

Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2022. Вып. 1 (135). С. 106-113. ISSN 1998-8443 (print)

Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products. 2022. Issue 1 (135). P. 106-113. ISSN 1998-8443 (print)

Научная статья

УДК 539.4

doi: 10.17122/ntj-oil-2022-1-106-113

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХРУПКИХ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ И НАПРЯЖЕНИЙ ОБОРУДОВАНИЯ

Владимир Николаевич Пермяков¹, Лариса Батыевна Хайруллина²,

Владимир Леонидович Мартынович³

^{1, 2, 3}Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

¹permjakovvn@tyuiu.ru

²hairullina.1964@mail.ru

³martynovichvl@tyuiu.ru

Автор, ответственный за переписку: Лариса Батыевна Хайруллина,

hairullina.1964@mail.ru

Аннотация. В статье рассматриваются принципы формирования хрупкого покрытия на основе искусственных (фенолоформальдегидных смол) с характеристиками, способными получать картины трещин для исследования напряженно-деформированного состояния методом хрупких тензочувствительных покрытий. Данный метод позволяет исследовать деформацию и напряжения на поверхности деталей, узлов конструкций или их моделей при приложении к ним статической или динамической нагрузки. Метод хрупких тензочувствительных покрытий относится к методам неразрушающего контроля, и разработка новых составов хрупких покрытий позволяют расширить возможности использования этого метода для диагностики металлоконструкций.

Проведенные исследования известных составов хрупких тензочувствительных покрытий позволили сформулировать критерии для получения качественных покрытий, обеспечивающих количественное определение деформаций, материал покрытия должен быть прозрачным, обладать хорошей адгезией к конструкционным материалам, иметь достаточно стабильный предел прочности в рабочих интервалах температур, влажности окружающей среды и их динамики при их испытании. При повышении температуры в покрытии возникают дополнительные сжимающие напряжения, а при понижении - растягивающие. В связи с этим, толщина покрытия мала (около 0,1 мм). Выборочное значение тензочувствительности составляет $6,5 \cdot 10^{-4}$.

© Пермяков В. Н., Хайруллина Л. Б., Мартынович В. Л., 2022

Диапазон относительной влажности составляет от 10 % до 90 %. В этом диапазоне тензочувствительность прямо пропорциональна относительной влажности и температуре.

Путем исследования физико-химических характеристик, компонентов составляющих хрупких покрытий были разработаны и подтверждены актом внедрения новые составы тензочувствительных покрытий. Тензочувствительность покрытия зависит от характеристик компонентов состава, и критерий формирования покрытия влияет на картину распространения трещин для исследования напряженно-деформированного состояния. В рамках решения задачи проведены планирование эксперимента и поиск возможных химических компонентов для создания покрытия. За основу при разработке нового состава взята резорцинофор-

мальдегидная смола, которая является продуктом поликонденсации резорцина и формальдегида в среде этилового спирта, этиленгликоля и водного раствора.

Важным свойством фенолоформальдегидных смол является нерастворимость в углеводородных смесях. Для получения неплавкого нерастворимого лакокрасочного материала добавляется отвердитель для сшивания резорциновых наволоков и пластификатор для уменьшения межмолекулярного взаимодействия и повышения кинетической гибкости цепи, что приводит к уменьшению времени структурной релаксации и сдвигу температуры стеклования.

Исследования, проведенные авторами, позволяют расширить применение метода хрупких тензочувствительных покрытий для диагностики напряженно-деформированного состояния нефтегазового оборудования.

Ключевые слова: хрупкое тензочувствительное покрытие, деформация, резорциноформальдегидная смола, напряжения, межмолекулярные связи, изоэнтанты, олигомер

Для цитирования: Пермяков В. Н., Хайруллина Л. Б., Мартынович В. Л. Принципы формирования хрупких тензочувствительных покрытий для определения деформаций и напряжений оборудования // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2022. Вып. 1 (135), С. 106-113. <http://doi.10.17122/ntj-oil-2022-1-106-113>.

