

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГАОУ ВО «КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»)

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной
деятельности

ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский)

федеральный университет»

Д.К. Нургалмев

« 2017 г.



ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по договору № 130-17 от 21.09.2017г

**«Определение физико-химических свойств и состава полимерных
оболочек высоконапорной трубной системы ВТС 100/125-40 после
опытно-промышленных испытаний в ПАО «Оренбургнефть»**

Доцент кафедры физической
химии ФГАОУ ВО «КФУ»

Варфоломеев М.А

Псков-2017

Содержание

№	Описание плана измерений	Стр.
	Введение	5
1	Изучение термостабильности полимерного покрытия до и после эксплуатации методом термогравиметрии совмещенной с ИК-спектроскопией.	6
1.1	Пробоподготовка объекта исследования для термогравиметрии	6
1.2	Экспериментальная часть	11
1.3	Результаты процесса пиролиза новой и эксплуатационной труб)	22
1.4	Результаты процесса окисления новой и эксплуатационной труб)	32
2	Проведение эксперимента на дифференциально-сканирующем калориметре.	35
2.1	Пробоподготовка объекта исследования для Дифференциально-сканирующей калориметрии	35
2.2	Экспериментальная часть	36
2.3	Результаты плавления полимера новой и эксплуатационной труб	38
2.4	Результаты пиролиза полимера новой и эксплуатационной труб	41
2.5	Совместные рисунки TG/DTG/DSC анализа новой и эксплуатируемой труб.	44
3	Определение элементного состава полимерного покрытия до и после применения.	45
3.1	Методика эксперимента	45

3.2	Результаты элементного анализа и каротажа поверхности.	46
3.3	Выводы элементного анализа	50
4	Определение механических свойств полимера до и после эксплуатации	51
4.1	Подготовка образцов для проведения испытаний	51
4.2	Определение предела текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести	51
4.2.1	Результаты испытаний на растяжение	54
4.2.2	Обсуждение результатов испытаний на растяжение	56
4.3	Определение предела прочности при трехточечном изгибе	56
4.3.1	Результаты испытаний на предела прочности при трехточечном изгибе	58
4.3.2	Обсуждение результатов испытаний на предел прочности при трехточечном изгибе	61
4.4	Определение ударной вязкости по Изоду	61
4.4.1	Результаты испытаний ударной вязкости по Изоду	62
4.4.2	Обсуждение результатов испытаний на ударную вязкость по Изоду	63
5	Изучение морфологии поверхности полимерного покрытия методом сканирующей электронной микроскопии	64
5.1	Результаты испытаний	81

6	Измерение коэффициентов линейного термического расширения полимерного покрытия	82
6.1	Результаты измерений коэффициента линейного термического расширения	83
6.2	Обсуждение результатов измерений коэффициента линейного термического расширения	85
7	Определение термической стабильности в окислительной среде (ОИТ)	86
7.1	Экспериментальная часть	87
7.2	Результаты испытаний ОИТ	88
8	Определение деформационно-жесткостных характеристик и их зависимость от температуры	90
8.1	Обсуждение результатов измерений коэффициента линейного термического расширения	92
9	Измерение толщины полимерного покрытия	93
9.1	Результаты измерения толщины полимерного покрытия	93
10	Общие выводы	94

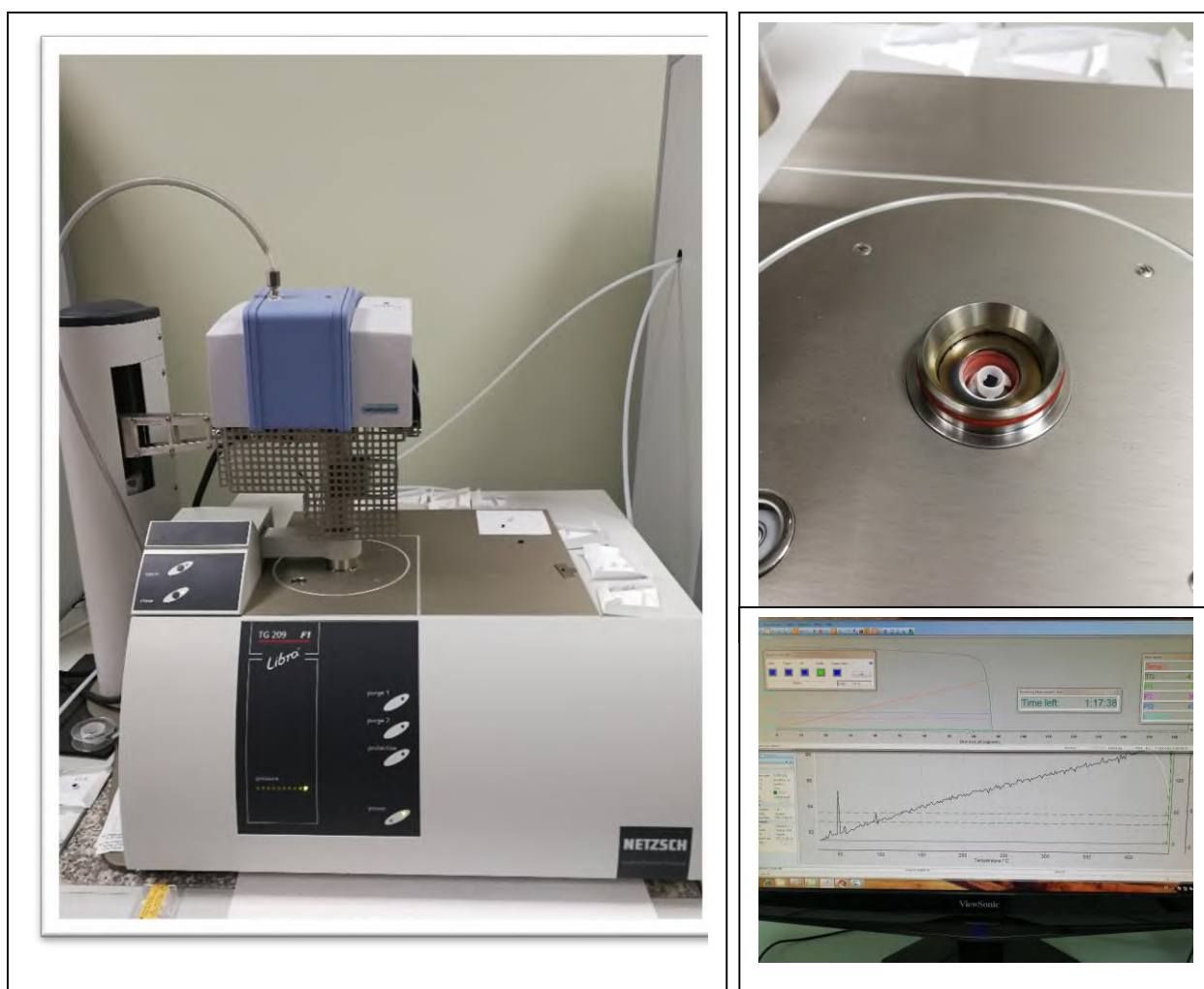
ВВЕДЕНИЕ

Целевое назначение работ: проведение исследований с использованием комплекса современных физико-химических методов с целью установления изменений состава, свойств и структуры полимерных оболочек высоконапорной трубной системы после промышленной эксплуатации в сравнении с неиспользованным (новым) образцом ВТС.

В ходе выполнения работ были применены современные физико-химические методы исследования, которые позволяют точно определить изменения всех свойств полимерных оболочек высоконапорной трубы, начиная от термостабильности и состава полимера до его поверхностных свойств и прочности. Работы были выполнены в соответствии с методиками ГОСТ и ASTM. Для получения достоверных результатов для каждого образца полимерной оболочки до и после эксплуатации измерения проводились несколько раз при различных условиях.

1. Изучение термостабильности полимерного покрытия до и после эксплуатации методом термогравиметрии совмещенной с ИК-спектроскопией. (ASTM-E1131, ASTM- E2105, ASTM E2402)

Эксперименты были выполнены на прецизионном термогравиметре TG209 F1 Libra (Netzsch GmbH), совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Alpha (Bruker GmbH). В качестве образцов исследования были использованы образцы внутреннего полимерного покрытия исследуемой трубы до и после использования. Эксперименты были выполнены в динамических средах азота и воздуха.



1.1 Подготовка к эксперименту.

1) Подготовка пробы.

Образцы трубы для исследования были транспортированы в открытом деревянном контейнере-ящике (рис.1).



Рис.1 Образец доставленной трубы

А) Далее образец трубы (использованной/новой) был разрезан с использованием простой ножовки по металлу (рис.2).



В) После отрезания части трубы, разрезался первый защитный слой полимера, извлекался жестяной каркас внутри и слой полимерного покрытия использовался для исследований (рис.3).

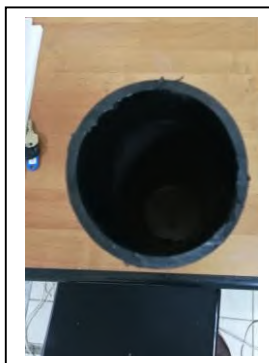


Рис. 2 Образец трубы после отрезания с помощью ножовки

Рис. 3 Образец трубы после извлечения внешнего слоя и жестяной каркасной основы (слева – фотография внутренних стенок, справа – в профиль).



С) Внутренний слой полимера снова разрезался и был помещен под 10-ти тонный пресс для придания ровной формы образцов. (рис. 4).

Рис. 4 Пресс. Образец помещался внутрь 10-ти тонного пресса и незначительно сдавливался

Д) Далее с использованием устройства для вырезания определенных по размерам форм (пресс-ножницы) были получены испытуемые образцы. (рис. 5)



Рис. 5. Полученные объекты для исследования.

Е) Для проведения тестов на термогравиметре полученные формы разрезались с использованием специализированных ножниц на кусочки массой 15-20 мг, разработанных специально для полимерных материалов. (рис.6) Разрез для образцов новой и используемой трубы велся в приповерхностном слое.



Рис 6. Инструмент для разрезания (слева) и Образцы полимера .

Условия эксперимента:

А) Динамический нагрев до 600°C с изотермическим сегментом в 10 минут при 600°C , последующим переключением газа на воздух и нагревом до 800°C при скоростях 2,5,10,15,20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ – в атмосфере азота, скорость потока газа 30 мл/мин (защита печи 45 мл/мин – азот) в корундовых открытых тиглях

В) Динамический нагрев до 600°C со скоростями 10,15,20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха, 30 мл/мин (защита печи 45 мл/мин – азот) в корундовых открытых тиглях

Достижение параметров прецизионности:

а) Для достижения прецизионного показателя температуры - необходима точная калибровка термопары термогравиметра в разных динамических средах. В данном исследовании была использована термопара Р типа (сплав – платинель), которая была калибрована по 5 точкам плавления в атмосфере воздуха и 6 точкам в азоте согласно показаниям температуры плавления высокочистых металлов (99.9999% чистоты). (рис 7). Необходимо учесть, что тип используемого газа, его скорость подачи, скорость нагревания, а также материал тигля может влиять на точку температуры плавления металлов калибровки в настоящей

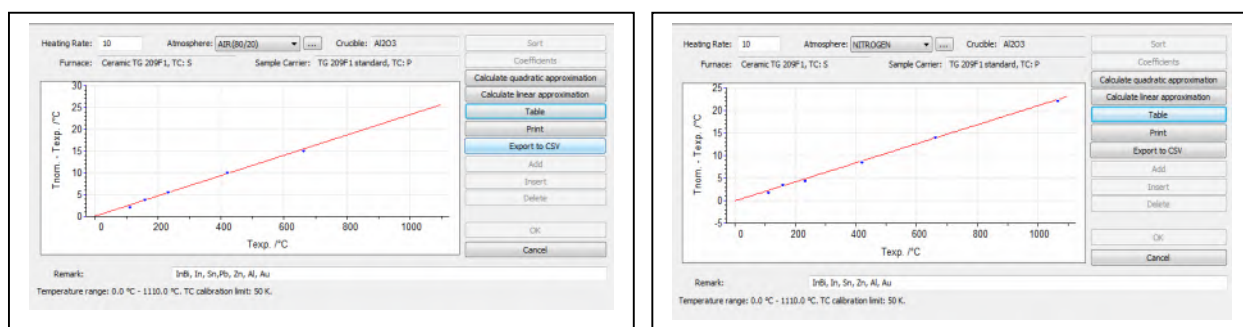


Рис. 7. Кривые калибровки термогравиметра в воздухе при нагреве в $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в динамической среде азота (слева) и воздуха (справа) в корундовых (Al_2O_3) тиглях

установке. В данном исследовании все рекомендации и правила для определения точного показателя температуры были соблюдены согласно методике ASTM E1582 - 17.

б) Для учета выталкивающей силы (аналог силы Архимеда при изменении плотности газа в печи и тигле, т.н. псевдо-эффект повышения массы) были проведены эксперименты коррекции кривой, так называемые «bulk» эксперименты для достижения прецизионного показателя изменения массы (рис. 8) в аналогичных условиях для каждого образца

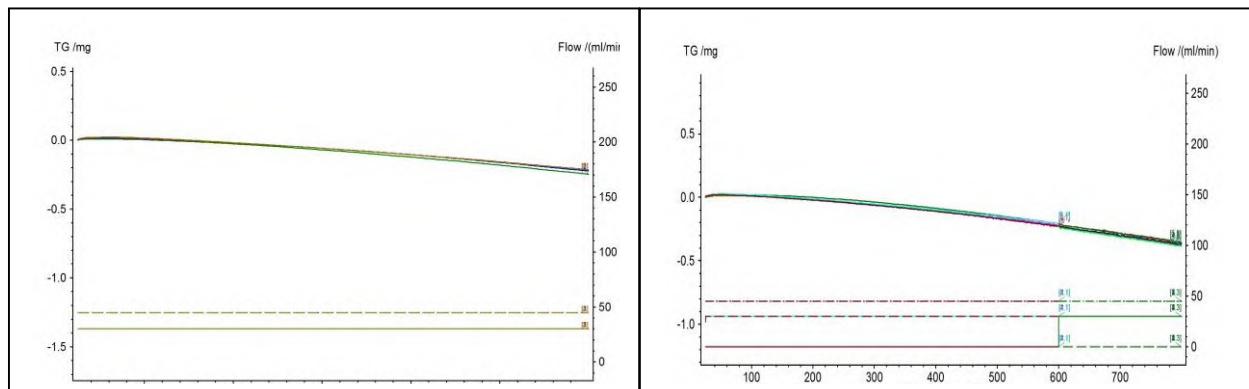


Рис.8 Эксперименты на коррекции корундовых тиглей при различных скоростях в динамическом потоке воздуха (слева) и азота (справа)

(одинаковая скорость нагрева для каждого образца, в каждой среде, динамический поток воздуха/азота -30 мл/мин, поток азота через защитную систему весов -45 мл/мин)

с) Подключенный к термогравиметру ИК-Фурье спектрометр соединен с последним через транзитную линию. Температура данной транзитной линии составила 250 °С, что является максимальной. Через транзитную линию, выделившиеся газы при разложении/окислении попадают в газовую кювету спектрометра, температура которой составила 200 °С и фиксируются в ИК-спектре. (рис 9)

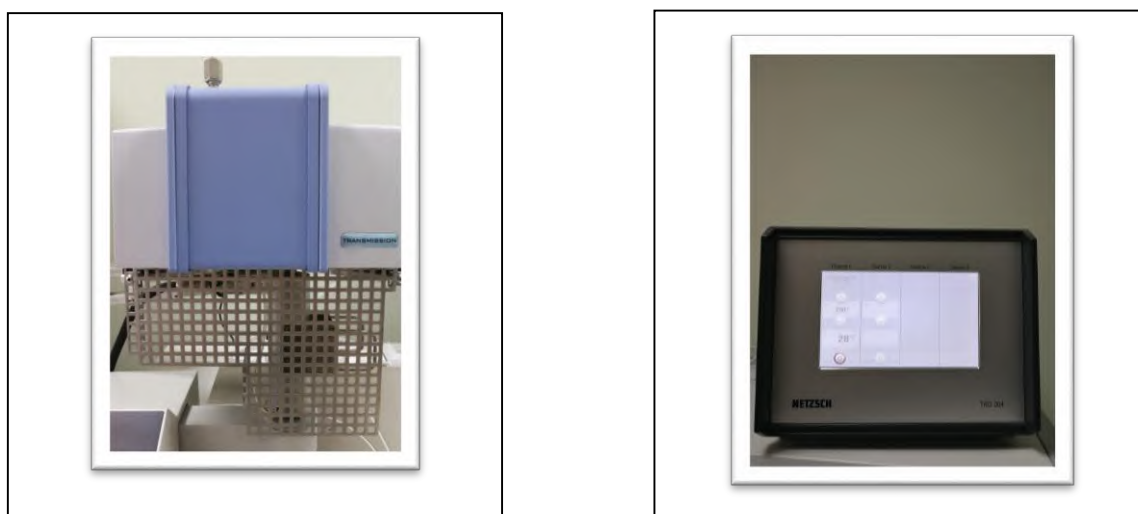


Рис.9 Соединение ИК-спектрометра и термогравиметра, транзитная линия

d) Перед экспериментами прибор (система термогравиметра и ИК-спектрометра) не отключалась в течении недели для достижения стабильных сигналов по массе и по показателю поглощения (газовая кювета спектрометра дополнительно очищалась после каждого эксперимента).

e) Для исключения попадания в систему газов из комнаты производилось однократное вакууммирование с использованием форвакуумного насоса подключенного через систему спектрометра (до 10^{-3} мбар).

1.2 Экспериментальная часть.

В ходе экспериментов были получен широкий спектр данных а именно:

TG – термогравиметрическая кривая (кривая потери массы) – прямая линия, характеризующая термическую стабильность образца.

DTG – первая производная кривой потери массы – пунктирная линия, характеризующая количество процессов при термическом воздействии и их интенсивность.

Gram-Shcmidt – кривая ИК-Фурье спектрометра, характеризующая изменение интегрального сигнала и как следствие интенсивность газовой выделения.

В качестве дополнительных параметров представлены:

- 3D – картина изменения интенсивности спектра при реакции;

– снимки образцов после экспериментов;

- поиск спектра в базе данных спектрометра в библиотеке NIST;

1) Первая серия экспериментов проводилась в среде азота до температур в 600°C , производилась выдержка в течение 10 минут и далее был произведен нагрев в окислительных условиях до 800°C для двух объектов. Исследуемый образец был помещен в корундовый тигель и установлен на держатель термогравиметра.

A1) Образец неэксплуатируемой трубы (новой) массой 14.98 – 15.25 мг был подвержен текущему температурному воздействию со скоростью от 2 до $20^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ (рис. 10). На графике представлены кривые потери массы (TG %) и первая производная потери массы

(DTG %/min). В таблице 1 представлены основные термохимические характеристики. Для процесса пиролиза новой трубы характерен один процесс потери массы в области температур от 440 до 500 °C, который связан с пиролизом полимера. Дополнительный нагрев после выдержки и переключения инертного газа на воздух (окислительный) был произведен для анализа содержания остаточного углерода в продуктах пиролиза полимера и, как следствие, определения возможности модификации его структуры (рис. 11, табл. 2). На графике Грамма-Шмидта (рис. 12) отчетливо представлен один пик, связанный с пиролизом полимера. Анализ спектра в базе данных ИК-Фурье спектрометра по соответствующей базе данных NIST указывает на наличие полиэтилена высокой плотности, либо блок-сополимера полиэтилена с другими компонентами (PE-HD) (рис 13,14). На фото 1 представлены образцы после проведения испытаний с новой трубой.

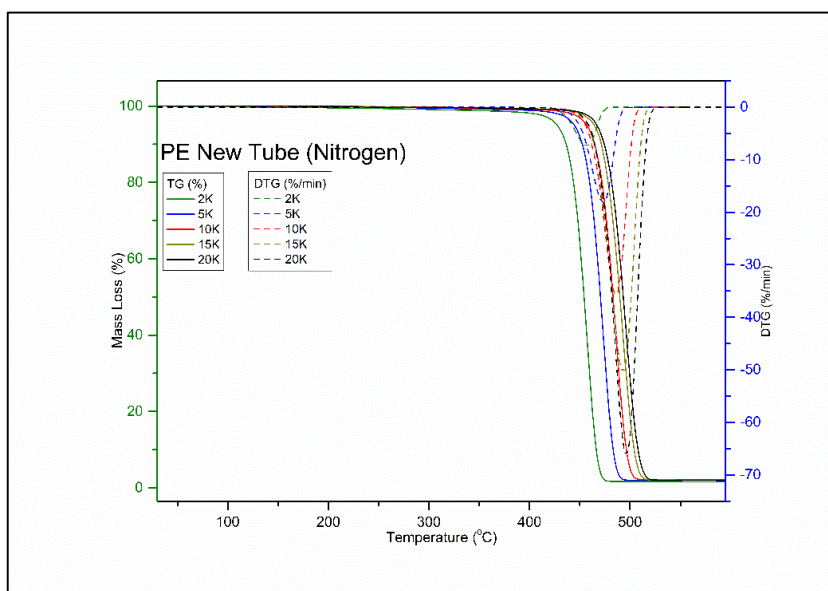


Рис.10 Процесс пиролиза новой трубы при 2,5,10,15,20 °C/мин до 600 °C

Таблица 1. Термохимические данные процесса пиролиза новой трубы.

Скорость нагрева (°C/мин)	Начало процесса пиролиза полимера(°C)	Пик первой производной пиролиза (°C)	Общая потеря массы (%)
2	440.9	457.0	98.42
5	456.7	473.4	98.10
10	468.8	485.7	97.90
15	474.5	492.6	97.99
20	477.8	496.4	98.04

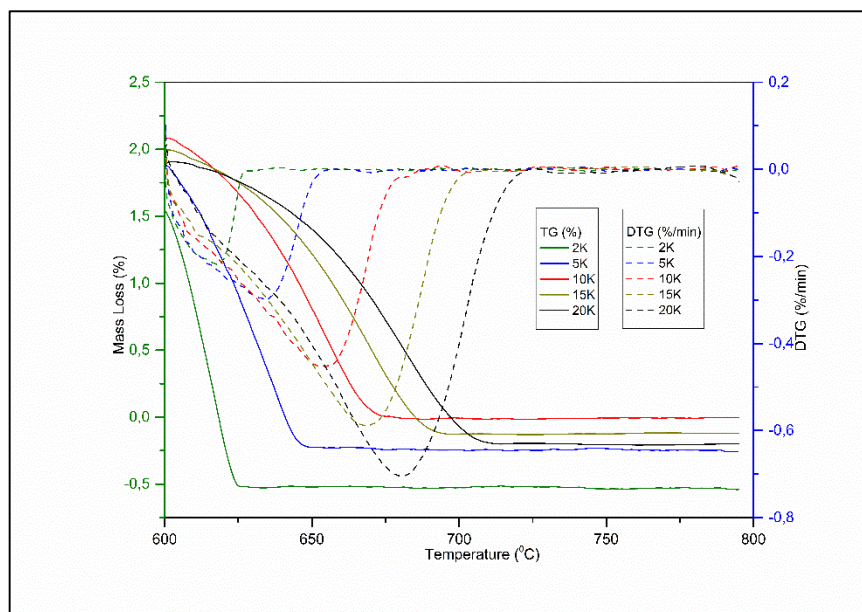


Рис.11 Процесс окисления новой трубы при 2,5,10,15,20 °С/мин после 600 °С в атмосфере воздуха (30 мл/мин)

Таблица 2. Термохимические данные процесса окисления пиролизного остатка новой трубы .

Скорость нагрева (°С/мин)	Начало процесса (°С) окисления пиролизированного углерода	Пик первой производной (°С) при окислении	Общая потеря массы (%) при окислении
2	600	617.7	2.07
5	600	634.5	2.10
10	600	652.9	2.07
15	600	668.5	2.12
20	600	680.4	2.11

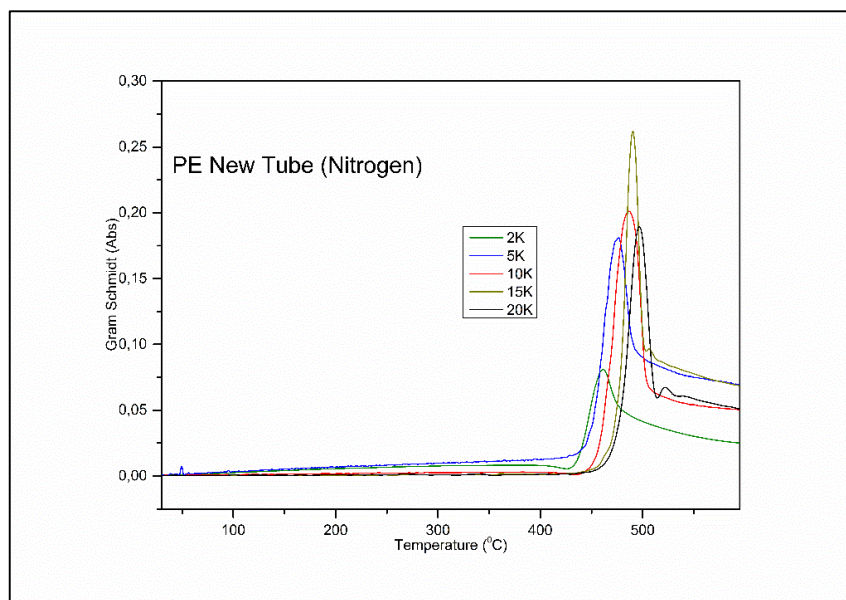


Рис.12 Кривые Грамма-Шмидта для процесса пиролиза новой трубы при 2,5,10,15,20 °C/мин до 600 °C

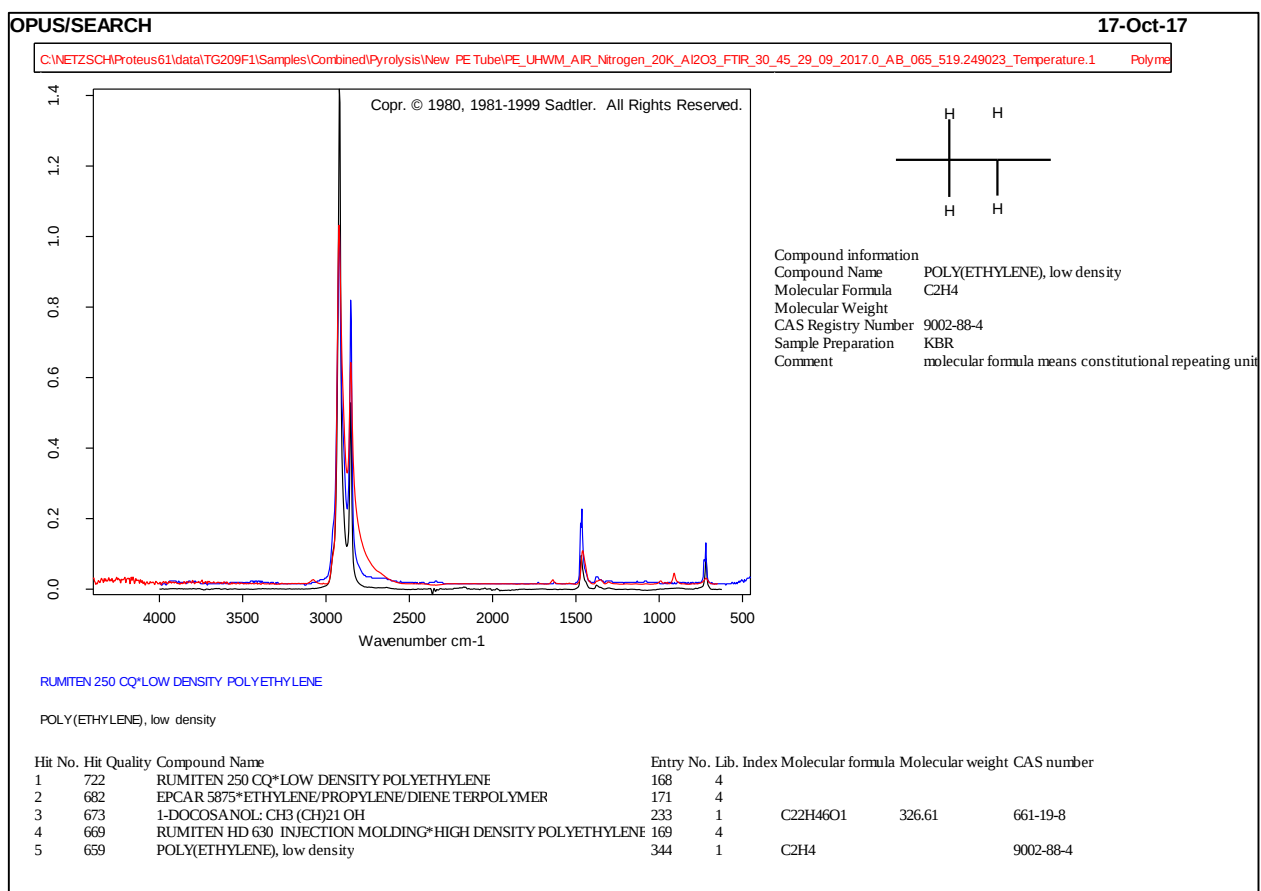


Рис. 13. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20 °C/мин при температуре 519 °C

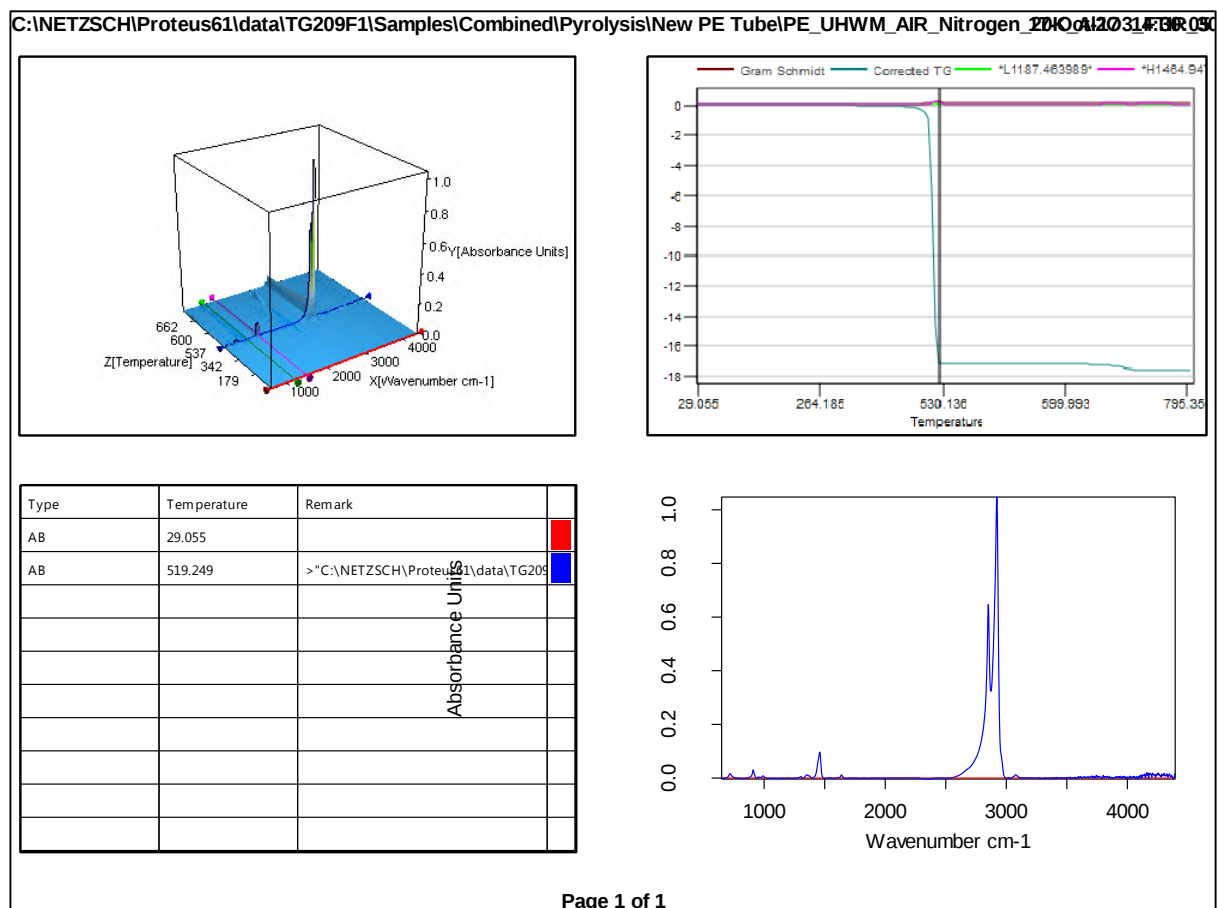


Рис. 14. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20 ⁰С/мин при температуре 519 ⁰С
3D-куб.



Фото 1. Корундовые тигли после экспериментов с новой трубой и окисления до 800 °С

А2) Образец эксплуатируемой трубы (после испытаний) массой 14.72 – 15.70 мг был подвержен текущему температурному воздействию со скоростью нагрева от 2 до 20 °С/мин. (рис. 15). На графике представлены кривые потери массы (TG %) и первая производная потери массы (DTG %/min). В таблице 3 представлены основные термохимические характеристики процесса разложения соединения. Для процесса пиролиза эксплуатируемой трубы характерны два процесса потери массы: в области температур от комнатной до 300 °С, связанный с десорбцией компонентов (углеводороды, вода), и от 440 до 500 °С, характеризующий пиролиз полимера. Дополнительный нагрев после выдержки и переключением инертного газа на воздух (окислительный) был произведен для анализа содержания остаточного углерода при пиролизе образовавшегося углерода и возможной модификации полимера (рис. 16, табл. 4). На графике Грамма-Шмидта (рис. 17) отчетливо представлен один пик, однако в области низких температур (до 300 °С) наблюдается слабозаметный пик, который указывает на десорбцию легких компонентов. Анализ спектров в базе данных ИК-Фурье спектрометра по соответствующей базе данных NIST указывает на наличие циклических органических структур и полиэтилена высокой плотности, либо блок-сополимера полиэтилена с другими компонентами (PE-HD) (рис 18,19)

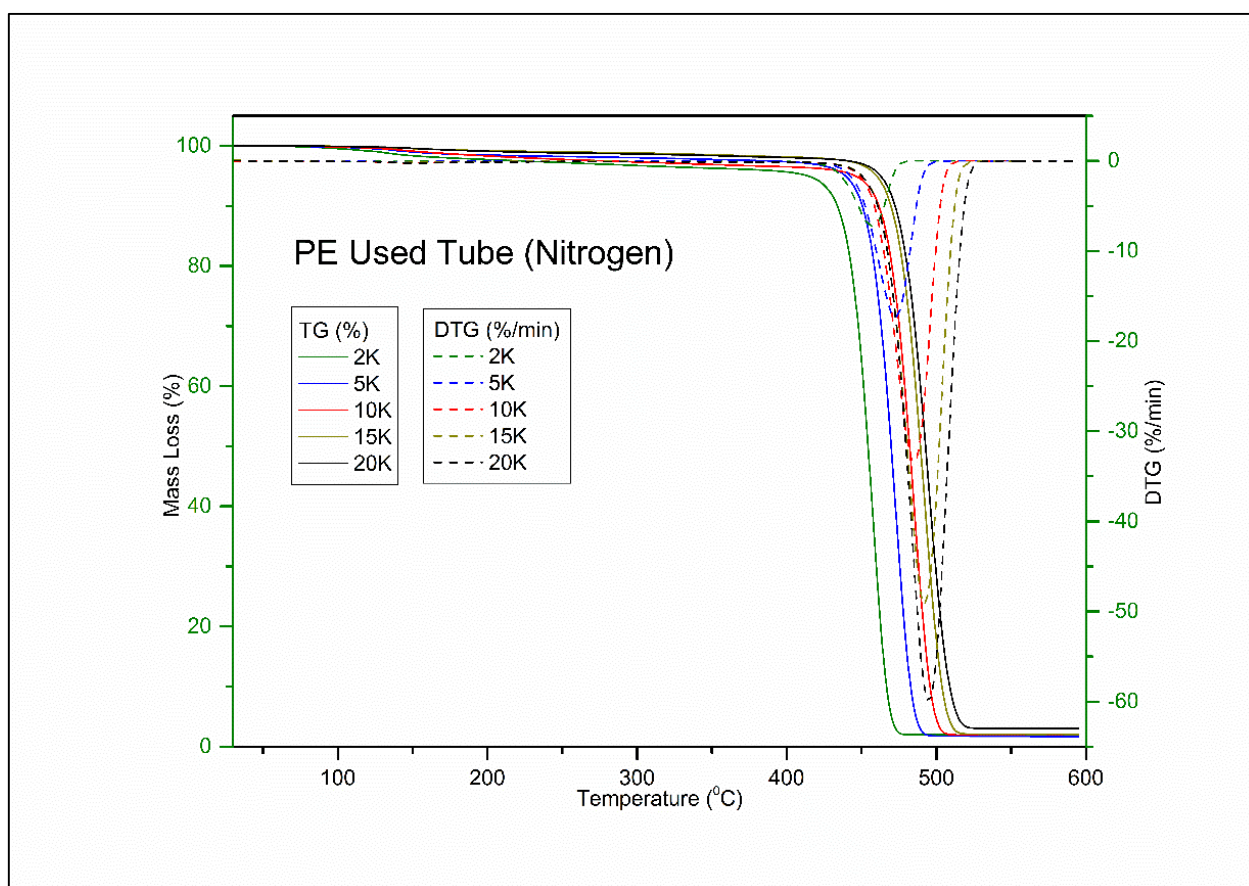


Рис.15 Процесс пиролиза эксплуатируемой трубы при 2,5,10,15,20К/мин до 600С⁰

Таблица 3. Термохимические данные процесса эксплуатируемой трубы.

