

IX Krajowa Konferencja
POMIARY KOROZYJNE W OCHRONIE ELEKTROCHEMICZNEJ
9-th National Conference
CORROSION MEASUREMENTS IN ELECTROCHEMICAL PROTECTION
7-9. 06. 2006 Zakopane, Poland



POWŁOKI PRZECIWKOROZYJNE NAKŁADANE NA PLACACH BUDOWY
WYBRANE ZAGADNIENIA APLIKACJI I EKSPLOATACJI

ANTICORROSION COATINGS MADE ON THE FIELDS
SELECTED PROBLEMS OF APPLICATION AND OPERATING

Wiesław Pieniążek

ANTICOR, 32-020 Wieliczka ul. Wygoda 28
pieniazek.w@anticor.pl

Słowa kluczowe: uzupełniające powłoki przeciwkorozyjne, ochrona katodowa, odspojenie katodowe

Key words: anticorrosion coating, field application, cathodic protection, cathodic disbonding

Streszczenie

W pracy omówiono problematykę nakładania powłok uzupełniających, które mogą być nakładane tylko w warunkach polowych. W związku z tym często nie są dotrzymywane warunki techniczne procesu nakładania. Zwrócono uwagę na skutki jakie to może powodować w procesie eksploatacji rurociągu a w szczególności na współpracę powłoki z ochroną katodową.

Summary

The paper deal with manufacturing problems with supplementary pipeline's coating. These coatings are made only in field conditions. In connection with the technical conditions of the coating process are not fulfilled frequently. The special attention is paid to effect which could be produced in pipeline operating process particular no cooperation the passive and active anticorrosion protection of it.

1. Wstęp

Ochronę przeciwkorozyjną należy rozpatrywać jako system wyższego rzędu [2], który jest zbudowany z następujących, wzajemnie powiązanych i współzależnych podsystemów:

- I. Podsystemu materiału chronionego obiektu (rurociągu, zbiornika, armatury, itd.)
- II. Podsystemu ochrony pasywnej (czyli powłok)
- III. Podsystemu ochrony aktywnej (czyli ochrony katodowej)

W każdym z tych podsystemów występuje, między innymi, podsystem niższego rzędu obejmujący jakość i kontrolę, ważny z punktu widzenia prawidłowego i długotrwałego funkcjonowania ochrony przeciwkorozyjnej.

W niniejszej pracy główna uwaga zostanie skupiona na ochronie przeciwkorozyjnej rurociągów i to w zakresie powłok uzupełniających, które są wykonywane na placach budowy (powłoki połączeń spawanych, odgałęzień, czyli tzw. trójników, krzywizn - czyli łuków i kolanek oraz armatury. Powłoki te są obecnie wytwarzane:

- a) z materiałów termokurczliwych
- b) z taśm samoprzylepnych
- c) z tworzyw nakładanych w stanie ciekłym (epoksydów -EP, poliuretanów- PU)

Dwa pierwsze systemy są nazywane wielowarstwowymi z uwagi na specyficzną, najczęściej trójwarstwową strukturę budowy składającą się z primera, warstwy zasadniczej ochrony przeciwkorozyjnej oraz warstwy ochrony mechanicznej. Powłoki uzupełniające powinny być zgodne z powłoką fabryczną. Czasami mówi się potocznie, że powinny te powłoki „naśladować”.

Z ogólnych warunków właściwego doboru wszystkich przeciwkorozyjnych powłok należy wymienić;

- ♦ warunki eksploatacyjne (głównie temperaturę pracy ciągłej)
- ♦ warunki otoczenia czyli tzw. agresywność środowiska.

Np. w przypadku rurociągów podziemnych istotnym jest czy gleba jest skalista, piaszczysta, gliniasta, wilgotna czy sucha, zanieczyszczona olejem, paliwem, chemikaliami i innymi czynnikami. Odpowiednia uwaga powinna być również skupiona na możliwości występowania naprężeń gruntu, i zagrożenia prądami błędzającymi. Wreszcie, należy zbadać możliwość występowania w otoczeniu projektowanego rurociągu, szczepów bakterii wywołujących korozję mikrobiologiczną.

W przypadku rurociągów podwodnych trzeba uwzględnić stopień zasolenie, alkaliczność oraz burzliwość danego środowiska wodnego, natomiast jeśli rurociąg przebiega nad ziemią; konieczne jest wzięcie pod uwagę zmian temperatury, intensywności działania promieni UV lub ozonu.

