



**ODSPOJENIE KATODOWE JAKO WSKAŹNIK OCENY
WSPÓŁPRACY POWŁOKI Z OCHRONĄ KATODOWĄ
WYBRANE ZAGADNIENIA**

**CATHODIC DISBONDMENT AS EVALUATION FACTOR
FOR COOPERATION OF COATING AND CATHODIC
PROTECTION. SELECTED PROBLEMS**

Wiesław Pieniążek

ANTICOR Wieliczka

Słowa kluczowe: powłoki przeciwkorozyjne, ochrona katodowa, odspojenie katodowe, metody badań, badania laboratoryjne i poligonowe
Keywords: anticorrosion coatings, cathodic protection, cathodic disbondment, testing methodologies, laboratory and experimental area tests

Streszczenie

W pracy poruszono stale dyskutowany, ważny problem współpracy ochrony katodowej z uszkodzoną powłoką przeciwkorozyjną. Na podstawie materiałów dostarczonych przez producentów systemów powłokowych, badania odspojenia katodowego dwóch rodzajów powłok przebadanych w akredytowanym laboratorium, została przedstawiona opinia autora pracy na temat znaczenia i przydatności laboratoryjnych badań odspojenia katodowego w ocenie współpracy obydwóch systemów ochrony przeciwkorozyjnej rurociągów.

Summary

In this paper a continuously discussed and important problem concerning cooperation the cathodic protection system and defected pipeline coating is presented. On the basis of technical materials received from producers of anticorrosion systems, many cathodic disbonding tests for two kinds of pipeline coating performed in accredited laboratories the author's opinion is presented. This opinion is focused on the significance and the use of the laboratory tests of cathodic disbonding for evaluation of cooperation of both pipeline anticorrosion protection systems.

1. Wprowadzenie

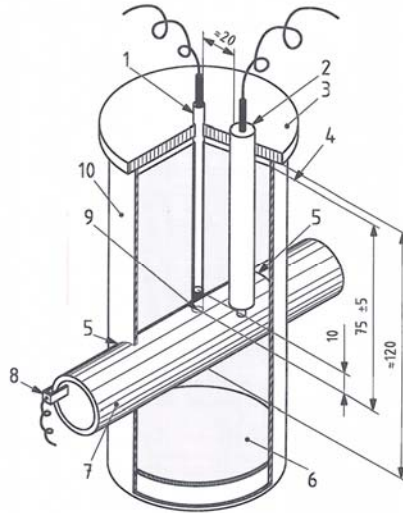
Badania odporności na odspojenie katodowe są prowadzone dla powłok przeznaczonych do pracy w środowisku elektrolitycznym (głównie w ziemi) i współdziałających z ochroną katodową. Jest to wymagane między innymi w celu zapewnienia kompatybilności powłok z ochroną katodową, inaczej, w celu cyt.: „zapewnienia właściwej współpracy powłok organicznych z ochroną katodową rurociągu” [10]. Znane są, ustanowione przed wielu laty amerykańskie normy ASTM: G-8, G-19, G-42, G-80 i G-95, dotyczące tego problemu. W zakresie większości znowelizowanych obecnie norm europejskich, formułujących wymagania odnośnie do powłok przeciwkorozyjnych, znajduje się rozdział dotyczący badania odspojenia katodowego (nota bene; norma PN-EN 12068 posiada już w tytule słowa „ochrona katodowa” [11]). Metodyka badania odspojenia katodowego przedstawiona w tych normach oparta jest, w znacznym stopniu, na wcześniej wymienionych dokumentach amerykańskich. Oprócz metody badania, w normach podawane są dopuszczalne wartości graniczne promienia odspojenia katodowego, przyjmowanego powszechnie jako wskaźnik oceny tej właściwości. Jak czytamy w [11]: „*aby metoda badań była rzetelna, powinna być oparta na badaniach próbek umieszczonych w rzeczywistym środowisku korozyjnym*”. Odpowiednią metodykę badań, stosowaną zresztą w pomiarach korozyjnych oraz wymagania odnośnie do oceny wyników, formułowała tylko norma ASTM G-19 [6], wycofana bez zastąpienia w 2010 r. między innymi ze względu na małą powtarzalność wyników badań.

