

УДК 621.791:621.643

## ВПЛИВ ПРОДУКТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАХИСНОГО ПОКРИВУ НА ВЛАСТИВОСТІ ТРУБНОЇ СТАЛІ У СЛАБКОЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

С. О. ОСАДЧУК<sup>1</sup>, Л. І. НИРКОВА<sup>1</sup>, А. О. РИБАКОВ<sup>1</sup>,  
С. Л. МЕЛЬНИЧУК<sup>1</sup>, Н. О. ГАПУЛА<sup>1</sup>, С. М. ОСТАПУК<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Досліджено вплив продуктів електрохімічної деструкції полімерного стрічкового захисного покриття, що утворюються у слабколужному середовищі за катодної поляризації  $-1,5$  V (х.с.е.) та без неї впродовж різного часу, на корозійні, електрохімічні та корозійно-механічні властивості трубної сталі. Встановлено, що за 2,5 місяці водневий показник зміщується в лужну область, а електропровідність середовища збільшується. Продемонстровано зростання швидкості корозії трубної сталі та її схильності до корозійного розтріскування під напруженням у середовищі модельного ґрунтового електроліту, в якому деструкція покриття відбувалася впродовж 2,5 місяців як за катодної поляризації, так і без неї. Встановлено, що хімічний склад полімерної плівки під час деструкції практично не змінився.

**Ключові слова:** електрохімічна деструкція захисного покриття, слабколужне середовище, катодний захист, швидкість корозії трубної сталі, продукти електрохімічної деструкції захисного покриття.

Відомо [1], що практично всі ізоляційні покриття є проникними для води та кисню, внаслідок чого під покритвом перебігають електрохімічні реакції, а за наявності дефекту останні інтенсифікуються в області дефекту та на прилеглих до нього ділянках. Тому ізоляційний покриття відшаровується від металу труби. За поляризації ці процеси прискорюються. Якщо в 1977 р. фахівці на перше місце ставили адгезію ізоляційних покриттів, а на друге – стійкість до катодного відшаровування, то вже в 1985 р. – стійкість до катодного відшаровування займала перше місце [1].

Однак інформації щодо впливу продуктів електрохімічної деструкції полімерних захисних покриттів на корозійні, електрохімічні та корозійно-механічні властивості трубної сталі в літературі недостатньо. Нижче подані експериментальні результати дослідження впливу продуктів електрохімічної деструкції полімерного стрічкового покриття, що утворюються у слабколужному середовищі за наведеного потенціалу катодного захисту та без нього, на корозійні, електрохімічні та корозійно-механічні властивості трубної сталі. Стаття є продовженням проведених раніше досліджень [2].

**Методичні аспекти експериментальних досліджень.** Робочим середовищем обрали модельний ґрунтовий електроліт (МГЕ), як найбільш наближений до реальних умов. Хімічний склад МГЕ такий: хлорид калію (KCl) – 0,037 mg/l, гідрокарбонат натрію (NaHCO<sub>3</sub>) – 0,559 mg/l, хлорид кальцію (CaCl<sub>2</sub>) – 0,008 mg/l, сульфат магнію (MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O) – 0,089 mg/l [3]. Водневий показник (pH) середовища визначали за допомогою скляного і хлоридсрібляного електродів порівнян-

ня на іонімірі універсальному EB-74 за стандартною методикою. У нижченаведених дослідженнях потенціали вимірювали відносно хлоридсрібляного електрода (х.с.е.) порівняння. Потенціал корозії трубної сталі визначали впродовж 1 h за допомогою потенціостату ПИ 50-1.1, електропровідність середовища – кондуктометром CyberScan CON 11 за стандартною методикою, а швидкість корозії  $i_{corr}$  (mm/year) – методом поляризаційного опору за допомогою двоелектродного давача на корозиметрі УИСК-101. Метод полягає у вимірюванні струму  $\Delta I$ , який перебігає між електродами давача за наведеної різниці потенціалів 0,01 V. Швидкість корозії сталі в досліджуваному середовищі обчислювали за формулою:

$$i_{corr} = \frac{2B}{S_e} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}, \quad (1)$$

де  $B$  – константа, яка залежить від властивостей середовища та матеріалу давача і яку визначають методом масометрії;  $S_e$  – площа одного з електродів давача,  $\text{cm}^2$ .

