



## **ODSPAJANIE KATODOWE MATERIAŁÓW IZOLACYJNYCH Z KLEJEM BUTYLOKAUCZUKOWYM**

## **CATHODIC DELAMINATION OF INSULATION MATERIALS WITH BUTYL-RUBBER ADHESIVE**

Michał Nitschke, Violetta Felsmann

AGCOR Poznań

Słowa kluczowe: korozja, powłoki przeciwkorozyjne, ochrona katodowa, odspajanie katodowe, badania laboratoryjne

Keywords: corrosion, anti-corrosion coating, cathodic protection, cathodic delamination, lab tests

### **Streszczenie**

Tematem pracy jest przedstawienie badań laboratoryjnych odspajania katodowego materiałów z klejem butylokauczukowym firmy Vogelsang. Badania w firmie AGCOR przeprowadzili autorzy opracowania. Inspiracją do badań był referat Wiesława Pieniżka wygłoszony na XIII Krajowej Konferencji Pomiary Korozyjne w Ochronie Elektrochemicznej. Podstawową przesłanką eksperymentu była próba uzupełnienia danych tabeli (rys. 2, poz. 7 wykresu) z referatu W. Pieniżka poprzez zbadanie, jakie wartości osiągnie odspajanie katodowe w warunkach określonych przez normę PN-EN 12068.

### **Summary**

The subject of the paper is presenting lab tests for cathodic delamination of insulation materials with butyl-rubber adhesives by Vogelsang. The tests were carried by the authors in AGCOR. They were inspired by the paper by Wiesław Pieniżek delivered at the 13th National Conference: Corrosion Measurements in Electrochemical Protection. The basic premise for the experiment was attempt to complete the table (draw. 2, poz. 7 of diagram) from the paper by W. Pieniżek by testing cathodic delamination in the conditions specified in PN-EN 12068.

## 1. Wprowadzenie

Na podziemnych rurociągach z ochroną katodową stosuje się ochronne powłoki izolacyjne – warstwy ściśle przylegające do powierzchni metalu i posiadające odpowiednie właściwości dielektryczne. Zadaniem takiej powłoki jest jej jak najlepsza współpraca z systemem ochrony katodowej rurociągu. Jedną z najważniejszych cech owej powłoki oprócz wysokiej przyczepności jest jej szczelność. Im jest ona większa, tym osiągamy mniejsze zapotrzebowanie na prąd ochrony katodowej [2]. Warunki techniczne, jakie winna spełniać tego rodzaju warstwa ochronna określa norma PN-EN 12068:2002 „Ochrona katodowa – Zewnętrzne powłoki organiczne stosowane łącznie z ochroną katodową do ochrony przed korozją podziemnych lub podwodnych rurociągów stalowych – Taśmy i materiały kurczliwe”. Zgodnie z normą PN EN 12068 każdy materiał izolacyjny stosowany do zabezpieczenia powierzchni stalowych poddaje się między innymi próbie odwarstwiania katodowego, bowiem osiągnięte rezultaty odspajania katodowego określają w dużej mierze jakość stosowanych izolacji.

Trzeba zaznaczyć, że naniesienie powłok organicznych składających się ze specjalnie dopasowanych do siebie powłok gruntujących i nawierzchniowych jest najbardziej znanym sposobem postępowania w celu ochrony antykorozyjnej rurociągów stalowych.

Powłoki izolacyjne złączy spawanych oraz kształtek powinny być dobierane i wykonane na placu budowy zgodnie z PN-EN 10329 i PN-EN 12068.

## 2. Przedmiot badania

Do przeprowadzenia badań wybrano materiał termokurczliwy SM C 50 firmy Vogelsang celem sprawdzenia rzędu wielkości występującego odspajania katodowego. Materiał ten zasadniczo różni się od omówionego w referacie W. Pieniążka w pozycji 7 wykresu prezentującego odspajanie katodowe dla różnych materiałów izolacyjnych [1].

Materiały termokurczliwe, które tam podlegały badaniu miały klej termoaktywny, który po procesie obkurczenia i ostudzeniu robi się sztywny. Klej ten jest aktywny tylko w momencie podwyższonej temperatury.

Natomiast materiał termokurczliwy firmy Vogelsang z klejem butylokauczukowym jest takim materiałem izolacyjnym, który pozostaje plastyczny również w trakcie eksploatacji rurociągu. Fakt ten zapewnia, że małe uszkodzenia ulegają samoczynnemu naprawieniu.