Original article

FORMATION PRINCIPLES FRAGILE STRESS SENSITIVE COATINGS FOR DETERMINING EQUIPMENT DEFORMATIONS AND STRESS

Vladimir N. Permyakov¹, Larisa B. Khairullina², Vladimir L. Martynovich³

^{1, 2, 3}Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

¹permjakovvn@tyuiu.ru

²hairullina.1964@mail.ru

³martynovichvl@tyuiu.ru

Corresponding author: Larisa B. Khairullina, hairullina.1964@mail.ru

Abstract. The article discusses the principles of the formation of a brittle strain-sensitive coating based on formaldehyde resins (artificial) with characteristics capable of obtaining crack patterns for studying the stress-strain state. The method of brittle strain-sensitive coatings makes it possible to study deformation and stresses on the surface of parts, structural units or their models when a static or dynamic load is applied to them.

By studying the physicochemical characteristics of the components of the constituent brittle coatings, new compositions of strain-sensitive coatings were developed and confirmed by the act of introduction.

The method of brittle strain-sensitive coatings belongs to the methods of non-destructive testing, and the development of new compositions of brittle coatings makes it possible to expand the possibilities of using this method for diagnostics of metal structures.

The method of brittle strain-sensitive coatings belongs to the methods of non-destructive testing, and the development of new compositions of brittle coatings makes it possible to expand the possibilities of using this method for diagnostics of metal structures. The conducted studies of the known compositions of brittle strain-sensitive coatings made it possible to formulate the required criteria for brittle coatings: to obtain high-quality coatings that provide a quantitative determination of deformations, the coating material must be transparent, have good adhesion to structural materials, and have a fairly stable ultimate strength in the working temperature and humidity ranges. environment and their dynamics when tested. With an in

crease in temperature, additional compressive stresses arise in the coating, and with a decrease, tensile stresses. In this regard, the thickness of the coating is small (about 0.1 mm). The selective value of the tensosensitivity is $6.5 \cdot 10^{-4}$.

The relative humidity range is 10 % to 90 %. In this range, the strain gauge is directly proportional to relative humidity and temperature. The tensile sensitivity of the coating depends on the characteristics of the components of the composition and the criterion for the formation of the coating, affects the pattern of crack propagation for the study of the stress-strain state. As part of solving this problem, experiments were planned and the search for possible chemical components for creating a coating was carried out. Resorcinol-formaldehyde resin, which is a product of polycondensation of resorcinol and formaldehyde in ethyl alcohol, ethylene glycol and an aqueous solution, was taken as the basis for the development of a new composition. An important property of phenol-formaldehyde resins is insolubility in hydrocarbon mixtures. To obtain an infusible insoluble paint and varnish material, a hardener is added for crosslinking resorcinol pillows and a plasticizer to reduce intermolecular interaction and increase the kinetic flexibility of the chain, which leads to a decrease in the time of structural relaxation and a shift in the glass transition temperature. The studies carried out by the authors make it possible to expand the application of the method of brittle strain-sensitive coatings for diagnostics of the stress-strain state of oil and gas equipment.

Keywords: fragile strain-sensitive coating, deformation, resorcinol-formaldehyde resin, stresses, intermolecular bonds, isoentants, oligomer

For citation: Permyakov V. N., Khairullina L. B., Martynovich V. L. Printsipy formirovaniya khrupkikh tenzochuvstvitel'nykh pokrytiy dlya opredeleniya deformatsiy i napryazheniy oborudovaniya. [Formation Principles Fragile Stress Sensitive Coatings for Determining Equipment Deformations and Stress]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov - Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*. 2022, Issue 1 (135), pp. 106-113. <http://doi.10.17122/ntj-oil-2022-1-106-113>.

Введение

Обеспечение промышленной безопасности при эксплуатации нефтегазового оборудования сложной геометрической формы и больших пространственных объемов является актуальной задачей. Для обнаружения опасных дефектов, определения напряженно-деформированного состояния таких конструкций подходит метод хрупких тензочувствительных покрытий, который благодаря составу хрупкого покрытия позволяет получать картину трещин, наглядно отражающую поле наибольших главных напряжений [1-3].

Цели и задачи исследования

Целью работы является разработка новых видов покрытия с заданными характеристиками на основе искусственных смол для диагностики напряженно-деформированного состояния оборудования нефтегазовой отрасли.

Задачи исследования заключаются в разработке технологии приготовления состава хрупкого покрытия с заданными характеристиками, позволяющими проводить более точную количественную оценку деформаций, которая зависит от принципов формирования хрупкого тензочувствительного покрытия.

Методы исследования

Исследования напряженно-деформированного состояния проводились по методу

хрупких тензочувствительных покрытий: определение полей упругих деформаций и напряжений путем нагружения конструкции и фиксирования картин трещин в покрытии.