Схильність трубної сталі до корозійного розтріскування під напруженням (КРН) в досліджуваних середовищах визначали за методикою деформування зразків з повільною швидкістю  $10^{-6}$  m/s на розривній машині АИМА-5-1 у корозивно-активному середовищі за наведеного потенціалу  $-1,0$  V (х.с.е.). Визначали такі характеристики:  $P_{orig}$  та  $P_{max}$  – вихідне та максимальне напруження, відповідно, N;  $\tau$  – час до руйнування, h;  $L$  – видовження зразка, m;  $S$  – площа перерізу,  $\text{mm}^2$ ;  $A$  – робота руйнування, J;  $\Psi$  – відносне звуження, %, яке визначали за формулою

$$\Psi = \frac{S_{init} - S_{fin}}{S_{init}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де  $S_{init}$  і  $S_{fin}$  – відповідно початкова та кінцева площа перерізу зразків у місці руйнування.

Ступінь схильності зразків трубної сталі до КРН обчислювали за формулою:

$$K = \psi_a / \psi_s, \quad (3)$$

де  $\psi_a$  і  $\psi_s$  – відносне звуження зразків у повітрі та розчині, відповідно.

Схильність трубної сталі до КРН оцінювали за числовими значеннями показника  $K$  та характером зламу зразків після руйнування. Вважали, що труба сталь схильна до КРН, якщо  $K > 1,6$  та характер руйнування зразків крихкий з в'язким доломом або крихкий.

Зміну складу стрічкового покритву досліджували методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії на приладі Tensor 37. Використовували метод порушеного повного внутрішнього відбиття. ІЧ спектри покритву досліджували зі сторони ґрунтовки після його деструкції під впливом катодної поляризації в середовищі МГЕ за різних умов. Для ідентифікації полімерних композицій застосовували стандартні спектри [4–6].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Електрохімічну деструкцію, яка, можливо, відбувається за сумісної дії катодної поляризації та корозивно-агресивного середовища, моделювали так. На сталевій пластині з нанесеним у лабораторних умовах полімерним стрічковим покритвом закріплювали комірку, яку заповнювали досліджуваним розчином. Конструкція стрічкового покритву: один шар ґрунтовки на основі каучуку, два шари липкої стрічки та один шар липкої обгортки на основі поліетилену та бутилкаучуку. Складники стрічкового покритву виготовлені в заводських умовах. Стрічковий покритв мав такі фізико-механічні та діелектричні властивості: товщина – 1,92 mm; адгезія до сталі – 6 N/mm; вихідний перехідний питомий електричний опір –  $10^{10}$   $\Omega \cdot \text{m}^2$ . У покритві виконува-

ли штучний дефект розміром 6 mm (згідно з ДСТУ 4219-2003 [7]). Сталеву пластину поляризували від зовнішнього джерела струму за потенціалу  $-1,5$  V (х.с.е.) та кімнатної температури. Досліджували також без наведення потенціалу. Тривалість досліджень 1 та 2,5 місяці.

Вважали, що склад середовища на основі МГЕ, яке контактувало впродовж тривалого часу з полімерним стрічковим покритвом та металом через дефект у ньому, міг змінитися. Ці припущення перевіряли під час дослідження.

Контролювали рН, електропровідність  $\sigma$ , агресивність середовищ, потенціал корозії  $E_{corr}$  та корозійно-механічні властивості трубної сталі в досліджуваних середовищах. Крім того, визначали площу відшарування покритву.

На рис. 1 показано як змінюється площа катодного відшарування покритву у середовищах на основі МГЕ за різних умов. Слід відзначити, що за всіх досліджених умов характер відшарування покритву практично повністю когезійний. Спостерігали зміну властивостей ґрунтовки, яка набула здатності розтягуватися та легко відшаровуватися від сталеві пластини.

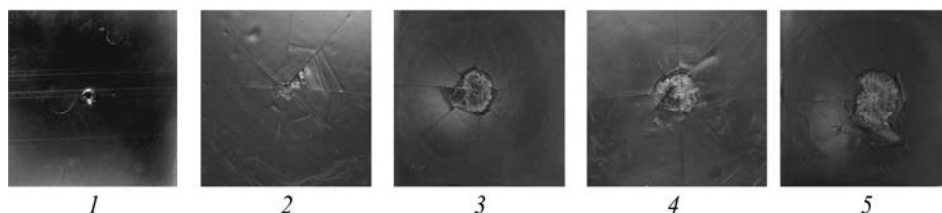


Рис. 1. Площа катодного відшарування покритву в МГЕ: 1 – у вихідному стані; 2, 3 – 1 та 2,5 місяці без наведення потенціалу, відповідно; 4, 5 – 1 та 2,5 місяці за наведеного потенціалу  $-1,5$  V, відповідно.