Na koniec, można znowu przytoczyć cytaty z normy PN-EN 12068: „*należy dążyć do zgromadzenia odpowiednich danych*”. Można mieć nadzieję, że wiele ośrodków badawczych podejmie ten ważny problem.

2. Metody badań odspojenia katodowego

Badania odspojenia katodowego są przeprowadzane w laboratoriach, na próbkach rur z powłoką, w której jest wykonany sztuczny defekt powłoki. Defektem jest otwór o średnicy 6 mm, sięgający powierzchni stali. Próbkę (odcinek rury minimum 300 mm długości) umieszcza się w odpowiednio przygotowanym naczyniu, które następnie jest napełniane 0,5 molowym roztworem chlorku sodu (Na Cl) w wodzie destylowanej. Schemat standardowego stanowiska jest pokazany na rys. 1. Możliwe jest także utworzenie stanowiska bezpośrednio na rurze z powłoką przez odpowiednie zamocowanie i uszczelnienie naczynia z elektrolitem. (zob. np. [12]).

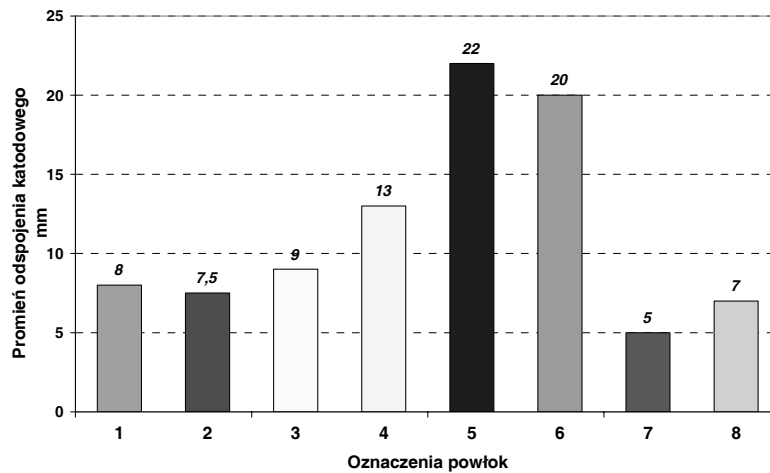
Badanie trwa 28 dni. Potencjał badanej rury względem elektrody odniesienia jest ustalany w zależności od rodzaju tej elektrody. Dla najczęściej stosowanej elektrody Cu/nasycony CuSO_4 , potencjał odniesienia wynosi $-1,50 \pm 0,01 \text{ V}$. Potencjał ten trzeba mierzyć co 24 godziny i w miarę konieczności korygować. Ważne jest także utrzymanie stałej temperatury elektrolitu. Po zakończeniu badania próbkę należy umyć i wysuszyć. Poczynając od brzegu otworu należy wykonać ostrym nożem promieniowe nacięcia do powierzchni stali, co 60° i długości co najmniej 30 mm. Następnie, ostrym końcem noża, podejmuje się próby odrywania poszczególnych segmentów naciętej powłoki od powierzchni stali, z pomiarem wielkości tego oderwania. Wynikiem badania jest tzw. średni promień odspojenia obliczony jako średnia arytmetyczna z wykonanych pomiarów.



Rys. 1. Stanowisko badawcze [12]

1 – anoda z drutu platynowego $\varnothing 0,8\text{mm}$, 2 – elektroda odniesienia Cu/CuSO₄, 3 – pokrywa z tworzywa sztucznego, 4 – poziom elektrolitu, 5 – otwór w ścianie naczynia, 6 – dno naczynia, 7 – uszczelniona względem naczynia rura z powłoką, 8 – katoda robocza (rura), 9 – otwór (defekt) $\varnothing 6\text{ mm}$, 10 – ścianka naczynia

Na rysunku 2 przedstawiono wykres kolumnowy obrazujący porównanie wartości promienia odspojenia katodowego dla różnych powłok [4] wyznaczone według [5].