Скорость нагрева (°C/мин)	Начало процесса десорбции компонен- тов(°C)	Первый пик T ₁ (°C)	Потеря массы при десорбции и (%)	Начало процесса пиролиза полимера (°C)	Второй Пик T ₂ (°C)	Потеря массы при пиролизе полимера	Общая потеря массы (%)
2	102.4	131.6	3.27	441.7	457.2	94.88	98.15
5	116.9	136.3	1.97	456.2	472.4	96.36	98.33
10	117.2	141.0	2.70	468.1	485.0	95.39	98.09
15	116.5	141.1	1.20	474.6	492.0	96.79	97.99
20	125.6	151.2	1.36	477.0	494.9	95.64	97.00

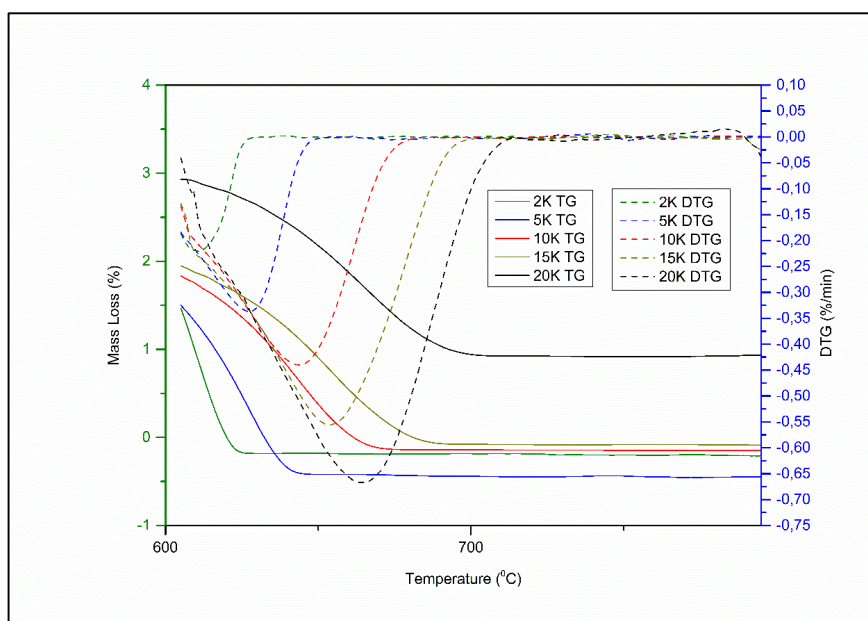


Рис.16 Процесс окисления новой трубы при 2,5,10,15,20 °C/мин после 600 °C в атмосфере воздуха (30мл/мин)

Таблица 4.Термохимические данные процесса окисления пиролизного остатка эксплуатируемой трубы .

Скорость нагрева (°C/мин)	Начало процесса (°C) окисления пиролизированного углерода	Пик первой производной (°C) при окислении	Общая потеря массы (%) при окислении
2	600	610.9	2.02
5	600	627.6	2.08
10	600	643.7	2.03
15	600	653.5	2.06
20	600	664.1	1.98

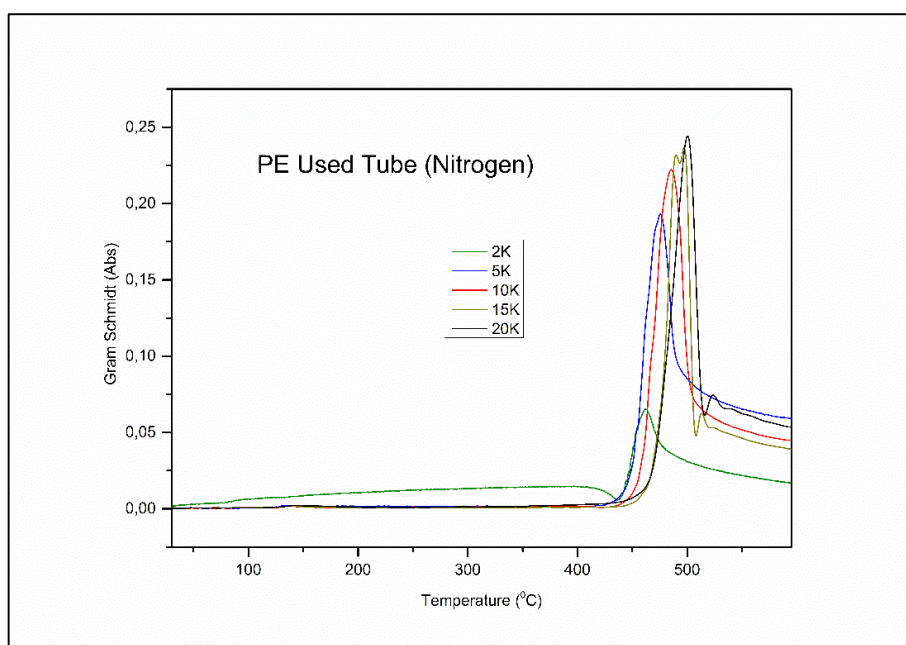


Рис.17 Кривые Грамма-Шмидта для процесса пиролиза эксплуатируемой трубы при 2,5,10,15,20 °C/мин до 600 °C

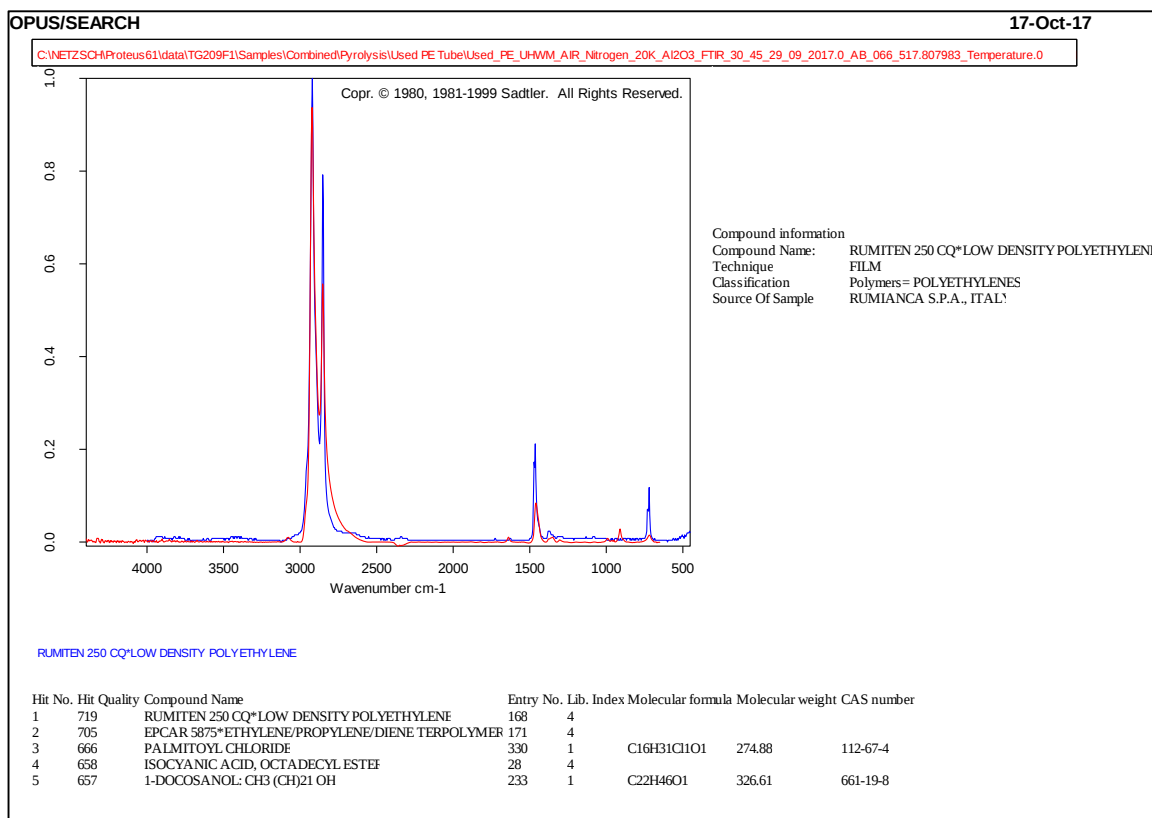


Рис. 17. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20⁰C/мин при температуре 519⁰C

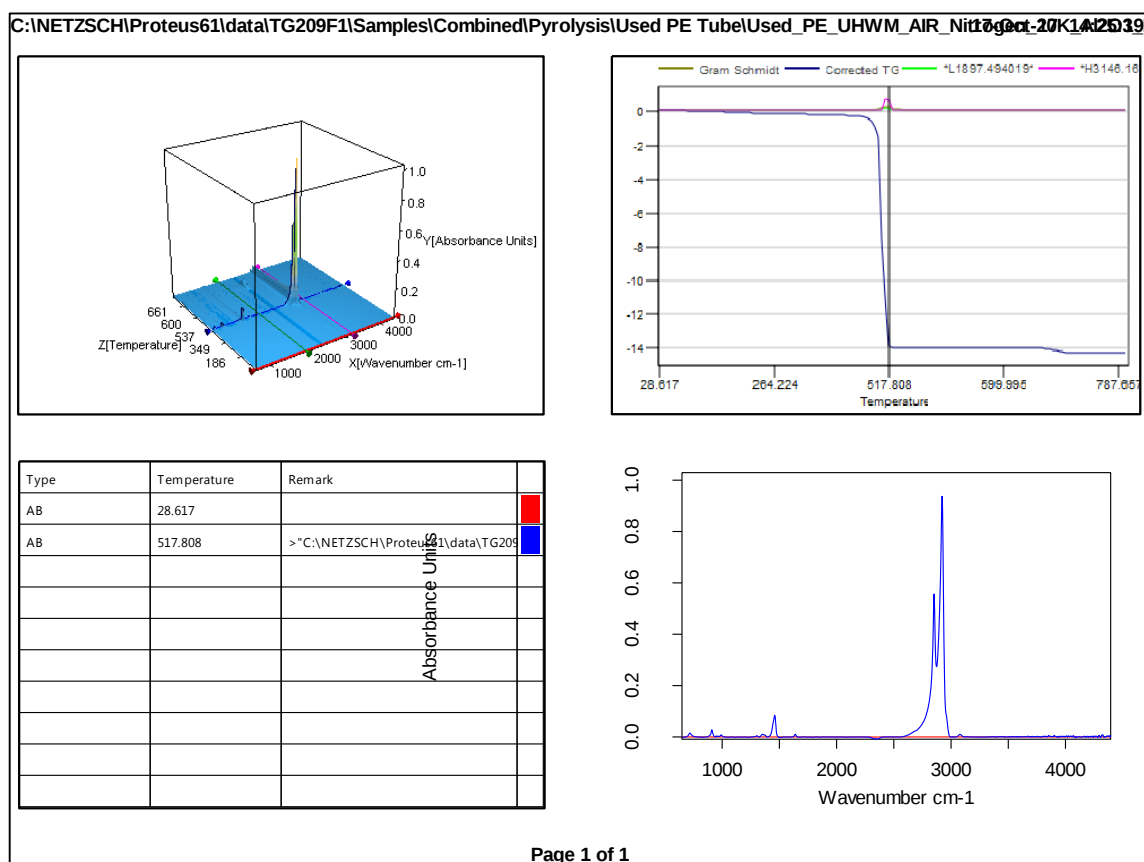


Рис. 18. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20⁰C/мин при температуре 517⁰C

3D-куб для эксплуатируемой трубы.

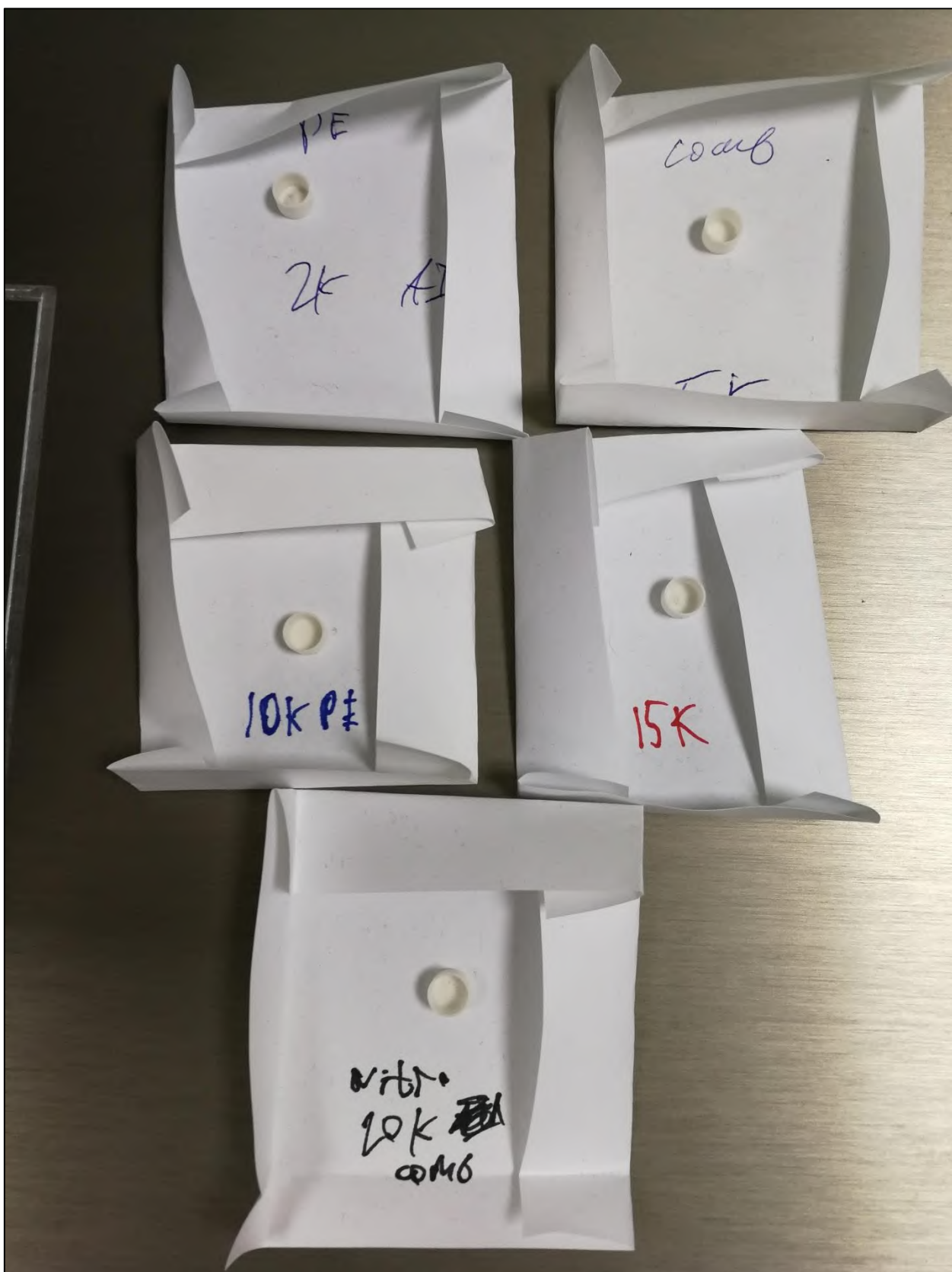
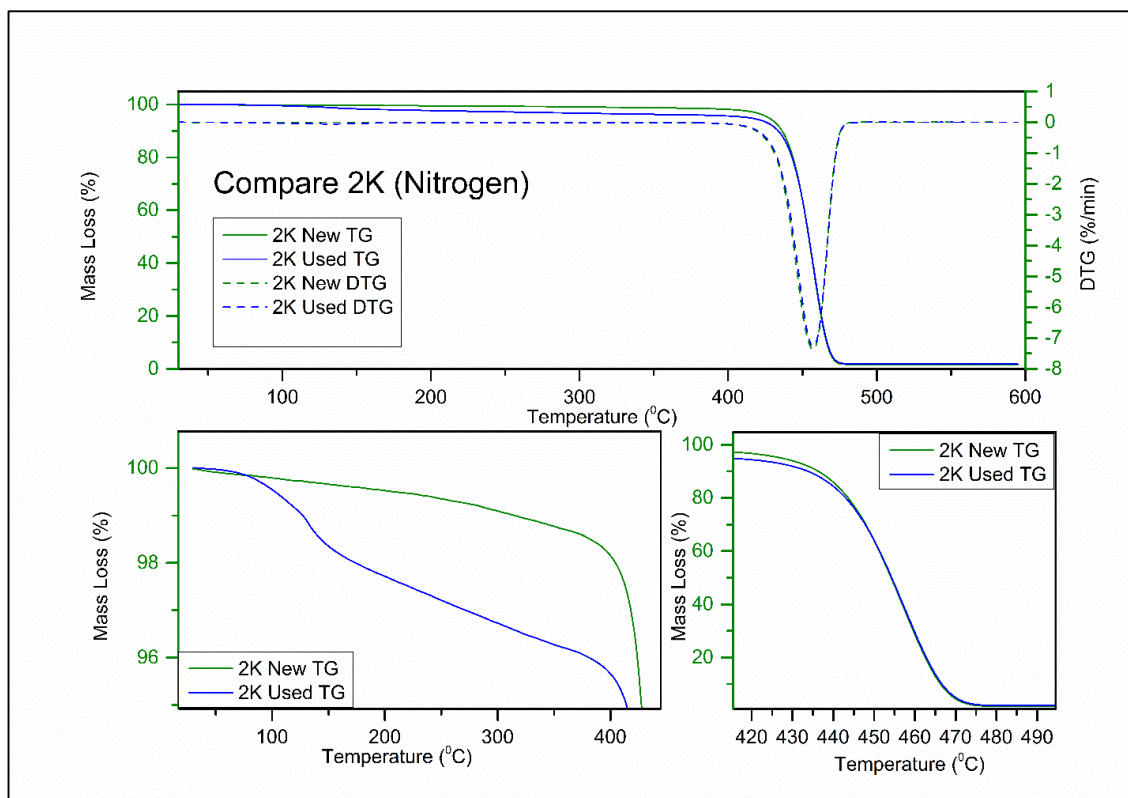


Фото 2. Корундовые тигли после экспериментов с эксплуатируемой трубой и окисления до 800 °C

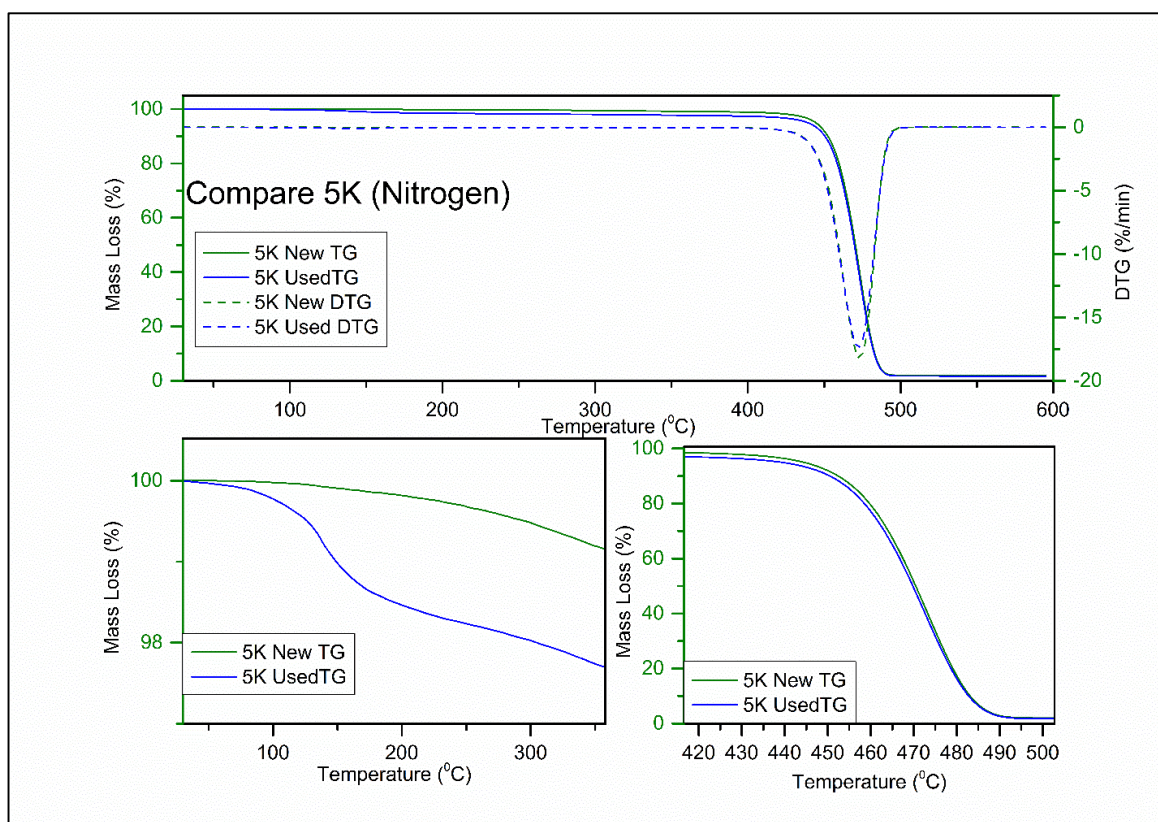
1.3 Результаты процесса пиролиза новой и эксплуатационной труб.

Полученные данные по процессу пиролиза до 600 °С и окисления с 600 до 800 °С новой и эксплуатационной трубы методом совмещенной термогравиметрии и ИК-Фурье спектроскопии установили отсутствие существенных изменений при анализе термических свойств полимера в инертной среде. Разница масс при процессе пиролиза представленных в таблице 2 и 4 для новой и эксплуатационной трубы соответственно, связана с тем, что для эксплуатационной трубы наблюдался незначительный этап потери массы, связанный с десорбцией/испарением легких нефтяных компонентов и воды. Дополнительный процесс окисления после температур в 600 °С и переключение инертного газа на окислительный также не выявил существенного различия в значениях потери массы при окислении коксового остатка (углерода), что говорит о том, что структура полимера не подверглась изменениям, что также подтверждается близкими значениями пика производной потери массы для процесса пиролиза полимера новой и эксплуатационной трубы. Полученные кривые Грамма-Шмидта для образца новой и эксплуатируемой трубы фактически не различаются. Для эксплуатируемой трубы при скорости нагрева в 2 °С/мин наблюдается растяжимый пик связанный с десорбцией легких компонентов. Сопоставление параметров TG и DTG кривых представлены на рисунках P1- P5, что даёт возможность отчетливо рассмотреть отсутствие существенных различий при пиролизе полимера.

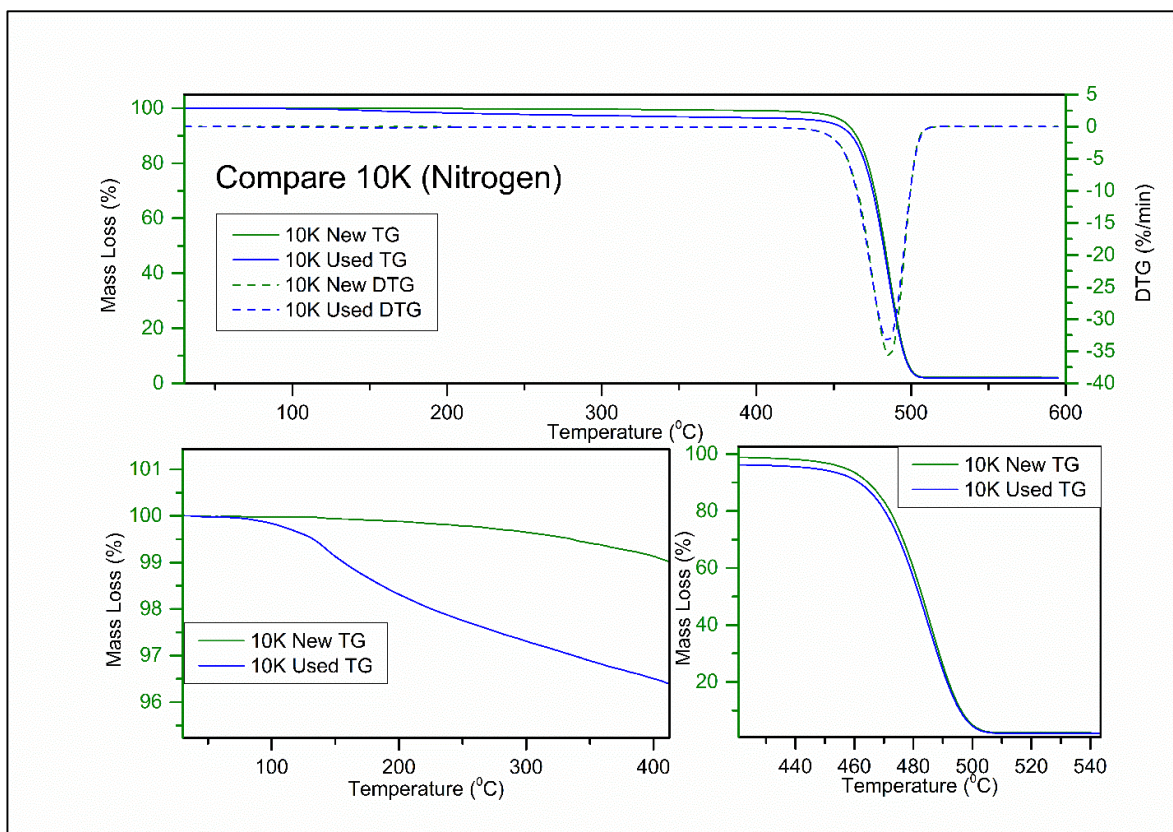
- отсутствие существенных изменений в температурных параметрах пиролиза образцов до и после эксплуатации (смещение на 0.1-0.3 °С для параметра начала процесса пиролиза и 0.1-0.3 °С для пика пиролиза, что является не существенным)
- общая потеря по массе (для двух образцов) говорит об отсутствии изменений в структуре полимера.
- процессы горения углерода, образующегося после пиролиза полимера до и после эксплуатации, идет в одинаковых условиях, что подтверждает отсутствие различий в структуре пиролизного остатка.



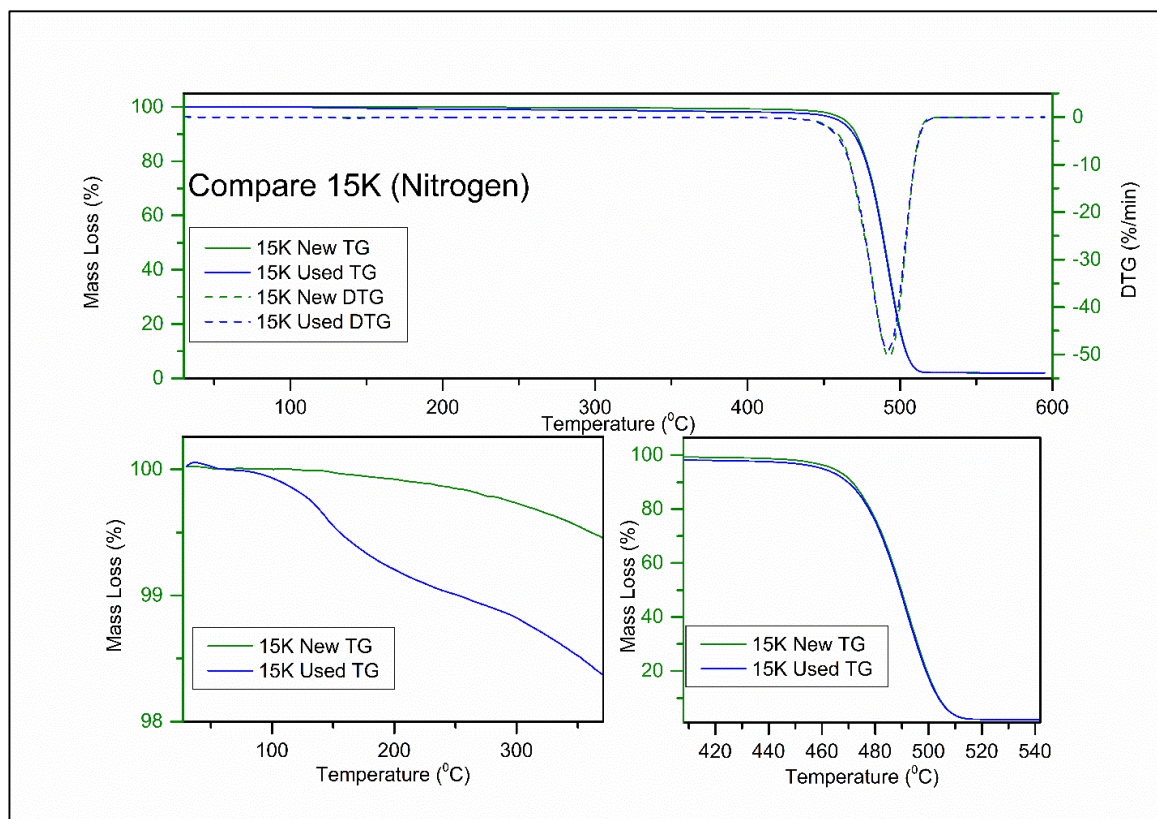
P1. Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 2⁰С/мин



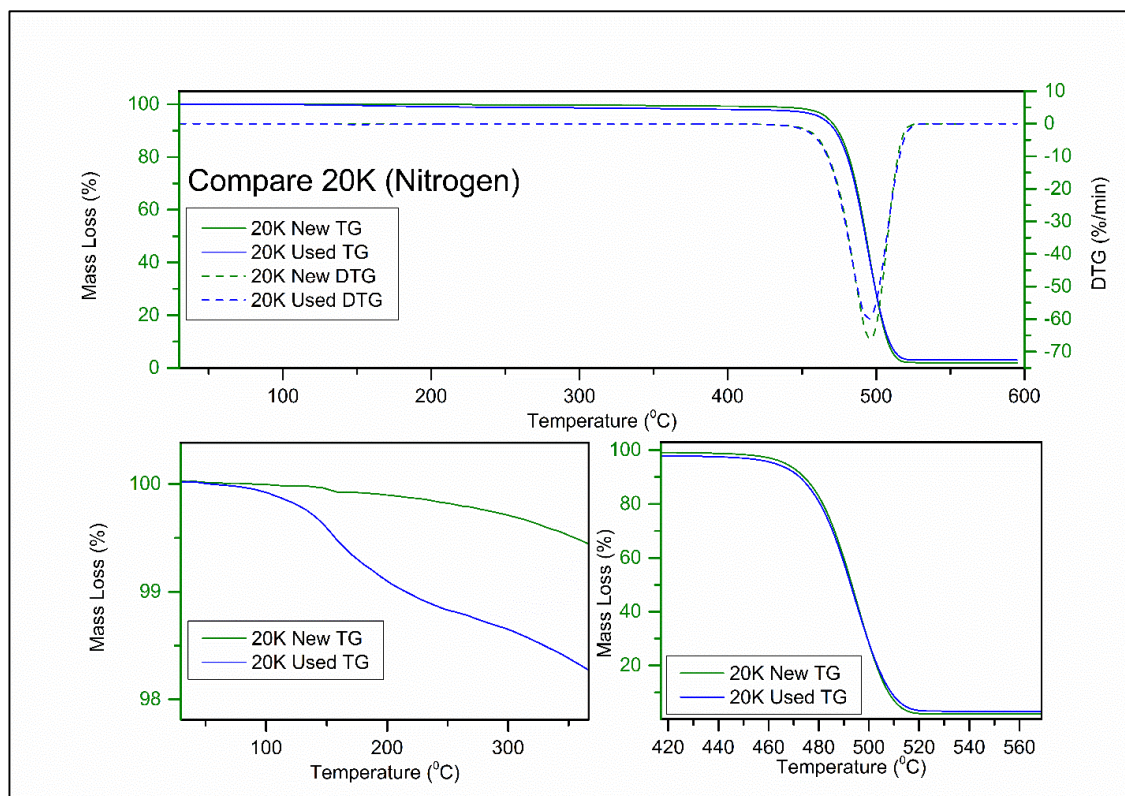
P2. Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 5⁰С/мин



P3 Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 10⁰С/мин



P4 Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 15⁰С/мин



P5. Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 20 °C/мин

2) Вторая серия экспериментов проводилась в среде воздуха до температур в 600 °C, для двух объектов. Исследуемый образец был помещен в корундовый тигель и установлен на держатель термогравиметра.

B1) Образец неэксплуатируемой трубы (новой) массой 14.00– 15.61 мг был подвержен текущему температурному воздействию со скоростью от 10 до 20 °C/мин. (рис.19). На графике представлены кривые потери массы (TG %) и первая производная потери массы (DTG %/min). В таблице 5 представлены основные термохимические характеристики. Для процесса окисления новой трубы характерны несколько процессов потери массы в области температур от 300 до 350 °C, связанного с инициированием и предокислением низкомолекулярных структур и от 440 до 500 °C с коксообразованием/псевдопиролизом и окислением основной макромолекулы полимера. На графике Грамма-Шмидта (рис.20) отчетливо представлены несколько пиков, связанных с окислением/не полным окислением полимера и продуктов его псевдопиролиза. Анализ спектра в базе данных ИК-Фурье спектрометра по соответствующей базе данных NIST указывает на наличие окисленных форм макромолекулы полиэтилена, однако точная идентификация затруднена из-за высокой интенсивности процесса окисления, а также в спектре представлены продукты окисления – CO и CO₂ (рис 21,22). На фото 3 представлены образцы после проведения

испытаний с новой трубой, на котором видно, что образовавшийся в результате реакции кокс еще не окислился.

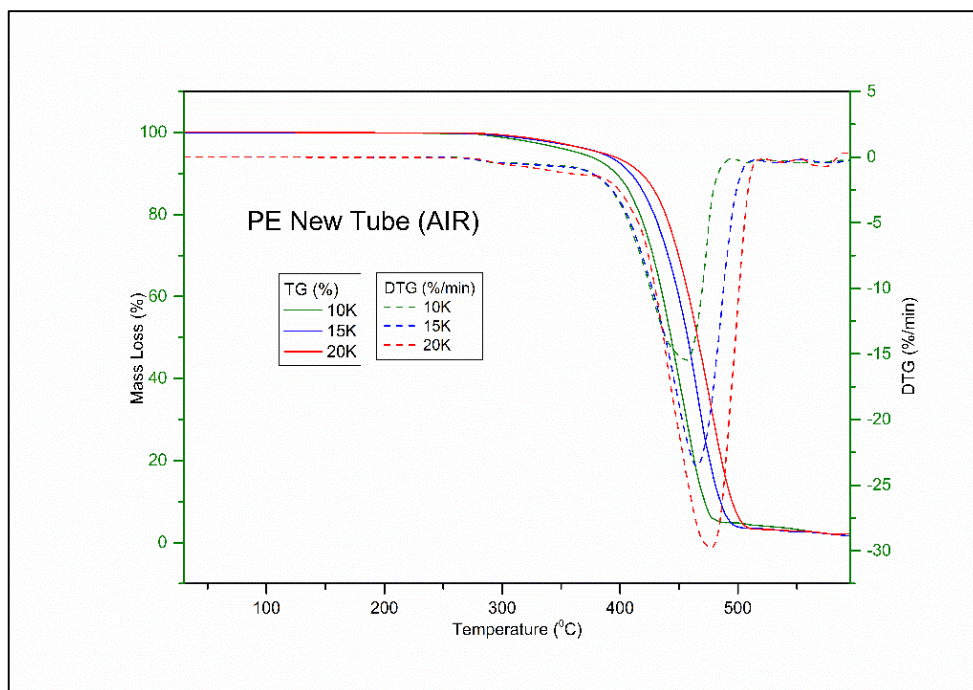


Рис.19 Процесс окисления новой трубы при 10,15,20 °C/мин до 600 °C

Таблица 5. Термохимические данные процесса окисления новой трубы.
при 10,15,20 °C/мин до 600 °C

Скорость нагрева (°C/мин)	Инициация окисления полимера(°C)	Первый пик T ₁ (°C)	Потеря массы при инициации	Начало процесса окисления полимера (°C)	Второй Пик T ₂ (°C)	Потеря массы при окислении полимера (%)	Общая потеря массы (%)
10	240.4	318.6	2.12	424.5	458.0	96.25	98.37
15	238.9	318.6	1.51	430.3	467.0	96.67	98.18
20	238.7	318.7	1.27	443.3	476.7	96.60	97.87

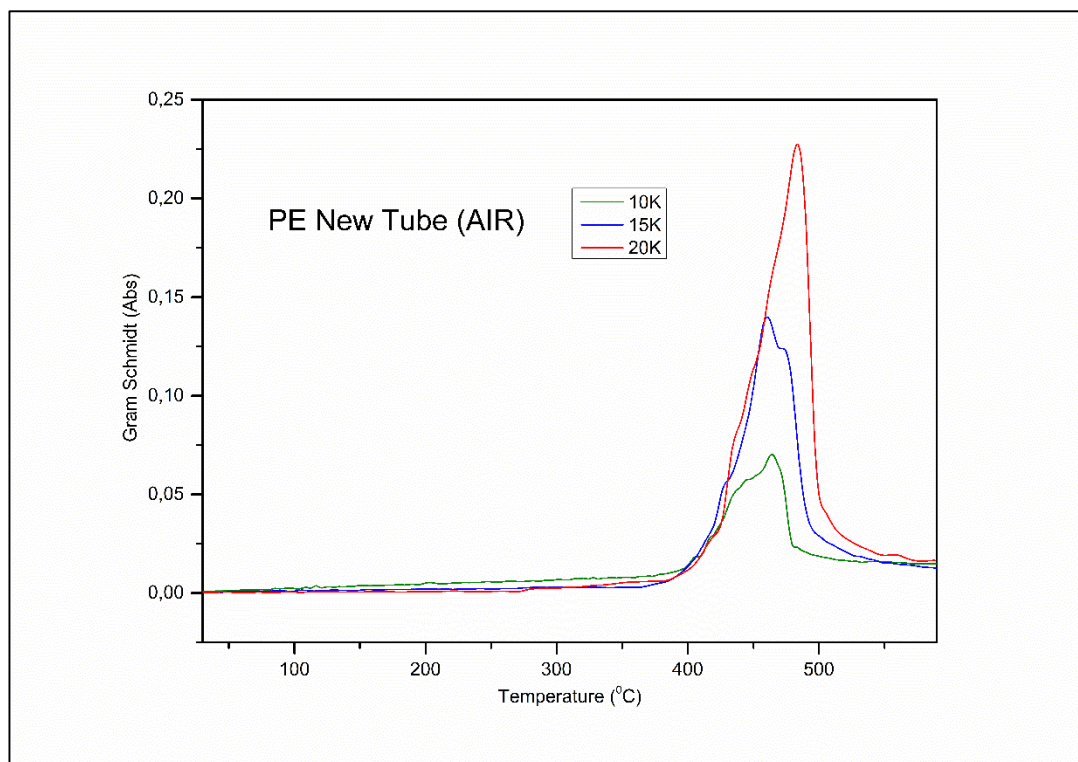


Рис.20 Кривые Грамма-Шмидта для процесса окисления новой трубы при 10,15,20 °C/мин до 600 °C