Fig. 1. The area of cathodic peeling of polymer coating in the method soil electrolyte (MSE): 1 – at the initial state; 2, 3 – 1 and 2.5 months without polarization, respectively; 4, 5 – 1 and 2.5 months at the potential  $-1.5$  V, respectively.

Через 2,5 місяці експонування без наведення потенціалу та за потенціалу  $-1,5$  V (х.с.е.) площа катодного відшарування дорівнювала  $6,0$  та  $12,0$   $\text{cm}^2$ , відповідно. Впродовж меншого часу без наведення потенціалу видимих початкових ознак деструкції покритву не виявили. Відмічено, що у слабколужному середовищі наведення потенціалу прискорює відшарування полімерного стрічкового покритву.

Контролювали рН середовища під покритвом після впливу катодної поляризації за допомогою універсального індикаторного паперу. Його забарвлення порівнювали з кольоровою шкалою рН. Виявили, що в тонкій плівці під покритвом у середовищі МГЕ водневий показник становив  $\sim 9$ .

У вихідному середовищі МГЕ рН =  $8,7$  (табл. 1). Витримавши в ньому покритв упродовж місяця без наведення потенціалу, спостерігали зміщення водневого показника в область більш лужних значень (рН =  $9,0$ ), та подальше його зростання через 2,5 місяці до значення  $9,6$ . За наведення потенціалу рН середовища зростає швидше: через місяць експонування за потенціалу  $-1,5$  V (х.с.е.) водневий показник збільшився до  $9,2$ , через 2,5 місяці – до  $11,0$ . Таким чином, під час деструкції водневий показник зміщується в область більш лужних значень.

Крім того, відмітили зростання електропровідності середовища за наведеного потенціалу  $-1,5$  V (х.с.е.) зі збільшенням часу експонування – від  $3,4 \cdot 10^{-3}$  S/cm через місяць до  $6,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm через 2,5 місяці. За потенціалу корозії електропровідність середовища спочатку зросла до  $4,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm, потім зменшилася до  $2,2 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Можна припустити, що зменшення електропровідності середовища за потенціалу корозії обумовлено осіданням солей твердості з часом.

**Таблиця 1. Результати дослідження середовища МГЕ після відшарування покриву під впливом катодної поляризації впродовж різного часу витримування за різних потенціалів**

Середовище	$S_p$ , cm <sup>2</sup>	pH	$\sigma$ , S/cm	$i_{corr}$ , mm/year	$E_{corr}$ , V
у вихідному стані	0	8,7	$0,76 \cdot 10^{-3}$	0,0885	-0,620
1 місяць без наведення потенціалу	0	9,0	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,148	-0,495
2,5 місяці без наведення потенціалу	6,0	9,6	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,167	0,198
1 місяць за потенціалу -1,5 V	3,0	9,2	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,165	-0,587
2,5 місяці за потенціалу -1,5 V	12,0	11,0	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,234	-

Швидкість корозії трубної сталі у вихідному розчині МГЕ становила 0,085 mm/year (рис. 2a). Агресивність середовища, в якому відбувалася електрохімічна деструкція покриву без наведення потенціалу, щодо трубної сталі збільшувалася з часом від 0,148 mm/year через місяць до 0,167 mm/year через 2,5 місяці. В середовищі, в якому деструкція покриву відбувалася за наведеного потенціалу -1,5 V (х.с.е.) швидкість корозії трубної сталі зростала інтенсивніше: через місяць збільшилася майже вдвічі до 0,165 mm/year та продовжувала зростати за продовження експонування до 2,5 місяців до 0,234 mm/year. Після вимірювання швидкості корозії поверхня давачів вкривалася рівномірним шаром продуктів корозії буро-чорного кольору. Зовнішній вигляд поверхні давачів також вказує на підвищення агресивності середовища, в якому перебігала деструкція покриву (рис. 2b). За п'ятибальною шкалою агресивність середовища на основі МГЕ після впливу продуктів деструкції оцінили в 4 бали (помірно активне).