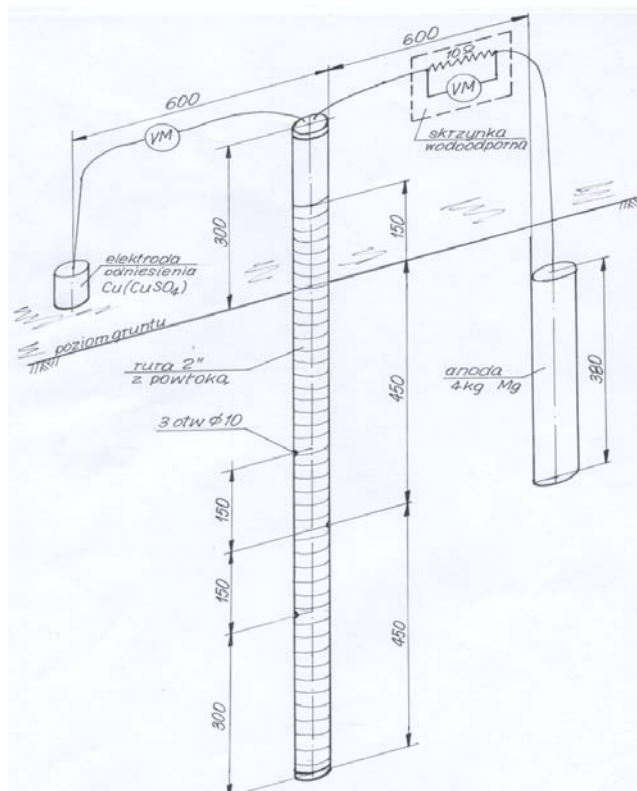


Rys. 2. Średnie promienie odspojenia katodowego dla różnych powłok [4]

1 – system taśm samoprzylepnych, 2 – Synergy, 3-PU-Urecoat, 4 – Uretan „Coal Tar”, 5 – powłoka bitumiczna, 6 – powłoka epoksydowa FBE, 7 – rękaw termokurczliwy, 8 – 3LPE (nad słupkami wartości średniego promienia odspojenia katodowego)

Jak to wspomniano wyżej badania w warunkach polowych były wykonywane zgodnie z [6]. W tym miejscu zostanie podany krótki opis tej metody, w celu zorientowania lub przypomnienia zainteresowanym idei tejże metody.

Zaślepienie na obu końcach próbki rur o średnicy 2 cali i długości 1200 mm z powłoką przeciwkorozyjną były zakopywane w glebie na głębokość 900 mm. Uproszczony schemat układu pomiarowego pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Uproszczony schemat stanowiska oraz układu pomiarowego do polowego badania odspojenia katodowego, wg metody przedstawionej w normie [6]

Gleba powinna dokładnie przylegać do powierzchni powłoki zakopanej rury, a powierzchnia styku powinna wynosić 36 cali^2 ($23\,227 \text{ mm}^2$). W powłoce wykonywano 3 otwory o średnicy 10 mm, sięgające powierzchni rury. Pierwszy otwór znajdował się na głębokości 150 mm pod powierzchnią gleby, drugi 150 mm poniżej pierwszego i był przestawiony o 180° (czyli znajdował się po przeciwnej stronie rury) a trzeci był przesunięty o dalsze 150 mm względem drugiego i znajdował się w jednej linii z pierwszym. Cylindryczną anodę magnezową o masie 4 kg i długości 380 mm zakopywano około 600 mm od rury (odległość jest mierzona od pobocznic walców – rury i anody). Elektroda odniesienia (Cu/CuSO_4) znajdowała się na ziemi, w odległości 600 mm od wspomnianej pobocznic rury, po drugiej stronie anody magnezowej.