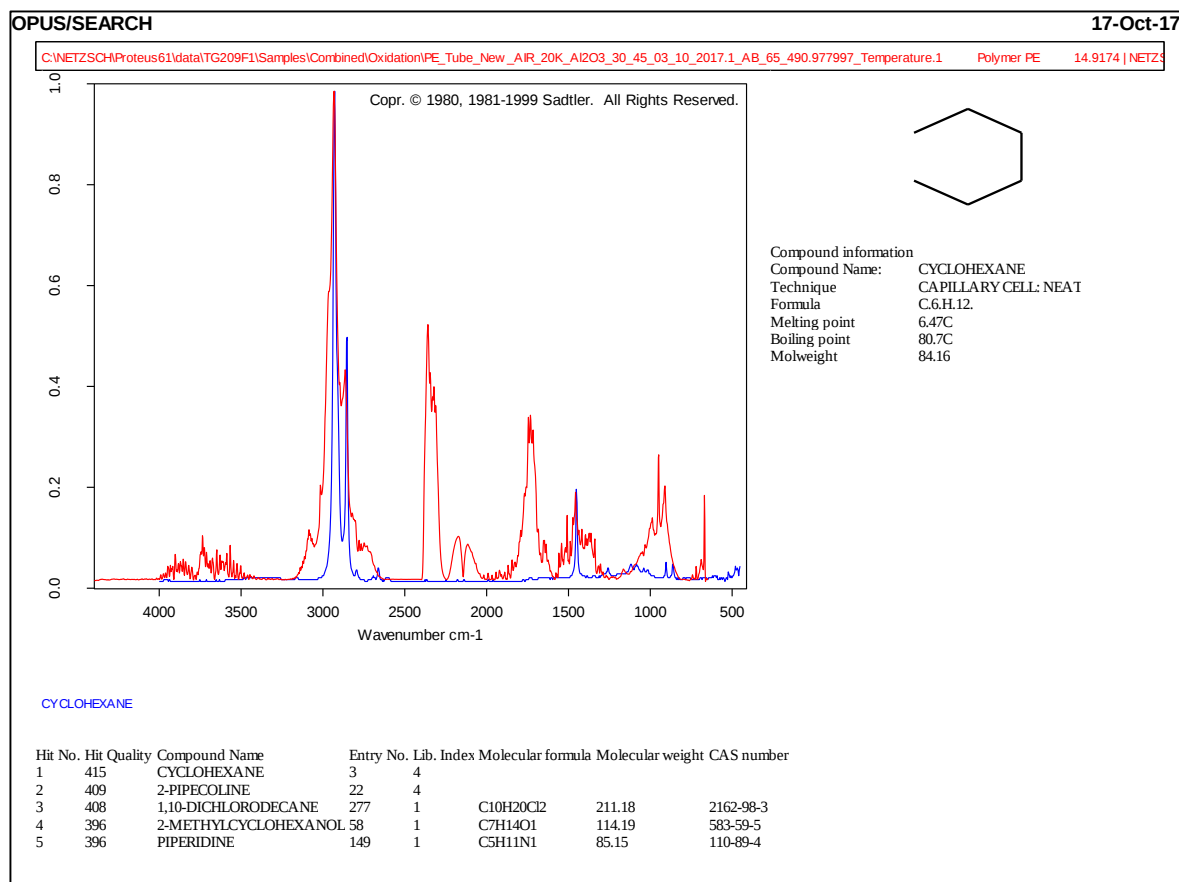


Рис. 21. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20 °C/мин при температуре 490 °C

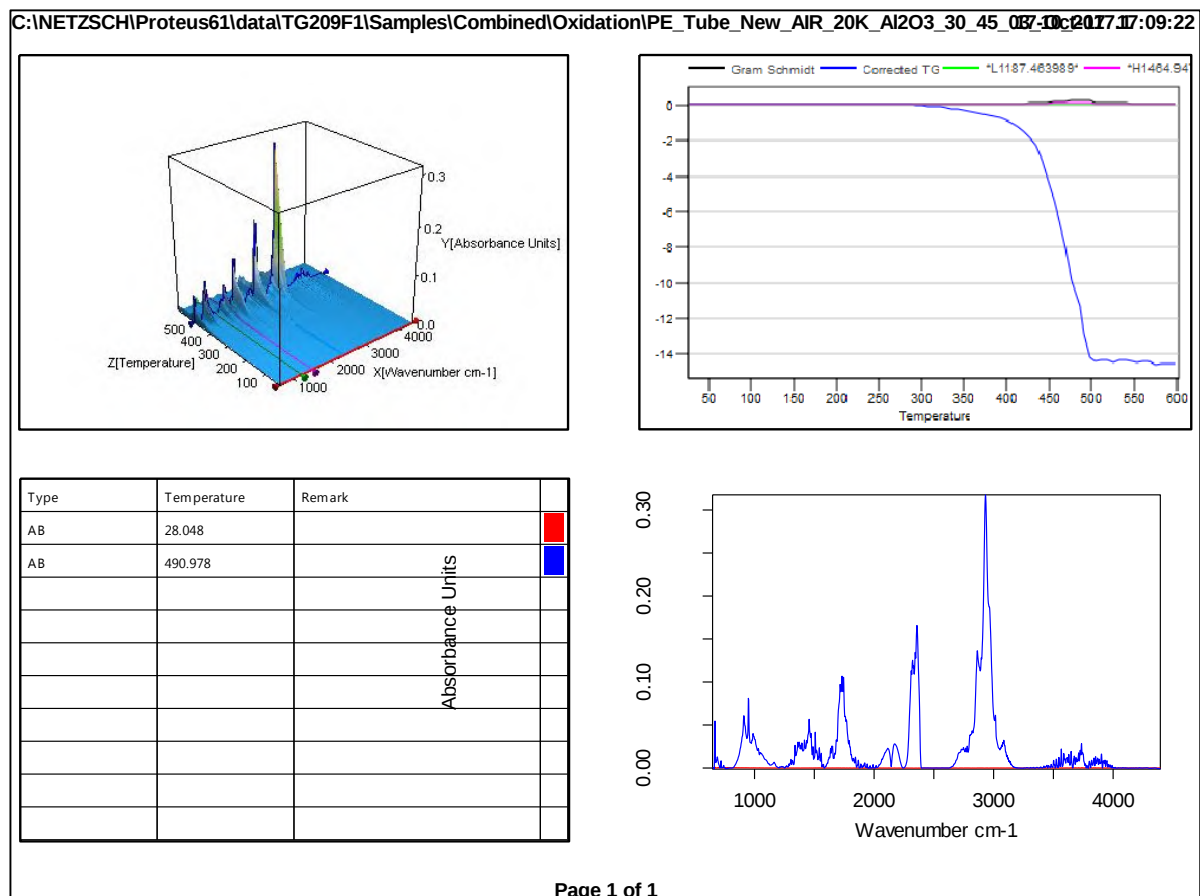


Рис. 22. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20 °С/мин при температуре 517 °С
3D-куб для новой трубы.



Фото 3. Корундовые тигли после экспериментов с новой трубой при окислении до 600 °С

В2) Образец эксплуатируемой трубы массой 14.47– 15.91 мг был подвержен текущему температурному воздействию со скоростью от 10 до 20 °С/мин. (рис.23). На графике представлены кривые потери массы (TG %) и первая производная потери массы (DTG %/min). В таблице 6 представлены основные термохимические характеристики. Для процесса окисления эксплуатируемой трубы характерны несколько процессов потери массы: от 30 до 200 °С, связанных с испарением компонентов, в области температур от 200 до 350 °С, связанных с десорбцией более тяжелых нефтяных компонентов и с иницированием и предокислением низкомолекулярных структур, а также от 440 до 500 °С связанного с коксообразованием/псевдопиролизом (дополнительный пик при 470 °С для 10 °С/мин) и окислением основной макромолекулы полимера. На графике Грамма-Шмидта (рис.24) отчетливо представлены несколько пиков, связанных с окислением/не полным окислением полимера и продуктов его псевдопиролиза. Анализ спектра в базе данных ИК-Фурье спектрометра по соответствующей базе данных NIST указывает на наличие окисленных форм макромолекулы полиэтилена, однако точная идентификация затруднена из-за высокой интенсивности процесса окисления, а также в спектре представлены продукты окисления – CO и CO₂ (рис 25,26). На фото 4 представлены образцы после проведения испытаний с эксплуатируемой трубой, на котором видно, что образовавшийся в результате реакции кокс еще не окислился.

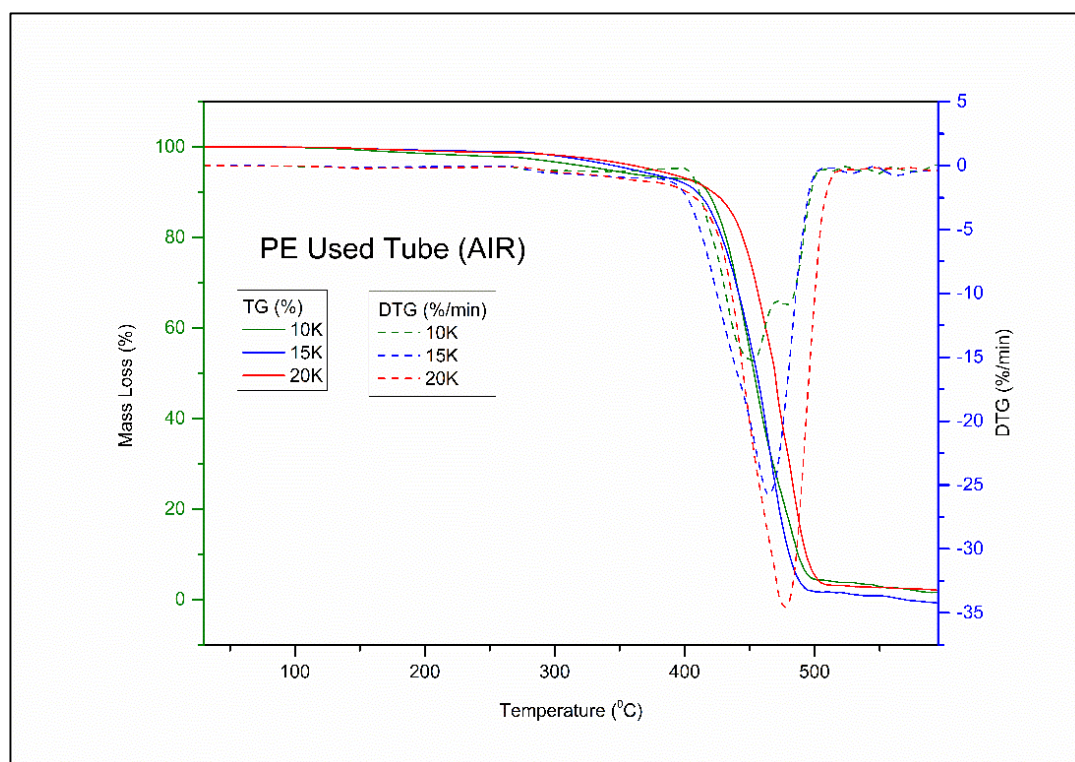


Рис.23 Процесс окисления эксплуатируемой трубы при 10,15,20 °С/мин до 600 °С

Таблица 6. Термохимические данные процесса окисления эксплуатируемой трубы.
при 10,15,20 °C/мин до 600 °C

Скорость нагрева (°C/мин)	Инициация окисления полимера(°C)	Первый пик T ₁ (°C)	Потеря массы при десорбции и инициации	Начало процесса (°C) окисления полимера	Второй Пик T ₂ (°C)	Потеря массы при окислении полимера (%)	Общая потеря массы (%)
10	287.3	346.5	4.14	424.7	451.6	94.29	98.43
15	254.1	359.1	2.78	431.3	464.7	95.42	98.20
20	305.9	363.6	2.37	445.4	477.0	95.62	97.99

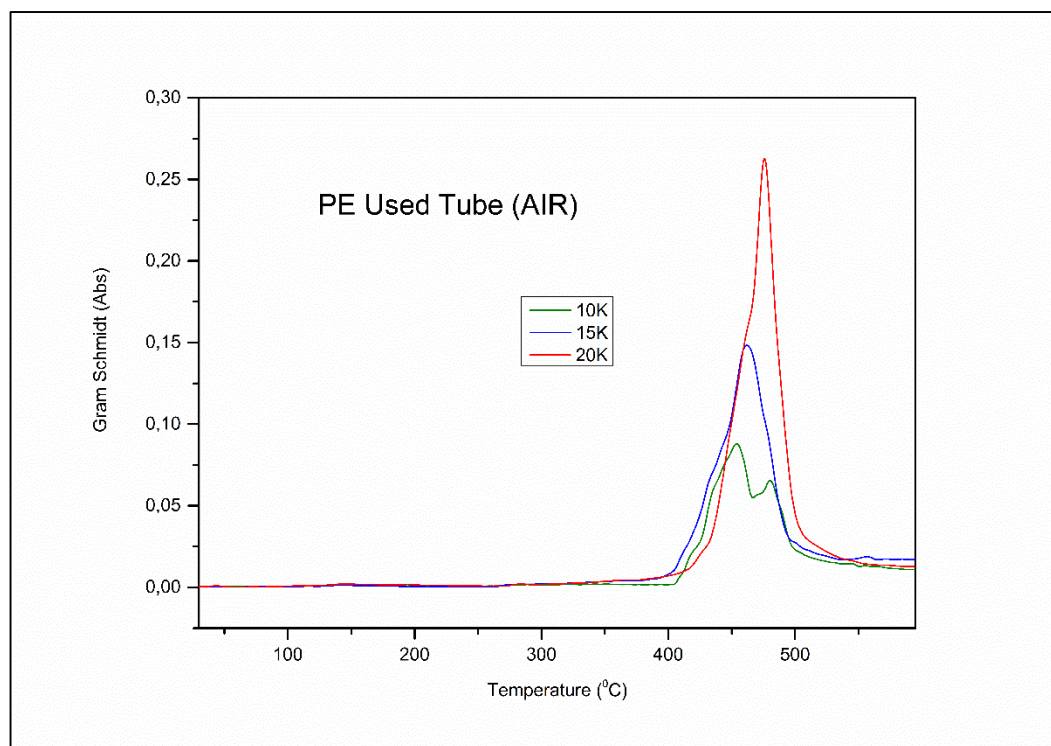


Рис.24 Кривые Грамма-Шмидта для процесса окисления эксплуатируемой трубы при
10,15,20 °C/мин до 600 °C

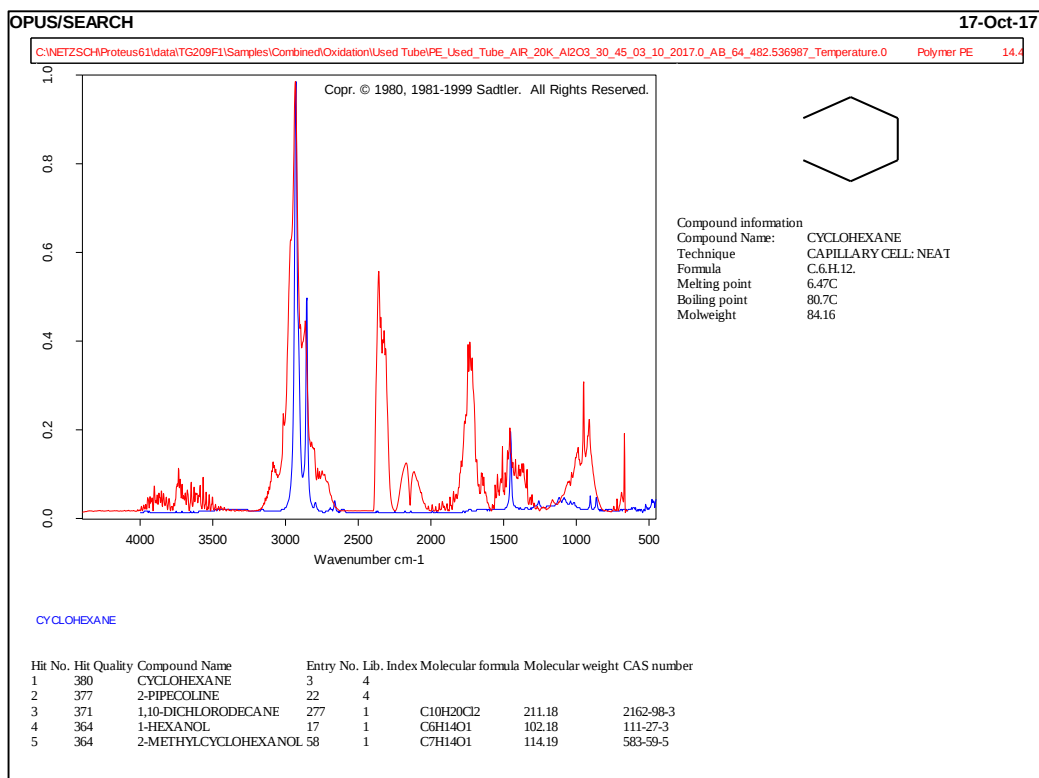


Рис. 25. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20 °C/мин при температуре 482 °C

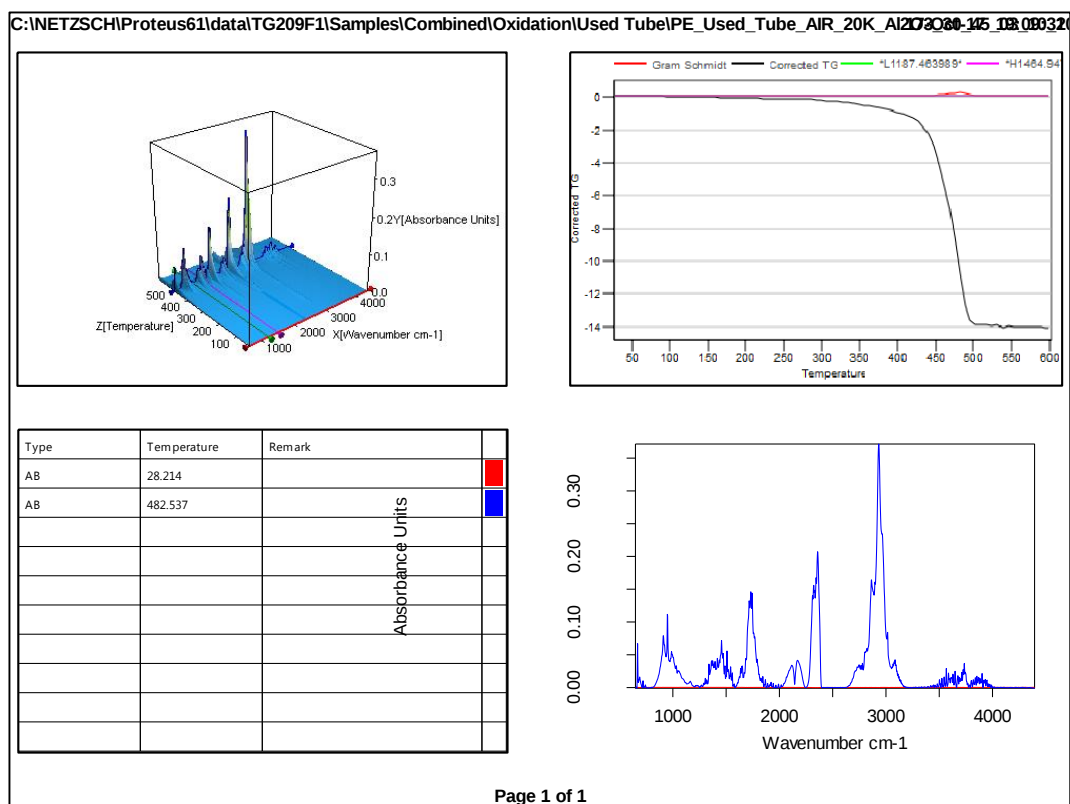


Рис. 26. Анализ данных ИК-Фурье спектрометра для 20 °C/мин при температуре 517 °C
3D-куб для эксплуатируемой трубы.

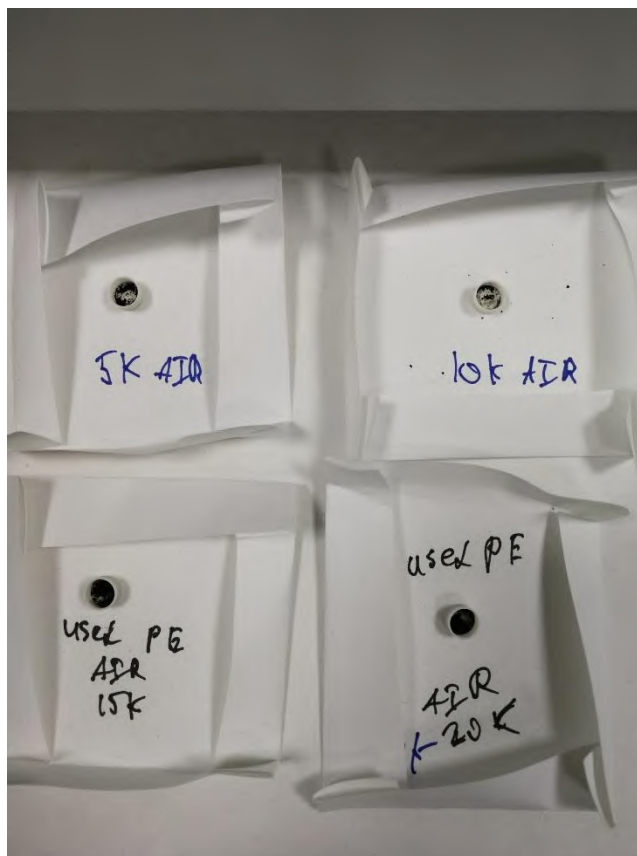


Фото 4. Корундовые тигли после экспериментов с эксплуатируемой трубой при окислении до 600 °С

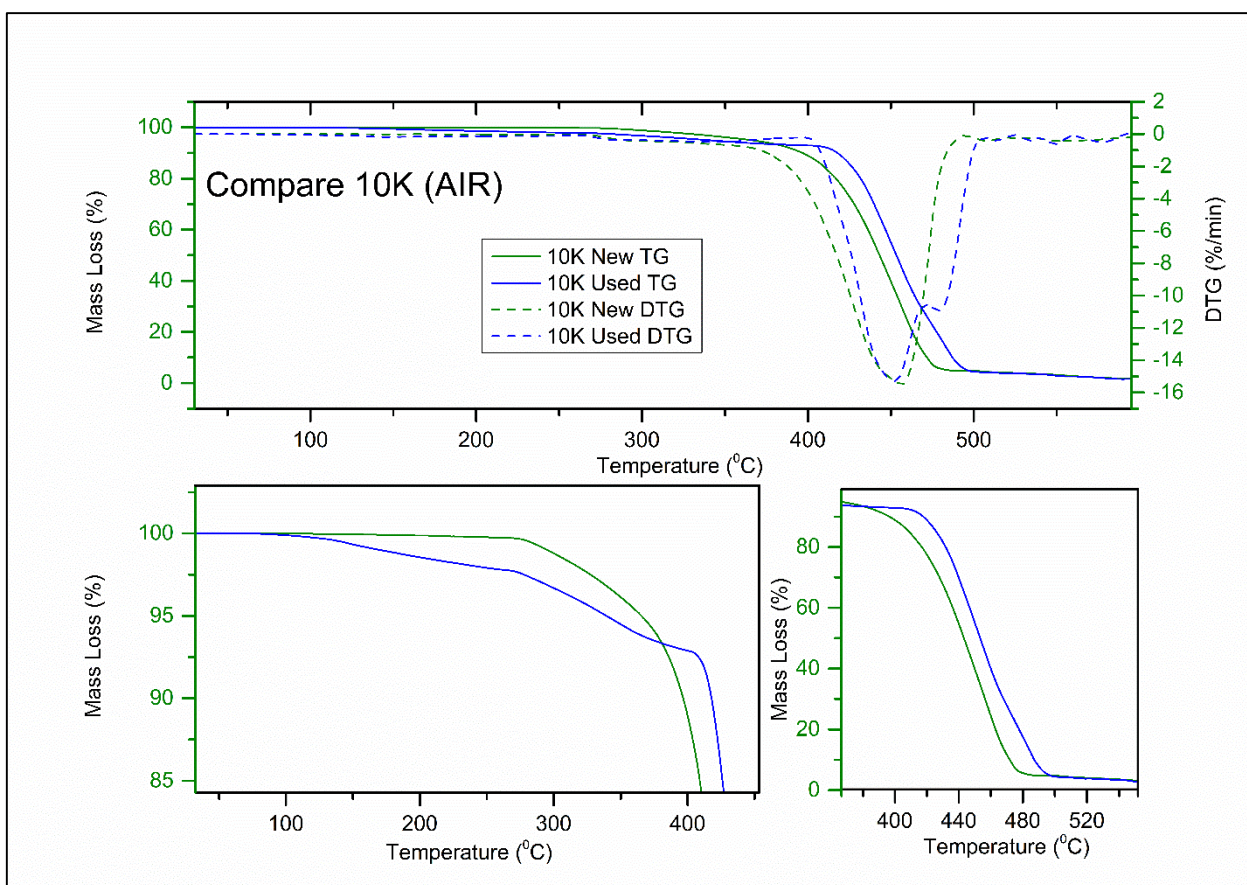
1.4 Результаты процесса окисления новой и эксплуатационной труб.

Полученные данные по процессу окисления до 600 °С новой и эксплуатационной трубы методом совмещенной термогравиметрии и ИК-Фурье спектроскопии установили отсутствие существенных изменений при анализе термических свойств полимерного покрытия до и после эксплуатации в окислительной среде. Кроме того, для эксплуатируемой трубы наблюдается небольшое увеличение термической стабильности в среде воздуха. Адсорбированные тяжелые компоненты увеличили общую термическую стабильность эксплуатируемой трубы. Процесс окисления полимера для образцов новой и эксплуатируемой труб является сильно экзотермичным, к тому же при температурах выше 300 °С начинается инициация и окисление небольших фрагментов полимера (низкомолекулярных), при дальнейшем увеличении температуры начинается радикальный процесс, сопряженный с псевдопиролизом. В ИК-спектре наблюдаются валентные колебания, характерные для молекулы метана при температуре выше 500 °С. В свою же

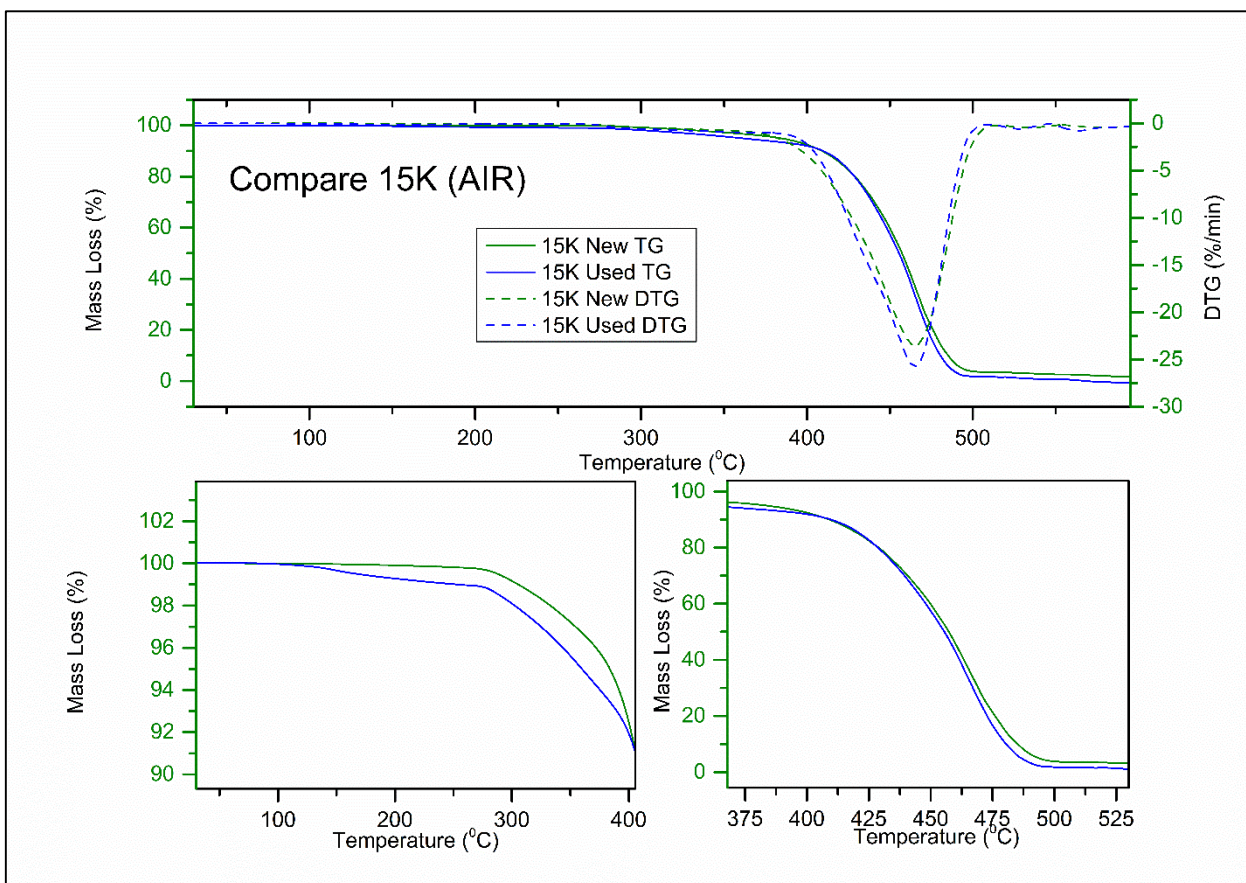
очередь окисление протекает не полностью и наблюдаются валентные колебания молекул СО и СО₂. Сопоставление данных представлено в Р6-Р8.

В целом выявлено:

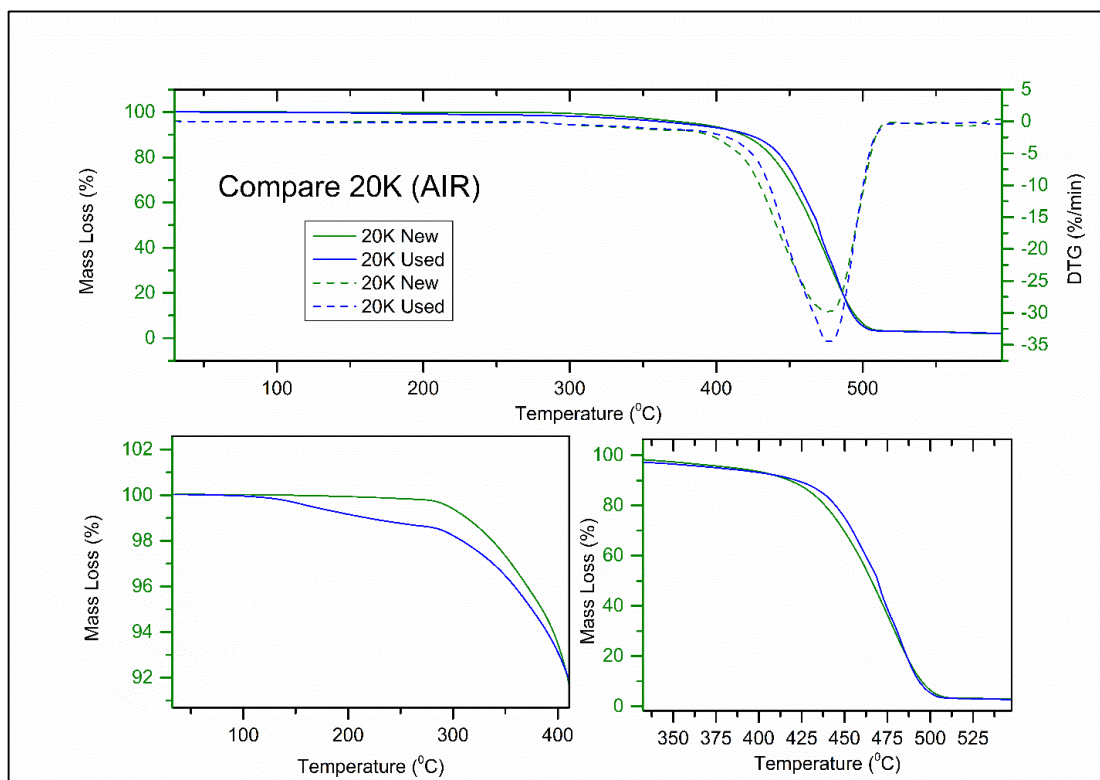
- небольшое увеличение термической стабильности (на 0.1 – 3 °С) в среде воздуха эксплуатируемой трубы за счет адсорбированных компонентов, пик процесса окисления незначительно смещен для 10 °С /мин для новой трубы и эксплуатируемой трубы.
- общая потеря по массе (для двух образцов) говорит об отсутствии существенных изменений в структуре полимера до и после эксплуатации.



Р6. Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 10 °С/мин



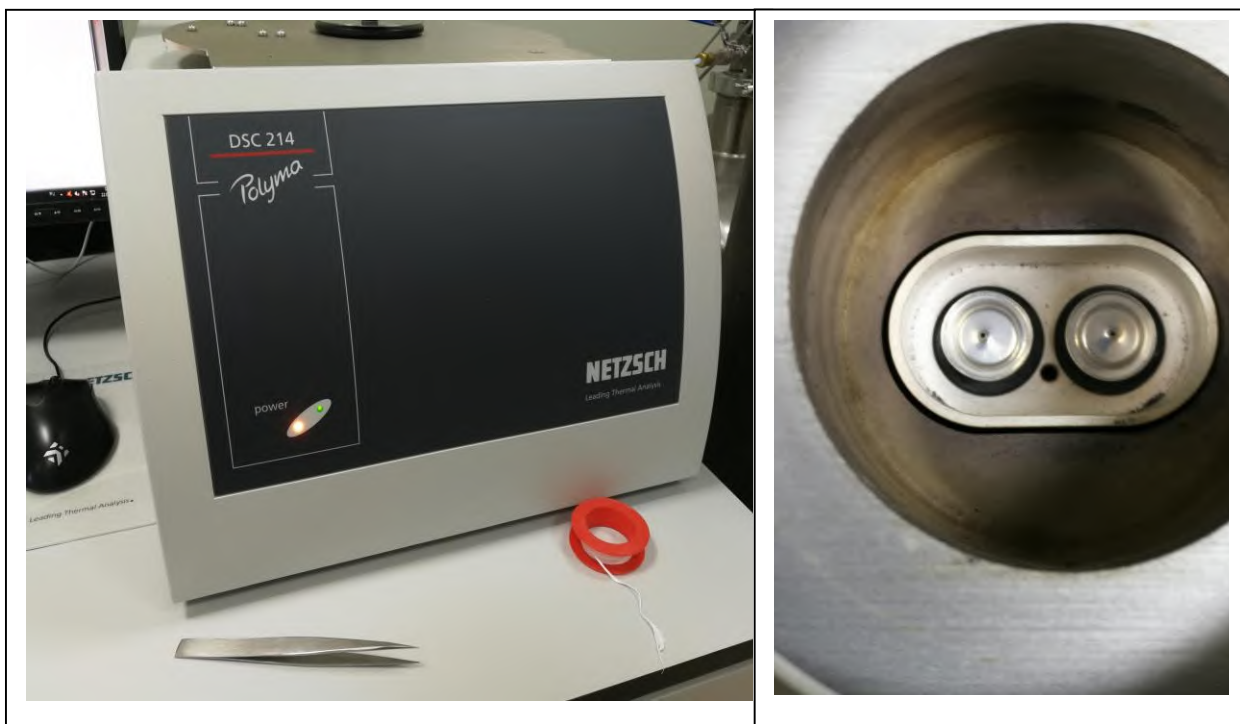
Р7. Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 15 °С/мин



Р8. Сопоставление кривых потери массы для новой (зеленая) и использованной трубы (синяя) при 20 °С/мин

2. Проведение эксперимента на дифференциально-сканирующем калориметре (ASTM D3418-15).

Эксперименты были выполнены на прецизионном дифференциально-сканирующем калориметре (DSC 214 Polyma Netzsch GmbH) с возможностью проведения низкотемпературных исследований. В качестве исследуемых образцов были использованы образцы внутреннего полимерного покрытия исследуемой трубы до и после использования.



Эксперименты были выполнены в динамической среде азота.

2.1 Пробоподготовка.

1) Пробоподготовка велась аналогично измерениям на термогравиметре.

Условия эксперимента:

C) Цикл нагрев до 200 °C/охлаждение до 40 °C/изотерма 10 минут/нагрев до 200 °C со скоростью 10 °C/мин в атмосфере азота, 30 мл/мин (защита печи 45 мл/мин – азот) в алюминиевых открытых тиглях с проколотой крышкой для двух образцов.

D) Динамический нагрев до 600 °C при скоростях 5,10,15,20 °C/мин – в атмосфере азота, скорость потока газа 30 мл/мин (защита печи 45 мл/мин – азот) в алюминиевых открытых тиглях с проколотой крышкой для двух образцов.

Достижение параметров прецизионности

Для достижения точных параметров была произведена калибровка по температуре и чувствительности сенсора, а также калибровка с учетом постоянной прибора по времени и термосопротивлению по пяти точкам (C_6H_{10} , In, Sn, Bi, Zn) в инертной динамической атмосфере (азот). В дополнение на каждый эксперимент снималась своя коррекционная базовая линия для достижения корректного эффекта по значению теплового эффекта.

2.2. Экспериментальная часть.

В ходе экспериментов были получены DSC кривые теплового потока и определены фазовые превращения при нагреве исследуемых объектов.

С) Образец неэксплуатируемой трубы (новой) массой 8.81 мг и образец эксплуатируемой трубы массой 8.23 мг - были подвержены текущему температурному воздействию со скоростью $10^{\circ}C/мин$ (рис.27, 28). На графике представлены кривые ДСК-сигнала (DSC (mW/mg)). Наблюдается первый пик плавления, кристаллизация полимера и новый пик плавления, указывающий на главные параметры полимера. В таблице 7 представлены основные термохимические характеристики процесса. Согласно методике ASTM D3418 для анализа следует выбирать второй пик плавления после полной кристаллизации полимера. Образцы после испытаний представлены на фото 5.