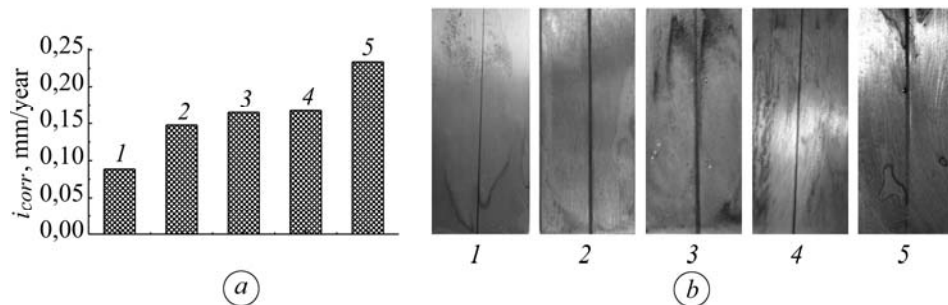


Рис. 2. Швидкість корозії трубної сталі, визначена методом поляризаційного опору впродовж 3 h, у середовищі МГЕ після відшарування покриву за різних умов (a) та зовнішній вигляд поверхні давачів (b): 1 – у вихідному стані; 2, 3 – 1 та 2,5 місяці без наведення потенціалу, відповідно; 4, 5 – 1 та 2,5 місяці за наведеного потенціалу -1,5 V, відповідно.

Fig. 2. Corrosion rate of pipeline steel, measured by the polarization resistance method for 3 h, in MSE and in the environment based on MSE after cathodic peeling of polymer coating under different conditions (a) and appearance of sensors surface (b): 1 – in the initial state; 2, 3 – 1 and 2.5 months without polarization, respectively; 4, 5 – 1 and 2.5 months at the potential -1.5 V, respectively.

Потенціал корозії трубної сталі у МГЕ після електрохімічної деструкції покриву зміщувався у позитивний бік (табл. 1), що може бути пов'язано з пасивуванням поверхні.

З результатів корозійно-механічних досліджень трубної сталі у середовищі на основі МГЕ за наведеного потенціалу -1,0 V (х.с.е.) (табл. 2) випливає, що у

вихідному середовищі МГЕ показник схильності до КРН дорівнював 1,54, характер руйнування був в'язким (рис. 3b, фото 2). Після відшарування покриття в середовищі МГЕ без наведення потенціалу впродовж місяця спостерігали незначне зменшення ступеня схильності трубної сталі до КРН  $K = 1,34$  (рис. 3a та табл. 2), характер руйнування був в'язким (рис. 3b, фото 3). У середовищі на основі МГЕ, у якому через 2,5 місяці експонування без наведення потенціалу зросла схильність до КРН,  $K = 1,75$  (табл. 2), характер руйнування зразків був крихким з в'язким доломом (рис. 3b, фото 4). У середовищі на основі МГЕ після деструкції покриття за наведеного потенціалу  $-1,5$  V (х.с.е.) зміну схильності трубної сталі до КРН впродовж місяця не спостерігали (табл. 2 та рис. 3b, фото 5). Але зі збільшенням часу експонування до 2,5 місяців ступінь схильності трубної сталі до КРН підвищився:  $K = 1,62$ , характер руйнування став крихким з в'язким доломом (рис. 3b, фото 6). Отримані результати свідчать про те, що в середовищах за катодної поляризації та без неї впродовж 2,5 місяців за потенціалу катодного захисту  $-1,0$  V (х.с.е.) схильність трубної сталі до КРН зростала.

**Таблиця 2. Корозійно-механічні властивості трубної сталі за наведеного потенціалу  $-1,0$  V у МГЕ**

Середовище	$P_{orig}$	$P_{max}$	$\tau$ , h	$L$ , m	$S$ , mm <sup>2</sup>	$A$ , J	$\Psi$ , %	$K$
	N							
у повітрі	3400	4600	17	0,00584	3,32	24,9	63	–
у вихідному стані	3400	4500	15	0,00423	5,30	18,29	41	1,54
1 міс. без наведення потенціалу	3400	4500	19	0,00517	4,78	22,68	47	1,34
2,5 міс. без наведення потенціалу	3400	4700	14	0,00395	5,78	17,49	36	1,75
1 міс. за потенціалу $-1,5$ V	3400	4900	16,5	0,00468	5,47	21,91	41	1,54
2,5 міс. за потенціалу $-1,5$ V	3400	4600	14,2	0,00395	5,30	23,19	39	1,62