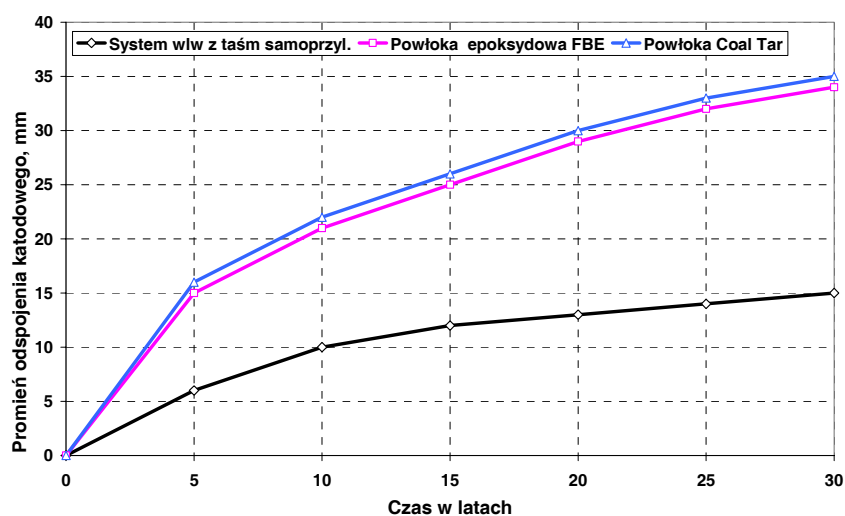
W odstępach 30-dniowych należało wykonać pomiary:

- rezystancji gleby;
- potencjału początkowego rury względem ziemi za pomocą elektrody odniesienia (Cu/CuSO_4);
- połączyć anodę z próbką poprzez obwód zawierający w szeregu opornik $R=10\pm 0,1\Omega$ (ze zwijanego drutu) i dalej zmierzyć;
- wartość E , a uwzględniając R obliczyć wartość prądu $I=E/10$, A;
- potencjał spolaryzowany pomiędzy próbką i elektrodą odniesienia metoda OF/ON (potencjał polaryzacji względem Cu/CuSO_4 powinien być $\leq 1,45\text{V}$).

Badanie trwa 18 miesięcy lub dłużej, w zależności do kondycji gleby.

Raport z badań zawierał uporządkowane w czasie wartości wszystkich zmierzonych wielkości elektrycznych, a po zakończeniu pomiarów wielkość odspojenia w mm^2 , dla każdego otworu, z przeliczeniem na promień odspojenia.

Na rysunku 4 jest pokazany wykres zmian promienia odspojenia katodowego w funkcji czasu, dla trzech powłok, opracowany w *Research and Development Department* firmy Polyken [4], na podstawie badań polowych przeprowadzonych według ASTM G-19.



Rys. 4. Zmiany średniego promienia odspojenia katodowego w funkcji czasu, dla wybranych powłok [4]. Badania polowe według [6]

3. Odspojenie katodowe powłok uzupełniających na tle powłok fabrycznych

Przy stosowaniu nowoczesnych materiałów powłokowych, charakteryzujących się wysokimi właściwościami elektrycznymi i mechanicznymi parametry ochrony katodowej zależą od sumarycznej powierzchni defektów w izolacji. Niezwykle ważna jest zatem jakość i kultura prac przy nakładaniu powłoki, a także rzetelny odbiór jakościowy przed zasypaniem rurociągu. Wymagania te są szczególnie ważne przy nakładaniu powłok uzupełniających, ponieważ na placach budowy nie ma tak „komfortowych” warunków jak w izolerniach rurowni hut

i dlatego te powłoki mogą (ale nie powinny) być jakościowo gorsze. Jak wiadomo, powłoki uzupełniające są obecnie wytwarzane najczęściej z [1], [2]:

- a) z materiałów termokurczliwych (przeważnie);
- b) z taśm samoprzylepnych;
- c) z tworzyw nakładanych w stanie ciekłym (epoksydów – EP, poliuretanów – PU, powłok kompozytowych).

Do dalszej analizy wybrano powłoki nałożone w wielowarstwowym systemie taśm samoprzylepnych (primer – warstwa „wewnętrzna”, zasadniczej ochrony przeciwkorozyjnej – warstwa „zewnętrzna”, ochrony mechanicznej oraz powłoki wykonane z rękawów termokurczliwych, w systemie trójwarstwowym; z primerem epoksydowym. Są to najczęściej stosowane powłoki uzupełniające połączeń spawanych budowanych rurociągów.