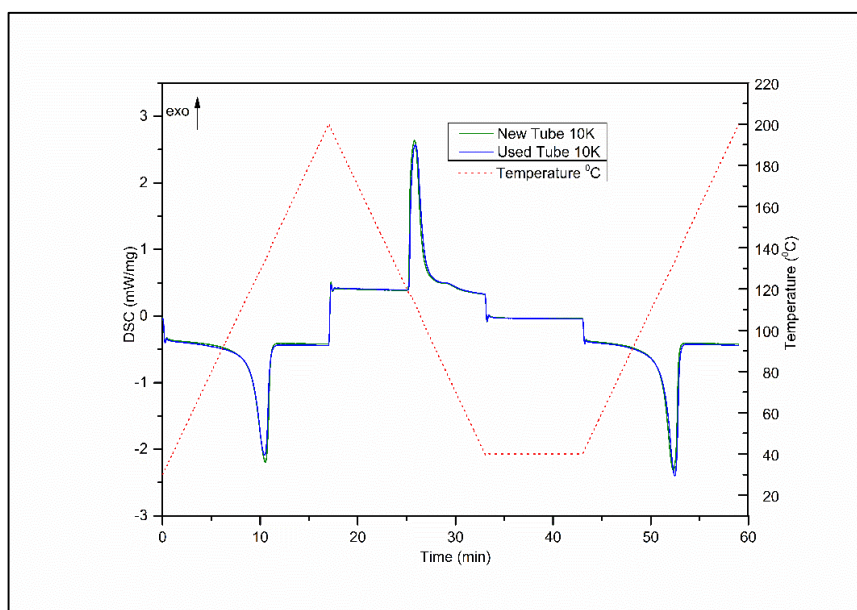


Рис. 27. Циклический нагрев исследуемых объектов при $10^{\circ}C/мин$

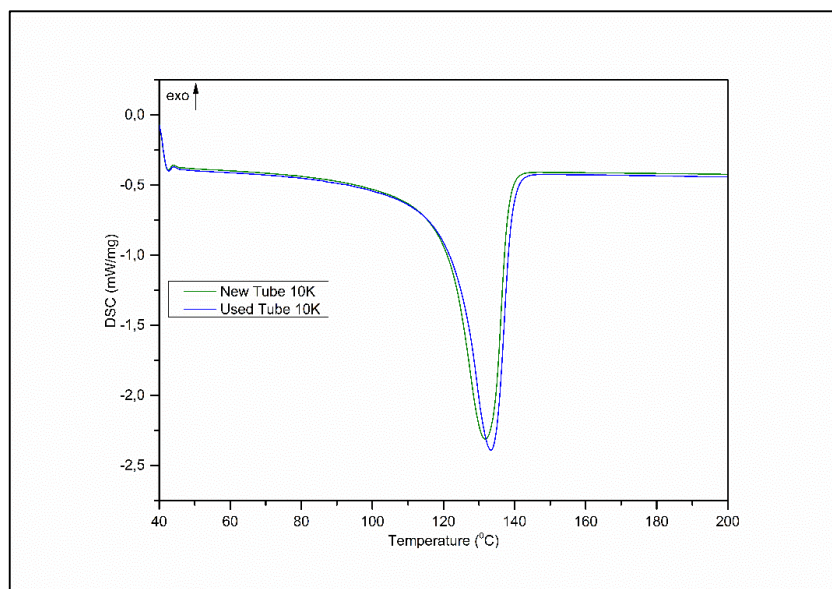


Рис. 28. Второй пик плавления исследуемых объектов при 10 °С/мин

Таблица 7. Термохимические данные второго процесса плавления неэксплуатируемой и эксплуатируемой трубы при 10 °С/мин согласно циклической программе

Вещество	Пик плавления (°С)	Тепловой эффект (Дж/гр)
Неэксплуатируемый полимер (новый)	133.3	-167.3
Эксплуатируемый полимер	131.8	-166.4



Фото 5. Образцы полимера после проведенных испытаний.

2.3 Результаты плавления полимера новой и эксплуатационной труб.

Согласно полученным - результатам полимер не был подвергнут серьезным изменениям в структуре. Отличающийся тепловой эффект плавления и пик температуры плавления (согласно ASTM – начало плавления) находятся в рамках погрешности эксперимента.

- уменьшение на 2 °C пика плавления для эксплуатируемого полимера, что говорит об отсутствии существенных изменений в структуре
- энтальпия плавления практически идентична (разница 1 Дж/гр)
- в базе данных полимеров при идентификации по пику плавления, объект классифицируется как Полиэтилен сверхвысокомолекулярный высокой плотности (PE UHMW – Netzsch Proteus 7.0)

D1) Образец неэксплуатируемой трубы (новой) массой 14.59 – 15.78 мг и был подвержен текущему температурному воздействию со скоростями 5, 10, 15, 20 °C/мин (рис.29). На графике представлены кривые ДСК-сигнала (DSC (mW/mg)). Наблюдается первый пик плавления полимера и последующий пик пиролиза полимера. Основные термохимические результаты представлены в таблице 8. На фото 6 представлены тигли после эксперимента.

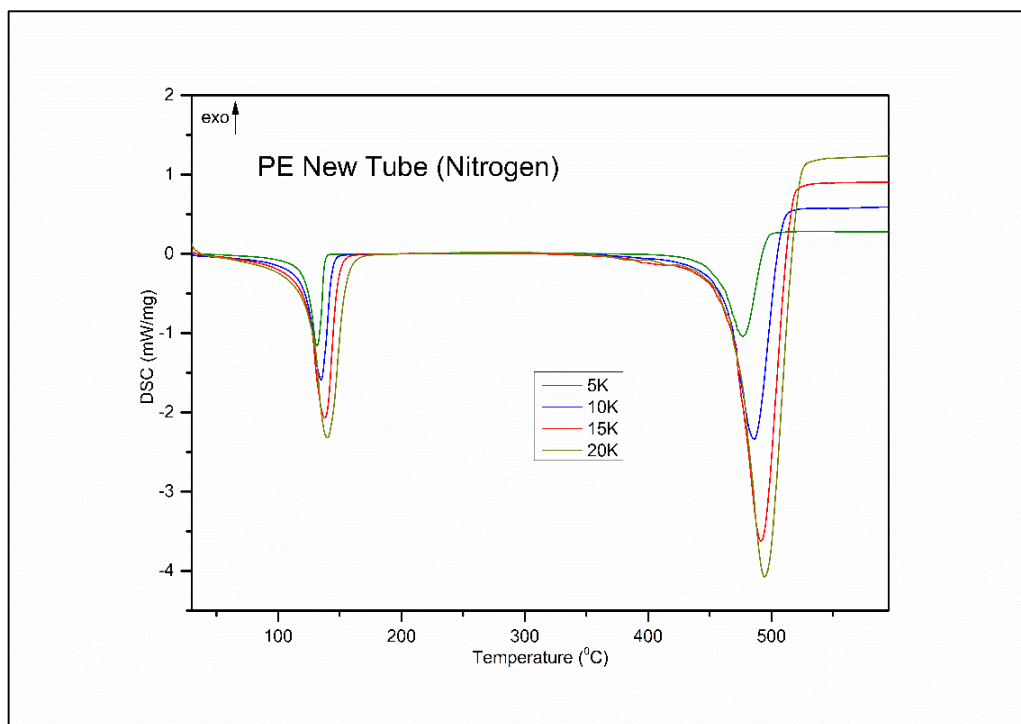


Рис. 29. Пиролиз материала новой трубы при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20 °C/мин

Таблица 8. Термохимические данные процесса пиролиза неэксплуатируемой трубы.
при 5, 10, 15, 20 °C/мин до 600 °C.

Скорость нагрева (°C/мин)	Пик плавления полимера (°C)	Тепловой эффект (Дж/гр)	Начало пиролиза полимера (°C)	Пик пиролиза полимера (°C)	Тепловой эффект (Дж/гр)
5	131.5	-181.7	457.9	476.6	-437.7
10	134.9	-181.3	467.6	486.2	-567.9
15	137.7	-181.3	465.8	491.6	-618.3
20	139.9	-181.4	467.8	494.4	-562.8

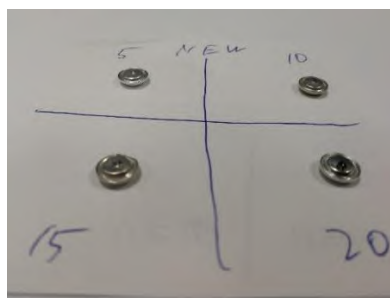


Фото 6. Тигли после процесса пиролиза новой трубы

D2) Образец эксплуатируемой трубы 14.14 – 15.96 мг и был подвержен текущему температурному воздействию со скоростями 5, 10, 15, 20 °C/мин (рис.30). На графике представлены кривые ДСК-сигнала (DSC (mW/mg)). Наблюдается первый пик плавления полимера и последующий пик пиролиза полимера. Основные термохимические результаты представлены в таблице 9. На фото 7 представлены тигли после эксперимента.

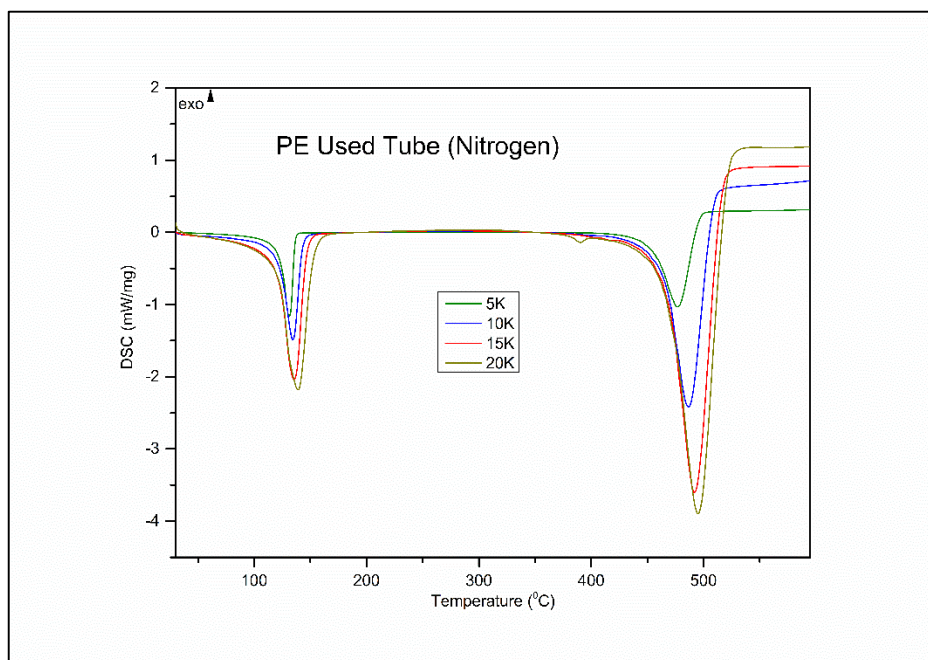


Рис. 30. Пиролиз материала эксплуатируемой трубы при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20 °C/мин

Таблица 9. Термохимические данные процесса пиролиза эксплуатируемой трубы.
при 5, 10, 15, 20 °C/мин до 600 °C

Скорость нагрева (°C/мин)	Пик плавления полимера (°C)	Тепловой эффект (Дж/гр)	Начало пиролиза полимера (°C)	Пик пиролиза полимера (°C)	Тепловой эффект (Дж/гр)
5	131.2	-169.8	454.8	476.9	-410.5
10	134.4	-148.3	465.9	486.6	-518.2
15	135.6	-165.2	464.4	491.8	-569.5
20	134.1	-158.8	465.7	495.1	-514.6

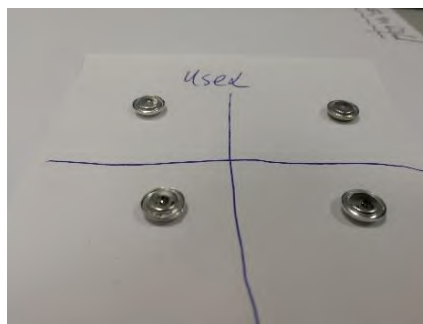
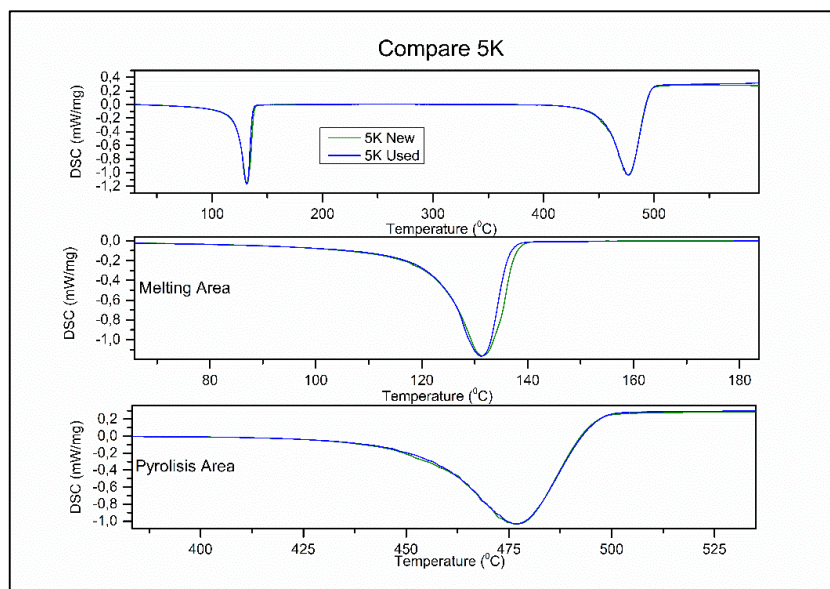


Фото 7. Тигли после процесса пиролиза эксплуатируемой трубы

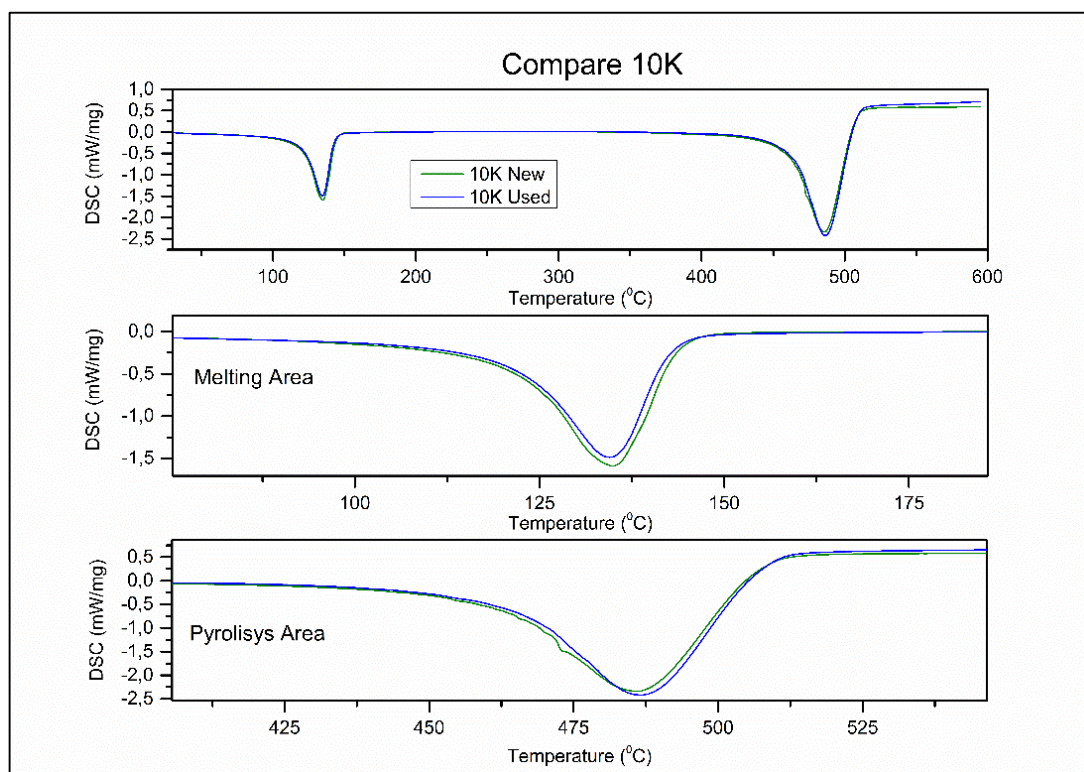
2.4 Результаты процесса пиролиза полимера новой и эксплуатационной труб.

Проведенные ДСК измерения образца внутреннего полимерного покрытия эксплуатируемой и новой труб не выявили существенного различия в структуре полимера. Процессы пиролиза обладают спонтанным характером и их суммарный тепловой эффект может зависеть от различных факторов. Для образца эксплуатируемой трубы на скорости 20 К/мин наблюдается дополнительный пик, который вероятно связан с пиролизом адсорбированных компонентов нефти. На рисунках Р9-Р12 представлены сопоставительные кривые ДСК для образца полимера эксплуатируемой и неэксплуатируемой труб, которые подтверждают результаты.

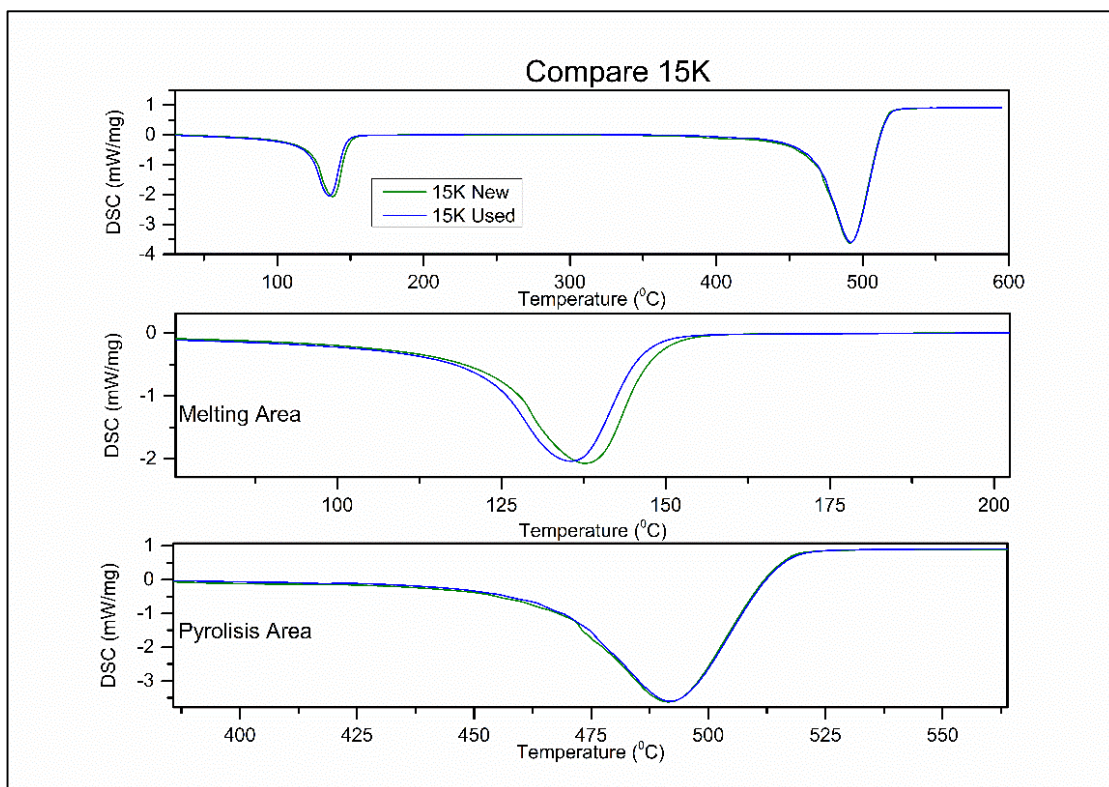
- незначительное смещение (до 2 °С) температуры начала пиролиза полимерного покрытия после эксплуатации относительно полимерного покрытия новой трубы;
- незначительное смещение (до 0.5 °С) температуры пика пиролиза полимерного покрытия после эксплуатации относительно полимерного покрытия новой трубы;
- полученные данные ДСК показывают, что существенных изменений в термостабильности и фазовых свойствах полимерного покрытия до и после эксплуатации не наблюдается.



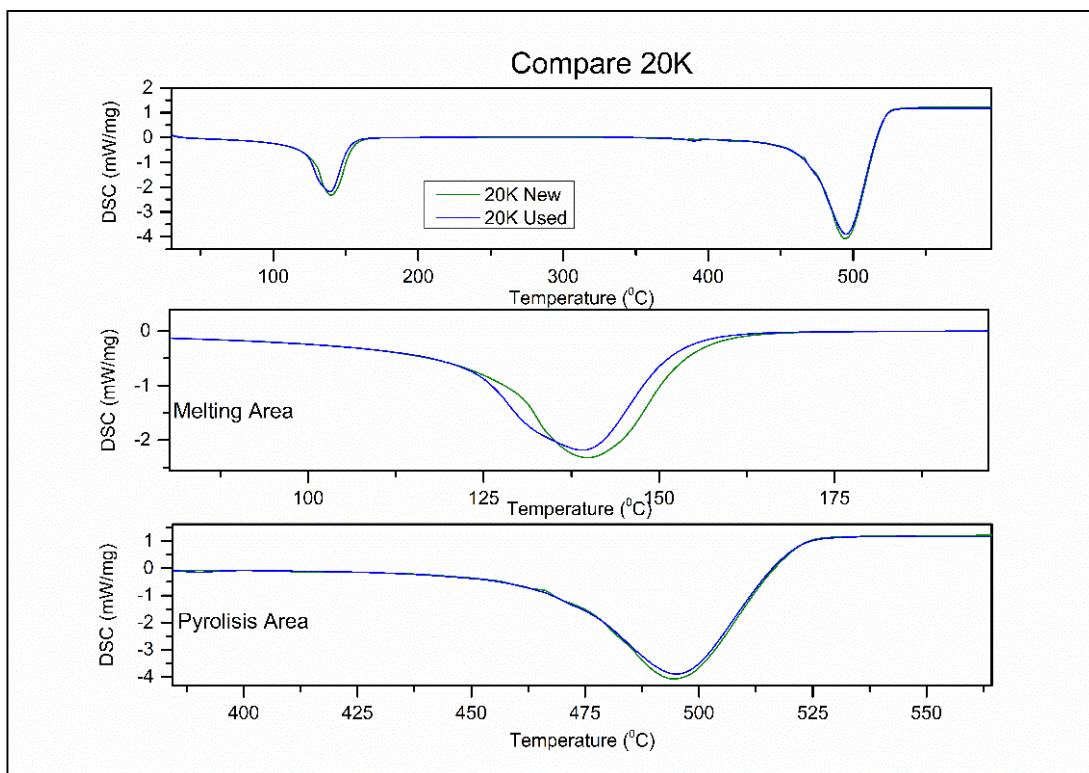
P9. Сопоставление процесса пиролиза новой и эксплуатационной труб при 5 °C/мин



P10. Сопоставление процесса пиролиза новой и эксплуатационной труб при 10 °C/мин



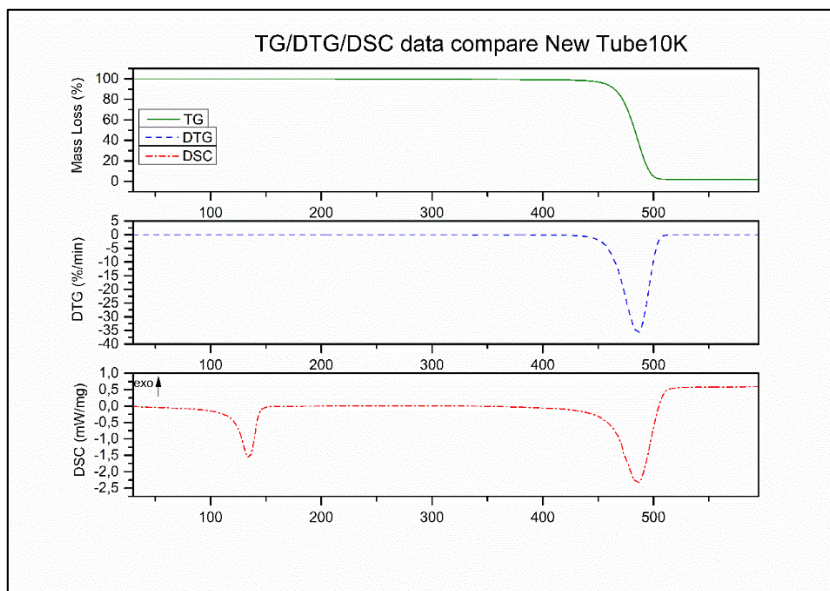
P11. Сопоставление процесса пиролиза новой и эксплуатационной труб при 10 °C/мин



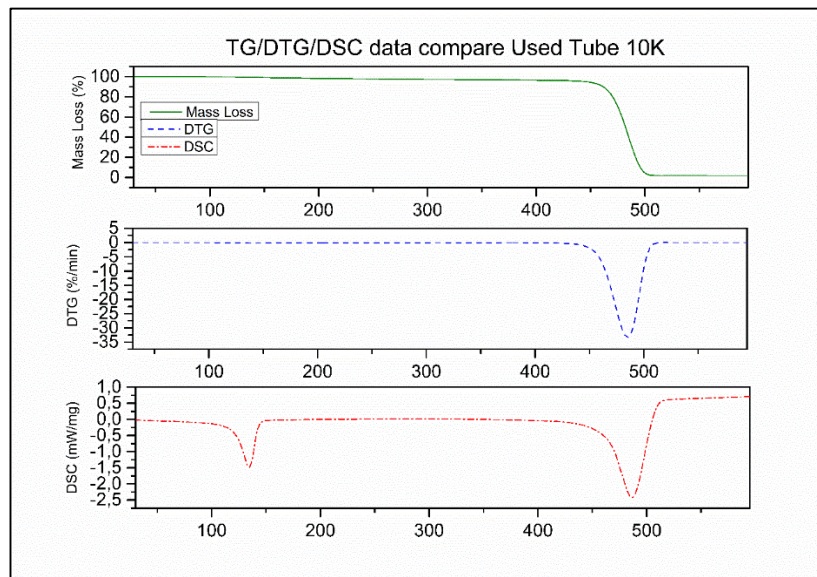
P12. Сопоставление процесса пиролиза новой и эксплуатационной труб при 10 °C/мин

2.5 Совместные рисунки TG/DTG/DSC анализа новой и эксплуатируемой труб.

После проведенных испытаний на термогравиметре и ДСК можно представить совместные рисунки для лучшей наглядности результатов. (P13-P14) при скорости $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота для эксплуатационной и новой трубы.



P13. Сопоставление процесса пиролиза новой трубы при $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для TG/DTG/DSC графиков.



P14. Сопоставление процесса пиролиза эксплуатируемой трубы при $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для TG/DTG/DSC графиков.

3. Определение элементного состава полимерного покрытия до и после применения.

Анализ проводился на микрорентгенофлуоресцентном анализаторе M4 Tornado (Bruker, Германия), который позволяет определять состав образцов в диапазоне от Na до U в вакууме или на воздухе с точки размером 25 мкм. Прибор оснащен родиевой рентгеновской трубкой мощностью 30 Вт.



3.1 Методика эксперимента.

1) Образец помещается необходимой для обследования стороной вверх на предметный столик внутри прибора. Прибор вакуумируется, затем предметный столик подводится к камере с увеличением 10/100 и рентгеновской трубке. Для съемки образец фокусируется перед рентгеновской трубкой. Затем выбранная на изображении с камеры точка облучается рентгеновским излучением, при этом размер точки составляет 25 мкм. Производится анализ спектра рентгеновской флуоресценции с облученной точки и полуколичественный расчет концентраций.

2) В случае необходимости, на образце задается площадь, на которой необходимо провести картирование, тогда прибор в автоматическом режиме производит съемку спектра рентгеновской флуоресценции в каждой точке заданной площади с шагом до 4 мкм, рассчитывая элементный состав. В результате программой математически рассчитывается и строится карта распределения концентраций элементов на поверхности образца.

Отдельный цвет отвечает за один элемент, чем более насыщенный цвет, тем выше концентрация данного элемента. Черный цвет обозначает отсутствие данного элемента в данной точке сканирования.

3.2 Результаты элементного анализа и каротажа поверхности

Образцы для анализа представляли собой полимерные пластинки определенного размера (пробоподготовка аналогична образцам на ДСК и ТГ измерения). В результате проведенных испытаний были получены значения представленные в таблице 10.

Каротаж поверхности представлен на рисунках 31 и 32.

Таблица 10. Результаты элементного анализа новой трубы и трубы после эксплуатации.

Элемент	Серия спектра	новая труба		труба после эксплуатации	
		Вес %	Атомн вес %	Вес %	Атомн вес %
Al	К – серия	13.24	16.06	6.82	8.21
Si	К – серия	19.62	28.86	25.29	29.24
P	К – серия	5.81	6.14	1.07	1.12
S	К – серия	28.55	29.14	44.13	44.69
K	К – серия	9.00	7.53	5.28	4.39
Ca	К – серия	18.76	15.32	9.76	7.91
Fe	К – серия	5.03	2.95	7.65	4.45
Общ %		100.00	100.00	100.00	100.00



Фото 8. Образец новой трубы перед измерением



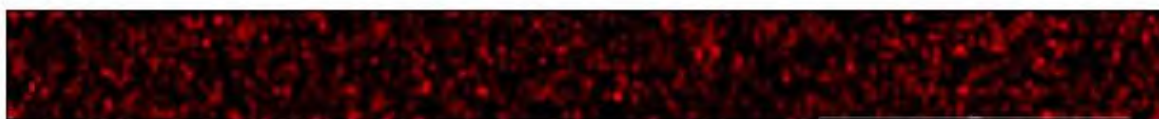
Фото 9. Образец эксплуатируемой трубы перед измерением



Al



P



Si



K



Ca



S



Fe

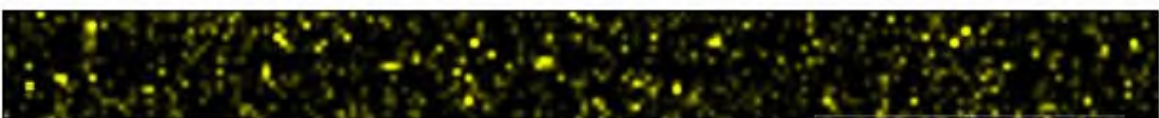


Рис. 31. Поверхностный картаж новой трубы с распределением концентраций элементов.



Al



Si



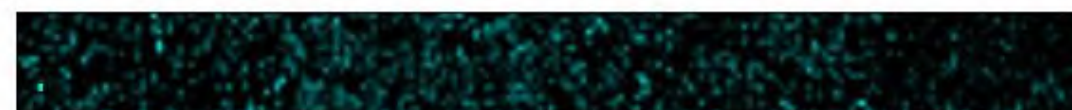
P



S



K



Ca



Fe

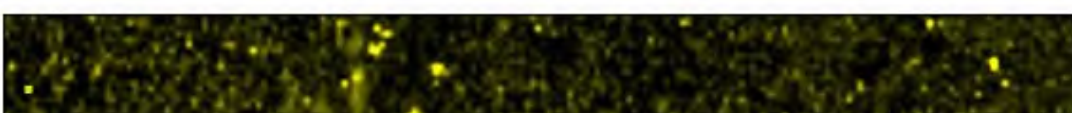


Рис. 32. Поверхностный каротаж эксплуатируемой трубы с распределением концентраций элементов.

3.3 Выводы элементного анализа

- Полученные данные говорят об увеличении концентрации серы на поверхности трубы после эксплуатации практически в 2 раза, что связано с адсорбцией нефти на стенках трубы.
- Уменьшение концентраций других элементов является результатом повышенного содержания серы, которое приводит к уменьшению относительного содержания других элементов.
- Эксперименты по картированию поверхности показывают, что все элементы равно распределены и не наблюдается существенный нарушений поверхностного слоя.

4 Определение механических свойств полимера до и после эксплуатации

4.1 Подготовка образцов для проведения испытаний

При подготовке материала для испытаний на лабораторном пневматическом прессе Noselab ATS (Рисунок 33) по стандартным формам были вырезаны образцы.



Рис. 33 – Общий вид пневматического прессы Noselab ATS.

4.2 Определение предела текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести

Определение предела текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести проводилось в соответствии со стандартом ASTM D 638 на универсальной испытательной машине со специализированной оснасткой на растяжение (рисунок 34), измерения продольной деформации проводилось при помощи экстензометра (рисунок 37). Каждая серия испытаний проводилась на 5 образцах. В таблицах 11-12 и на рисунках 38 – 39 приведены среднестатистические данные.

Оборудование:

На рисунке 35 показан общий вид оснастки для испытаний на растяжение с установленным экстензометром для определения продольной деформации образцов.

Испытательная машина: Электромеханическая универсальная испытательная машина Instron 5882 (100 кН) (Рисунок 34).

Испытательная оснастка: Пневматические захваты для испытания плоских образцов на растяжение Instron (Рисунок 36 а, б).
Максимально допустимая нагрузка 10 кН.



Рис. 34 – Универсальная электромеханическая испытательная машина Instron 5882

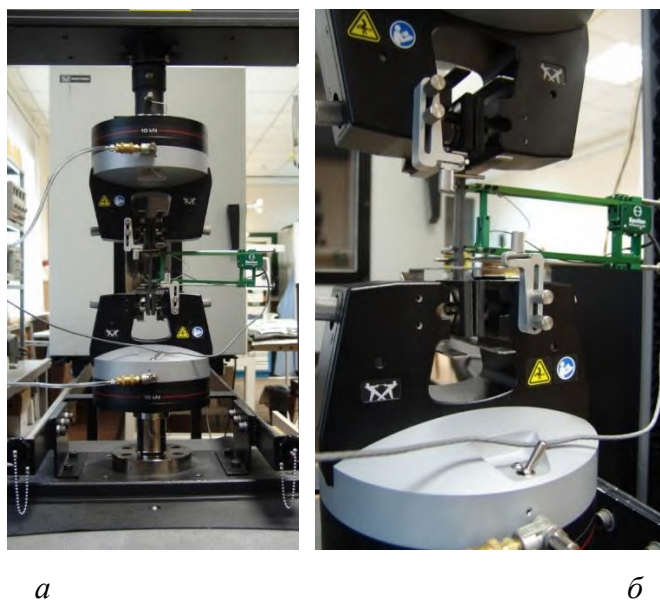


Рис. 35 - Общий вид электромеханической универсальной испытательной машины Instron 5882 (а) и оснастки для проведения испытаний на растяжение с установленными образцом и экстензометром для измерения продольной деформации (б).



Рис. 36 – Стандартные образцы для испытаний на растяжение. (а) после испытаний, (б) до испытаний

Датчики деформаций:

Измерение продольной деформации образцов проводится с помощью навесного экстензометра Epsilon (США).

1) Экстензометр для измерения продольной деформации Epsilon 3542-050M-100-ST, (Рисунок 37).

Характеристики:

Серийный номер: s/n E88802. Класс точности В1. База измерения деформации - 50 мм. Диапазон измерения: + 100% (+50 мм), -10% (-5,0 мм).

Погрешность измерения не более 0,1 % FS (от измерительного диапазона).



Рис. 37 – Общий вид экстензометра для измерения продольной деформации Epsilon 3542-050M-100-ST.

2) Датчик перемещения траверсы машины.

Для записи и обработки результатов эксперимента используется специализированное программное обеспечение Bluehill 2.

Условия проведения испытаний:

Температура – 23-24 °С

Влажность – 44-51 %

Скорость нагружения – 10 мм/мин

4.2.1 Результаты испытаний на растяжение

По результатам измерений строились графики зависимости напряжения от деформации образцов (рисунок 38-39). В таблицах 11-12 приведены результаты испытаний по пяти образцам.

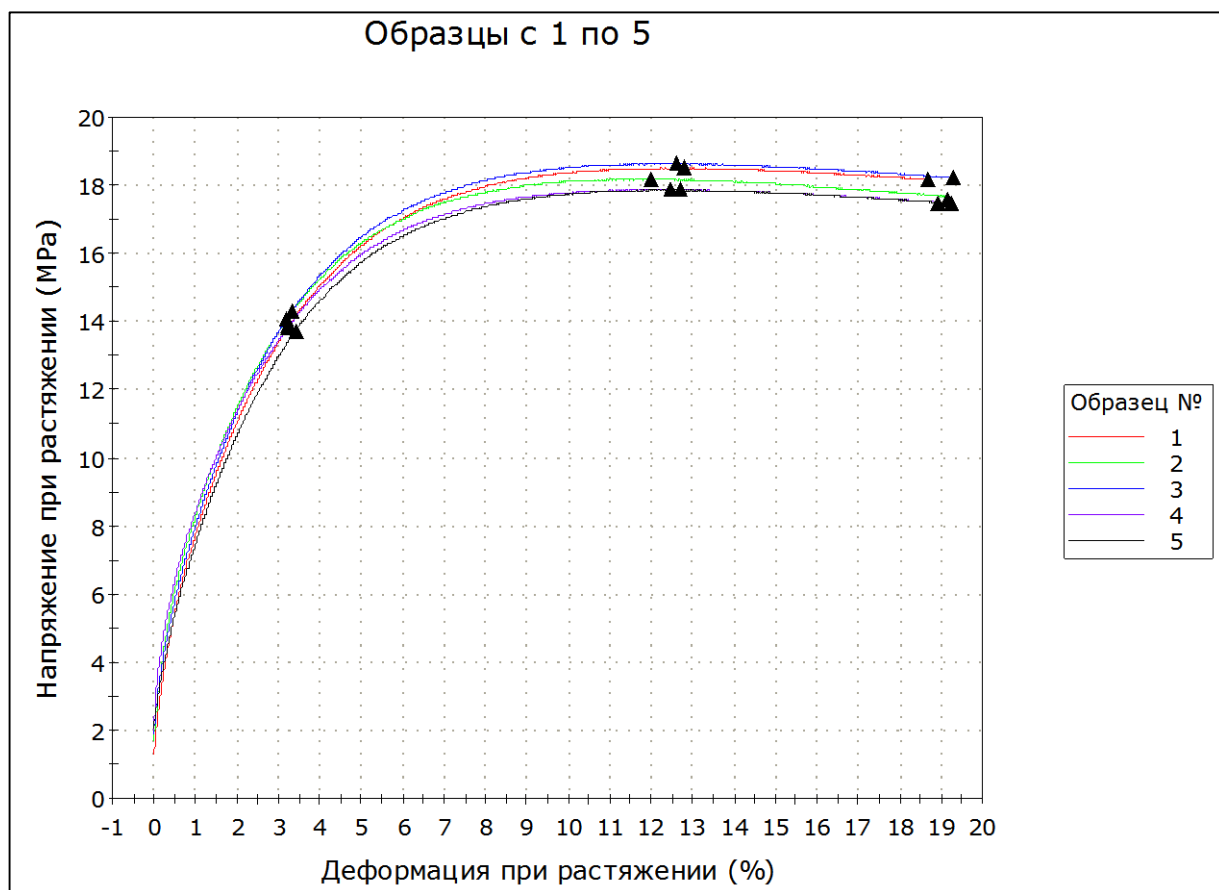


Рис. 38 – графики зависимости напряжения от деформации образцов исходного полимера при растяжении

Таблица 11 – Результаты испытаний исходного полимера на растяжение

	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Максимум Нагрузка (N)	Предел текучести (MPa)	Предел прочности (MPa)	Относит. деформация (%)	Модуль упругости (MPa)
1	6,200	9,800	1 125,0	13,863	18,512	18,698	567,372
2	6,200	9,850	1 110,9	14,073	18,170	19,156	512,478
3	6,100	9,800	1 115,1	14,340	18,636	19,270	523,129
4	6,200	9,800	1 086,9	13,874	17,865	19,270	507,457
5	6,200	9,800	1 086,2	13,741	17,862	18,930	486,861
Ср.знач.	6,180	9,810	1 104,8	13,978	18,209	19,065	519,459
Минимум	6,100	9,800	1 086,2	13,741	17,862	18,698	486,861
Максимум	6,200	9,850	1 125,0	14,340	18,636	19,270	567,372
Коэфф. вариации	0,724	0,228	1,578	1,677	1,969	1,298	5,747
Стандартное отклонение	0,045	0,022	17,430	0,234	0,359	0,248	29,852

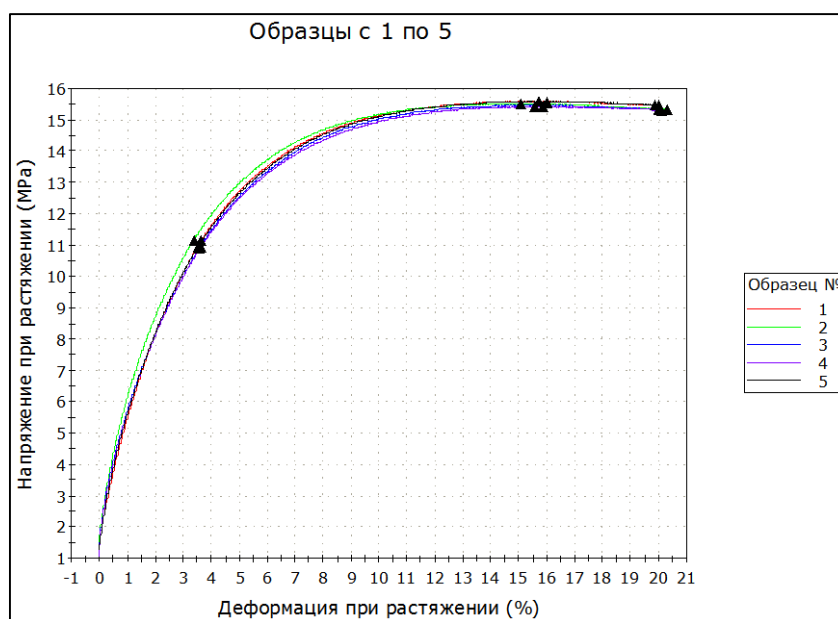


Рис. 39 – графики зависимости напряжения от деформации образцов полимера после эксплуатации при растяжении

Таблица 12 – Результаты испытаний на растяжение полимера после эксплуатации

	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Максимум Нагрузка (N)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Относит. деформация (%)	Модуль упругости (МПа)
1	7,000	9,800	1 069,7	11,154	15,589	19,851	386,671
2	7,000	9,800	1 064,9	11,157	15,513	20,318	430,069
3	7,000	9,800	1 061,8	10,940	15,447	20,019	373,023
4	7,100	9,800	1 073,9	10,899	15,424	20,124	383,614
5	7,000	9,800	1 069,5	10,923	15,574	20,021	389,784
Ср.знач.	7,020	9,800	1 068,0	11,015	15,509	20,067	392,632
Минимум	7,000	9,800	1 061,8	10,899	15,424	19,851	373,023
Максимум	0,100	0,000	12,1	0,258	0,165	0,467	57,046
Коэфф. вариации	7,100	9,800	1 073,9	11,157	15,589	20,318	430,069
Стандартное отклонение	0,637	0,000	0,440	1,173	0,476	0,853	5,567

4.2.2 Обсуждение результатов испытаний на растяжение

Испытания показали хорошую сходимость результатов и нормальный характер пластической деформации образцов. По результатам испытаний на растяжение у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено:

- снижение предела текучести на 21%;
- снижение предела прочности на 15%;
- увеличение относительной деформации при пределе прочности на 5%;
- снижение модуля упругости на 24%.