2. Wymagania stawiane współczesnym powłokom przeciwkorozyjnym

Bez względu na rodzaj materiałów powłokowych i technologię nakładania powłoki wymagane jest uzyskanie odpowiednich wartości wskaźników następujących właściwości, które są określone w odpowiednich normach dotyczących danej powłoki. Są to:

- a) przyczepność do zabezpieczanej powierzchni, przyczepności do powłoki fabrycznej oraz pomiędzy poszczególnymi warstwami, również na zakładkach (jeśli występują)
- b) odporność na ścinanie (i związane z tym zsuwanie się z powłoki fabrycznej)
- c) wytrzymałość na wgniatanie i uderzenie,
- d) paroprzepuszczalność i absorbcja wody,
- e) odporności na działanie bakterii powodujących korozję mikrobiologiczną
- f) rezystancja jednostkowej,
- g) odporność na odspojenia katodowe

Dwie ostatnie z powyższych właściwości odgrywają dużą, a nawet zasadniczą rolę przy prawidłowym współdziałaniu powłoki z ochroną katodową [5].

3. Współdziałanie powłok przeciwkorozyjnych z ochroną katodową

Jak to już wspomniano wyżej, rezystancja jednostkowa (tj. opór właściwy) powłoki ma ogromne znaczenie dla ochrony katodowej ponieważ charakteryzuje ona rezystancję przejścia prądu ochrony katodowej z ziemi do rurociągu. Im większa jest wytrzymałość mechaniczna powłoki, tym mniejsze jest prawdopodobieństwo powstania w niej defektów, a tym samym większa jest sumaryczna rezystancja jednostkowa i w rezultacie mniejsza gęstość prądu ochrony katodowej.

W tablicy 1 są zestawione wartości rezystancji jednostkowych najczęściej spotykanych powłok. Powłoka bitumiczną uwzględniono tutaj dla celów porównawczych (także ze względów historycznych)

Tablica 1. Rezystancja jednostkowa powłok w stanie nowym

Rodzaj powłoki	Wymagana rezystancja jednostkowa $\Omega \times m^2$	Norma odniesienia
Systemy z taśm samoprzylepnych „na zimno” np. Polyken, Anticor Plast	$\geq 10^6$ dla wszystkich klas	PN-EN 12068
Systemy z taśm samoprzylepnych „na gorąco” (Synergy)	$\geq 10^6$ dla wszystkich klas	
Powłoki z materiałów termokurczliwych, np. Raychem	$\geq 10^6$ dla wszystkich klas	
3LPE	$\geq 10^8$	DIN 30670 i pr EN 10285
3LPP	$\geq 10^8$	DIN 30678
PU, np. Protegol	$\geq 10^6$ (B), $\geq 10^7$ (C)	PN-EN 10289
EP, np. SPC, Powercrete	$\geq 10^6$ (A), $\geq 10^7$ (B)	PN-EN 10290
Bitumiczna	1000000	

Rezystancja jednostkowa zmniejsza się podczas eksploatacji w wyniku starzenia się (degradacji) powłok. W przypadku nowoczesnych powłok z tworzyw plastycznych i żywic proces starzenia nie jest jeszcze dostatecznie zbadany – tak dobrze jak np. w przypadku powłok bitumicznych.

W tablicy 2 są pokazane zmiany rezystancji jednostkowej dla znanych powłok, po roku i 10 latach eksploatacji.

Tablica 2. Zmiany rezystancji jednostkowej powłok w czasie eksploatacji

Rodzaj powłoki	Okres eksploatacji			
	1 rok		10 lat	
	Rezystancja jednostkowa $\Omega \times m^2$	Konieczna gęstość prądu ochronnego mA/m^2	Rezystancja jednostkowa $\Omega \times m^2$	Konieczna gęstość prądu ochronnego mA/m^2
Wielowarstwowa, z taśm samoprzylepnych PE	30000-10000	0,01-0,03	6000-3000	0,05-0,1
3LPE	300000-30000	0,001-0,01	30000-10000	0,01-0,03
Bitumiczna	10000-2000	0,03-0,15	1500-600	0,2-0,5

Dla porównania: powierzchnia bez izolacji;
„stara” izolacja bitumiczna;

$$R_p = 10 \Omega \times m^2$$
$$R_p = 100 \Omega \times m^2$$

Przy stosowaniu nowoczesnych materiałów powłokowych, charakteryzującymi 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 jej odbiór jakościowy przed zasypaniem rurociągu. Wymaganie odnośnie kultury i jakości prac jest szczególnie ważne przy nakładaniu powłok uzupełniających, ponieważ na placach budowy nie ma tak „komfortowych” warunków jak w izolerniach.