Przy zakładaniu izolacji z materiałów termokurczliwych głównym problemem pozostają puste przestrzenie, które po ostudzeniu opaski z klejem termoaktywnym pozostają, natomiast dla opasek z klejami butylokauczukowymi samoczynnie zanikają. Powodem zanikania pustych przestrzeni jest fakt, że każdy materiał wykonany z tworzywa sztucznego jest przepuszczalny dla gazów.

Tabela 1. Tabela przepuszczalności gazów przez powłoki

Warunki	Temperatura:		25°C			
	Ciśnienie:		1 bar			
	Intensywność przenikania		100%			
Material	Gaz	Rozpuszczalność	D <sub>0</sub> *	D <sub>1</sub> **	Przepuszczalność	
[-]	[-]	m <sup>3</sup> <sub>stp</sub> / m <sup>3</sup> * bar	m <sup>2</sup> / s	m <sup>2</sup> / s	[m <sup>3</sup> <sub>stp</sub> / m <sup>3</sup> ] x [m <sup>2</sup> / s]	g / m * s
Żywice epoksydowe	H <sub>2</sub>	0,100	1000 * 10 <sup>-14</sup>	1000 * 10 <sup>-14</sup>	1000 * 10 <sup>-15</sup>	90 * 10 <sup>-12</sup>
HDPE (polietylen wysokiej gęstości)	CO <sub>2</sub>	0,290	1200 * 10 <sup>-14</sup>	1200 * 10 <sup>-14</sup>	3500 * 10 <sup>-15</sup>	6800 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,046	1700 * 10 <sup>-14</sup>	1700 * 10 <sup>-14</sup>	780 * 10 <sup>-15</sup>	1100 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,025	930 * 10 <sup>-14</sup>	930 * 10 <sup>-14</sup>	230 * 10 <sup>-15</sup>	280 * 10 <sup>-12</sup>
	H <sub>2</sub>	0,073	2600 * 10 <sup>-14</sup>	2600 * 10 <sup>-14</sup>	1900 * 10 <sup>-15</sup>	170 * 10 <sup>-12</sup>
LDPE (polietylen niskiej gęstości)	CO <sub>2</sub>	0,250	3700 * 10 <sup>-14</sup>	3700 * 10 <sup>-14</sup>	9400 * 10 <sup>-15</sup>	18000 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,050	4600 * 10 <sup>-14</sup>	4600 * 10 <sup>-14</sup>	2300 * 10 <sup>-15</sup>	3200 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,021	3200 * 10 <sup>-14</sup>	3200 * 10 <sup>-14</sup>	640 * 10 <sup>-15</sup>	790 * 10 <sup>-12</sup>
	H <sub>2</sub>	0,160	4700 * 10 <sup>-14</sup>	4700 * 10 <sup>-14</sup>	7600 * 10 <sup>-15</sup>	680 * 10 <sup>-12</sup>
PVC (polichlorek winylu)	CO <sub>2</sub>	0,470	25 * 10 <sup>-14</sup>	25 * 10 <sup>-14</sup>	120 * 10 <sup>-15</sup>	240 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,029	120 * 10 <sup>-14</sup>	120 * 10 <sup>-14</sup>	35 * 10 <sup>-15</sup>	49 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,023	38 * 10 <sup>-14</sup>	38 * 10 <sup>-14</sup>	8,7 * 10 <sup>-15</sup>	11 * 10 <sup>-12</sup>
	H <sub>2</sub>	0,026	5000 * 10 <sup>-14</sup>	5000 * 10 <sup>-14</sup>	1300 * 10 <sup>-15</sup>	120 * 10 <sup>-12</sup>
PET (polietylen tereftalan) ~100% krystaliczny	CO <sub>2</sub>	1,400	5,4 * 10 <sup>-14</sup>	6 * 10 <sup>-14</sup>	80 * 10 <sup>-15</sup>	200 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,091	56 * 10 <sup>-14</sup>	56 * 10 <sup>-14</sup>	51 * 10 <sup>-15</sup>	72 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,032	14 * 10 <sup>-14</sup>	14 * 10 <sup>-14</sup>	3,6 * 10 <sup>-15</sup>	4,4 * 10 <sup>-12</sup>
	H <sub>2</sub>	0,081	800 * 10 <sup>-14</sup>	800 * 10 <sup>-14</sup>	640 * 10 <sup>-15</sup>	57 * 10 <sup>-12</sup>
pp (polipropylen)	CO <sub>2</sub>	0,170	1400 * 10 <sup>-14</sup>	1400 * 10 <sup>-14</sup>	2400 * 10 <sup>-15</sup>	4700 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,029	2500 * 10 <sup>-14</sup>	2500 * 10 <sup>-14</sup>	740 * 10 <sup>-15</sup>	1000 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,170	110 * 10 <sup>-14</sup>	110 * 10 <sup>-14</sup>	190 * 10 <sup>-15</sup>	230 * 10 <sup>-12</sup>
PC (poliwęglan)	CO <sub>2</sub>	5,000	96 * 10 <sup>-14</sup>	100 * 10 <sup>-14</sup>	5000 * 10 <sup>-15</sup>	10000 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,360	420 * 10 <sup>-14</sup>	420 * 10 <sup>-14</sup>	1500 * 10 <sup>-15</sup>	2100 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,077	260 * 10 <sup>-14</sup>	260 * 10 <sup>-14</sup>	200 * 10 <sup>-15</sup>	250 * 10 <sup>-12</sup>
PS (polistyren)	CO <sub>2</sub>	0,800	580 * 10 <sup>-14</sup>	580 * 10 <sup>-14</sup>	4600 * 10 <sup>-15</sup>	8900 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,150	1100 * 10 <sup>-14</sup>	1100 * 10 <sup>-14</sup>	1700 * 10 <sup>-15</sup>	2400 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,021	960 * 10 <sup>-14</sup>	960 * 10 <sup>-14</sup>	200 * 10 <sup>-15</sup>	250 * 10 <sup>-12</sup>
Kauczuk butylowy (polizobutylen)	CO <sub>2</sub>	0,670	580 * 10 <sup>-14</sup>	580 * 10 <sup>-14</sup>	3900 * 10 <sup>-15</sup>	7900 * 10 <sup>-12</sup>
	O <sub>2</sub>	0,120	810 * 10 <sup>-14</sup>	810 * 10 <sup>-14</sup>	970 * 10 <sup>-15</sup>	1400 * 10 <sup>-12</sup>
	N <sub>2</sub>	0,054	450 * 10 <sup>-14</sup>	450 * 10 <sup>-14</sup>	240 * 10 <sup>-15</sup>	300 * 10 <sup>-12</sup>
	H <sub>2</sub>	0,035	15000 * 10 <sup>-14</sup>	15000 * 10 <sup>-14</sup>	5300 * 10 <sup>-15</sup>	470 * 10 <sup>-12</sup>