4.3 Определение предела прочности при трехточечном изгибе

Определение предела прочности при трехточечном изгибе проводилось в соответствии со стандартом ASTM D 790 на универсальной испытательной машине со специализированной оснасткой на трехточечный изгиб (рисунок 40), измерения деформации проводилось при помощи датчика перемещения траверсы машины. Каждая серия испытаний проводилась на 5 образцах. В таблицах 13 – 14 и на рисунках 43 – 44 приведены среднестатистические данные.

Испытательная машина: Электромеханическая универсальная испытательная машина Instron 5882 (100 кН).

Испытательная оснастка: Специализированная испытательная оснастка для определения прочностных характеристик при изгибе образцов материала (Рисунок 40-42).

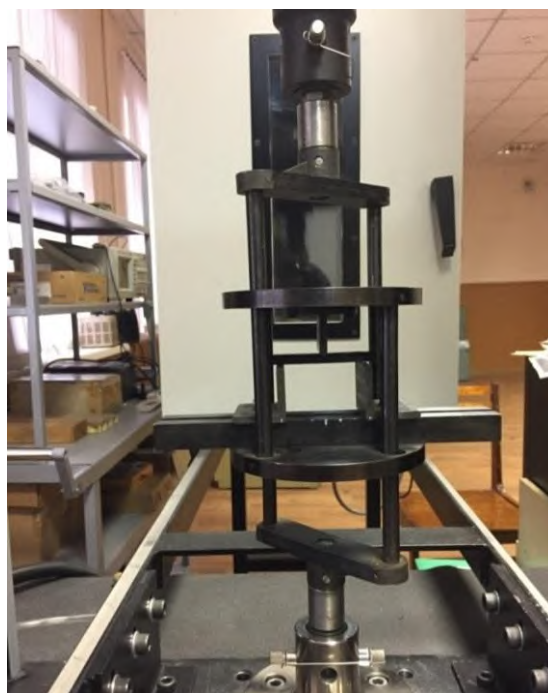


Рис. 40 – Общий вид испытательной оснастки на трехточечный изгиб



а

б

Рис. 41 – Общий вид испытательной оснастки на изгиб и установленный образец до нагружения (а) и после (б)



Рис. 42 – Стандартные образцы для испытаний на трехточечный изгиб. (а) после испытаний, (б) до испытаний

Датчики деформаций:

1) Датчик перемещения траверсы машины.

Для записи и обработки результатов эксперимента используется специализированное программное обеспечение Bluehill 2.

Условия проведения испытаний:

Температура – 23-24 °С

Влажность – 44-51 %

Скорость нагружения – 10 мм/мин

4.3.1 Результаты испытаний на предела прочности при трехточечном изгибе

По результатам измерений строились графики зависимости деформации от нагружения (рисунок 43-44). В таблицах 13-14 приведены результаты испытаний по пяти образцам.

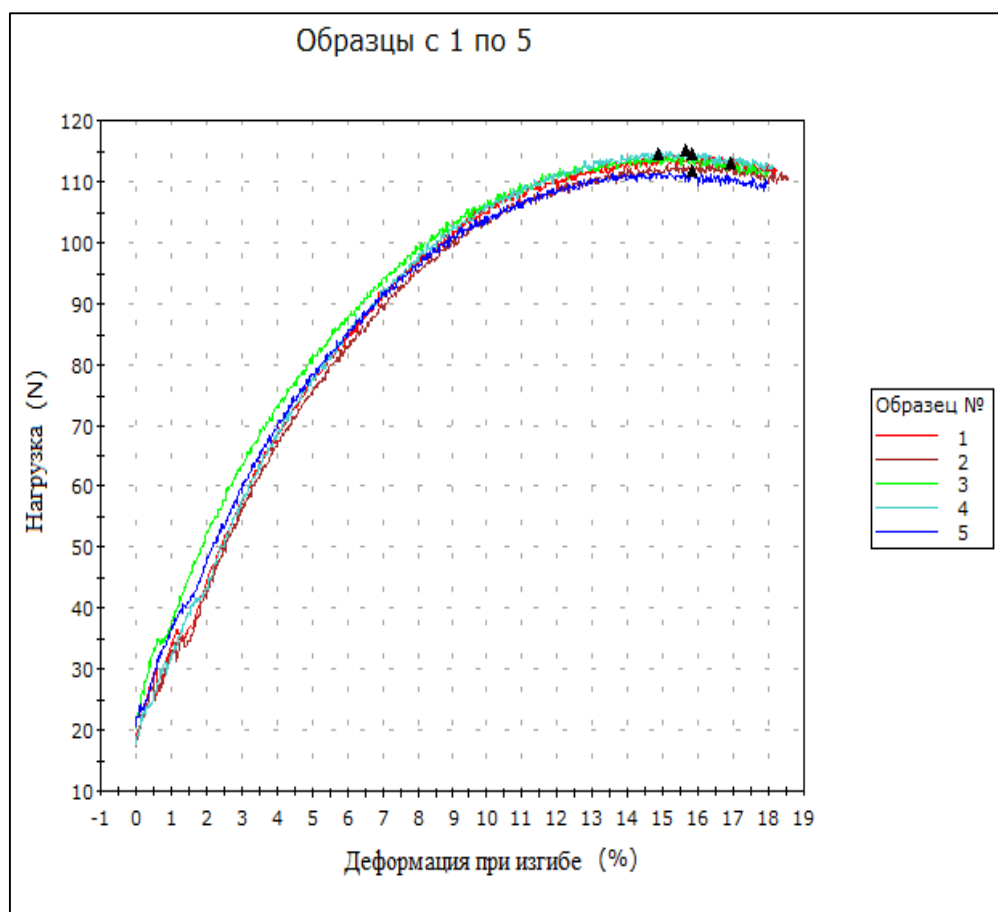


Рис. 43 – графики зависимости нагрузки от деформации образцов исходного полимера при трехточечном изгибе

Таблица 13 – Результаты испытаний на предел прочности при изгибе исходного полимера

	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Предел прочности (N)	Прочность при изгибе (МПа)
1	6,200	9,800	114,417	29,158
2	6,000	9,800	112,924	30,728
3	6,100	9,800	114,630	30,177
4	6,100	9,800	115,301	30,354
5	6,100	9,800	111,718	29,411
Среднее значение	6,100	9,800	113,798	29,966
Минимум	6,000	9,800	111,718	29,158
Максимум	6,200	9,800	115,301	30,728
Стандартное отклонение	0,07071	0,00000	1,45141	0,659
Коэффициент вариации	1,15919	0,00000	1,27543	2,199

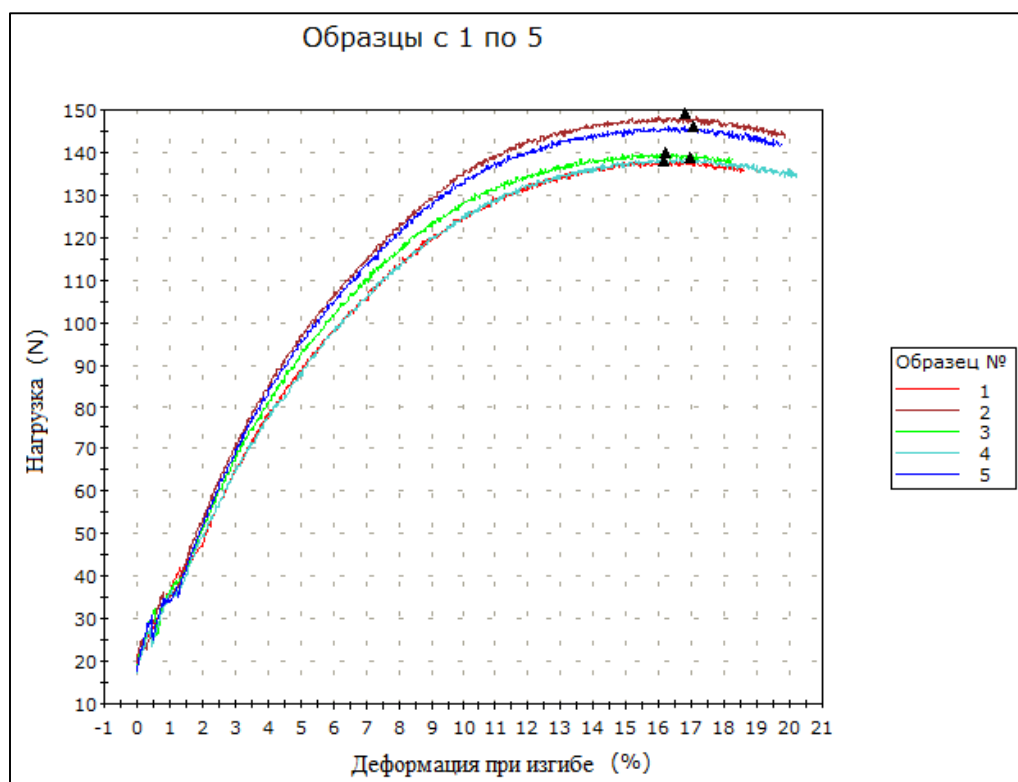


Рис. 44 – графики зависимости нагрузки от деформации при трехточечном изгибе образцов полимера после эксплуатации

Таблица 14 – Результаты испытаний на предел прочности при изгибе полимера после эксплуатации

	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Предел прочности (N)	Прочность при изгибе (МПа)
1	6,800	9,700	138,051	29,547
2	6,950	9,950	149,171	29,796
3	7,000	10,000	140,063	27,441
4	6,800	9,950	138,735	28,948
5	6,850	9,800	146,161	30,514
Среднее значение	6,880	9,880	142,436	29,249
Минимум	6,800	9,700	138,051	27,441
Максимум	0,200	0,300	11,120	3,073
Стандартное отклонение	7,000	10,000	149,171	30,514
Коэффициент вариации	0,09083	0,12550	4,94451	1,156

4.3.2 Обсуждение результатов испытаний на предел прочности при трехточечном изгибе

Испытания показали хорошую сходимость результатов и нормальный характер пластической деформации образцов. По результатам испытаний на предел прочности при изгибе у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено:

- увеличение предела прочности при изгибе на 25%;
- снижение прочности при изгибе на 2,4%.

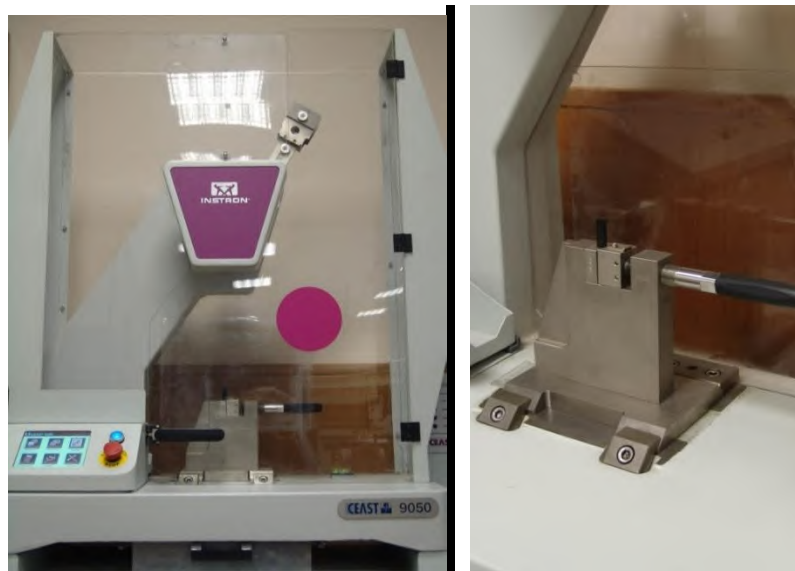
4.4 Определение ударной вязкости по Изоду

Оборудование:

На рисунке 45 (а, б) показан общий вид маятникового копра с установленной оснасткой для определения ударной вязкости по Изоду.

Испытательная машина:

Маятниковый копер для исследования ударной вязкости полимерных материалов Instron Ceast 9050 (Impactor II) (Рисунок 45, а). Специализированная испытательная оснастка для определения ударной вязкости по Изоду (Рисунок 45, б). Образцы на испытание представлены на рисунке 46.



а

б

Рис. 45 – Общий вид маятникового копра Instron Ceast 9050 (а) и оснастки для определения ударной вязкости по Изоду (б)



Рис. 46 – Стандартные образцы для испытаний на ударную вязкость по Изоду

Условия проведения испытаний:

Температура – 23-24 °С;

Влажность – 44-51 %;

Скорость удара – 3,46 м/с;

Первоначальное положение молота – 150°;

Максимальная потенциальная энергия - до 5.5 Дж;

Испытание проводилось на образцах с надрезом.

4.4.1 Результаты испытаний ударной вязкости по Изоду

В таблицах 15-16 приведены результаты испытаний по пяти образцам.

Таблица 15 – Результаты испытаний на ударную вязкость исходного полимера

Номер	Толщина [мм]	Ширина [мм]	Уд. вязкость	Работа [Дж]	Угол результата	Эн. молота
1	6	12.7	19.947	1.52	124.59	7.5
2	6	12.7	19.173	1.461	125.67	7.5
3	6	12.7	19.527	1.488	125.17	7.5
4	6	12.7	18.490	1.409	126.64	7.5
5	6	12.7	19.386	0.26	153.93	7.5
Среднее значение			19.284	1.47	132.58	
Макс. знач.			19.95	1.52	153.93	
Мин. знач.			18.49	0.26	124.59	
Сдандартное отклонение			0.54	0.54	12.73	
Коэффициент вариации			2.48	39.60	8.68	

Таблица 16 – Результаты испытаний на ударную вязкость полимера после эксплуатации

Номер	Толщина [мм]	Ширина [мм]	Уд. вязкость	Работа [Дж]	Угол результата	Эн. молота
1	7	12.7	36.78	2.80	103.39	7.5
2	7	12.7	41.55	3.17	97.84	7.5
3	7	12.7	36.08	2.75	104.22	7.5
4	7	12.7	41.48	3.16	97.92	7.5
5	7	12.7	44.76	3.41	94.14	7.5
6	7	12.7	46.34	3.53	92.34	7.5
Среднее значение			41.17	3.14	98.31	
Макс. знач.			46.34	3.53	104.22	
Мин. знач.			36.08	2.75	92.34	
Сдандартное отклонение			4.12	0.31	4.78	
Коэффициент вариации			9.15	9.15	4.44	

4.4.2 Обсуждение результатов испытаний на ударную вязкость по Изоду

Испытания показали хорошую сходимостъ результатов и нормальный характер разрушения образцов. По результатам испытаний на ударную вязкость у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено:

– увеличение ударной вязкости на 113%.

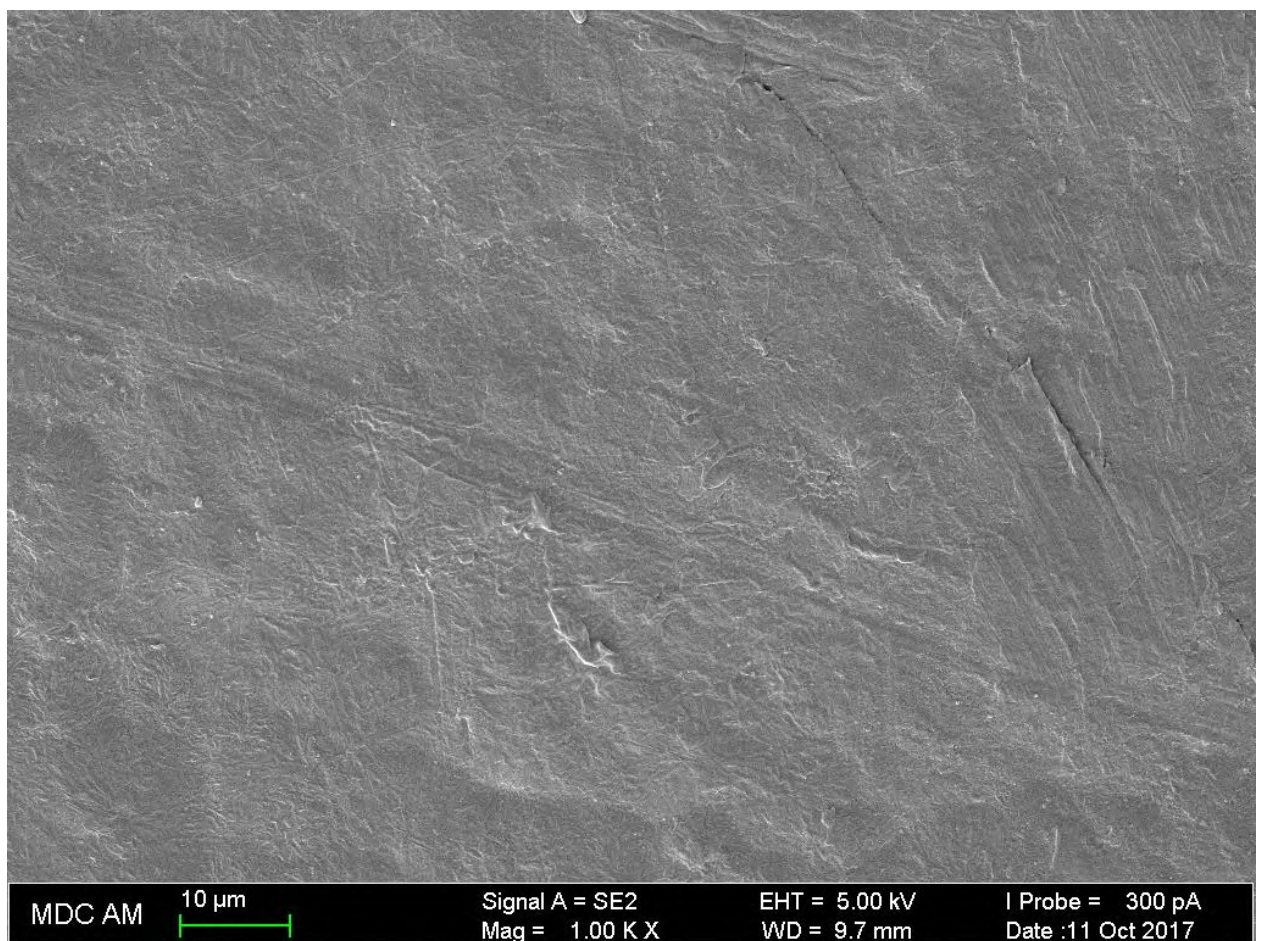
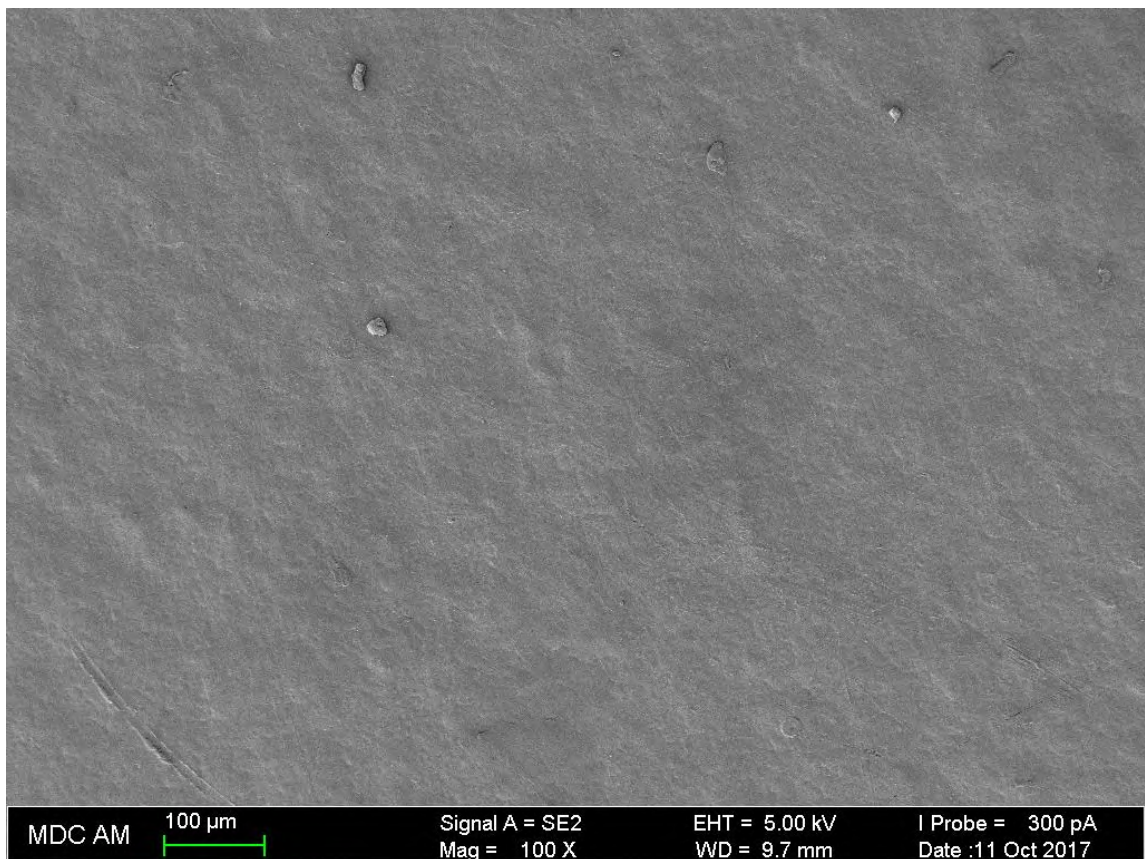
5. Изучение морфологии поверхности полимерного покрытия

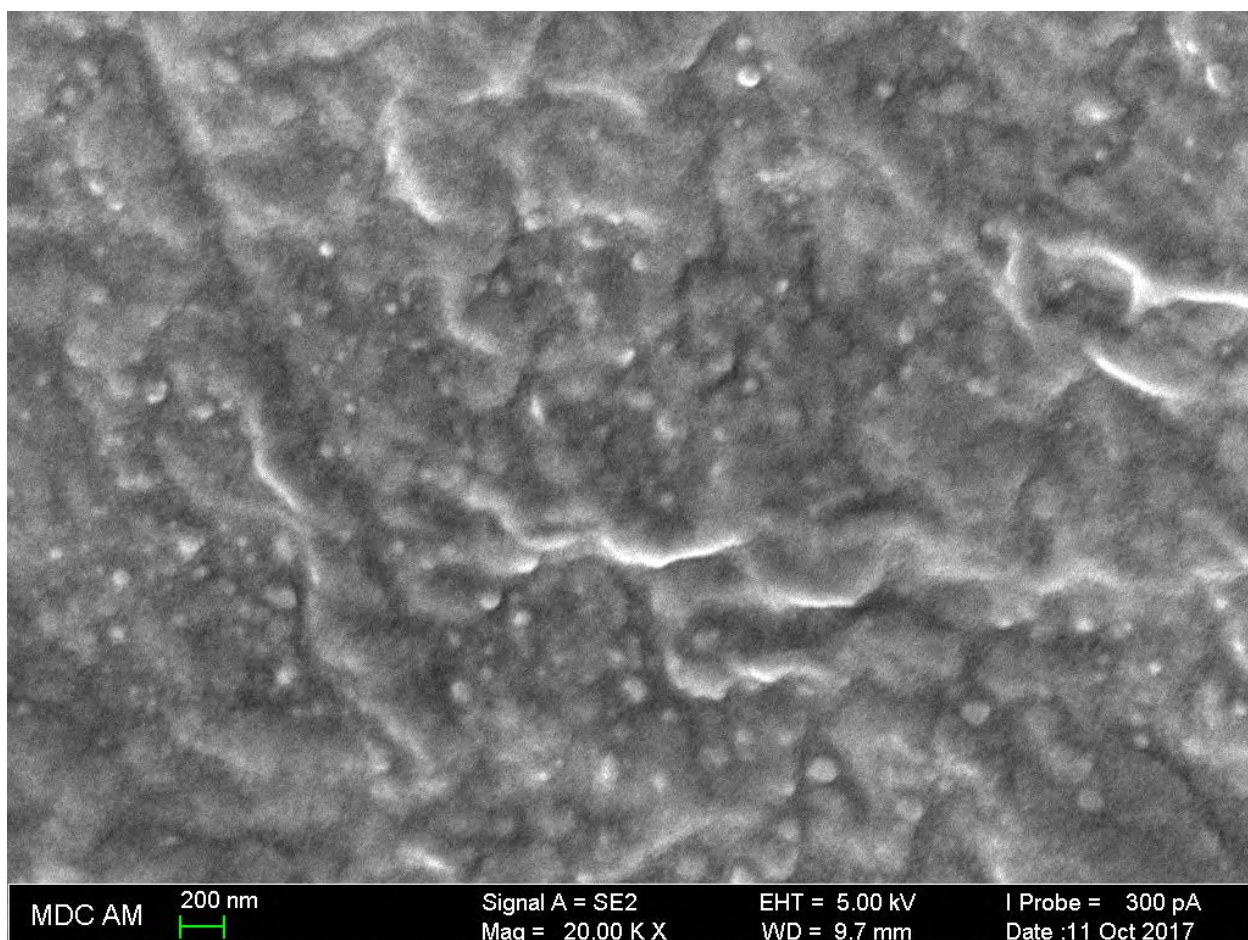
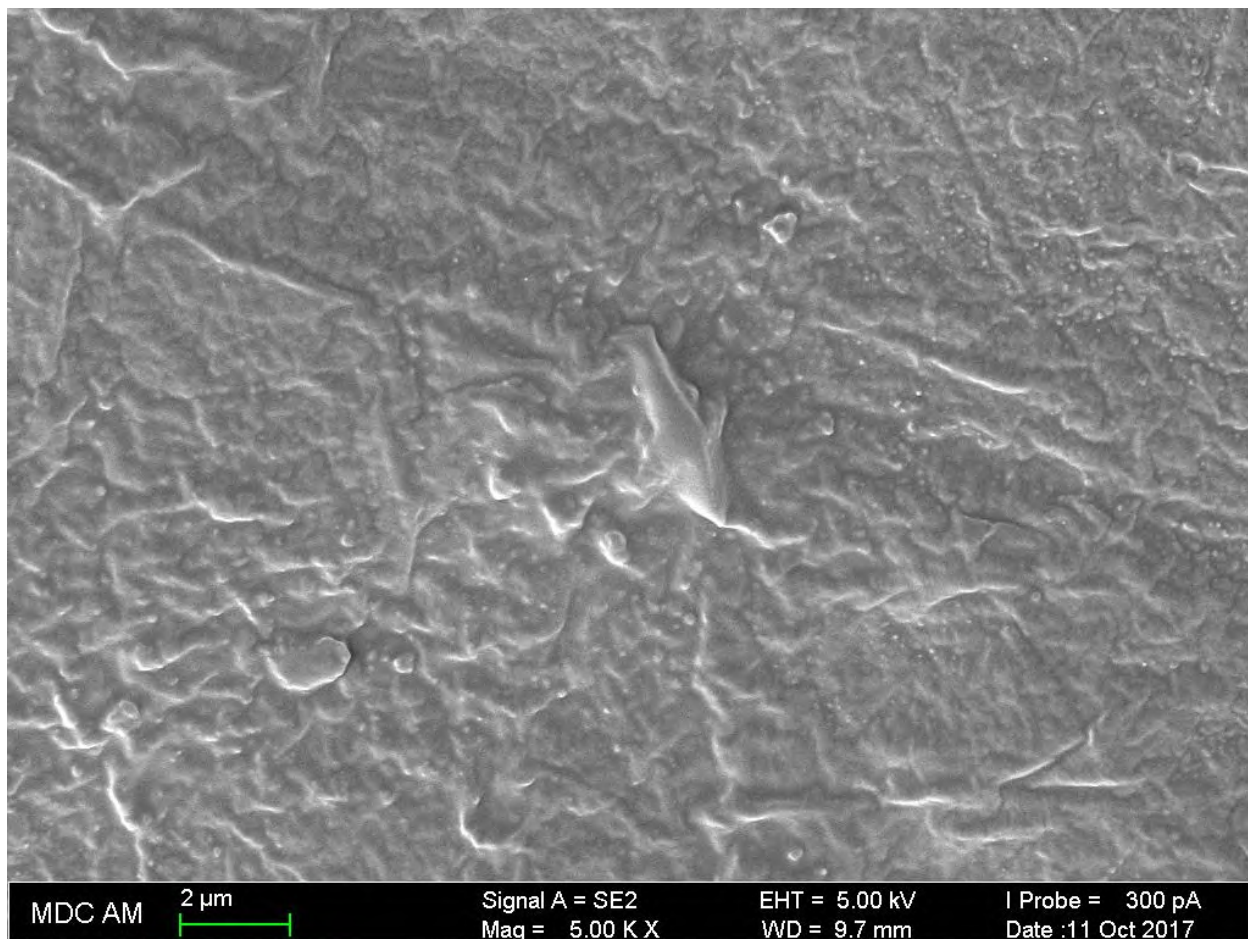
Методика препарирования. Зафиксированные на держатель образцы помещались в камеру вакуумной установки Quorum Q 150T ES. Нанесение проводящего слоя проводилось методом катодного распыления сплава Au/Pd в соотношении 80/20. Толщина нанесенного слоя составляет 15 нм.

Методика измерений. Измерения проводились на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе **Merlin (Carl Zeiss)**.



Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-Max. Разрешение спектрометра 127 эВ. Точность измерения составляет 0.01-1%. Съемка морфологии поверхности проводилась при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 10 мм, что позволяет избежать минимальных погрешностей для микрозондового анализа. Глубина зондирования составляет порядка 1 микрона. На следующих рисунках (47-59) представлены образцы поверхности нового покрытия выполненные для 2х образцов (PETN-1, PETN-2) и образцов трубы после эксплуатации PETU-1 и PETU-2.