Większość znowelizowanych obecnie norm, regulujących wymagania odnośnie powłok przeciwkorozyjnych posiada już w tytule słowa „ochrona katodowa”. W każdej z nich postawione jest obecnie wymaganie przeprowadzenia badań odporności powłok na odspajanie katodowe, w celu, cyt.: „zapewnia właściwej współpracy powłok organicznych z ochroną katodową rurociągu”. Graniczne wartości tego odspojenia podawane w normach jako obligatoryjne wymaganie, dotyczą temperatury 23° C, ponieważ brak jest wystarczającej ilości wiarygodnych danych dotyczących tego zjawiska w innych (a szczególnie w wyższych) temperaturach

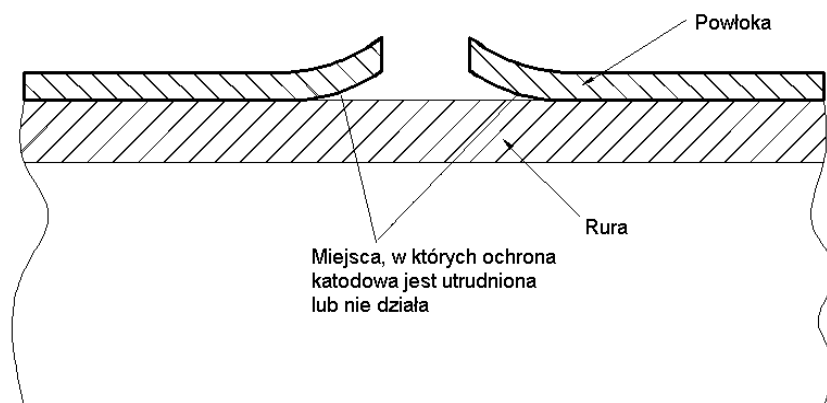
Aby metoda badań była rzetelna, powinna być oparta na badaniach umieszczonych w rzeczywistym środowisku korozyjnym. Należy tu przytoczyć znamienne cytaty z normy PN-EN 12068 „należy dążyć do zgromadzenia odpowiednich danych” i mieć nadzieje, że istnieją instytucje naukowo-badawcze, które podjęły ten ważny problem.

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 obróbki strumieniowo ścierniej przygotowania powierzchni. Jeśli te nierówności nie zostaną całkowicie wypełnione primerem lub właściwie upłynnioną warstwą przylepną (zwaną często klejem) opaski termokurczliwej względnie właściwie przygotowanym materiałem poliuretanowym czy epoksydowym, wówczas już na początku powstaną warunki do odspojenia.

Wskutek ciśnienia osmotycznego, prąd ochrony katodowej może nie dotrzeć do mikro szczeliny podpowłokowej, natomiast z łatwością dostanie się do niej wilgoć, która spowoduje powstanie i propagację korozji pod powłoką.

4. Przyczyny obniżenia jakości powłok nakładanych na placach budowy

O niektórych przyczynach obniżenia jakości powłok wspomniano już w poprzednim rozdziale. Na placach budowy, gdzie są nakładane powłoki uzupełniające, trudno jest nieraz uzyskać „komfortowe” warunki izolerni. Nie zwalnia to jednak wykonawców od ścisłego przestrzegania warunków technicznych narzuconych przez dostawców materiałów i technologii, które uwzględniają specyfikę wykonywania powłok.



Rys.1 Prąd ochrony katodowej może nie dotrzeć do mikro szczeliny odspojonej powłoki, natomiast z łatwością dostanie się tam wilgoć, która spowoduje powstanie i propagację korozji pod powłoką

Przyczyny obniżenia jakości wykonania powłok można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- a) Niestaranne przygotowanie powierzchni (szczególnie spoin i strefy przyspoinowej, oraz powierzchni istniejącej izolacji fabrycznej),
- b) Nieprzestrzeganie warunków technicznych nakładania powłoki

Pierwsza grupa została omówiona wcześniej. Należy tutaj dodać konieczność właściwego odłuszczenia powierzchni a także dokładnego ustalenia temperatury punktu rosy oraz rzeczywistej wilgotności względnej otoczenia. Czynniki te mają zasadniczy wpływ na uzyskanie wymaganej przyczepności.