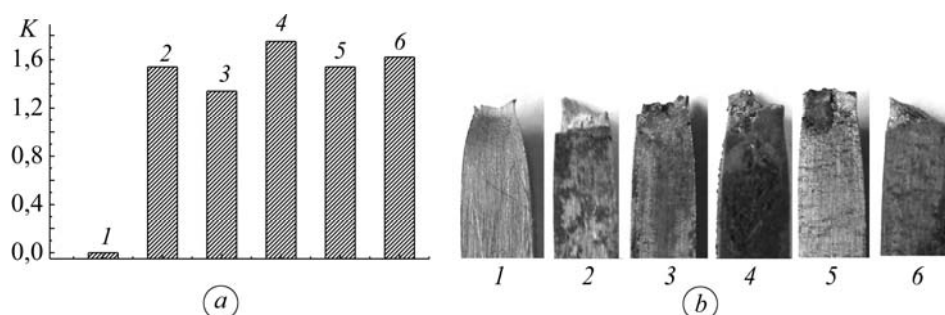


Рис. 3. Ступінь схильності до КРН зразків трубної сталі у середовищі МГЕ після відшарування покриття за різних умов (a) та злам зразків після руйнування (b): 1 – у повітрі; 2 – у вихідному стані; 3, 4 – 1 та 2,5 місяці за потенціалу корозії, відповідно; 5, 6 – 1 та 2,5 місяці за потенціалу  $-1,5$  V, відповідно.

Fig. 3. Inclination degree to SCC of pipeline steel in MSE after cathodic peeling of polymer coating under different conditions (a) and photos of specimens fracture (b): 1 – in air; 2 – in the initial state, 3, 4 – 1 and 2.5 months without polarization, respectively; 5, 6 – 1 and 2.5 months at the potential  $-1.5$  V, respectively.

Після експонування покриття у досліджуваному середовищі за вищенаведених умов за допомогою ІЧ спектроскопії перевіряли чи змінився склад стрічкового покриття та ґрунтовки. Наведені (рис. 4) ІЧ спектри покриття, нанесеного на металеву пластину, після експонування в середовищі МГЕ впродовж 1 та 2,5 місяців без катодної поляризації та з нею. Характерними смугами поліетилену є смуги валентних ( $\gamma$ ) та деформаційних ( $\delta$ ) коливань С–Н груп з частотами 2915; 2848; 1463; 1374 та  $719\text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, крива 1). З аналізу спектрів випливає, що характерні смуги бутилкаучуку стирольного, який є одним з компонентів стрічкового покриття, не змінилися з часом під впливом поляризації. Відмічено неоднорідність поверхневого шару, слабкий перерозподіл інтенсивності піків в області  $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , які не пов'язані з впливом середовища і катодної поляризації та незмінність основних смуг бутилкаучуку та бутилкаучуку стирольного. На спектрі зразка покриття після 2,5 місяців у МГЕ без поляризації (рис. 4, крива 3) наявні чіткі смуги  $\text{CaCO}_3$  ( $1453$  та  $876\text{ cm}^{-1}$ ). Смуги тальку ( $1014$  та  $668\text{ cm}^{-1}$ ) на всіх зразках після досліджень проявилися інтенсивніше, ніж на зразку у вихідному стані. Таким чином, після деструкції покриття у МГЕ впродовж 1 та 2,5 місяців без поляризації та за наведеного потенціалу  $-1,5\text{ V}$  (х.с.е.) в ІЧ спектрах покриття з'являються смуги неорганічних наповнювачів – карбонату кальцію і тальку – пов'язаних, можливо, як і з вимиванням (десорбцією) наповнювачів, так і з адсорбцією солей та продуктів їх взаємодії на поверхні стрічкового покриття.

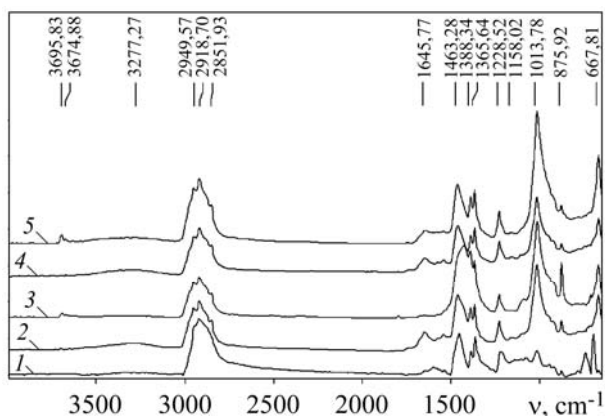


Рис. 4. Інфрачервоні спектри після катодного відшарування покриття в МГЕ за різних умов: 1 – поліетилен з клейовим шаром та ґрунтовкою до впливу МГЕ; 2, 3 – 1 та 2,5 місяці за потенціалу корозії, відповідно; 4, 5 – 1 та 2,5 місяці за потенціалу  $-1,5\text{ V}$ , відповідно.