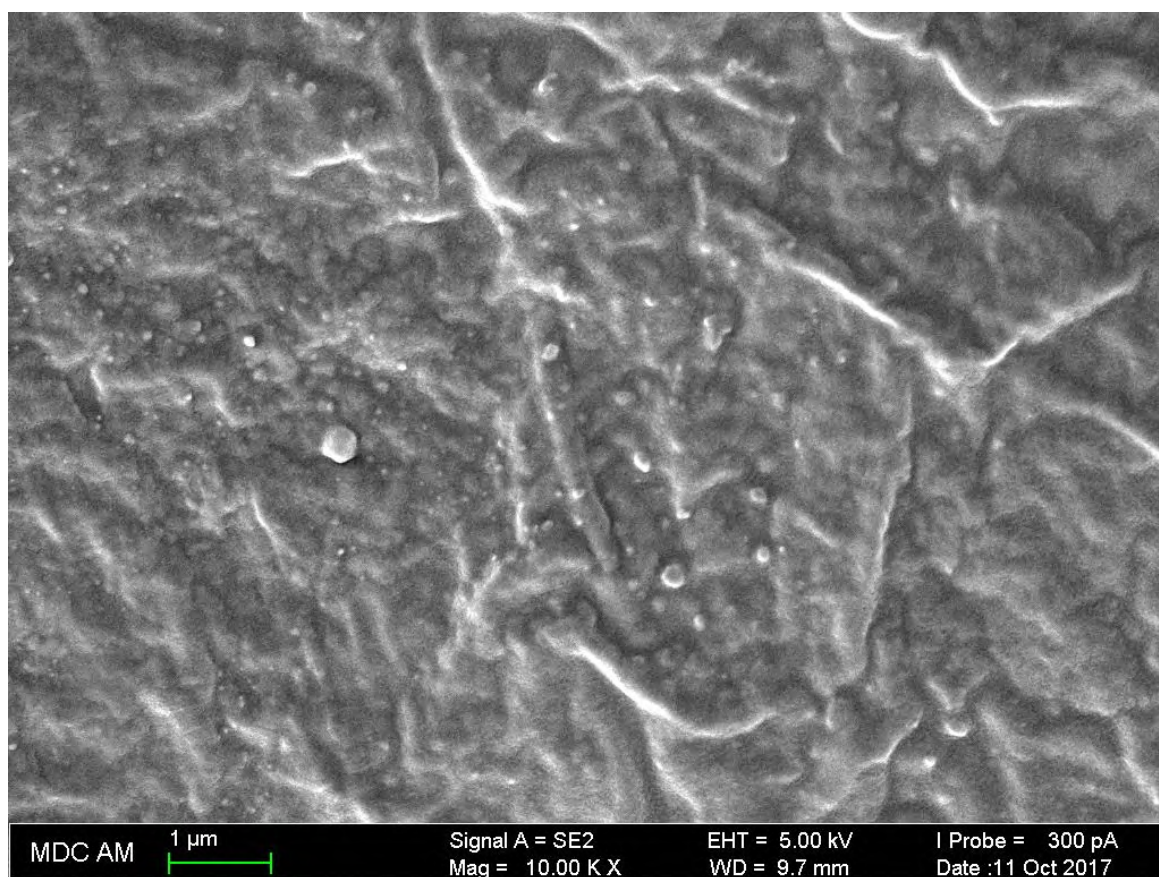
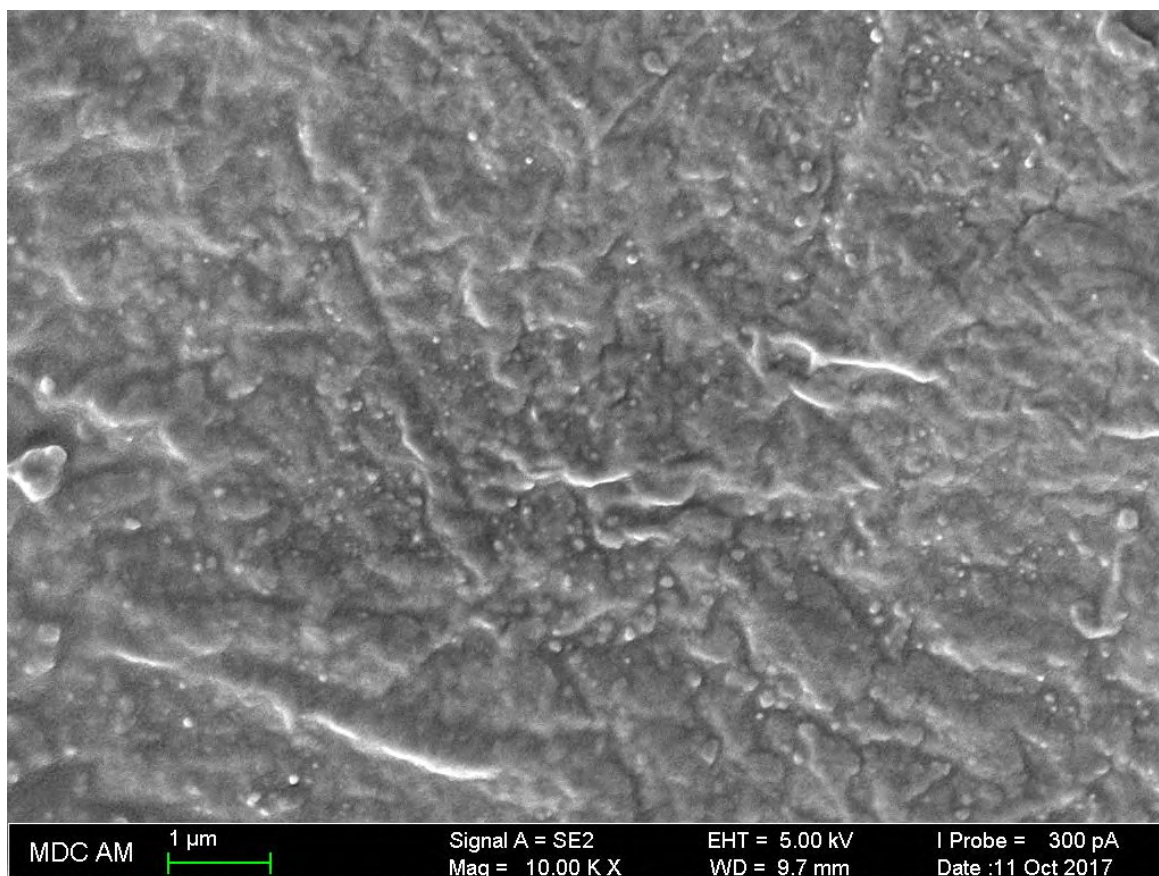
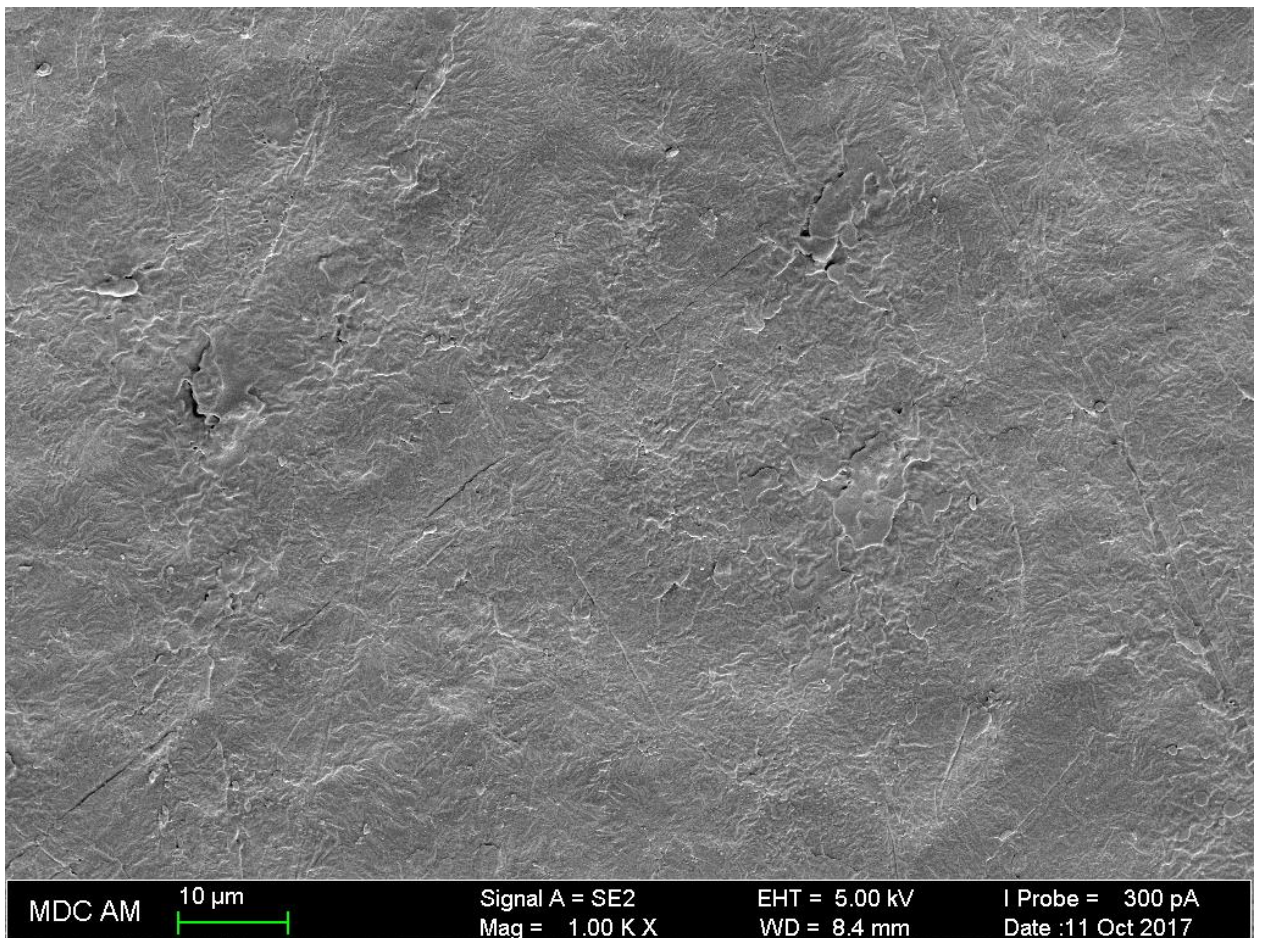
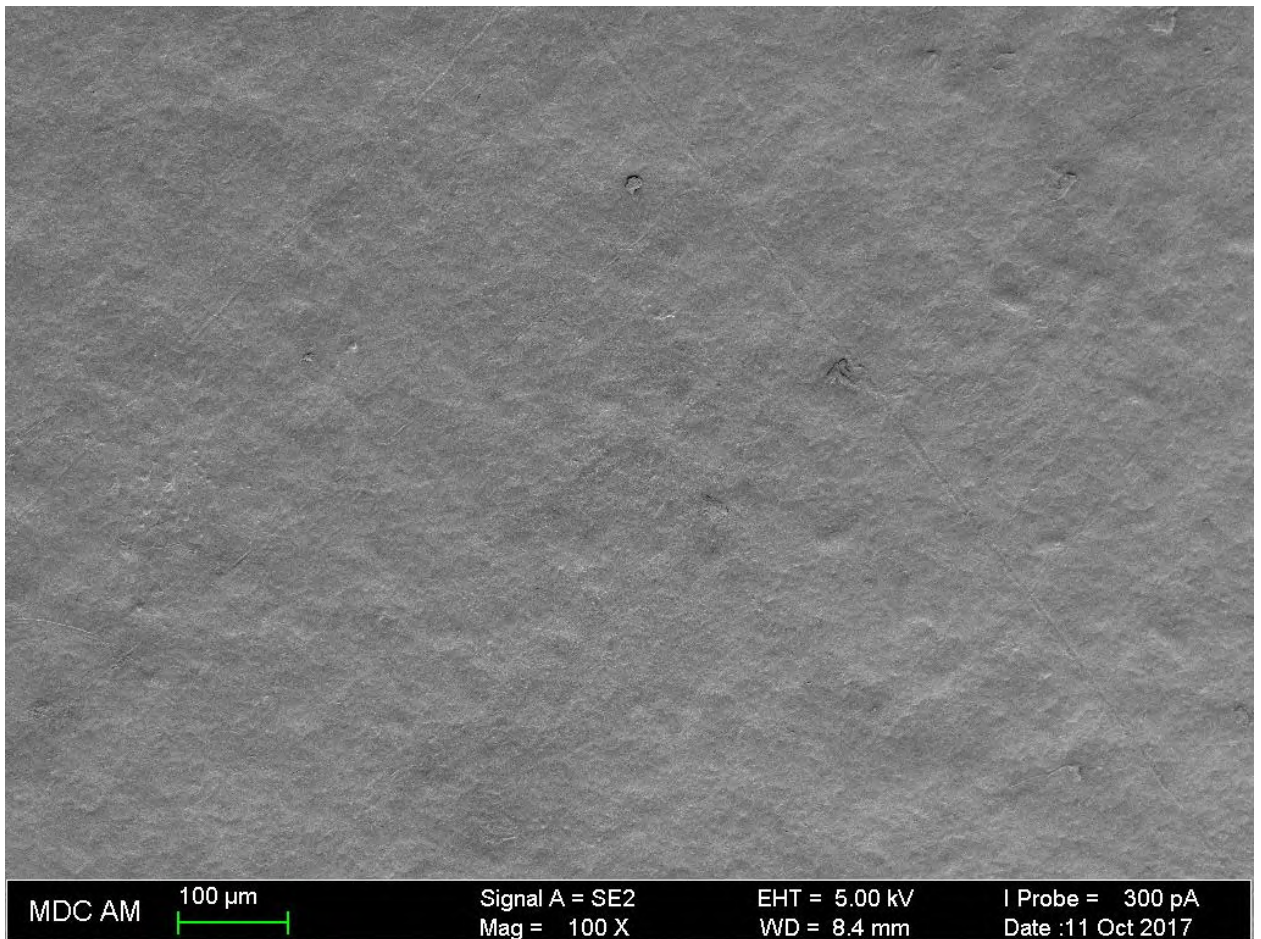
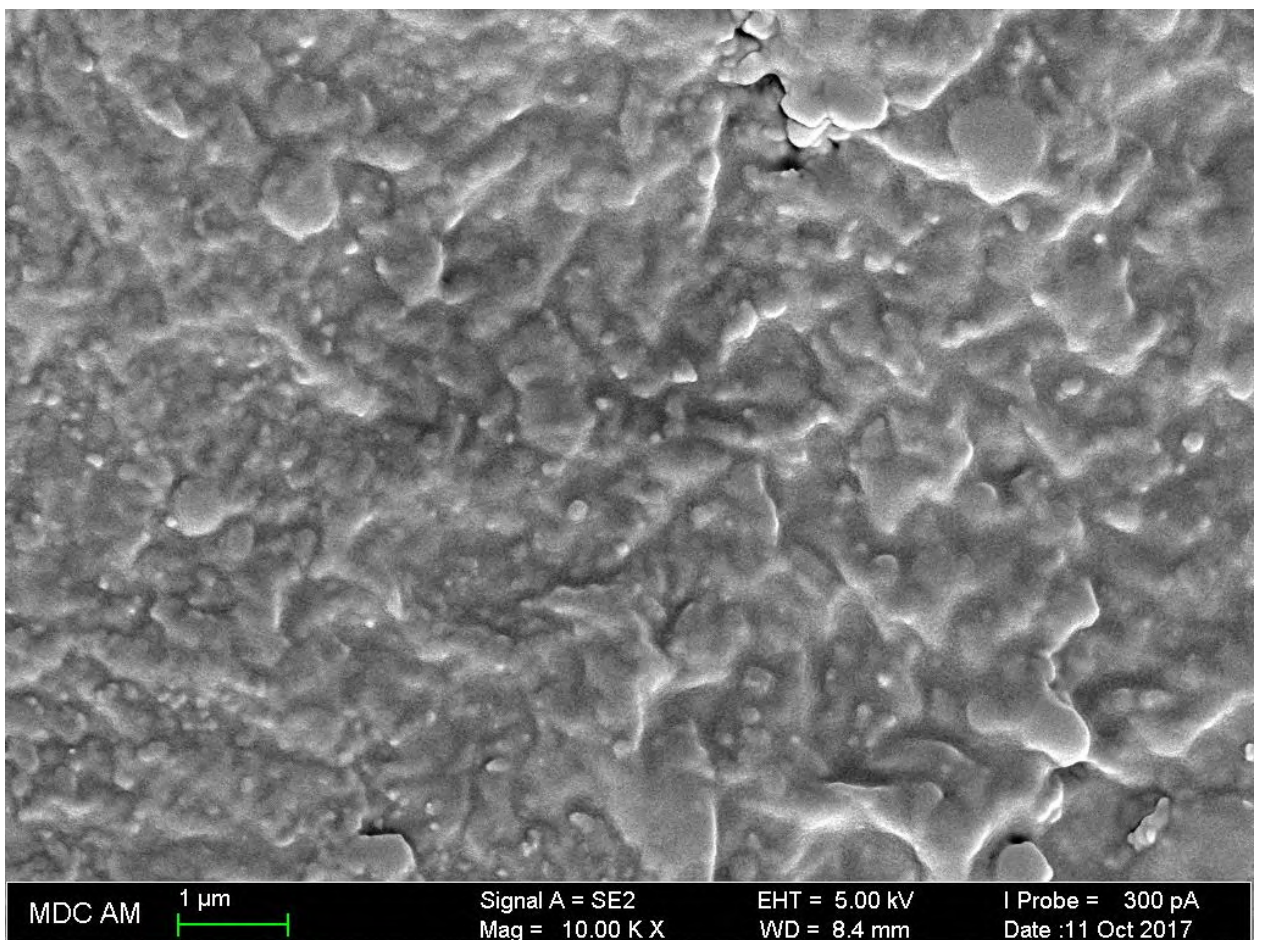
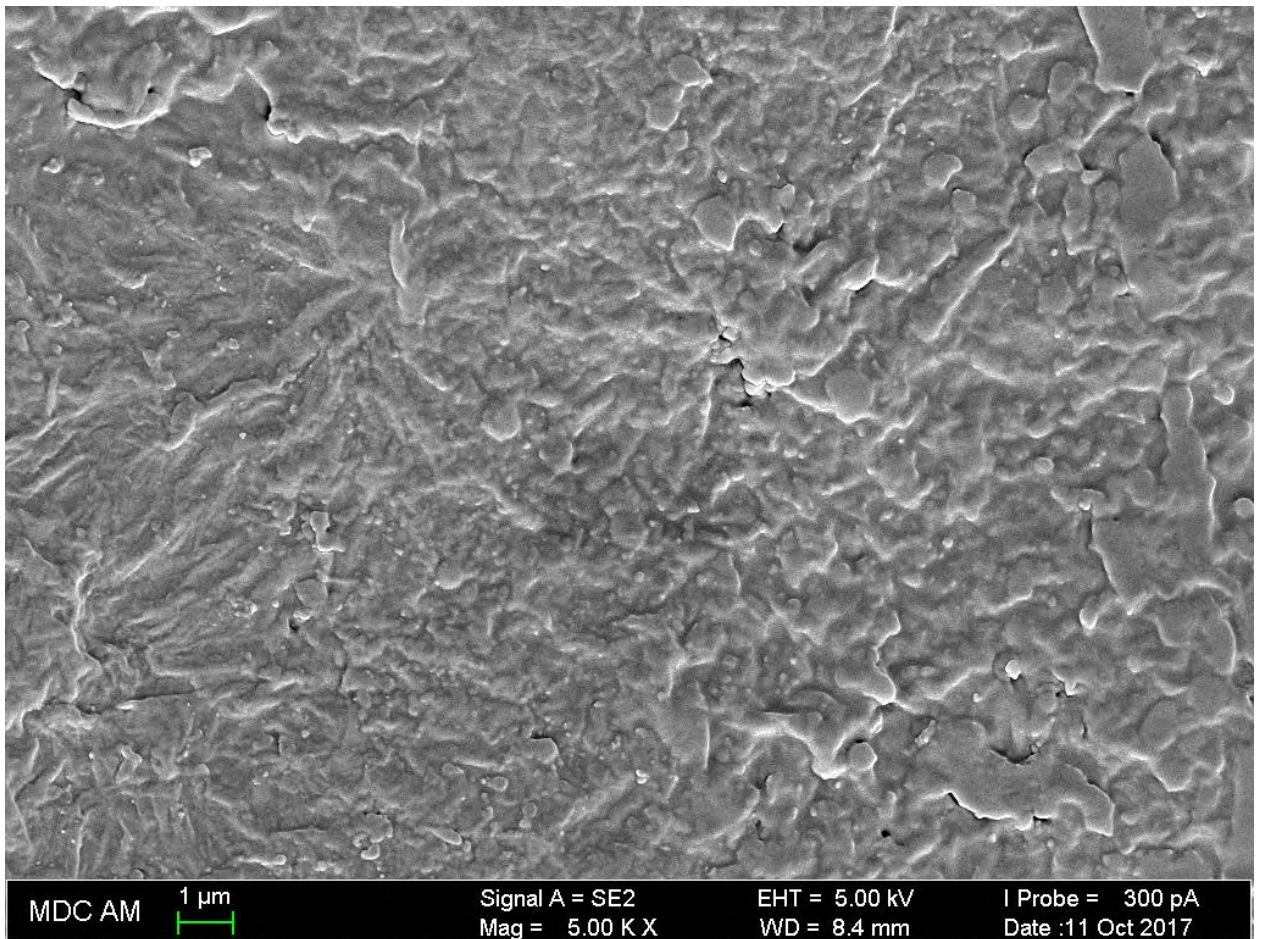


Рис. 46-52 Морфология поверхности при приближении на образец PETN-1





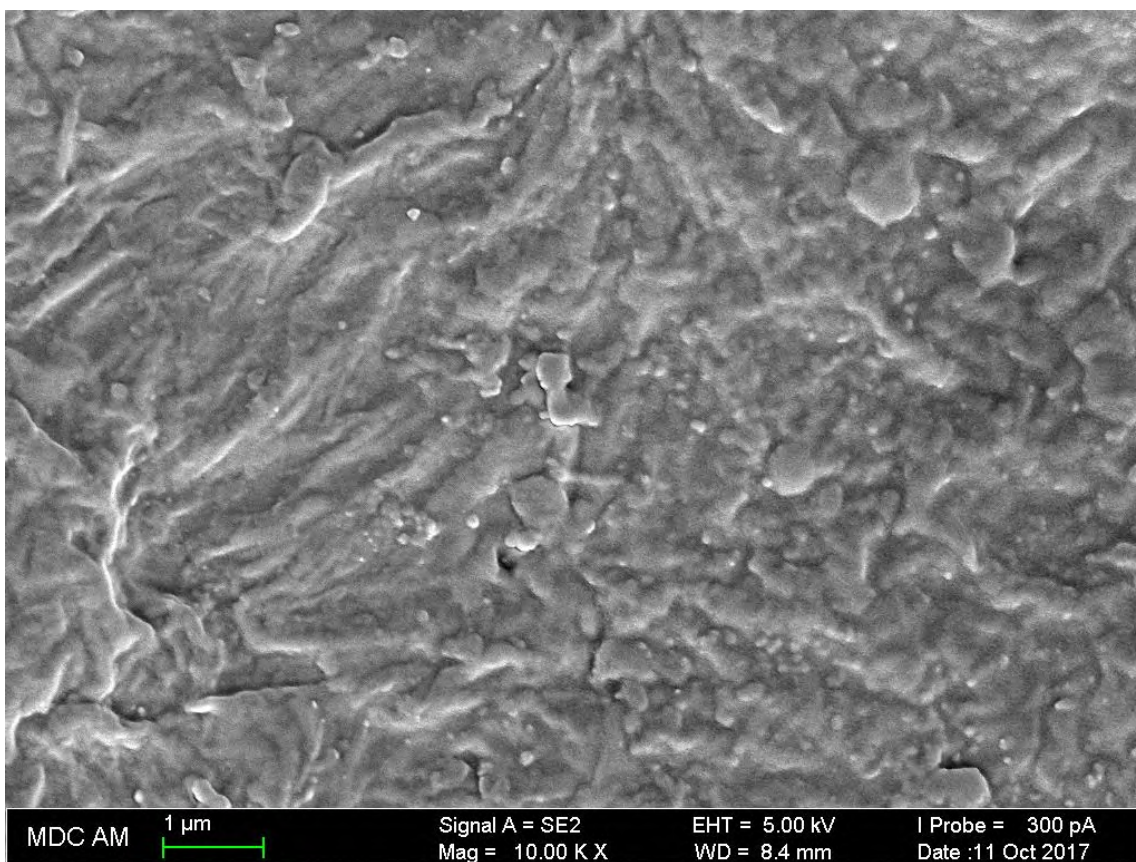
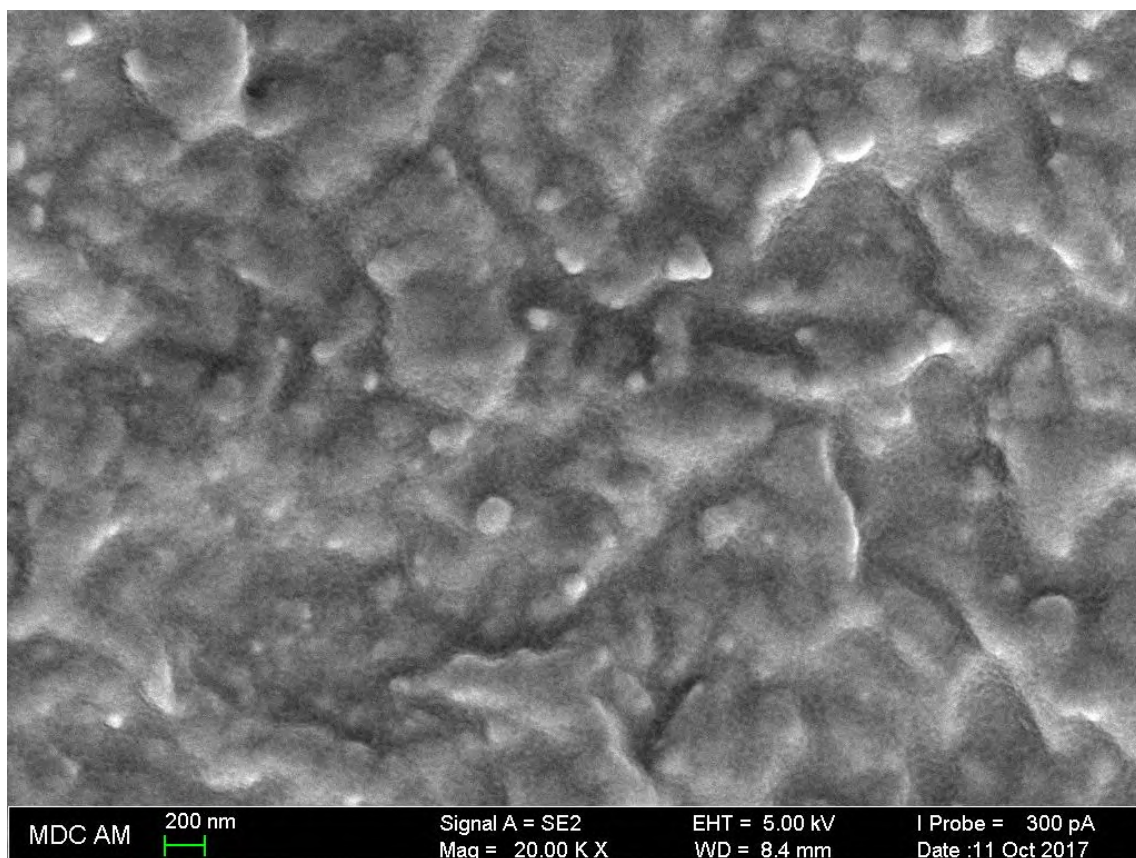
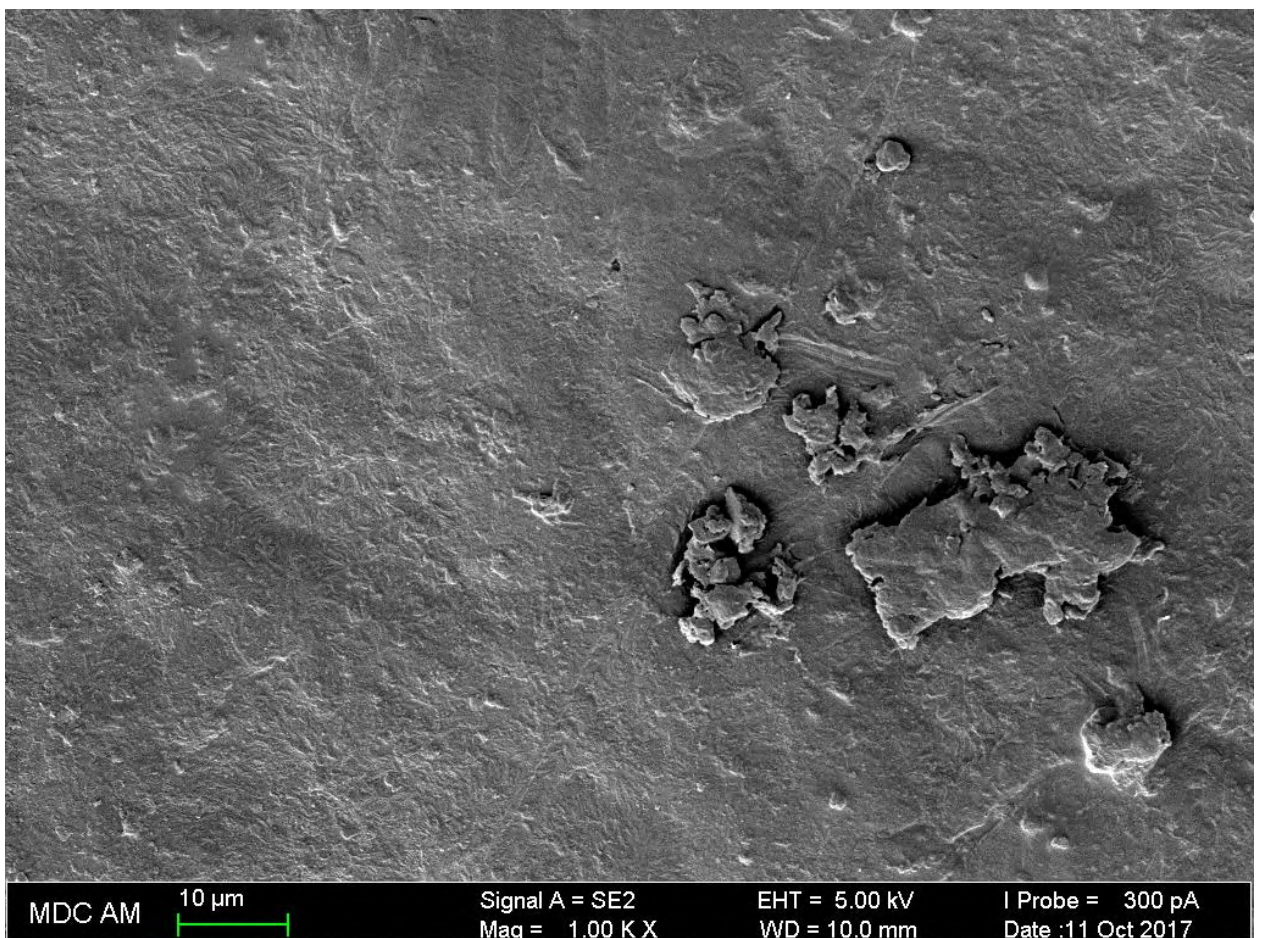
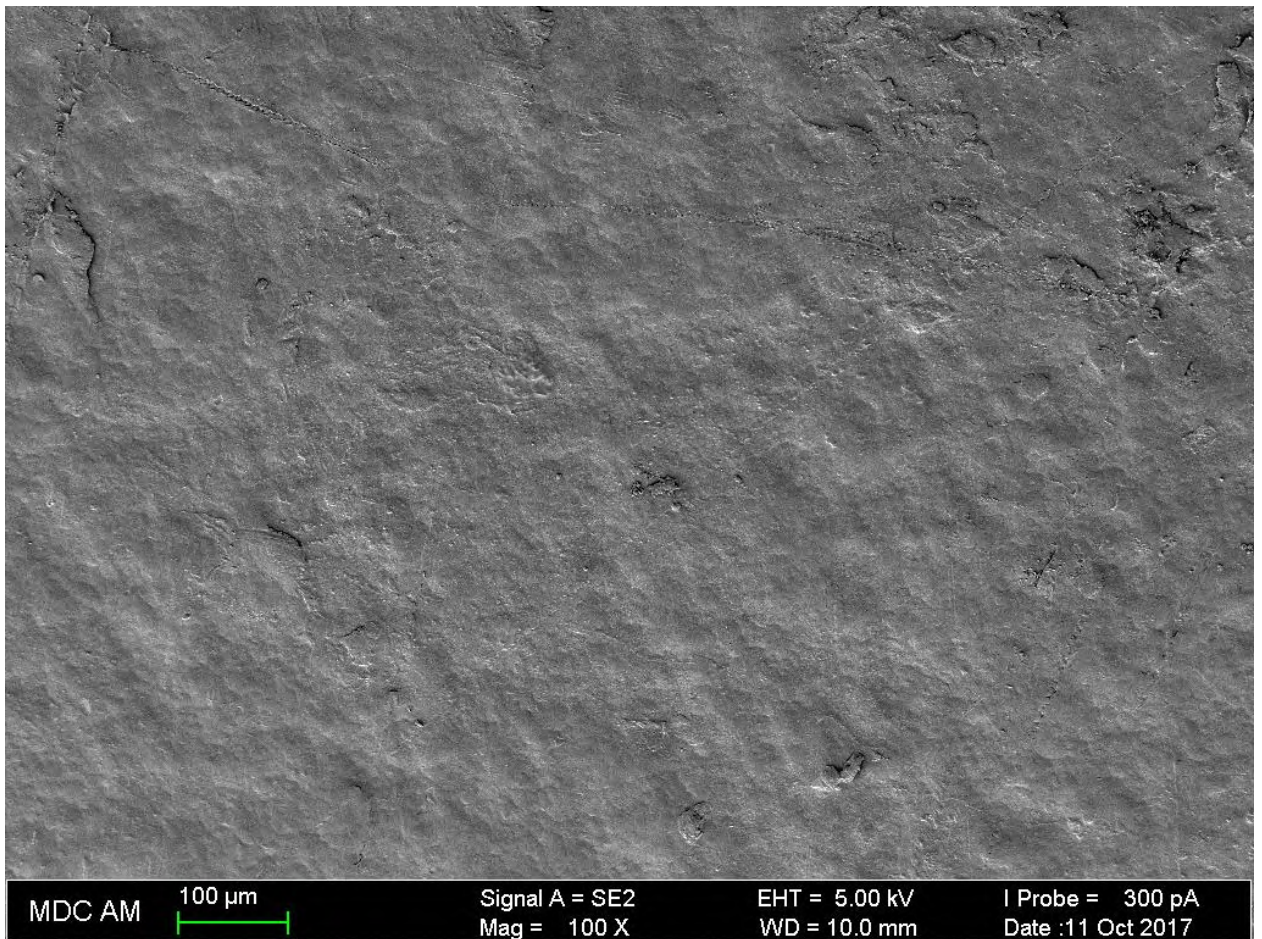
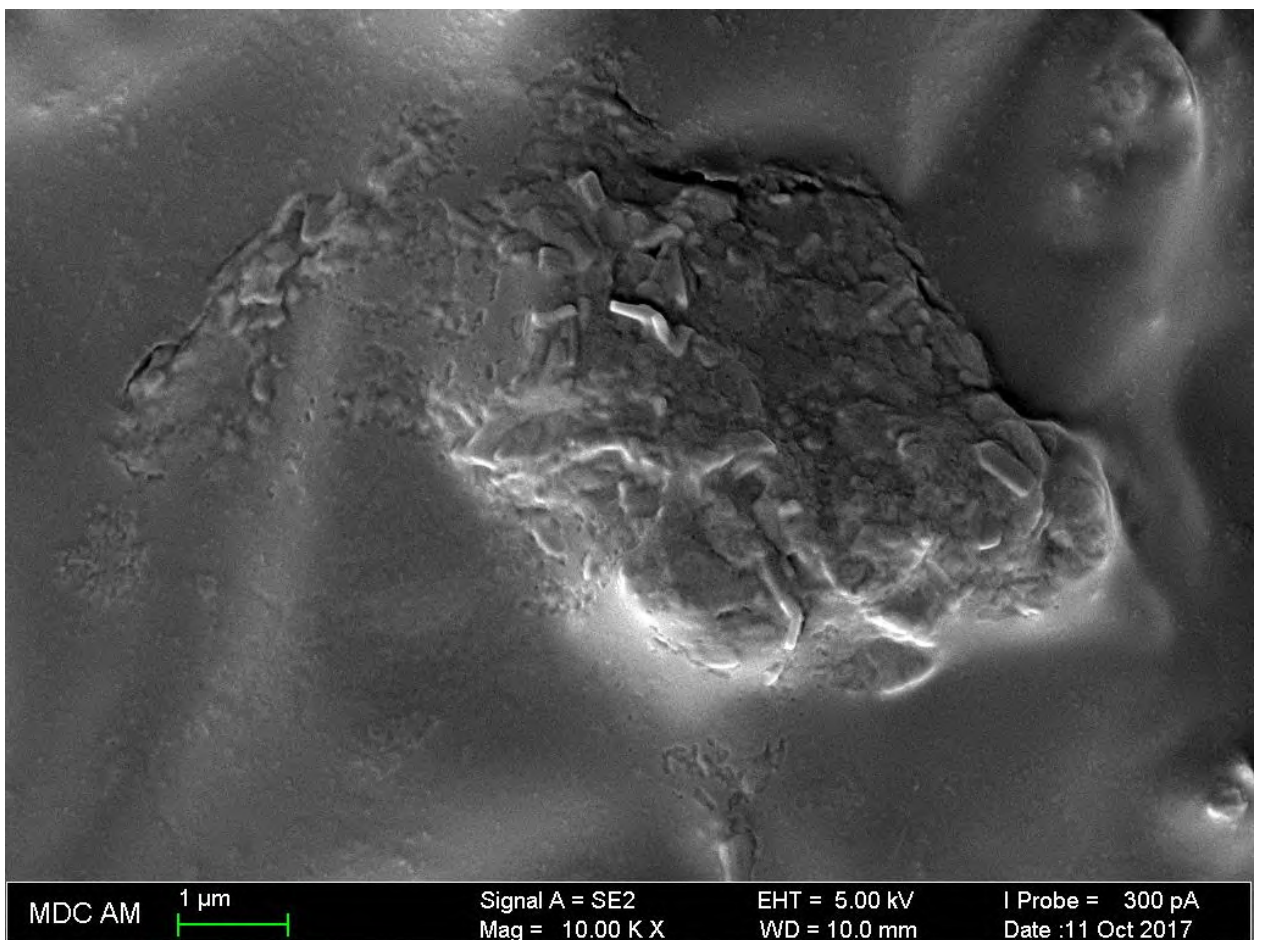
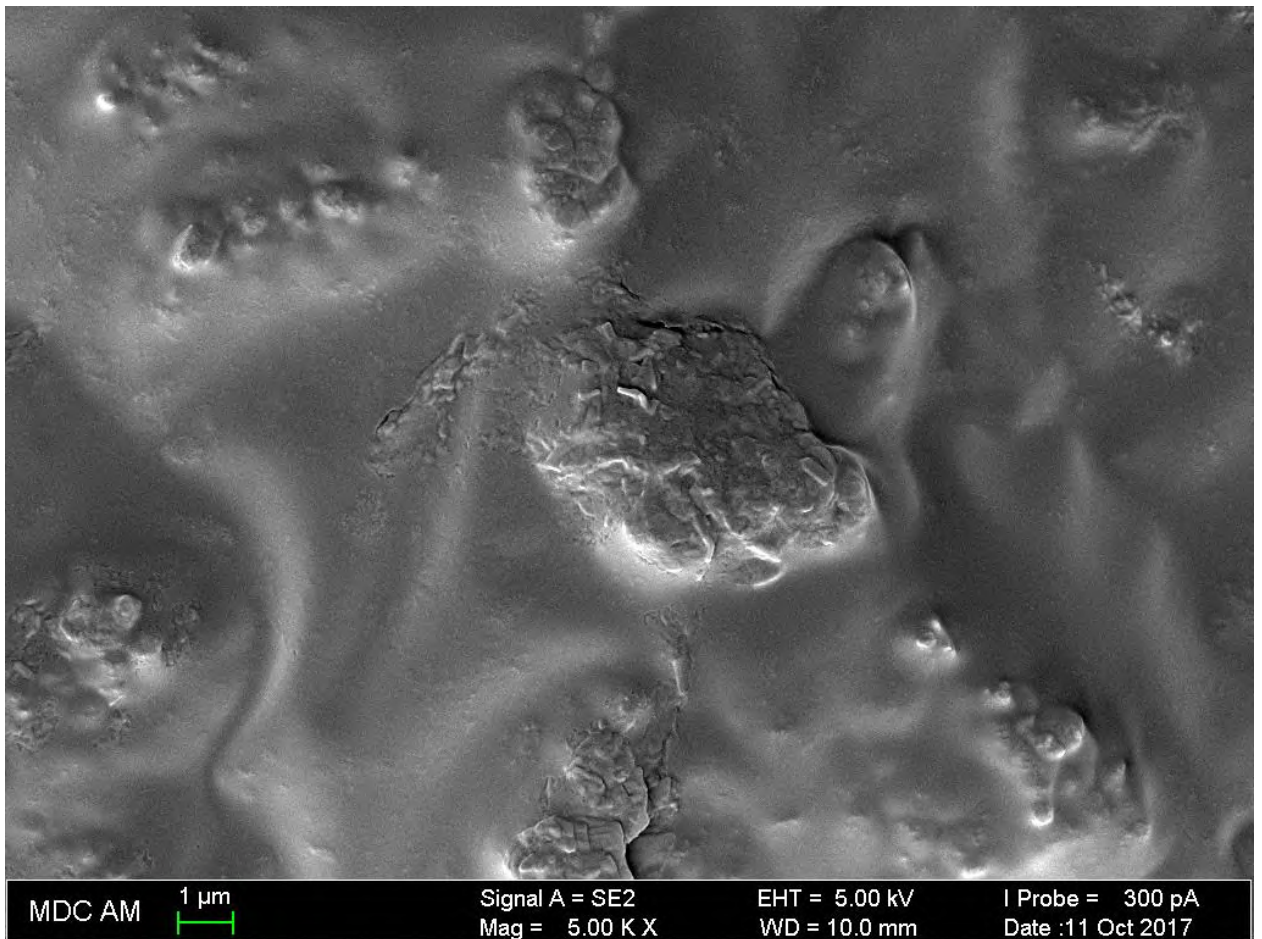