\* D<sub>0</sub> - współczynnik "zerowej koncentracji" wzajemnej dyfuzji zinterpretowany na podstawie Pierwszego i Drugiego Prawa Fick'a

\*\* D<sub>1</sub> - współczynnik "średni ważony" wzajemnej dyfuzji zinterpretowany na podstawie Pierwszego i Drugiego Prawa Fick'a

Jak widać z tabeli 1 materiały, z których wykonana jest opaska polietylenowa z klejem butylokauczukowym pod określonym ciśnieniem przepuszcza różne gazy. Opaska kurczy się, a tym samym naciąga, mocniej naciskając na izolowaną rurę.

### 3. Zagrożenie korozją pod pustą przestrzenią

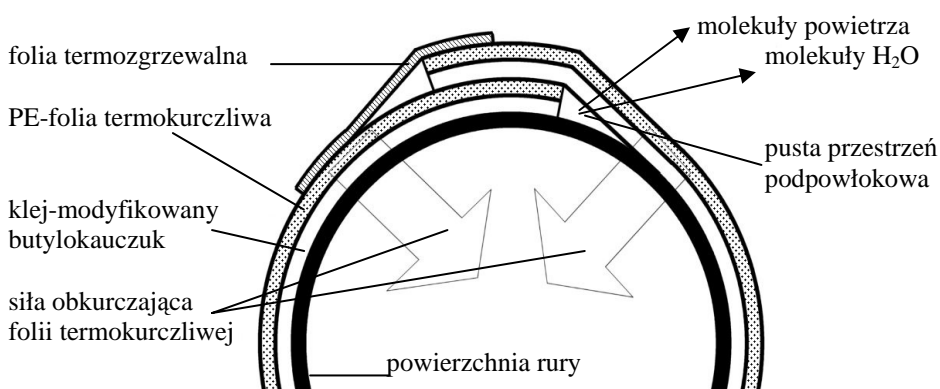
Korozja rurociągów stalowych jest wywoływana przez chemiczne reakcje między stopami żelaza a tlenem i parą wodną z otoczenia. Jeżeli będzie izolowało się tlen i parę wodną od zewnętrznej powierzchni rury to uniknie się dzięki temu korozji. Oddzielenie powierzchni rury od reagentów reakcji korozyjnych następuje poprzez izolowanie rurociągu od środowiska zewnętrznego.