Fig. 4. Infrared spectra after cathodic peeling of polymer coating in MSE under different conditions: 1 – the polyethylene with primer before MSE influence; 2, 3 – 1 and 2.5 months without polarization, respectively; 4, 5 – 1 and 2.5 months at the potential  $-1.5\text{ V}$ , respectively.

## ВИСНОВКИ

Досліджено вплив продуктів електрохімічної деструкції полімерного стрічкового покриття, що утворюються у МГЕ за катодної поляризації  $-1,5\text{ V}$  (х.с.е.) та без неї впродовж різного часу, на корозійні, електрохімічні та корозійно-механічні властивості трубної сталі. Встановлено, що впродовж 2,5 місяців водневий показник зміщувався в лужну область до 11 та 9,6, відповідно. Електропровідність середовища за цих умов та його активність стосовно трубної сталі підвищилися. Показано збільшення схильності трубної сталі до КРН у середовищі МГЕ, в якому деструкція покриття відбувалася впродовж 2,5 місяців як за потенціалу, так

і без нього. Встановлено, що хімічний склад полімерних плівок під час деструкції практично не змінився. На цьому етапі деструкція проявилася в руйнуванні клейового шару липкої стрічки та ґрунтовки з подальшим виходом наповнювача на поверхню покриву та в середовище, що обумовлено десорбцією наповнювачів та адсорбцією солей та продуктів їх взаємодії на поверхні полімеру.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано влияние продуктов электрохимической деструкции полимерного ленточного защитного покрытия, образующихся в слабощелочной среде при катодной поляризации  $-1,5$  V (х.с.э.) и без нее в течение разного времени, на коррозионные, электрохимические и коррозионно-механические свойства трубной стали. Установлено, что в течение 2,5 месяцев водородный показатель смещается в щелочную область, а электропроводность среды увеличивается. Продемонстрировано увеличение скорости коррозии трубной стали и ее склонности к коррозионному растрескиванию под напряжением в среде модельного грунтового электролита, где покрытие подвергалось деструкции в течение 2,5 месяцев как при потенциале  $-1,5$  V (х.с.э.), так и без него. Установлено, что химический состав полимерных пленок в процессе деструкции практически не изменился.

*SUMMARY.* The influence of electrochemical degradation products of protective polymer coating, for example tape coating formed in low alkaline medium under cathodic polarization of  $-1.5$  V (c.s.e.) and without polarization during different time on the corrosion, electrochemical, and corrosion-mechanical properties of pipeline steel was investigated. It was found that during 2.5 months at the applied potential  $-1.5$  V (c.s.e.), and without potential the pH shifts to the alkaline values, and the electrical conductivity of the medium increases. The increased inclination of pipeline steel to stress corrosion cracking in the environment of the NS4 was demonstrated, where the polymer tape coating was subjected for 2.5 months to destruction both at the potential of  $-1.5$  V (c.s.e.), and without it. It was established that the chemical composition of polymer tapes during electrochemical degradation was practically not changed.

1. Хромихина В. Ф., Глазков В. В., Котусова Ф. В. Влияние технологических параметров на стойкость к катодному отслаиванию изоляционных покрытий трубопроводов // Изоляция трубопроводов. – М.: ВНИИСТ, 1982. – С. 57–67.
2. Szklarska-Smialowska K Z., Xia Z., and Rehak R.B. Technical note: stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions // Corrosion. – **50**, № 5. – 1994. – P. 334–338.
3. Дослідження впливу продуктів деструкції полімерного покриву на корозійні властивості трубної сталі у нейтральному розчині / Л. Ниркова, С. Осадчук, С. Мельничук та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. вип. № 9. – С. 662–667.
4. Тарутин Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 246 с.
5. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. В. М. Чулановского. – Л.: Химия, 1969. – 356 с.
6. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК-спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 582 с.
7. ДСТУ 4219:2003. Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії. – К.: Держспоживстандарт України, 2003.

Одержано 22.07.2013