Поставленные задачи решены методами системного анализа и синтеза, выявления математических зависимостей между множеством взаимосвязанных параметров и характеристик, методами обобщения, теории вероятности, моделирования процессов.

Теоретическая часть

Метод хрупких тензочувствительных покрытий является достаточно широко используемым способом экспериментальных исследований полей деформаций и напряжений на поверхности деталей, узлов конструкций или их моделей при приложении к ним статической или динамической нагрузки [3, 4].

Возникновение и рост трещины в покрытии обуславливается растягивающими напряжениями или деформациями. Высокая хрупкость покрытия (образование в нем трещин при малой деформации) связана с наличием в нем, до приложения внешней нагрузки к детали, остаточных напряжений (двухосное равномерное растяжение) [5].

Хрупкие покрытия могут быть использованы для индикации повреждений и деформаций в конструкции в рабочих условиях. Наибольшая эффективность метода отмечается при испытаниях деталей и конструкций с высокой неравномерностью полей напряжений на их поверхности.

В процессе эксплуатации технологическое нефтегазовое оборудование подвергается нагрузкам, вызванным эксплуатационными параметрами (рабочая температура, внутреннее избыточное давление и т.д.), а также тепловым изгибным сжимающим и растягивающим нагрузкам, которые возникают в процессе колебаний температуры и давления окружающей среды.

Для получения качественных хрупких покрытий, которые обеспечивают количественное определение деформаций, материал покрытия должен быть прозрачным, тонким (0,03-0,1 мм), обладать хорошей адгезией к конструкционным материалам, а также иметь достаточно стабильный предел прочности в широком диапазоне температур и влажности окружающей среды.

Базовой характеристикой хрупких покрытий является тензочувствительность.

Научные работы по разработке и использованию новых видов хрупких тензочувствительных покрытий проводились специалистами Института машиноведения РАН с 1940 г., ими была предложена методика исследований для хрупких покрытий и разработаны новые составы покрытий - канифольные, оксидные и стеклоэмалевые [6].

Каждое из существующих тензочувствительных покрытий имеет свой диапазон и область применимости.

В статье приведены исследования по подбору компонентов состава хрупких покрытий на основе фенолоформальдегидных смол и принципов их формирования [7].

Практическая часть

Основным компонентом составов новых хрупких покрытий является резорциноформальдегидная смола, которая получается путем поликонденсации резорцина и формальдегида в этиловом спирте, этиленгликоле и водном растворе.

Состав предложенных компонентов устойчив к углеводородным смесям, что позво-

ляет использовать это покрытие на нефтегазовых объектах.

Твердые резольные или терморезольные смолы получают при молярном избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора. Технологический процесс получения смол осложняется вероятностью отверждения смолы в процессе его получения.

Такие смолы являются продуктом конденсации трикрезола или дикрезола с формальдегидом в присутствии гидроокиси аммония, который используется в качестве катализатора.

Технологический процесс производства резольных смол состоит из следующих этапов: подготовка сырья, загрузка, конденсация, сушка, слив и охлаждение смолы. Все марки твердых резольных смол выпускаются периодическим способом.

Исследовав этапы технологического процесса производства резольных смол, принципы формирования покрытия и характеристики компонентов, были разработаны и предложены составы хрупких тензочувствительных покрытий [8, 9], приготовление которых производится перед использованием путем смешения готовых компонентов: резорциноформальдегидной смолы, карбамидоформальдегидного концентрата, отвердителя жидкого и гексаметилентетрамина.

Наиболее важным принципом формирования покрытия является отверждение (высыхание).

В результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров со специально вводимым реагентом-отвердителем (жидким) карбамидоформальдегидного концентрата (водным раствором формалина, этиленгликоля и карбоксиметилцеллюлозы) покрытие переходит в стеклообразное (твердое агрегатное) состояние, для которого характерны ближний порядок расположения макромолекул и сильно ограниченная сегментальная подвижность.

Образующиеся шитые (сетчатые) полимеры теряют способность к растворению, а также к необратимым

пластическим деформациям. Отверждение происходит по механизму поликонденсации [8, 9].

Реологические свойства повышаются по мере увеличения густоты сетки, снижается кинетическая подвижность отрезков сетки между узлами, повышаются твердость, температура размягчения, термостойкость [10].

Отвердитель жидкий способствует превращению жидкой смеси в лакокрасочное покрытие. Для ускорения отвердевания, соединения линейных и разветвленных молекул применяется гексаметилентетрамин.