W drugiej grupie należy zwrócić uwagę na następujące, niestety często popełniane błędy:

- zbyt niska temperatura podgrzania wstępnego powierzchni (opaski termokurczliwe)
- niestaranne przygotowanie primera,
- zbyt niska temperatura utwardzania primera (opaski termokurczliwe-system trójwarstwowy)
- zbyt małe naprężenie taśm,
- zaniechanie kondycjonowania taśm w temperaturach poniżej 48C
- niewłaściwa temperatura podgrzania zasadniczego-obkurczania (opaski termokurcz.)

Proces odspojenia może się łatwo rozpocząć od brzegu powłoki fabrycznej, jeśli tylko przyczepność powłoki uzupełniającej do powłoki fabrycznej zostanie utracona. Podobne zjawisko może wystąpić na zakładce powłoki wykonanej z taśm samoprzylepnych.

Właściwa przyczepność powłoki poliuretanowej czy epoksydowej do polietylenowej, wykonanej np. w systemie trójwarstwowym (3LPE), jest bardzo ważnym problemem z uwagi na szerokie możliwości izolacji połączeń spawanych i elementów armatury rurociągu.

Powłoki polietylenowe posiadają, jak wiadomo, małą energię powierzchniową (około $30 \text{ do } 40 \cdot 10^{-7}$ Jouli) z uwagi na kowalencyjne wiązania atomów [Ja]. W celu zwiększenia energii, powierzchnia ta musi być odpowiednio przygotowana metodami chemicznymi, elektrycznymi lub ogniowymi w celu uzyskania wiązań jonowych (elektrowalencyjnych). Operacja ta zwiększa wyraźnie wytrzymałość połączenia z epoksydem lub poliuretanem.

Stosunkowo najprostszą i najczęściej stosowaną jest metoda ogniowa. Podczas procesu spalania węglowodorów gazowych (w praktyce propanu lub propanu z butanem) są uwalniane wolne pierwiastki podczas formowania płomienia. Te wolne pierwiastki penetrują powierzchnię powłoki polietylenowej zwiększając jej energię (powierzchniową). Optymalna energia powierzchniowa powinna wynosić $60 \text{ do } 70 \cdot 10^{-7}$ Jouli.

Podczas płomieniowego przygotowywania powierzchnia powłoki polietylenowej musi być wolna od zanieczyszczeń a wydatek gazu i powietrza dostarczanych podczas spalania, odpowiedni. Np. wydatek powietrza powinien być około 15 do 25% większy niż podczas normalnego spalania.

W tablicy 3 podano wartości wytrzymałości połączenia epoksydu z polietylenem, w różnych warunkach

Tablica 3 Odporność na odrywanie połączenia PE z EP

Stan powierzchni powłoki polietylenowej	Wytrzymałość połączenia (pryczepność badana metodą odrywania), MPa
Bez przygotowania	bliska 0
„Omiotanie” ścierniwem (ang. sweep blasted)	3,5
Przygotowana płomieniowo	7,7

Pryczepność epoksydu do polietylenu może być także zwiększona przez zastosowanie odpowiedniego primera, po przygotowaniu powierzchni płomieniem. Wytrzymałość takiego połączenia osiąga wówczas wartość ponad 17,5 MPa.

5. Podsumowanie

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

Stan powłoki podczas eksploatacji powinien być kontrolowany i monitorowany.

Literatura

- [1] Banach J., *Liquid epoxy coatings for today's pipeline coatings challenges*, Proceedings of Northern Area Western Conference, Victoria, February 2004
- [2] Juchniewicz R.: *Ochrona katodowa XXI wieku*, Zbiór referatów Symposium Naukowo-Technicznym „Nowoczesne technologie diagnozowania i aktywnej ochrony antykorozyjnej rurociągów”, Zakopane 1998,
- [3] Pieniążek W.: *Powłoki przeciwkorozyjne nakładane w stanie ciekłym, cz. I Powłoki epoksydowe*” Ochrona przed korozją, 3/2005 i cz. II, *Powłoki poliuretanowe*, Ochrona przed korozją, 2/2006,
- [4] Pieniążek W., *Experiences on the Application of Multilayer Anticorrosion Systems*, Physico Chemical Mechanics of Materials, Special issue, No 3, Lviv 2002
- [5] Sokólski W.: *Izolacje przeciwkorozyjne a ochrona katodowa rurociągów*, Materiały II Międzynarodowego Symposium POLYKEN w POLSCE, Zakopane 1994