Jako materiał izolacyjny stosuje się materiały organiczne z małą przepuszczalnością tlenu i pary wodnej. W przypadku systemów nawojowych stosuje się szczególnie butylokauczuk i folię polietylenową.

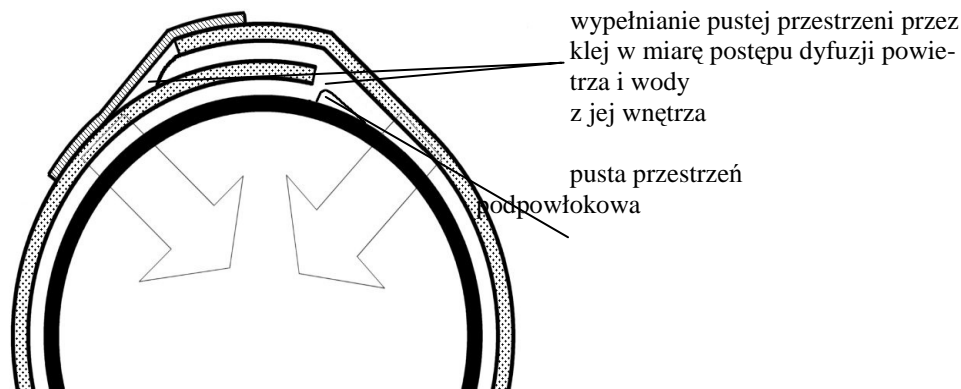
Także i te materiały w niewielkim stopniu przepuszczają tlen i parę wodną. Następstwem występowania pustej przestrzeni pod nieuszkodzoną izolacją jest przenikanie z środowiska zewnętrznego tlenu i pary wodnej. Jest to główną przyczyną występowania korozji podpowłokowej.

Znacznie bardziej niekorzystne są warunki w pustych przestrzeniach w miejscach przestrzennie daleko rozciągniętych wzdłuż spawu podłużnego. Elektrolit z gruntu przepływa przez puste przestrzenie dużo szybciej dostarczając tlen i wodę, co prowadzi do podwyższonego stopnia korozji. W niekorzystnych warunkach może powstać wżer korozyjny i ściana rurociągu może skorodować we względnie krótkim czasie (od roku do kilku lat).

### 4. Mechanizm działania powłoki termokurczliwej z klejem butylokauczukowym



Rys. 1. Stan bezpośrednio po montażu



Rys. 2. Zanikanie pustej przestrzeni podpowłokowej

## 5. Zalety izolacji z klejami butylokauczukowymi

Jeżeli podczas montażu izolacyjnych powłok termokurczliwych z klejem butylokauczukowym zostanie pod powłoką zamknięte powietrze oraz para wodna (wilgoć), to znajdą się one pod wpływem ciśnienia wynikającego z napięcia wywołanego obkurczaniem termokurczliwej folii PE. Ciśnienie to powoduje powolne przenikanie powietrza, wilgoci przez powłokę termokurczliwą z Polietylenu lub Polipropylenu. Teoretycznie proces ten zakończyłby się w przypadku wyrównania ciśnienia pomiędzy otoczeniem i powietrzem zamkniętym w pęcherzu pod powłoką izolacyjną.

Ten przypadek jednak nie występuje, gdyż folia termokurczliwa naciska stale, a w miarę opróżniania pęcherza w jego miejsce wpływa miękki klej (specjalnie modyfikowany butylokauczuk) utrzymując zwiększone ciśnienie gazu w pęcherzu co powoduje dalszą dyfuzję aż do całkowitego zaniku pęcherza i wypełnienia wszystkich wolnych przestrzeni przez butylokauczuk.

Opisany powyżej proces zaniku pustych przestrzeni jest możliwy dzięki takim właściwościom materiałów termokurczliwych, jak:

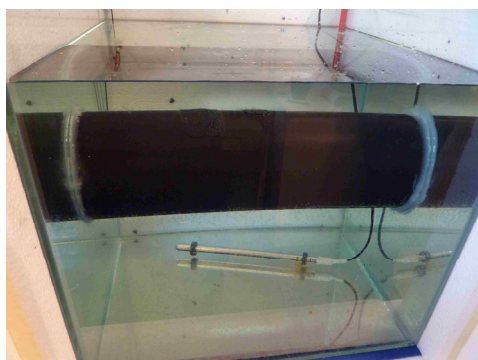
- miękkiej i elastycznej strukturze klejów butylokauczukowych,
- ciągłemu działaniu dużej siły obkurczającej folii PE.