Разработанные новые покрытия после высыхания создают твердую и хрупкую пленку, которая способна длительное время противостоять воздействию углеводородов.

По степени упорядоченности элементов надмолекулярных структур полимер (покрытие) относится к группе аморфных, которые характеризуются ближним порядком лишь в расположении звеньев. Дальний порядок в расположении звеньев и цепей отсутствует. Физико-химические свойства покрытия зависят от структуры полимера - макромолекулы и надмолекулярных образований, возникающие в результате агрегации [10]. За счет преобразования надмолекулярной структуры, под влиянием физических воздействий при сохранении химического строения макромолекулы происходит структурная модификация, т.к. надмолекулярная структура полимера является подвижной системой, в зависимости от условий одна форма может переходить в другую, т.е. происходит направленное изменение свойств (физических и механических) [10].

Структурная модификация проводится путем изменения температурного временного режима структурообразования, который осуществляется при медленном охлаждении в воздушной среде и способствует снижению остаточных напряжений.

Исследования напряженно-деформированного состояния конструкций с использованием новых составов покрытий дают наглядную картину трещин и позволяют определить опасность возникновения дальнейшего разрушения нефтегазового оборудования.

Выводы

Результатами исследований являются новые разработанные составы хрупких покрытий на основе искусственных смол, с улучшенными эксплуатационными свойствами, величиной тензочувствительности $\varepsilon = 300 \div 1400$).

Исследованы и установлены закономерности химического состава компонентов, составляющих хрупких покрытий, определены их принципы формирования и получены характеристики, устанавливающие зависимости от параметров отверждения, нагрузки, влажности, температуры, времени выдержки в углеводородной смеси.

Исследования, проведенные авторами, позволяют использовать метод хрупких тензочувствительных покрытий для диагностики нефтегазового оборудования.

Рассматриваемый метод хрупких тензочувствительных покрытий может быть использован путем совмещения с другими методами неразрушающего контроля, что расширяет возможность его применения.

Список источников

1. Пригоровский Н.И. Методы и средства определения полей деформаций и напряжений: Справочник. М.: Машиностроение, 1983. 248 с.

References

1. Prigorovskii N.I. *Metody i sredstva opredeleniya polei deformatsii i napryazhenii: Spravochnik* [Methods and Means for Determining

2. Пригоровский Н.И., Панских В.К. Метод хрупких тензочувствительных покрытий. М.: Наука, 1978. 184 с.

3. Методы исследования напряжений в конструкциях: сб. ст. / Отв. ред. Н.И. Пригоровский. М.: Наука, 1976. 86 с.

4. Махутов Н.А., Пермяков В.Н., Хайруллина Л.Б. Анализ напряженно-деформированного состояния оборудования нефтегазохимических заводов и трубопроводного транспорта в условиях эксплуатации // Проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. 2009. № 2. С. 69-74.

5. Пригоровский Н.И., Панских В.К., Ставницкий А.И. Тензочувствительные покрытия при стендовых испытаниях конструкций. М.: Машиноведение, 1984. 58 с.

6. Хайруллина Л.Б. Обеспечение безопасности нефтегазового оборудования с использованием комбинированной диагностики: дис. ... канд. техн. наук. Тюмень: 2018. 152 с.

7. Хайруллина Л.Б. Метод оценки и диагностики оборудования нефтегазовых объектов // Технологии техносферной безопасности. 2017. № 4 (74). С. 59-65.

8. Пат. 2313551 РФ, МПК С 09 D 161/12. Хрупкое покрытие на основе искусственных смол / В.Н. Пермяков, Н.А. Махутов, Л.Б. Хайруллина, Н.Н. Паршуков. 2006134386/04, Заявлено 27.09.2006; Опубл. 27.12.2007. Бюл. 36.

9. Пат. 2417241 РФ, МПК С 09 D 161/14. Хрупкое покрытие на основе резорциноформальдегидной смолы / В.Н. Пермяков, Л.Б. Хайруллина, Н.Н. Паршуков. 2009101329/05, Заявлено 16.01.2009; Опубл. 27.07.2010. Бюл. 21.

10. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 280 с.

the Fields of Deformations and Stresses: Handbook]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1983. 248 p. [in Russian].

2. Prigorovskii N.I., Panskikh V.K. *Metod khrupkikh tenzochuvstvitel'nykh pokrytii* [Brittle Strain-Sensitive Coatings Method]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 184 p. [in Russian].