Рис. 53-59 Морфология поверхности при приближении на образец PETN-2





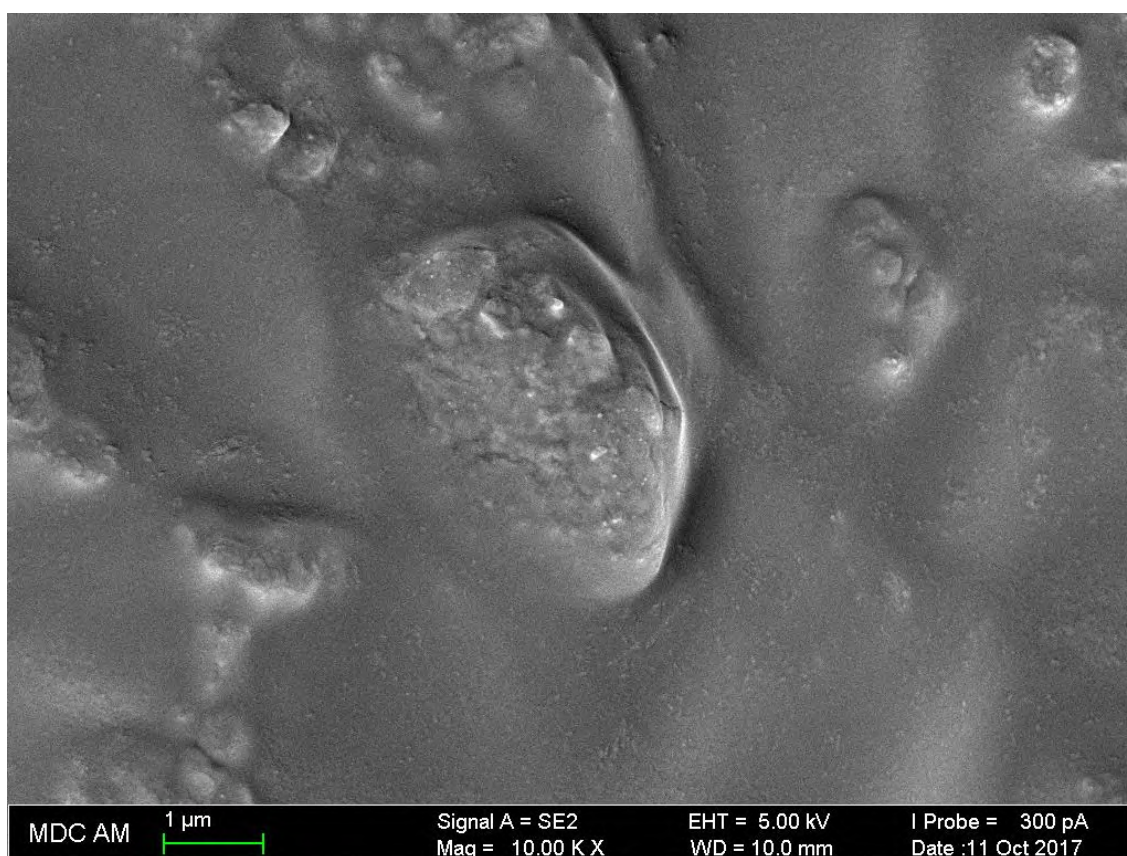
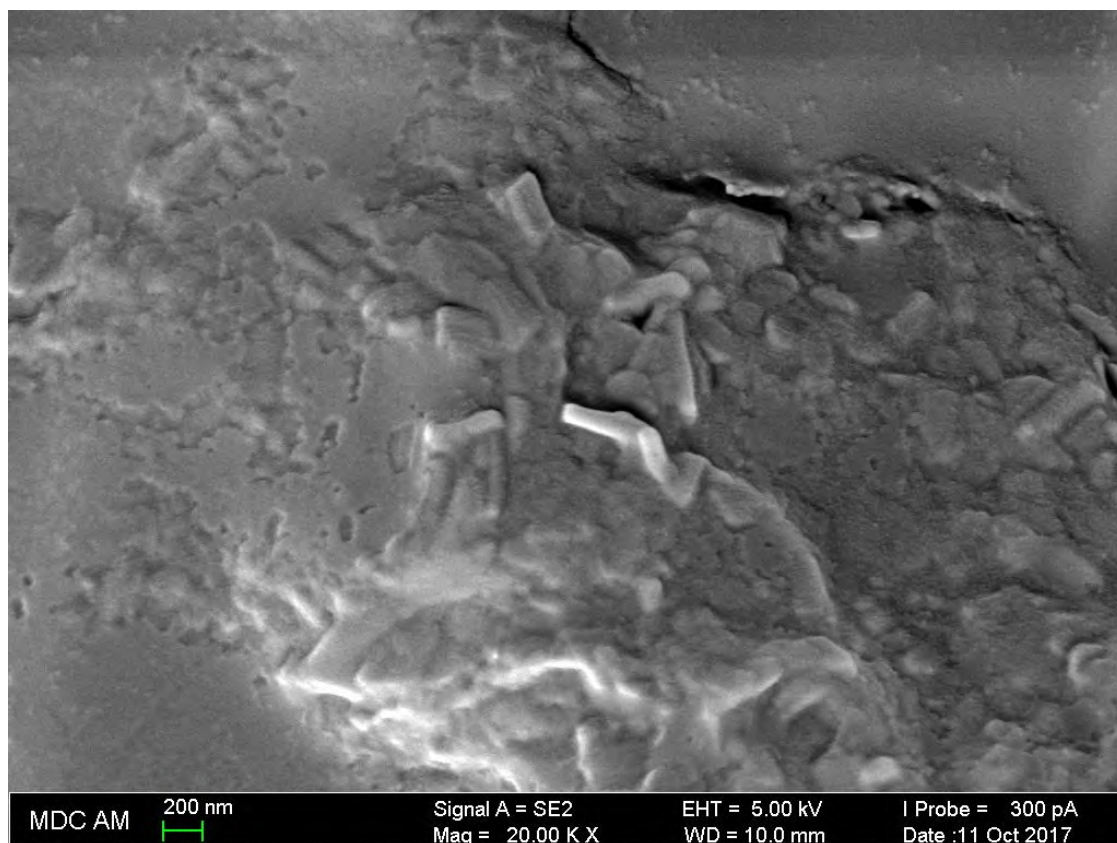
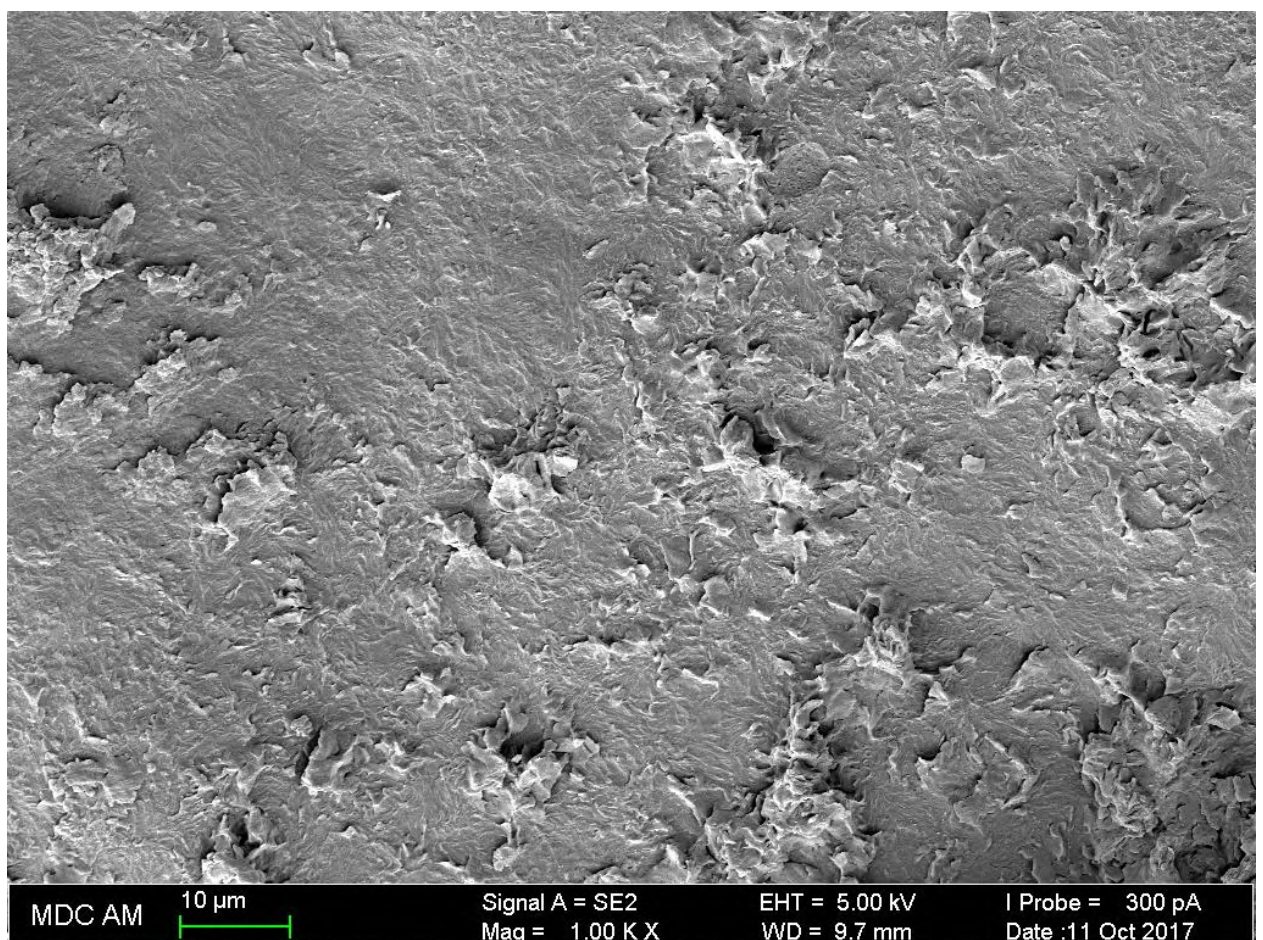
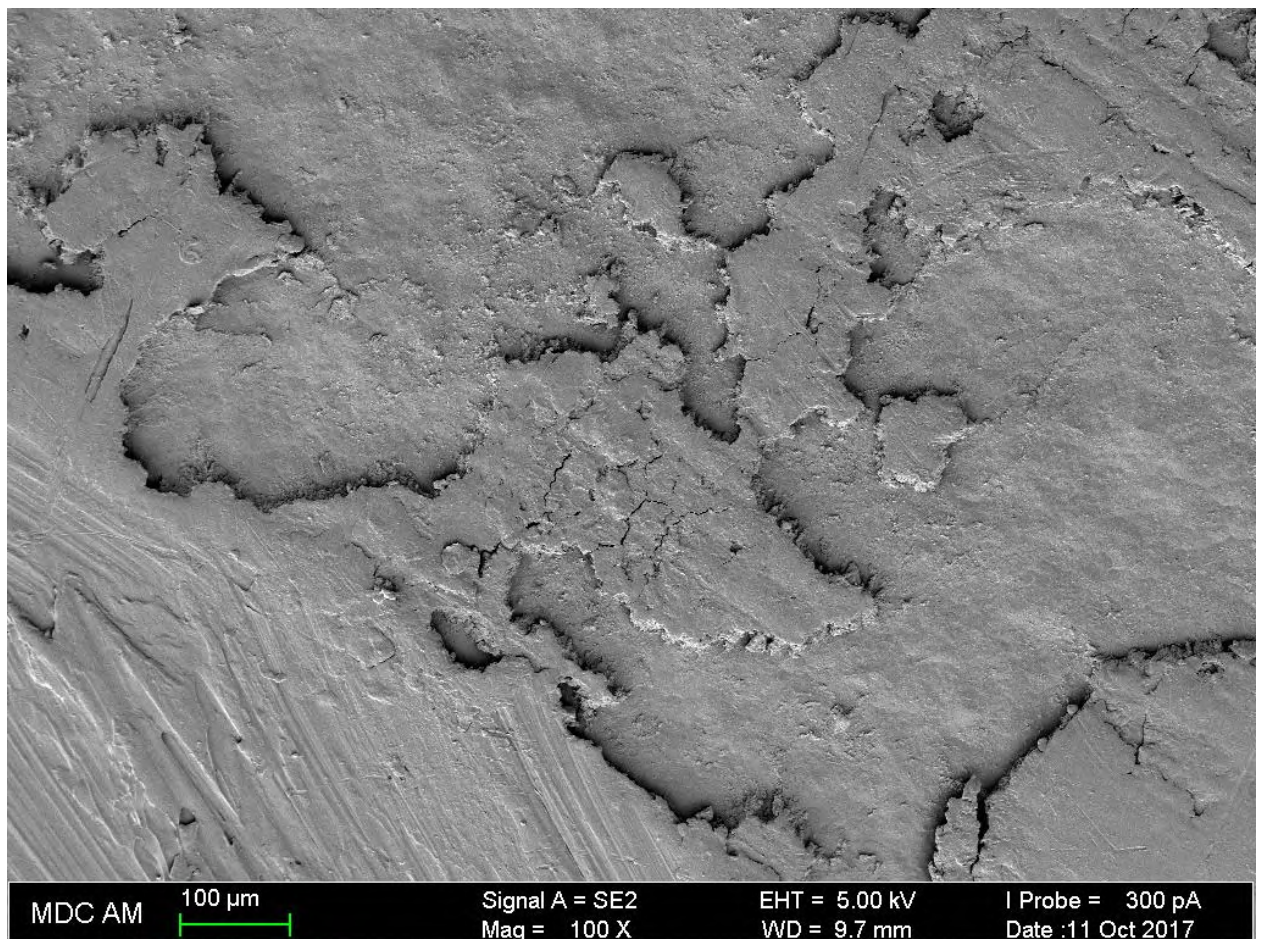
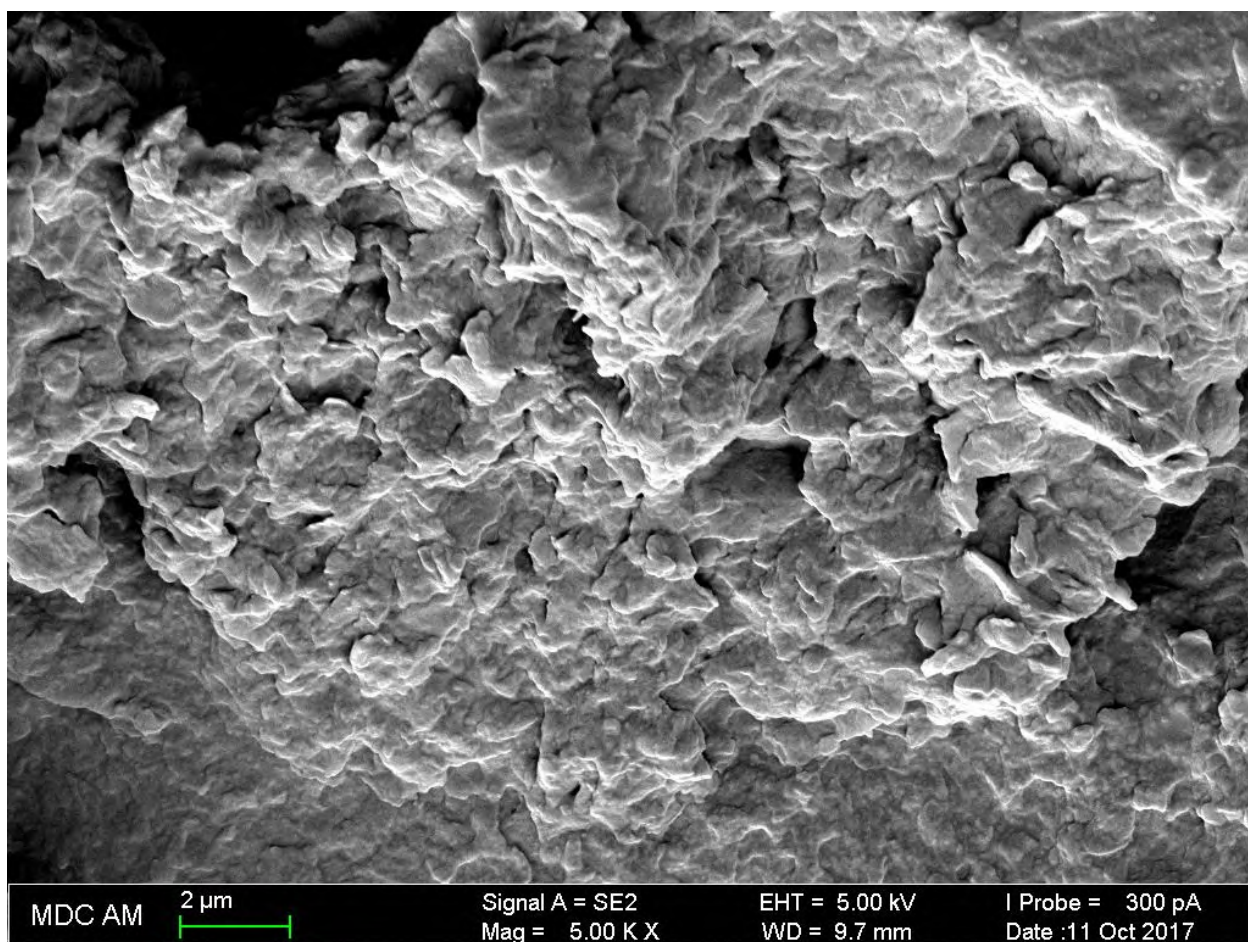
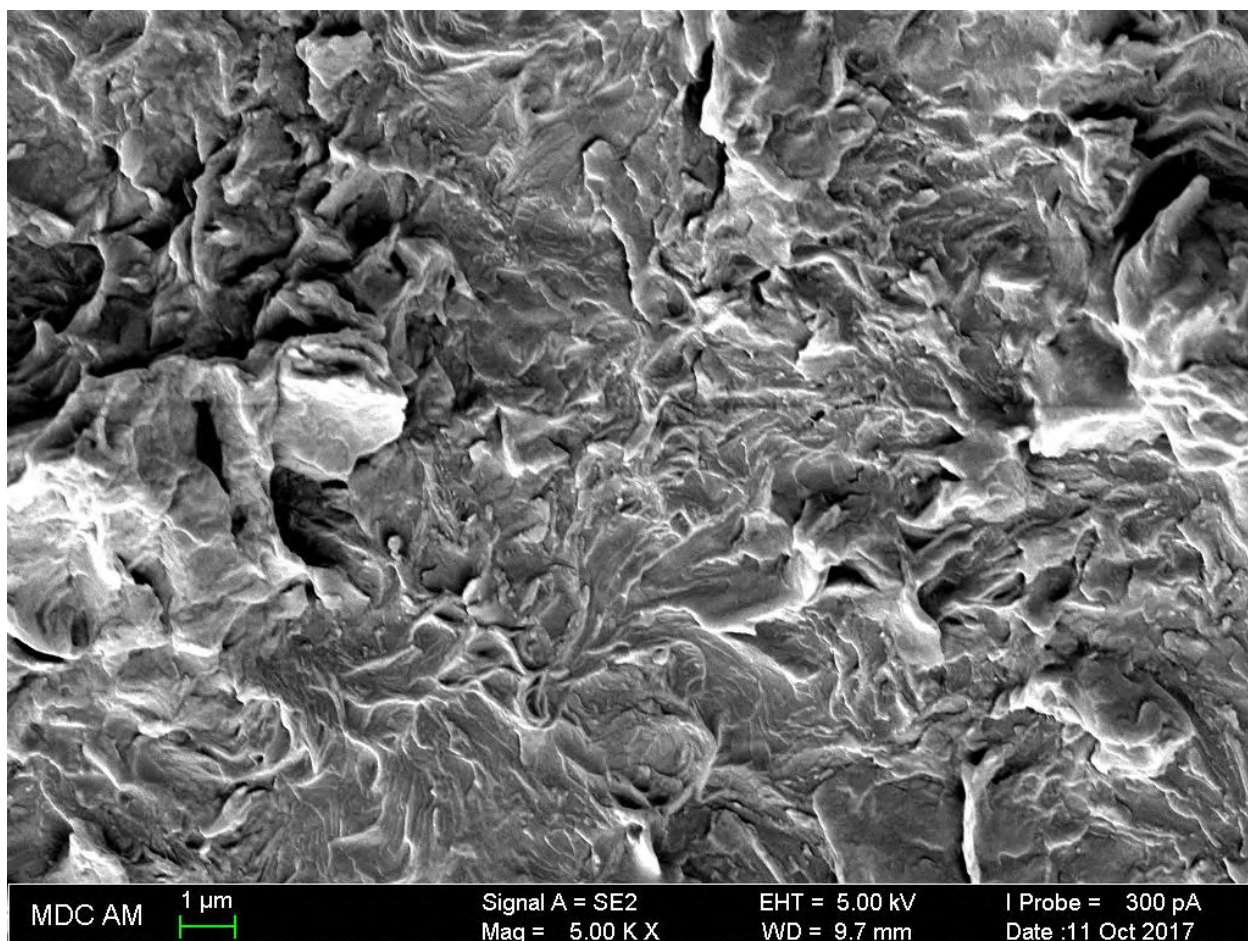


Рис. 60-66 Морфология поверхности при приближении на образец PETU-1





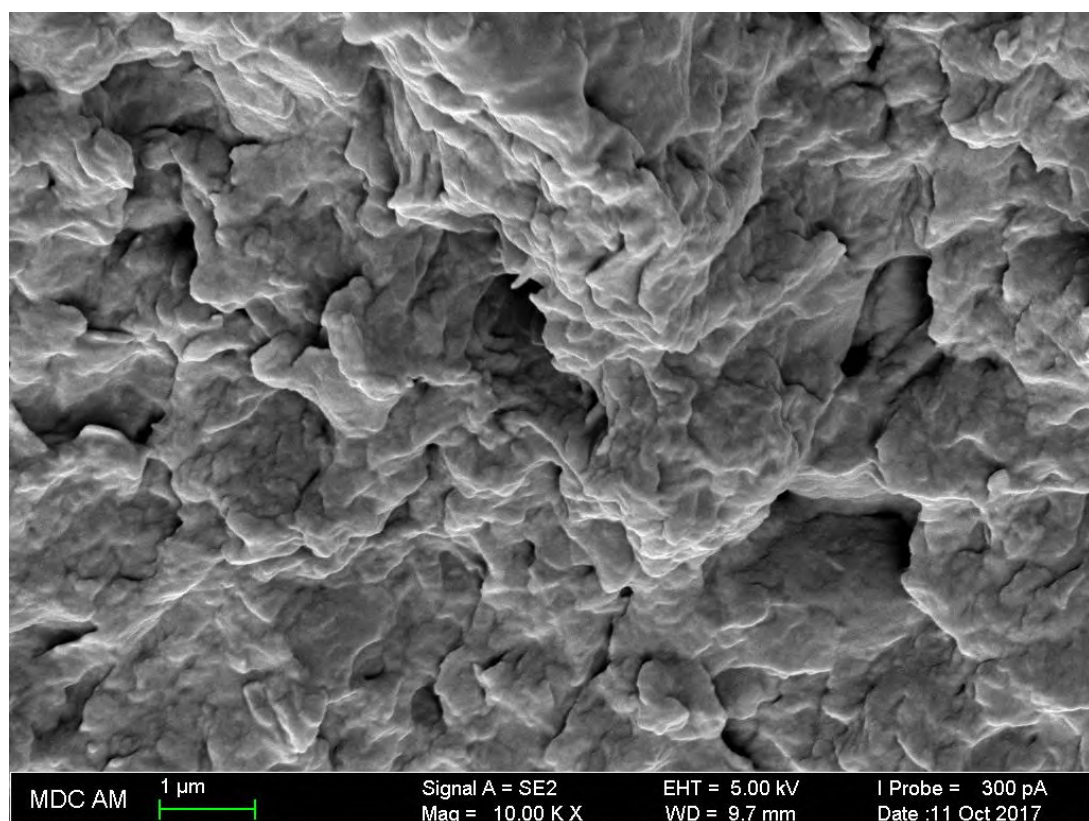
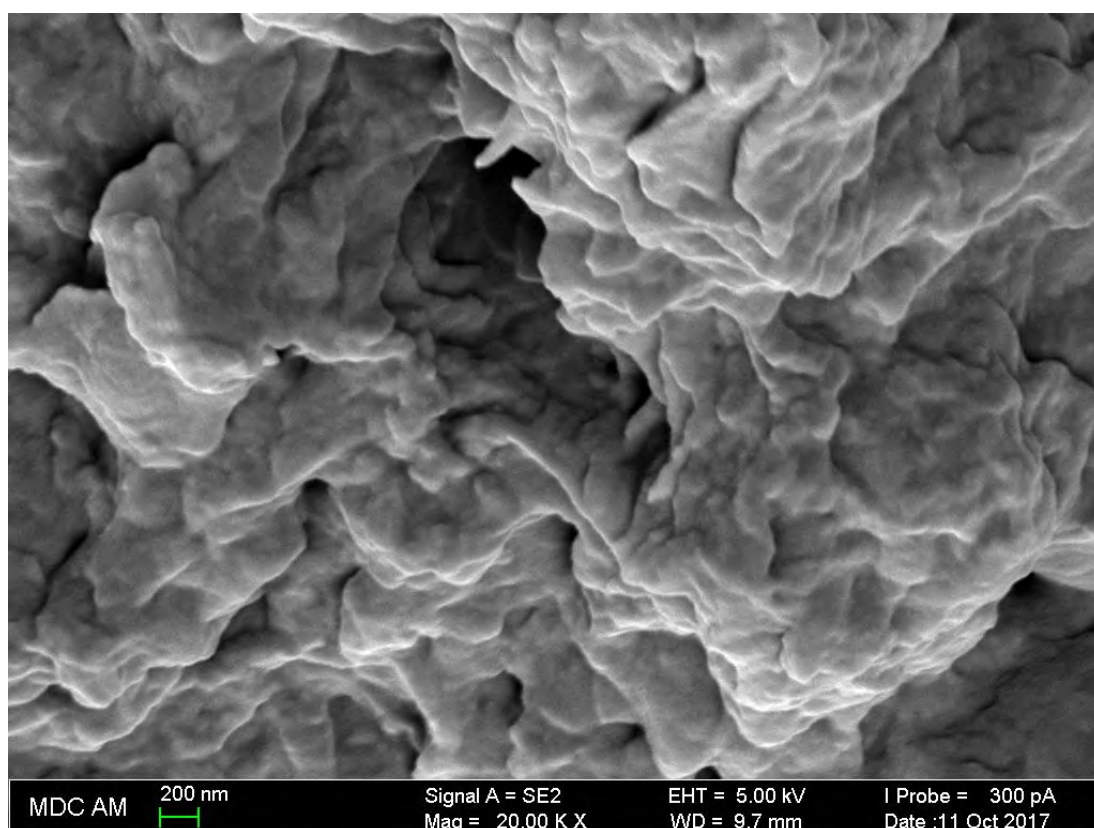


Рис. 67-72 Морфология поверхности при приближении на образец PETU-2

Сканирование поверхности характеризуется следующими параметрами для образца **PETN-1** новой трубы (рис 73)

Электронное изображение 5

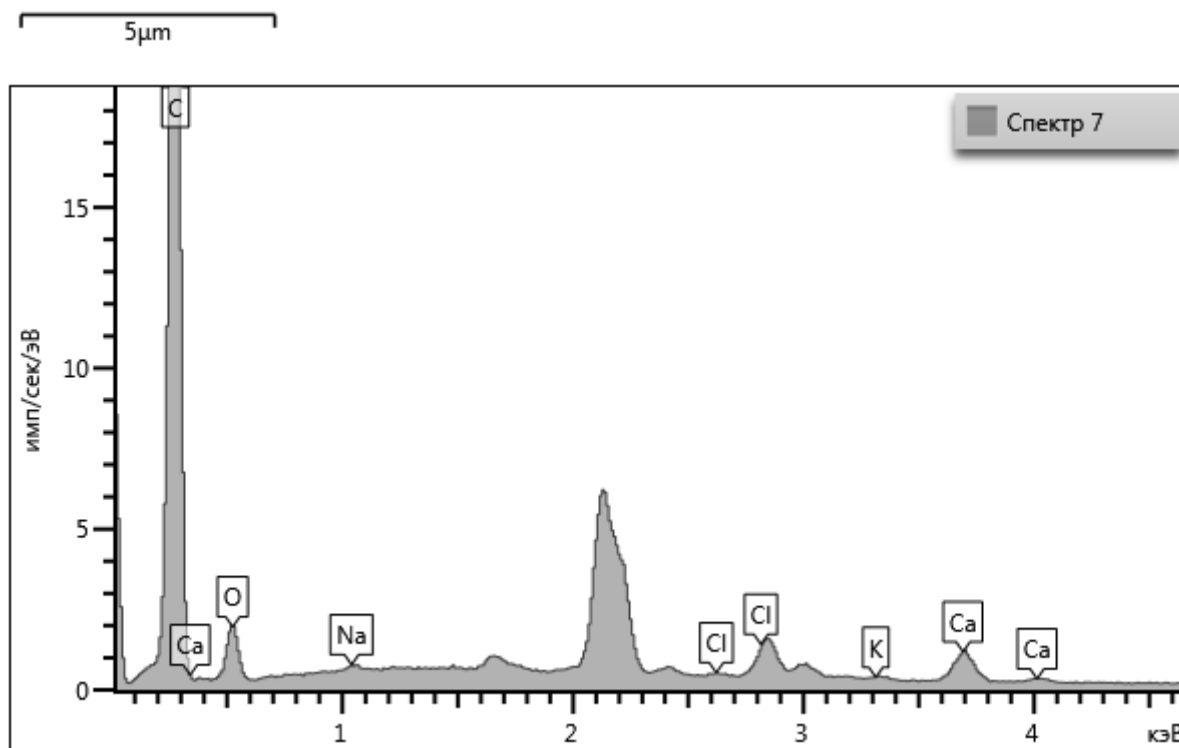
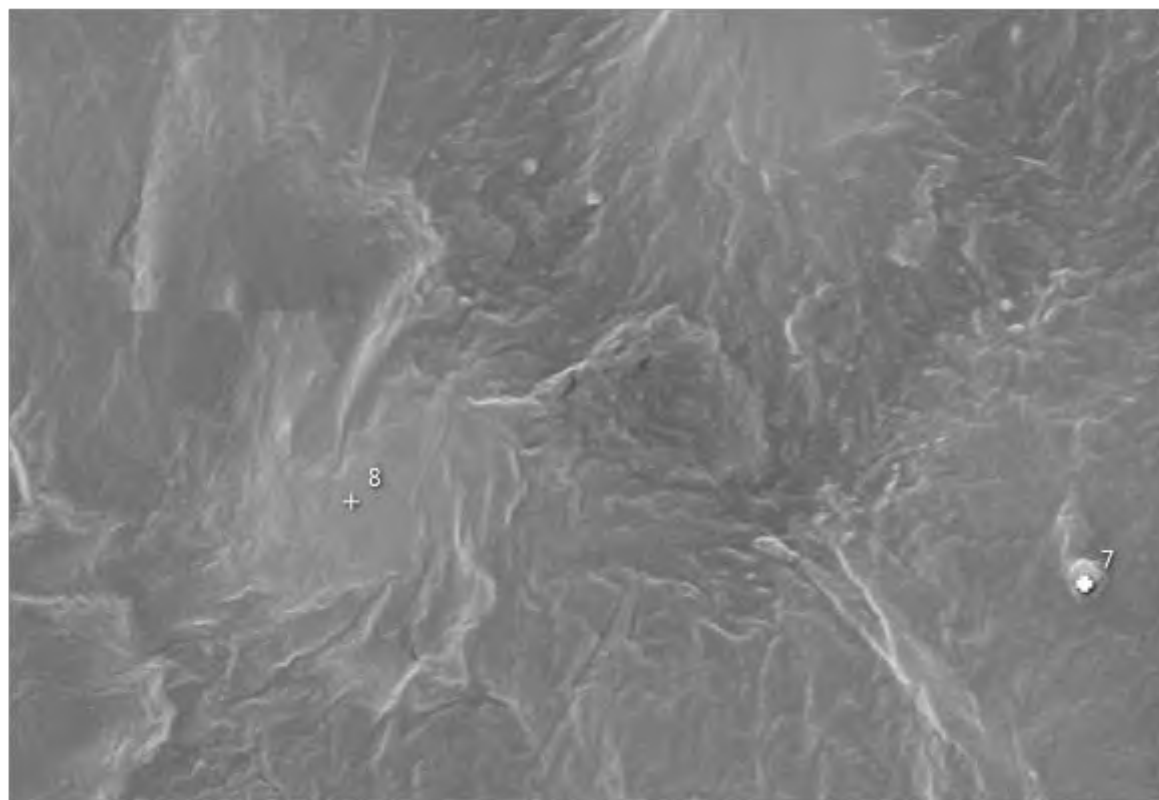


Рис. 73 Сканирование поверхности на элементный анализ образца PETN-1

Таблица 17. Элементный анализ поверхности PETN-1 на микроэлементы

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %	Название эталона
C	К серия	85.15	89.11	C Vit
O	К серия	13.11	10.30	SiO2
Na	К серия	0.17	0.09	Albite
Cl	К серия	0.24	0.08	NaCl
K	К серия	0.10	0.03	KBr
Ca	К серия	1.23	0.39	Wollastonite
Сумма:		100.00	100.00	

Электронное изображение 5

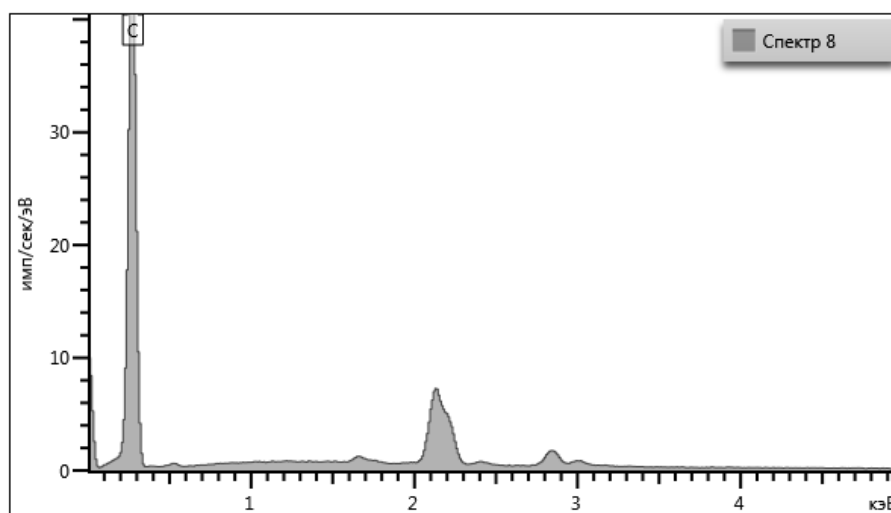
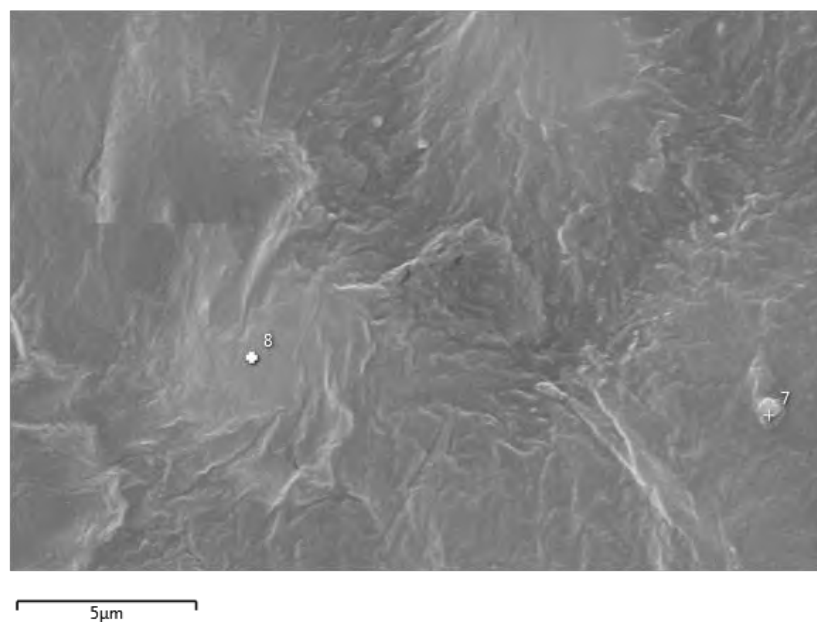


Рис. 74 Сканирование поверхности на элементный анализ, образца PETN-1 (углерод)

Таблица 18. Элементный анализ поверхности PETN-1 на углерод

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %	Название эталона
C	К серия	100.00	100.00	C Vit
Сумма:		100.00	100.00	

Сканирование поверхности характеризуется следующими параметрами для образца **PETU-1** новой трубы (рис 75)

Электронное изображение 1

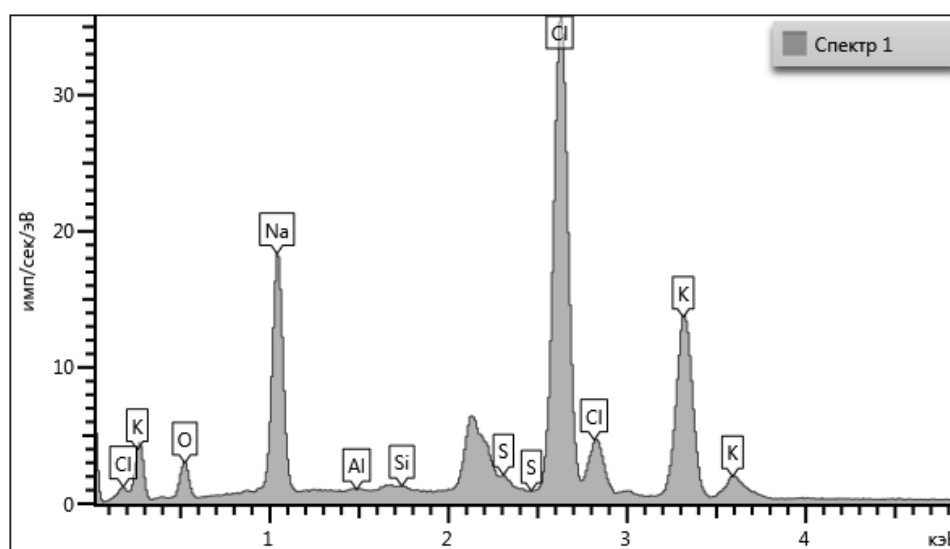
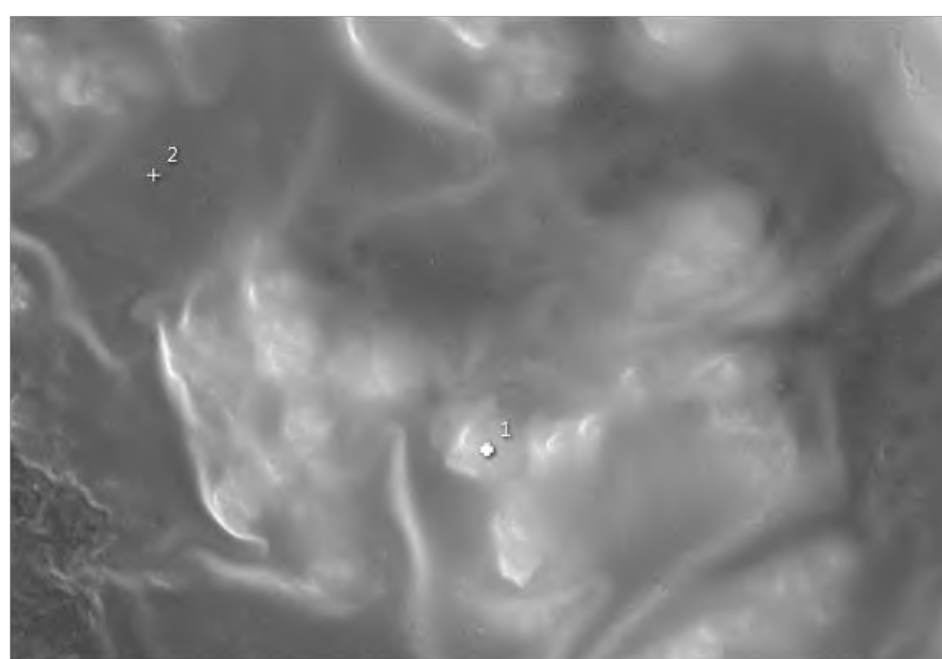
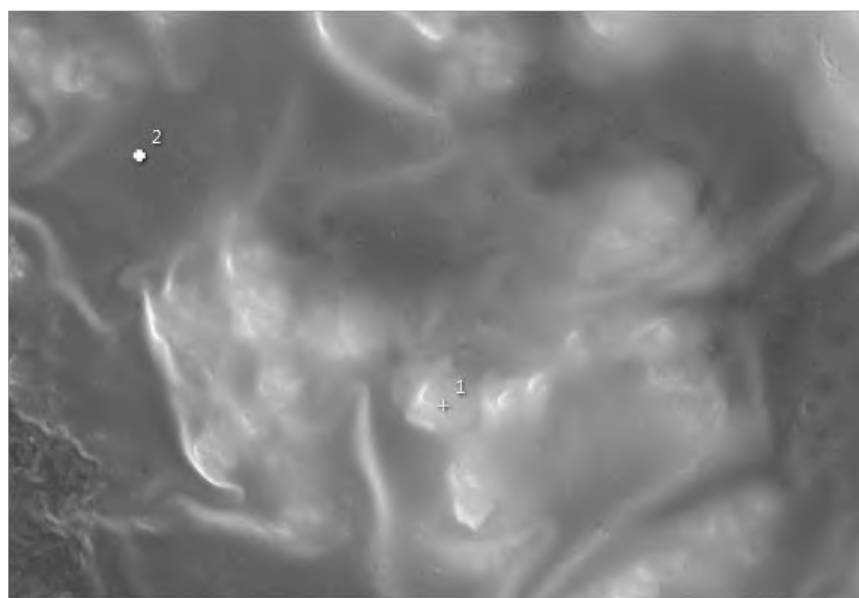


Рис. 75 Сканирование поверхности на элементный анализ, образца PETU-1

Таблица 19. Элементный анализ поверхности РЕТУ-1 на микроэлементы

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %	Название эталона
O	К серия	18.77	31.41	SiO ₂
Na	К серия	20.96	24.41	Albite
Al	К серия	0.19	0.19	Al ₂ O ₃
Si	К серия	0.19	0.18	SiO ₂
S	К серия	1.05	0.88	FeS ₂
Cl	К серия	37.65	28.43	NaCl
K	К серия	21.18	14.50	KBr
Сумма:		100.00	100.00	

Электронное изображение 1



5 μm

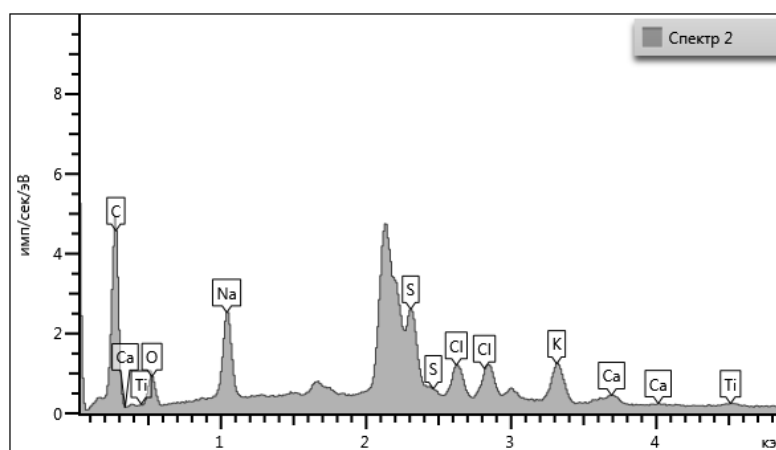


Рис. 76 Сканирование поверхности на элементный анализ, образца РЕТУ-1 (углерод)

Таблица 20. Элементный анализ поверхности PETU-1 на микроэлементы

Элемент	Тип линии	Вес. %	Атом. %	Название эталона
C	К серия	71.52	81.79	C Vit
O	К серия	12.93	11.10	SiO2
Na	К серия	5.14	3.07	Albite
S	К серия	4.25	1.82	FeS2
Cl	К серия	2.32	0.90	NaCl
K	К серия	2.80	0.98	KBr
Ca	К серия	0.73	0.25	Wollastonite
Ti	К серия	0.31	0.09	Ti
Сумма:		100.00	100.00	

5.1 Результаты испытаний

Результаты испытаний позволяют предположить, что произошла адсорбция серосодержащих соединений и солей на поверхности полимера после эксплуатации, что видно из результатов элементного анализа. Кроме того, незначительно изменилась морфология поверхности. Существенные различия можно наблюдать только при увеличении до 1 мкм в случае образца PETU2 и до 200 нм в случае образца PETU1. Нарушений поверхности образца на макроуровне не зафиксировано, что подтверждает хорошую стойкость полимерного покрытия в ходе эксплуатации.