Należy przy tym zauważyć, że siła nacisku folii PE nie jest mała, wprawdzie przy temperaturze obkurczania  $>140^{\circ}\text{C}$  siła ta oddziałuje z wartością ok. 2 N/cm szerokości folii to po ochłodzeniu przy temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  oddziałuje już z wartością ok. 22 N/cm szerokości folii [3]. W związku z tym klej butylokauczukowy dociskany jest szczególnie mocno do powierzchni rury dopiero po ochłodzeniu, po procesie kurczenia w czasie montażu.

## 6. Opis przeprowadzonego badania odspajania katodowego

Badanie odspajania katodowego przeprowadzono w następujący sposób. W naczyniu szklanym została umieszczona pozioma rura stalowa o średnicy 100mm zaizolowana materiałem termokurczliwym SM C50 firmy Vogelsang. Następnie naczynie zostało napełnione 0,5 molowym roztworem chlorku sodu (NaCl) w wodzie destylowanej. Ustalono napięcie

-1,5V w odniesieniu do elektrody Cu/CuSO<sub>4</sub>. Spadek napięcia zmierzony na boczniku pozwolił ustalić wielkość oporności izolacji zanurzonego odcinka rury na około 10<sup>10</sup>Ω.



Rys. 3. Stanowisko badawcze



Rys. 4. Stanowisko badawcze

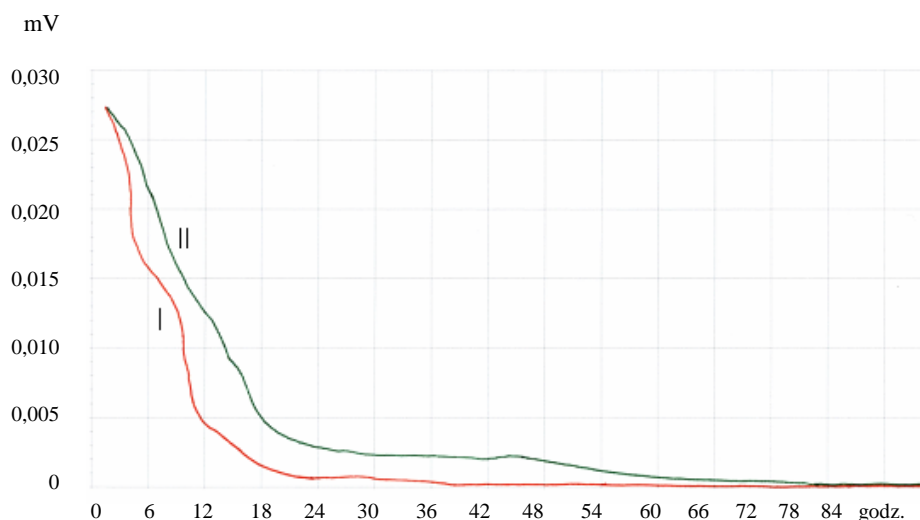
### 6.1. Przypadek 1

Wykonano defekt w izolacji o średnicy 6mm zgodnie z normą PN-EN 12068 sięgający powierzchni stali. Uszkodzona izolacja spowodowała wzrost prądu ochrony. W trakcie prowadzenia pomiarów stwierdzono systematyczne obniżanie prądu ochrony katodowej już po drugim dniu prowadzonych badań. Prąd ochrony osiągnął wartość początkową równej izolacji bez defektu po 5 dniach prowadzonego doświadczenia. Pomimo stwierdzenia naprawy izolacji postanowiono kontynuować próbę zgonie z normą przez 28 dni. Po określonym wcześniej czasie poziom elektrolitu obniżono i osuszono izolację. Przed przystąpieniem do badania zgodnego z normą usunięto butylokauczuk, który naprawił uszkodzenie. Po wykonaniu nacięcia izolacji w miejscu uszkodzenia nie stwierdzono wystąpienia odspajania katodowego. W przedstawionych warunkach prowadzonego badania wartość odspajania katodowego jest niezauważalnie mała.