3. *Metody issledovaniya napryazhenii v konstruktivnykh: sbornik statei* [Methods for Studying Stresses in Structures: Collection of Articles]. Responsible Ed. N.I. Prigorovskii. Moscow, Nauka Publ., 1976. 86 p. [in Russian].

4. Makhutov N.A., Permyakov V.N., Khairullina L.B. Analiz napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya oborudovaniya neftegazokhimicheskikh zavodov i truborovodnogo transporta v usloviyakh ekspluatatsii [Analysis of the Stress-Strain State of Equipment of Oil and Gas Chemical Plants and Pipeline Transport Under Operating Conditions]. *Problemy bezopasnosti v chrezvychainykh situatsiyakh - Safety and Emergencies Problems*, 2009, No. 2, pp. 69-74. [in Russian].

5. Prigorovskii N.I., Panskikh V.K., Stavitskii A.I. *Tenzochuvstvitel'nye pokrytiya pri stendovykh ispytaniyakh konstruktivnykh* [Strain-Sensitive Coatings for Bench Tests of Structures]. Moscow, Mashinovedenie Publ., 1984. 58 p. [in Russian].

6. Khairullina L.B. *Obespechenie bezopasnosti neftegazovogo oborudovaniya s ispol'zovaniem kombinirovannoi diagnostiki: dis. kand. tekhn. nauk* [Ensuring the Safety of Oil and Gas Equipment Using Combined Diagnostics: Cand. Engin. Sci. Diss.]. Tyumen, 2018. 152 p. [in Russian].

7. Khairullina L.B. *Metod otsenki i diagnostiki oborudovaniya neftegazovykh ob'ektov* [Method of Estimation and Diagnostics of Oil and Gas Objects Equipment]. *Tekhnologii tekhnosfernoi bezopasnosti - Technology of Technosphere Safety*, 2017, No. 4 (74), pp. 59-65. [in Russian].

8. Permyakov V.N., Makhutov N.A., Khairullina L.B., Parshukov N.N. *Khrupkoe pokrytie na osnove iskusstvennykh smol* [Brittle Coating Based on Artificial Resins]. Patent RF, No. 2313551, 2007. [in Russian].

9. Permyakov V.N., Khairullina L.B., Parshukov N.N. *Khrupkoe pokrytie na osnove rezortsinoformal'degidnoi smoly* [Brittle Coating Based on Resorcinol-Formaldehyde Resin]. Patent RF, No. 2417241, 2010. [in Russian].

10. Knop A., Sheib V. *Fenol'nye smoly i materialy na ikh osnove* [Phenolic Resins and Materials Based on Them]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 280 p. [in Russian].

Информация об авторах

• Пермяков Владимир Николаевич, д-р техн. наук
Тюменский индустриальный университет
Профессор кафедры «Техносферная
безопасность»
Россия, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38
e-mail: permjakovvn@tyuiu.ru

• Хайруллина Лариса Батыевна, канд. техн. наук
Тюменский индустриальный университет
Доцент кафедры «Техносферная безопасность»
Россия, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38
e-mail: hairullina.1964@mail.ru

• Мартынович Владимир Леонидович, канд. техн.
наук
Тюменский индустриальный университет
Доцент кафедры «Техносферная безопасность»
Россия, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38
e-mail: martynovichvl@tyuiu.ru

Information about the authors

• Permyakov Vladimir N., Doctor of Engineering
Sciences
Industrial University of Tyumen
Professor of Technosphere Safety Department
38, Volodarsky str., Tyumen, 625000, Russia
e-mail: permjakovvn@tyuiu.ru

• Khairullina Larisa B., Candidate of Engineering
Sciences
Industrial University of Tyumen
Assistant Professor of Technosphere Safety
Department
38, Volodarsky str., Tyumen, 625000, Russia
e-mail: hairullina.1964@mail.ru

• Martynovich Vladimir L., Candidate of Engineering
Sciences
Industrial University of Tyumen
Assistant Professor of Technosphere Safety
Department
38, Volodarsky str., Tyumen, 625000, Russia
e-mail: martynovichvl@tyuiu.ru

Статья поступила в редакцию 28.10.2021; одобрена после рецензирования 15.11.2021; принята к публикации 10.01.2022.

The article was submitted 28.10.2021; approved after reviewing 15.11.2021; accepted for publication 10.01.2022.