6. Измерение коэффициентов линейного термического расширения полимерного покрытия

Дилатометр DIL 802 обеспечивает дифференциальное измерение разницы между образцом и эталонным образцом, конструкция вычитает влияние расширения измерительной системы на измерение образца. Измерения осуществляются встроенным датчиком LVDT соединенного с образцом с помощью толкателя и перемещается вместе с расширением измеряемого образца и второй толкатель в контакте с эталонным образцом. Трубка движется в ответ на тепловое расширение системы и исключает необходимость коррекционного и калибровочного испытания.

Аналитическое оборудование:

Определение коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) проводилось на горизонтальном дилатометре DIL 802 (TA Instruments) (Рисунок 77).

Измерительная система:

Измерительная система – стекло кремниевое;

Эталонный образец – кремниевое стекло 25 мм;

Измеряемый образец – длина 25 мм, поперечное сечение 4 мм.

Условия проведения испытаний:

Температура – динамический нагрев от 30 до 100 °С;

Скорость нагрева – 3 К/мин;

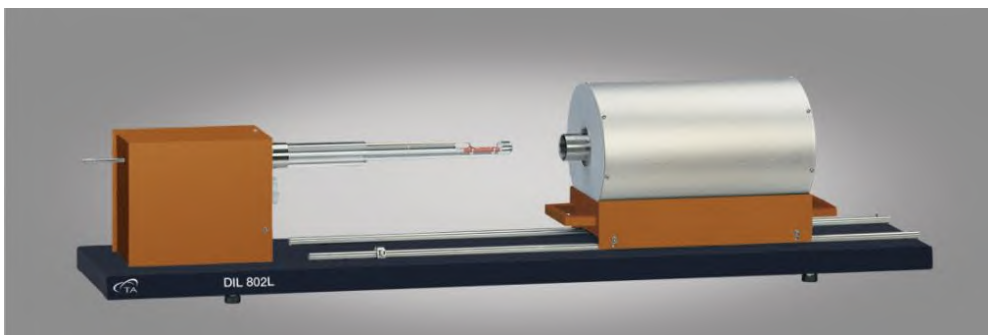


Рис. 77 – Общий вид дилатометра DIL 802



Рис. 78 – Эталонный и измеряемый образцы установленные в измерительную систему



Рис. 79 – Образцы для проведения измерений КЛТР

6.1 Результаты измерений коэффициента линейного термического расширения

По результатам измерений строились графики зависимости коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) от температуры (рисунок 80). В таблицах 21-22 приведены результаты измерений по трем образцам.

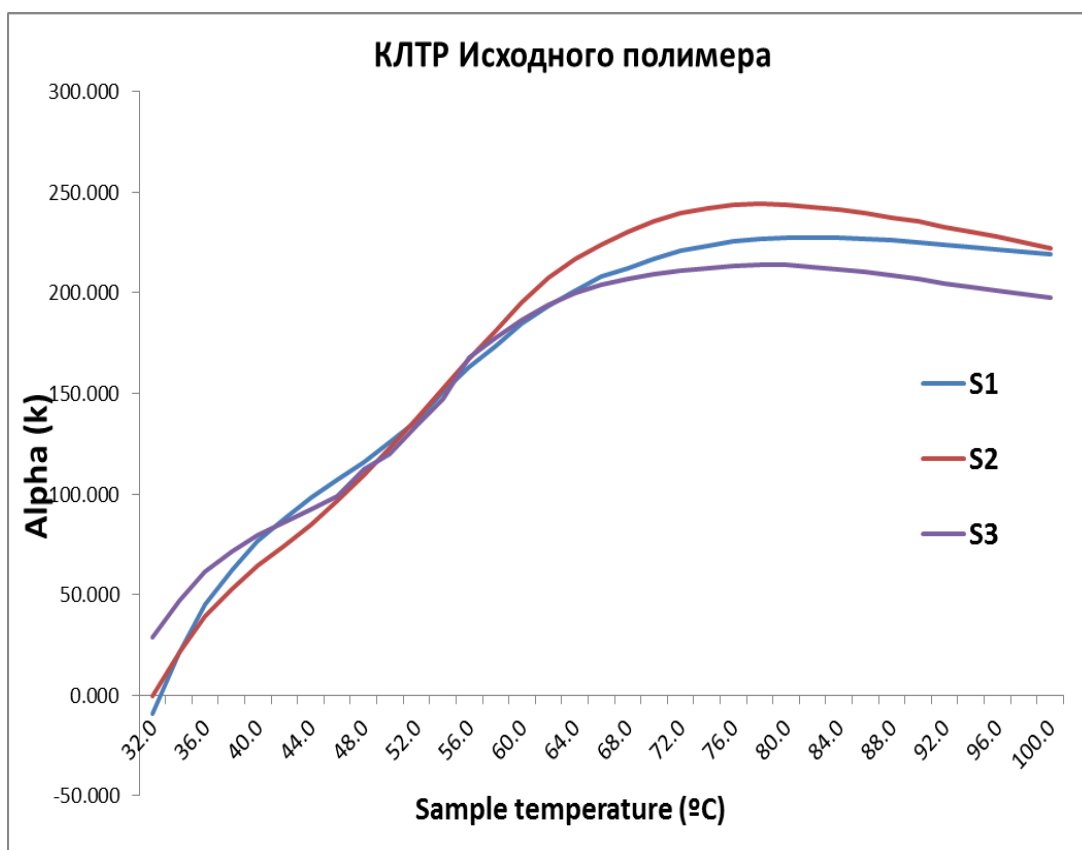


Рис. 80 – графики зависимости КЛТР от температуры исходного полимера

Таблица 21 – Результаты измерений КЛТР исходного полимера

№ образца	Значение коэффициента линейного термического расширения при t			
	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
1	76.604	184.672	227.362	219.050
2	64.464	195.304	243.794	222.242
3	79.656	186.367	213.746	197.763
Среднее значение	73.575	188.781	228.301	213.018

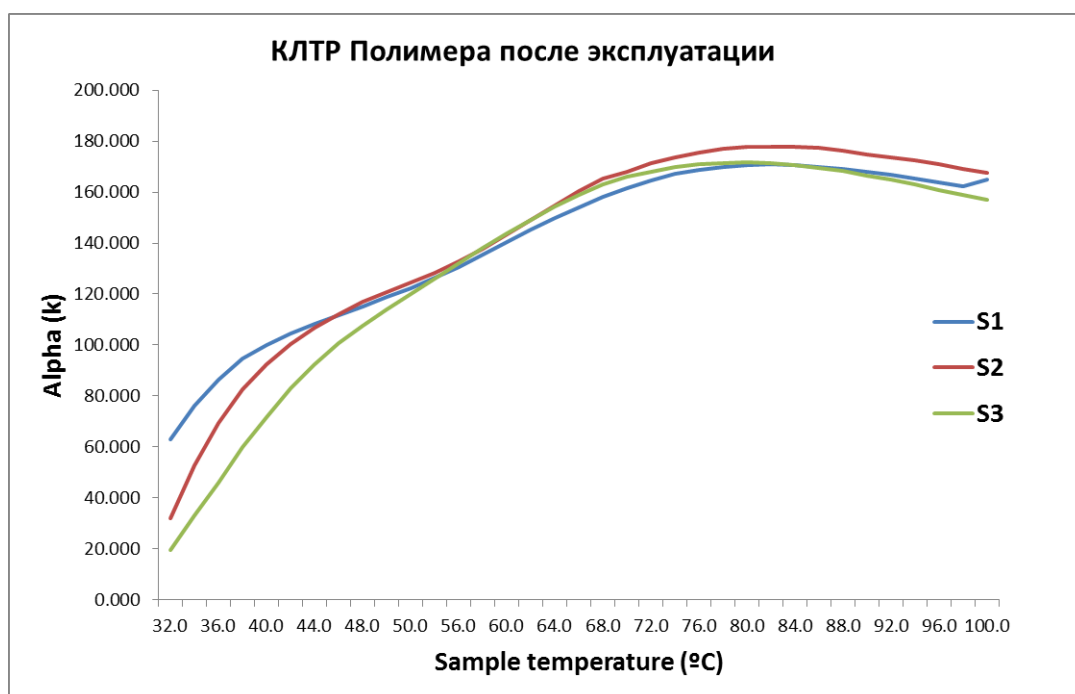


Рис. 81 – графики зависимости КЛТР от температуры полимера после эксплуатации

Таблица 22 – Результаты измерений КЛТР полимера после эксплуатации

№ образца	Значение коэффициента линейного термического расширения при t			
	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
1	100.115	140.352	170.587	165.105
2	92.321	143.243	177.586	167.580
3	71.526	143.742	171.616	156.885
Среднее значение	87.987	142.445	173.263	163.190

6.2 Обсуждение результатов измерений коэффициента линейного термического расширения

Измерения показали хорошую сходимость результатов. По результатам измерений коэффициента линейного термического расширения у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено снижение КЛТР при повышенных температурах на 23-24 %.

7. Определение термической стабильности в окислительной среде (OIT) (ASTM D3895)

Эксперименты были выполнены на прецизионном дифференциально-сканирующем калориметре (DSC 204 HP Pheonix Netzsch GmbH) высокого давления. Для измерений были использованы образцы внутреннего полимерного покрытия исследуемой трубы до и после эксплуатации. Эксперименты были выполнены в динамической среде азота/воздуха при давлении 10 Бар.



2) Условия эксперимента:

Е) Нагрев до 200/205/210 °C со скоростью 10 °C/мин в атмосфере азота, переключением на воздух при достигаемой температуре, поток газа 30 мл/мин в алюминиевых открытых тиглях без крышек для двух образцов.

3) Достижение параметров прецизионности

Для достижения точных параметров была произведена калибровка по температуре и чувствительности сенсора, а также калибровка с учетом постоянной прибора по времени и термосопротивлению по четырем точкам при условии соблюдения постоянства потока

(30мл/мин) и давления 10 Бар (In, Sn, Bi, Zn) в окислительной динамической атмосфере (воздух).

7.2. Экспериментальная часть.

В ходе экспериментов были получены DSC кривые теплового потока и определены параметры индукции (времени) окислительной стабильности. На рисунке 82 представлены текущие кривые, в таблице 23 представлены данные. Идентичный пик плавления полимера указывает на воспроизводимость результатов.

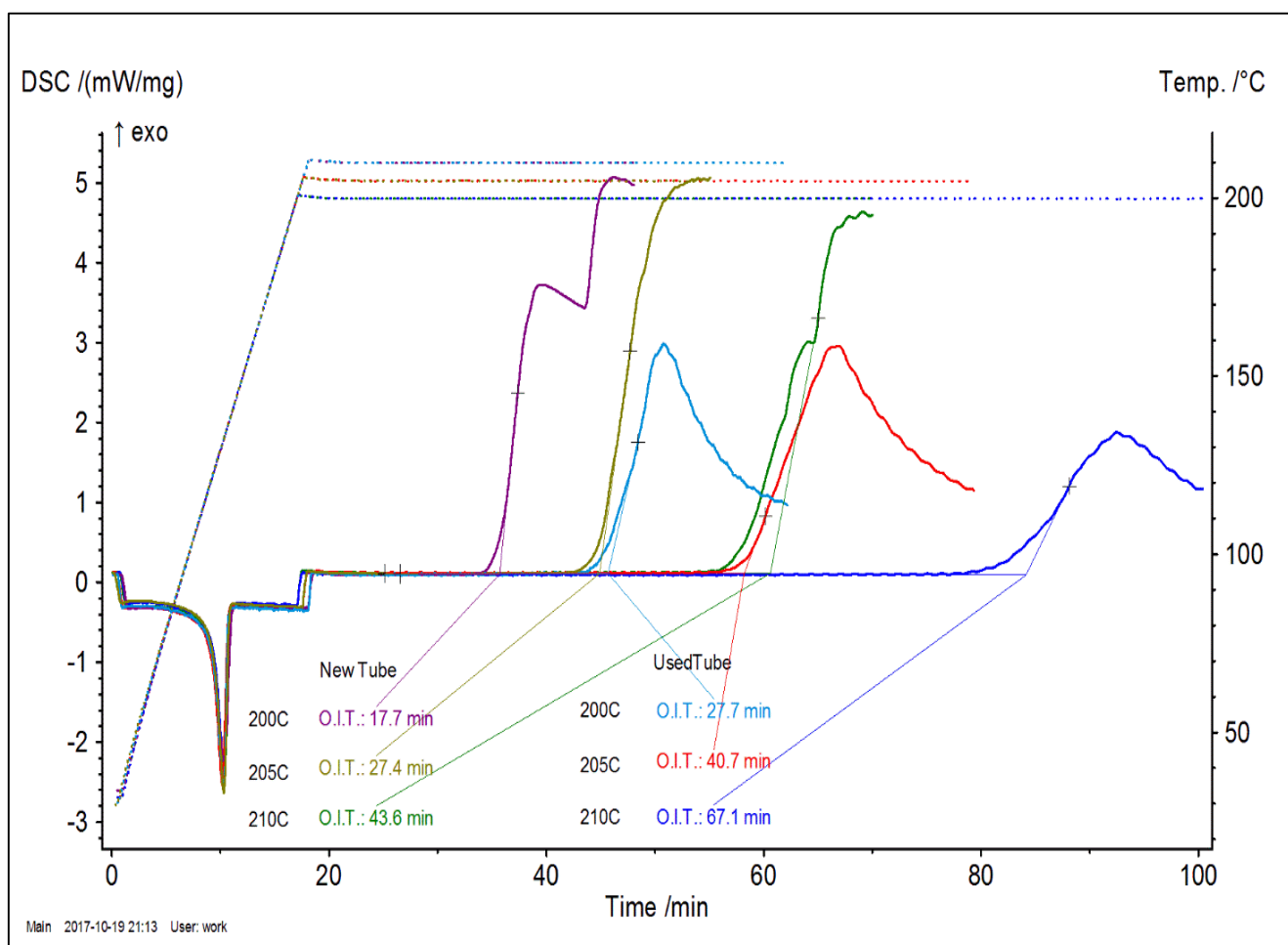


Рис. 82 . Параметры ОИТ для новой и эксплуатируемой трубы

Таблица 23. Параметры ОИТ

Вещество	Температура (°C)	ОИТ (мин)
Новый полимер	200	17.7
	205	27.4
	210	43.6
Эксплуатируемый полимер	200	27.2
	205	40.7
	210	67.1

7.3 Результаты испытаний ОИТ

Адсорбированные на поверхности полимера тяжелые нефтяные компоненты увеличивают окислительную стабильность поверхностного слоя эксплуатируемой трубы, что проявляется в увеличении на 30-40% данного параметра. После проведения испытаний оказалось, что полимер в тигле (фото 8) расплавился не до конца, что также косвенно подтверждает увеличение окислительной стабильности даже при повышенном давлении (10 бар).

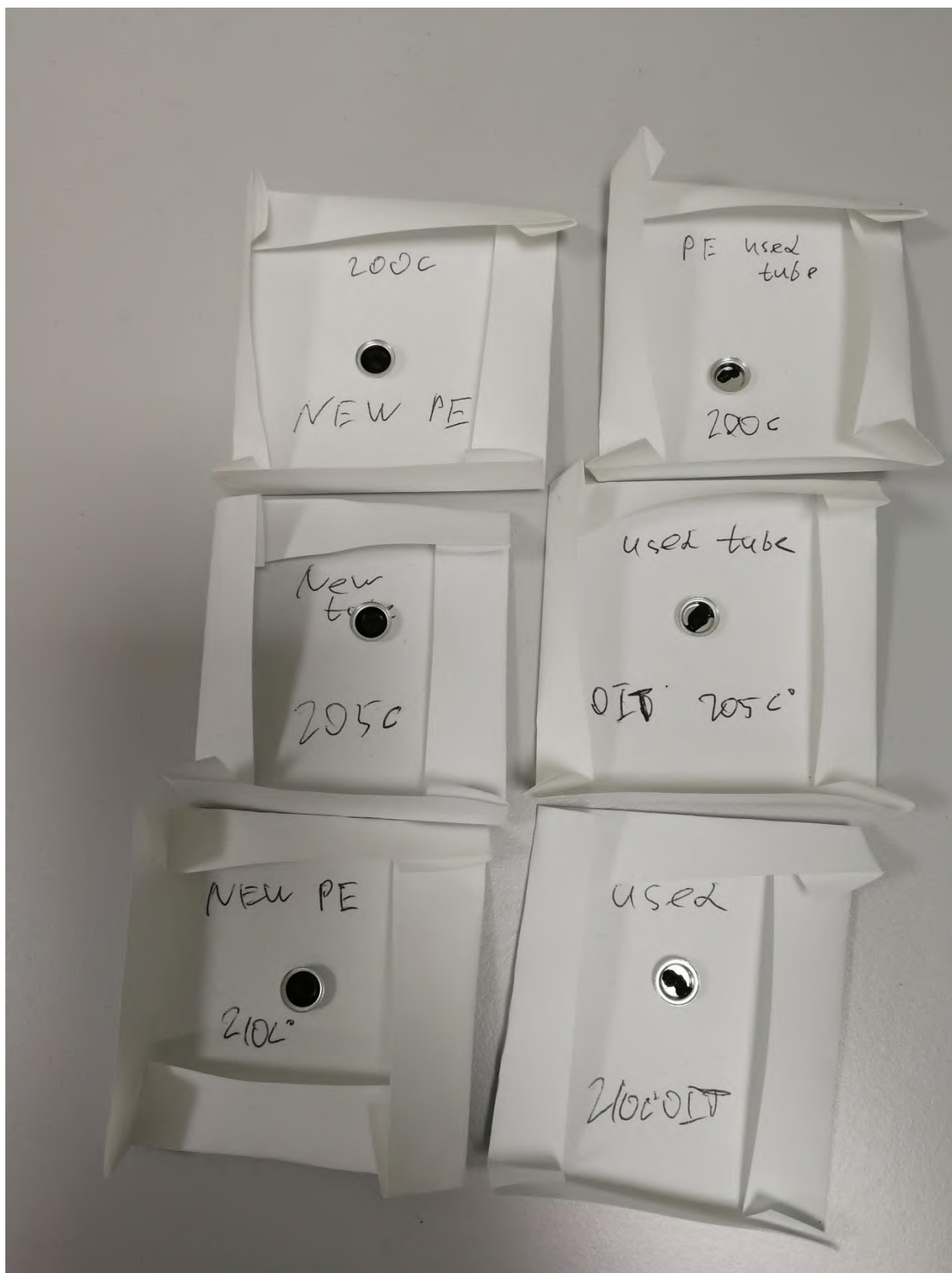


Фото 8. Образцы нового (слева) и эксплуатируемого полимера (справа) после проведения испытаний

8 Определение деформационно-жесткостных характеристик и их зависимость от температуры

Аналитическое оборудование:

Упругие характеристики при трехточечном изгибе материала определяли методом динамического механического анализа на DMA 242 E Artemis (Netzsch) (Рисунок 83, а).

Испытательная оснастка:

Специализированная испытательная оснастка для трехточечного изгиба (Рисунок 83, б). Расстояние между опорами 50 мм.

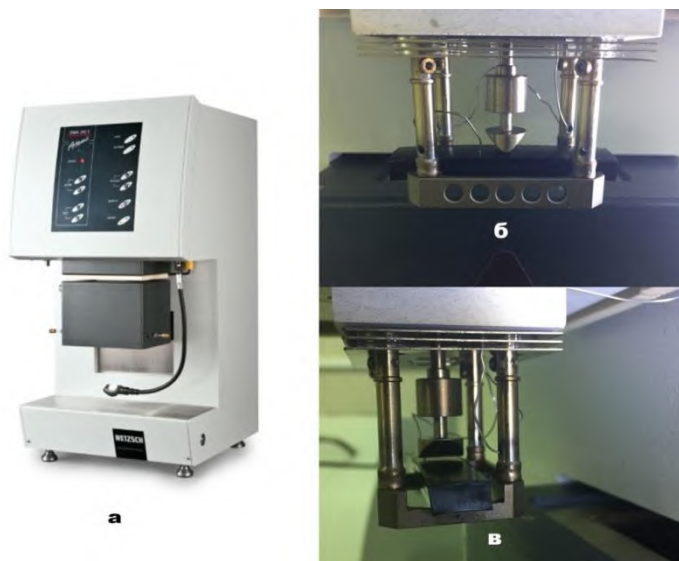


Рис. 83 – Общий вид динамического механического анализатора DMA 242 E Artemis (Netzsch) (а) и оснастки на трехточечный изгиб (б,в)



Рис. 84 – Образцы для определения зависимости модуля упругости от температуры при изгибе методом ДМА

Условия проведения испытаний:

Температура – динамический нагрев от 30 до 100 °С;

Частота нагружения – 1 Гц;

Амплитуда - 30 мкм;

Динамическая сила 10 Н

Измеряемый образец – длина 60 мм, ширина 12.7 мм.

Обработка результатов испытаний:

По результатам измерений строились термомеханические кривые образцов с зависимостью модуля упругости от температуры при частоте 1 Гц.

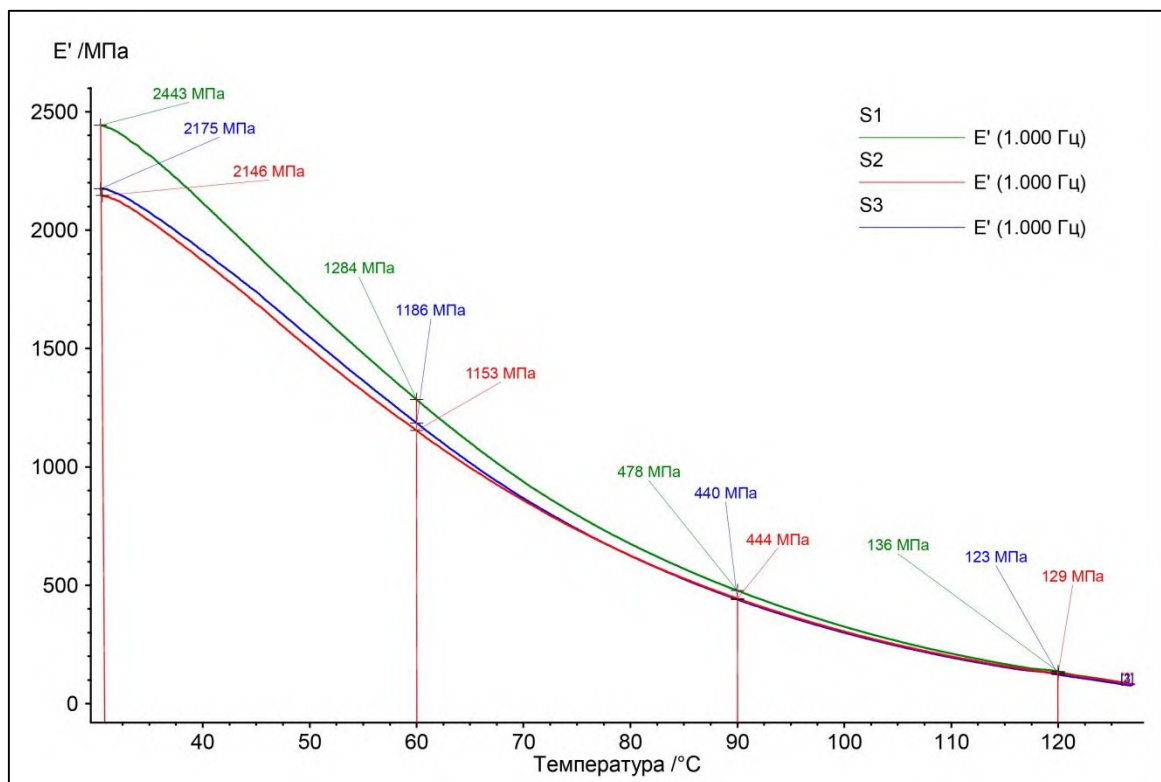


Рис. 85 – Графики зависимости динамического модуля упругости от температуры образцов исходного полимера

Таблица 24 – Результаты измерений динамического модуля упругости исходного полимера

№ образца	Значение динамического модуля упругости (Мпа) при t			
	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C
1	2443	1284	478	136
2	2146	1153	444	129
3	2175	1186	440	136
Среднее значение	2255	1208	454	134

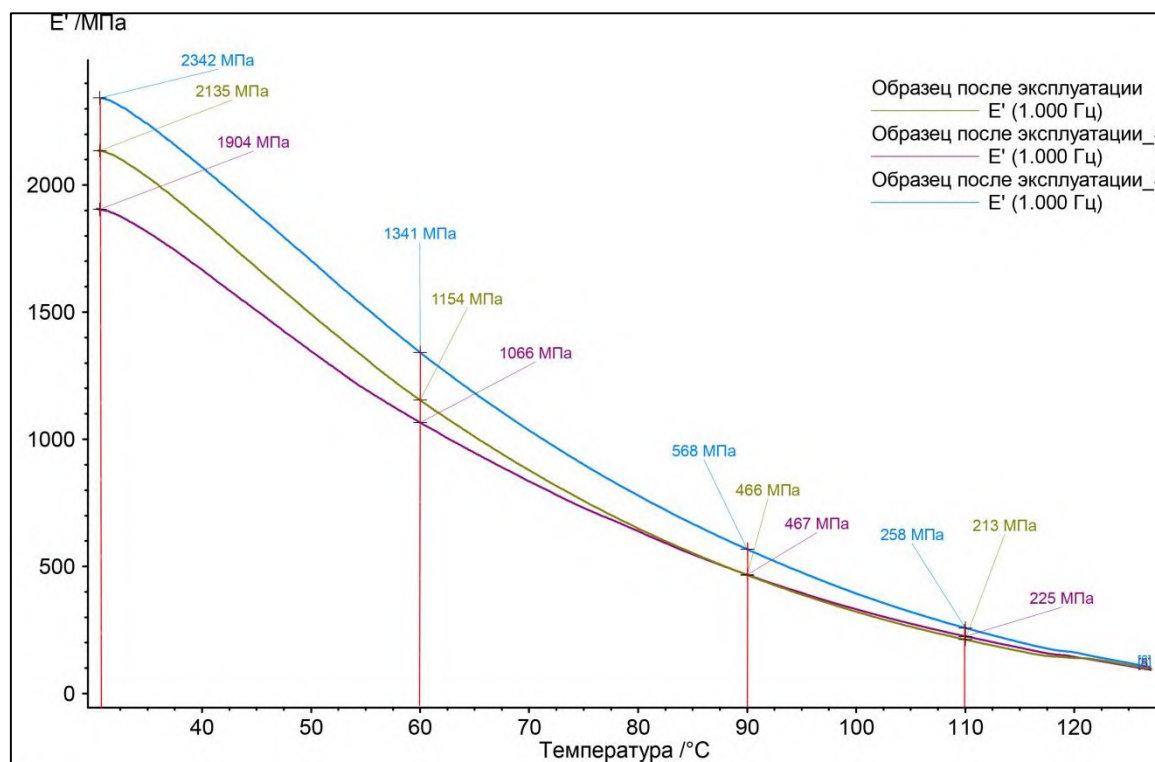


Рис. 86 – Графики зависимости динамического модуля упругости от температуры образцов полимера после эксплуатации

Таблица 25 – Результаты измерений динамического модуля упругости после эксплуатации

№ образца	Значение динамического модуля упругости (Мпа) при t			
	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C
1	2135	1154	466	213
2	1904	1066	467	225
3	2342	1341	568	258
Среднее значение	2127	1187	500	232

8.1 Обсуждение результатов измерений коэффициента линейного термического расширения

Измерения показали хорошую сходимость результатов. По результатам измерений коэффициента линейного термического расширения у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено незначительное изменение динамического модуля в зависимости от температуры. Следовательно, эти параметры у образцов полимерного покрытия можно считать одинаковыми.

9 Измерение толщины полимерного покрытия

Измерение толщины исходного полимера и полимера после эксплуатации проводилось электронным штангенциркулем ШЦЦ-I КАЛИБРОН 1 класс точности, погрешность измерения 0.01 мм. Измерения проводились по 10 образцам (использовались образцы подготовленные для физ.-мех. испытаний). Результаты измерений приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Результаты измерений толщины полимерного покрытия

Образец №	Исходный полимер, мм	Полимер после эксплуатации, мм
1	6,20	7,00
2	6,20	7,00
3	6,10	7,00
4	6,20	7,10
5	6,20	7,00
6	6,20	6,80
7	6,00	6,95
8	6,10	7,00
9	6,10	6,80
10	6,10	6,85
Среднее значение	6,14	6,95

9.1 Результаты измерения толщины полимерного покрытия

В результате измерений выявлено увеличение толщины полимерного покрытия после эксплуатации на 0,81 мм (13 %).

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Пиролиз полимера (Термогравиметрия)

- отсутствие существенных изменений в температурных параметрах пиролиза образцов до и после эксплуатации (смещение на 0.1-0.3 °С для параметра начала процесса пиролиза и 0.1-0.3 °С для пика пиролиза, что является не существенным);
- общая потеря по массе (для двух образцов) говорит об отсутствии изменений в структуре полимера;
- процессы горения углерода, образующегося после пиролиза полимера до и после эксплуатации, идет в одинаковых условиях, что подтверждает отсутствие различий в структуре пиролизного остатка.

Окисление полимера (Термогравиметрия)

- небольшое увеличение термической стабильности (на 0.1 – 3 °С) в среде воздуха эксплуатируемой трубы за счет адсорбированных компонентов, пик процесса окисления незначительно смещен для 10 °С /мин для новой трубы и эксплуатируемой трубы;
- общая потеря по массе (для двух образцов) говорит об отсутствии существенных изменений в структуре полимера до и после эксплуатации.

Плавнение полимера (Дифференциальная сканирующая калориметрия)

- уменьшение на 2 °С пика плавления для эксплуатируемого полимера, что говорит об отсутствии существенных изменений в структуре
- энтальпия плавления полимерного покрытия до и после эксплуатации практически идентична (разница 1 Дж/гр)
- в базе данных полимеров при идентификации по пику плавления объект классифицируется как полиэтилен сверхвысокомолекулярный высокой плотности как для образца до, так и после эксплуатации.

Пиролиз полимера (Дифференциальная сканирующая калориметрия)

- незначительное смещение (до 2 °С) температуры начала пиролиза полимерного покрытия после эксплуатации относительно полимерного покрытия новой трубы;
- незначительное смещение (до 0.5 °С) температуры пика пиролиза полимерного покрытия после эксплуатации относительно полимерного покрытия новой трубы;
- полученные данные ДСК показывают, что существенных изменений в термостабильности и фазовых свойствах полимерного покрытия до и после эксплуатации не наблюдается.

Элементный анализ

- полученные данные говорят об увеличении концентрации серы на поверхности трубы после эксплуатации практически в 2 раза, что связано с адсорбцией нефти на стенках трубы.

- повышенное содержание серы в поверхностном слое приводит к уменьшению относительного содержания других элементов.
- эксперименты по картированию поверхности показывают, что все элементы равно распределены и не наблюдается существенных нарушений поверхностного слоя.

Определение предела текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести

По результатам испытаний на растяжение у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено:

- снижение предела текучести на 21%;
- снижение предела прочности на 15%;
- увеличение относительной деформации при пределе прочности на 5%;
- снижение модуля упругости на 24%.

Определение предела прочности при трехточечном изгибе

По результатам испытаний на растяжение у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено:

- увеличение предела прочности при изгибе на 25%;
- снижение прочности при изгибе на 2,4%.

Определение ударной вязкости по Изоду

По результатам испытаний ударную вязкость у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено:

- увеличение ударной вязкости на 113%.

Морфология поверхности полимерного покрытия методом сканирующей электронной микроскопии

Результаты испытаний позволяют предположить, что произошла адсорбция серосодержащих соединений и солей на поверхности полимера после эксплуатации, что видно из результатов элементного анализа. Кроме того, незначительно изменилась морфология поверхности. Существенные различия можно наблюдать только при увеличении до 1 мкм в случае образца PETU2 и до 200 нм в случае образца PETU1. Нарушений поверхности образца на макроуровне не зафиксировано, что подтверждает хорошую стойкость полимерного покрытия в ходе эксплуатации.

Измерение коэффициентов линейного термического расширения полимерного покрытия

По результатам измерений коэффициента линейного термического расширения у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено снижение КЛТР при повышенных температурах на 23-24%.

Определение термической стабильности в окислительной среде (ОИТ) (Дифференциальная сканирующая калориметрия высокого давления)

Адсорбированные на поверхности полимера тяжелые нефтяные компоненты увеличивают окислительную стабильность поверхностного слоя эксплуатируемой трубы, что проявляется в увеличении на 30-40% данного параметра.

Определение деформационно-жесткостных характеристик и их зависимость от температуры

По результатам измерений коэффициента линейного термического расширения у полимера после эксплуатации в сравнении с исходным выявлено незначительное изменение динамического модуля в зависимости от температуры.

Измерение толщины полимерного покрытия

В результате измерений выявлено увеличение толщины полимерного покрытия после эксплуатации на 0,81 мм (13 %).

В целом можно заключить, что термическая стабильность, окислительная способность, морфология поверхности полимерного покрытия после эксплуатации на месторождении практически не изменились. Исследование элементного анализа показало, что происходит адсорбция некоторых компонентов водо-нефтяной эмульсии, что также подтверждается данными термогравиметрического анализа. Наблюдается небольшое изменение термомеханических свойств полимера после эксплуатации.