W tablicy 1 są zestawione wartości przyczepności tych powłok do powierzchni rury oraz wartości promienia odspojenia katodowego, na tle tych samych parametrów dla powłoki fabrycznej typowej 3LPE. Są to dane z badań laboratoryjnych, przeprowadzone metodą opisaną w p. 2. Należy zwrócić uwagę, że badania te są przeprowadzane w warunkach bardzo silnej polaryzacji katodowej (zdaniem specjalistów – praktyków niezwykle rzadko spotykanej w rzeczywistej eksploatacji rurociągów).

Jak wynika z tych danych, rękaw termokurczliwy jest w stosunku do systemów taśmowych, tylko nieco lepszym zabezpieczeniem połączeń, z punktu widzenia wielkości promienia odspojenia katodowego, chociaż przyczepność rękawa do zabezpieczanej powierzchni rury jest znacznie większa. Systemy taśmowe są też w niektórych przypadkach niezastąpione (np. przy uzupełniających izolacjach czynnych rurociągów o dużej średnicy, transportujących zimną wodę do aglomeracji miejskich).

Tablica 1. Wartości przyczepności do powierzchni rury oraz promienia odspojenia katodowego dla przykładowych, rzeczywistych powłok przeciwkorozyjnych

Typ powłoki	Systemy taśmowe Klasy C50 (PN-EN 12068) Typ 1D wg (ISO 21809-3)	Rękaw termokurczliwy Klasa C60 HT (PN-EN 12068), typ 2B (ISO 21809)	Powłoka fabryczna 3LPE (DIN 30670, PN-EN-ISO 21809-1)
Przyczepność do rury, w temp. 23°C, N/mm	1,3 (≥1,0)*	7 (≥2,5)*	15-20 (min.8,0)**
Przyczepność do rury, w max. temp. pracy, N/mm	0,2 (≥0,1)*	0,5 (≥0,2)*	15 (min.3,0)**
Promień odspojenia katodowego, mm, w temp 23°C	7 (≤15)*	5 (≤8)*	(≤8)**
Promień odspojenia katodowego, mm w max. temp. pracy	14 (wg umowy)*	12 (≤15)*	2-5*** (≤10)**

* ISO 21809-3, ** PN-EN-ISO 21809-1, *** badanie wg ASTM G-8

4. Uwagi końcowe

Odspojenie katodowe występuje w środowisku elektrochemicznym, w miejscu uszkodzenia powłoki. Jeśli przyczepność do zabezpieczanej powierzchni jest niewłaściwa wskutek niestarannego przygotowania powierzchni lub niestarannego nałożenia powłoki, powstają znakomite warunki do inicjacji odspojenia powłoki od powierzchni. W tym miejscu należy jeszcze raz przypomnieć, że przyczepność powłoki z tworzywa sztucznego do powierzchni metalowej ma charakter ściśle mechaniczny. W procesie nakładania powłoka jest „zakotwiczana” w mikro-nierównościach wytworzonych celowo w procesie odpowiedniej obróbki powierzchni przygotowywanej pod powłokę. Jeśli te nierówności nie zostaną całkowicie wypełnione primerem lub dobrze upłynnionym materiałem warstwy przylepnej rękawa termokurczliwego (zwanego często klejem), względnie właściwie przygotowanym materiałem poliuretanowym czy epoksydowym, wówczas już na początku powstaną warunki do odspojenia. Wskutek ciśnienia elektroosmotycznego, prąd ochrony katodowej może wówczas nie dotrzeć do mikro szczeliny podpowłokowej, natomiast z łatwością dostanie się do niej wilgoć, która spowoduje powstanie i propagację korozji pod powłoką.