### 6.2. Przypadek 2

Doświadczenie zostało powtórzone – założono utrzymywanie temperatury elektrolitu na poziomie 50°C. Wynik badania zgodnie z przewidywaniami zakończył się takim samym rezultatem, to znaczy nie stwierdzono wystąpienia odspojenia. W przypadku prądu ochrony znaczny spadek zauważono już po pierwszym dniu badania, natomiast trzeciego dnia osiągnął ponownie wartość początkową dla nieuszkodzonej izolacji.

Z otrzymanych wyników 1 i 2 przypadku można stwierdzić, że dla izolacji z klejem butylokauczukowym w przypadku małych uszkodzeń, które szybko ulegają samonaprawieniu problem odspajania katodowego nie występuje bądź występuje w stopniu niezauważalnym w przedstawionej metodzie badania i nie zagraża późniejszej eksploatacji danego rurociągu.



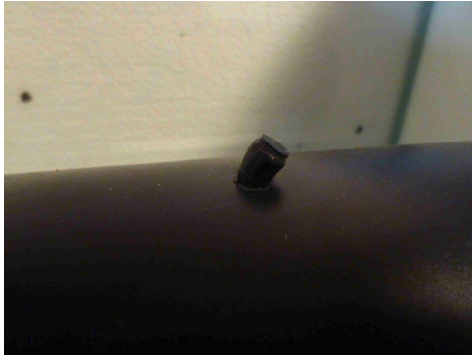
Rys. 5. Wykres pomierzonego napięcia na boczniku w funkcji czasu  
 II – 20°C (przyp. 6,1)      I – 50°C (przyp. 6.2)

### 6.3. Przypadek 3

W związku z otrzymanymi wynikami postanowiono powtórzyć doświadczenie wycinając ponadnormatywny otwór o średnicy 18mm, który w tym przypadku symuluje duży defekt. Takie uszkodzenie nie ulegnie w pełni samoczynnemu naprawieniu. W trakcie 28 dni prowadzenia badania nastąpił wypływ butylokauczuku, który nieznacznie zmniejszył prąd ochrony 3 dnia od rozpoczęcia. Po usunięciu wypływki i nacięciu izolacji nie stwierdzono odspajania katodowego.

### 6.4. Przypadek 4

Uszkodzenie zostało naprawione, natomiast badanie ponownie powtórzono przy temperaturze 50°C. Również i w tym przypadku nie stwierdzono odspajania katodowego. W związku z powyższym uzupełniono elektrolit i postanowiono kontynuować doświadczenie. Eksperyment został wydłużony aż do 120 dni. Po tym okresie czasu stwierdzono odspojenie katodowe o wielkości rzędu 3mm.



Rys. 5



Rys. 6

## 7. Wnioski

Jak wynika z wykonanego badania materiały izolacyjne z klejem butylokauczukowym posiadają znacznie lepsze właściwości w przypadku zapobiegania odspajaniu katodowemu niż alternatywne rozwiązania izolacji połączeń spawanych.

Główną charakterystyką przedstawianych materiałów izolacyjnych jest ich możliwość do zanikania pustek powietrznych oraz samoczynnej naprawy niewielkich uszkodzeń powstałych w trakcie montażu oraz eksploatacji rurociągu. Przedstawione właściwości pozwalają na minimalizację możliwości wystąpienia odspajania katodowego lub eliminują możliwość jej występowania.

## 8. Dalsze działania

Firma AGCOR zamierza kontynuować te doświadczenia, ale już w warunkach polowych. Autorzy mają nadzieję zaprezentować ich wyniki na następnej Konferencji.

## Literatura

- [1] Pieniążek W., *Odspajanie katodowe jako wskaźnik oceny współpracy powłoki z ochroną katodową. Wybrane zagadnienia*, Materiały XIII Konferencji PKEoPK, Ostróda 2014.
- [2] Sokólski W., *Komentarz do rozporządzenia ministra gospodarki z dnia 25 listopada 2005 r.* (Dz. U. Nr 243, poz. 2063), Gdańsk 2005, źródło: [www.corropol.pl/teksty/komentarz.mg.htm](http://www.corropol.pl/teksty/komentarz.mg.htm).
- [3] Garyantesiewicz A., *Zasadnicze różnice występujące w mechanizmie procesu izolowania między materiałami starej i nowej generacji*, Materiały IX Konferencji PKEoPK, Zakopane 2006.
- [4] Jacob R., *Zagrożenie korozją pod pustą przestrzenią*, materiał prywatny
- [5] Norma PN-EN 12068:2002 z 12 grudnia 2002 r.