Współczesne powłoki uzupełniające z tworzyw sztucznych powinny być zatem wykonywane bardzo starannie, z zachowaniem wszystkich warunków technicznych wynikających z technologii ich nakładania. Wszelkie uszkodzenia stwierdzone na etapie budowy powinny być starannie i dokładnie usunięte. Szczególnej kontroli powinny podlegać grubość, szczelność powłoki oraz jej przyczepność do powierzchni metalu. Ochrona katodowa może nie usunąć skutków wszystkich zaistniałych nieprawidłowości, gdy pojawia się uszkodzenia.

Wobec braku odpowiedniej bazy danych utworzonej z wyników z badań polowych, badania laboratoryjne są jedynym wiarygodnym źródłem informacji dotyczącym odspojenia katodowego. Chociaż systemy ochrony katodowej, które pracują w normalnym i poprawnie „ustawionym” reżymie technologicznym, bardzo rzadko znajdują się w takich warunkach, jakie są wymagane podczas przeprowadzanych badań przez odnośne normy, to jednak badania te dają pogląd co do współpracy obydwóch systemów ochrony przeciwkorozyjnej podczas eksploatacji rurociągu.

Systematycznie prowadzone pomiary korozyjne dostarczają ogromnej ilości danych co do stanu powłoki rurociągu. Metodyka pomiarów wymaganych w wycofanej normie ASTM G-19 jest podobna (jeśli nie analogiczna) do stosowanych tam procedur. Należałoby się zastanowić nad wykorzystaniem bazy wyników pomiarów korozyjnych i odpowiednim ich opracowaniem w celu uzyskania zależności odspojenia katodowego od czasu eksploatacji rurociągów. Zdaniem autora pracy byłby to bardzo dobry, osadzony w rzeczywistości, cenny materiał dla projektantów i wykonawców powłok przeciwkorozyjnych.

Temat przedstawiony w niniejszej pracy nie jest w pełni wyczerpany. Istnieją różnice zdań odnośnie do znaczenia badań odspojenia katodowego dla oceny współpracy powłoki z ochroną katodową. Dyskusja na konferencji może wiele wyjaśnić oraz uporządkować opinie, ważne dla praktyki ochrony przeciwkorozyjnej.

Literatura

- [1] Pieniążek W., *Powłoki przeciwkorozyjne nakładane na placach budowy. Wybrane zagadnienia aplikacji i eksploatacji*, Materiały IX Konferencji PKEoPK, Zakopane 2006.
- [2] Pieniążek W., Košťal R., *Experiences on the Application of Multilayer Anticorrosion Systems*, Proceedings of 13th Conference and Exhibition of Techniques and Materials Used in Anticorrosion Protection, Košice 2003.
- [3] Sokólski W., *Izolacje przeciwkorozyjne a ochrona katodowa rurociągów*, Materiały II Międzynarodowego Sympozjum POLYKEN w POLSCE, Zakopane 1994.
- [4] Materiały techniczne dotyczące systemów POLYKEN, Berry Plastics, ANTICOR.

Normy

- [5] ASTM G-8 Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings.
- [6] ASTM G-19 Standard TEST Method for Disbonding Characteristics of Pipeline Coatings by Direct Soil Burial.
- [7] ASTM G-42 Test Method for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings Subjected to Elevated Temperatures.
- [8] ASTM G-80 Test Method for Specific Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings.
- [9] ASTM G-95 Test Method for Cathodic Disbondment Test of Pipeline Coatings (Attached Cell Method).
- [10] ISO-21809-3 Petroleum and Natural Gas industries –External Coatings for Buried or Submerged Pipelines used in Pipeline Transportation Systems-Part 3 Field Joint Coatings.
- [11] PN-EN 12068 Ochrona katodowa. Zewnętrzne powłoki organiczne stosowane łącznie z ochroną katodową do ochrony przed korozją podziemnych lub podwodnych rurociągów stalowych. Taśmy i materiały kurczliwe.
- [12] PN-EN-ISO 21809-1 Przemysł naftowy i gazowniczy – Powłoki zewnętrzne rurociągów podziemnych i podmorskich stosowanych w rurociągowych systemach transportowych – Część 1: Powłoki poliolefinowe (3-warstwowe PE i 3-warstwowe PP), część 3.