

УДК 622. 692

ПРО ВПЛИВ ІНГІБІТОРІВ НА ТРИВКІСТЬ ДО КАТОДНОГО ВІДШАРУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИВІВ

І. П. ГНИП¹, Я. І. ЗІНЬ², Л. М. БІЛИЙ²

¹ ДПЦ “Техно-Ресурс” НАН України, Львів;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Кільцевий виріз у покритті заданих радіуса та ширини використано замість суцільного кругового для оцінки тривкості до катодного відшарування. Для порівняння ефективності обидва вирізи утворювали на одному зразку, наклеювали співвісно вирізам два прозорі циліндрики, заповнювали їх однаковою 3%-м водним розчином натрію хлориду, встановлювали однакові платинові електроди і паралельно їх підключали до одного джерела напруги. Досліджено два види покриттів – поліуретанперхлорвініловий і кремнієорганічний. Встановлено, що, використовуючи кільцеві вирізи, можна одержати точнішу інформацію про тривкість покриттів до катодного відшарування.

Ключові слова: катодне відшарування, корозія, інгібітор, поліуретанперхлорвініловий ґрунт, покриття, електрохімічні дослідження.

Під час будівництва та експлуатації магістральних трубопроводів у покриттях утворюються локальні наскрізні дефекти, через які корозивне середовище контактує з металом труби. Щоб запобігти розвитку корозії, сталеві магістральні трубопроводи піддають стовідсотковому катодному захисту. Однак катодна поляризація здатна спричинити відшарування покриття на значній площі, що, з одного боку, призведе до збільшення струму катодного захисту [1] в прилеглий до наскрізного дефекту зоні, а з іншого – до наводнювання, яке, зумовлюючи окислення металу, може спричинити аварійне руйнування трубопроводу [2]. Тому важливою характеристикою полімерних протикорозійних покриттів для ізоляції магістральних трубопроводів є тривкість до катодного відшарування, яка залежить також від підбору системи інгібіторів, що зменшують імовірність зародження центрів підплівкової корозії та сповільнюють її поширення під лакофарбовим покритвом. Оцінка їх ефективності пов'язана з точністю методів досліджень.

Суть відомих методів оцінки тривкості до катодного відшарування [3–5] полягає в тому (рис. 1), що у полімерному покритті 2, нанесеному на сталевий зразок 1, роблять круговий отвір діаметром 6 [3, 5] або 10 mm [4], наклеюють співвісно з отвором циліндричну трубку, яку заповнюють розчином електроліту. Зразок катодно поляризують згідно з відповідною електричною схемою за заданого потенціалу поверхні зразка відносно електрода порівняння впродовж певного часу (база випробування) і визначають віддаль (радіус) [3, 4] або площу [5] відшарування від краю отвору в напрямку від центра.

Недоліком цього способу є порівняно великий струм катодної поляризації, який пришвидшує виснаження робочого середовища, необхідність відшарувати покриття від сталі для визначення межі катодного відшарування, великий розкид експериментальних даних.

Нижче розроблено спосіб оцінки тривкості до катодного відшарування, який підвищує точність результатів випробувань і полегшує їх виконання.

Контактна особа: Л. М. БІЛИЙ, e-mail: bill@ipm.lviv.ua

Замість суцільного кругового отвору робимо в покритті кільцевий надріз, внутрішній радіус якого дорівнює допустимому радіусу r_k відшарування певного покриття за вимогами відповідних нормативних документів [3–5]. Зовнішній радіус R_k визначає ширину надрізу δ , яка повинна більше як втричі перевищувати товщину покриття [5], але бути не менше, ніж 1 mm (рис. 1).

Зразок з кільцевим надрізом у покритті катодно поляризують у 3%-му розчині натрію хлориду (штучній морській воді) [3–5] впродовж базового часу випробувань, і якщо кружальце радіусом r_k не відділилося від металу, то покриття придатне для експлуатації в заданих умовах. Якщо ж відділилося швидше від базового часу, покриття вважають непридатним. Експеримент тоді можна продовжувати до базового часу випробувань і визначати радіус катодного відшарування за відомим методом, відлущуючи покриття від сталі і починаючи відлік відшарування від зовнішнього радіуса R_k надрізу (рис. 1a).

Рис. 1. Принципова електрична схема запропонованого (a) і відомого (b) методів оцінки тривкості покриттів до катодного відшарування: 1 – сталевий зразок; 2 – покриття; 3 – циліндр; 4 – електроліт, 3%-й розчин натрію хлориду; 5 – інертний (платиновий) анод; 6 – еталонний резистор; 7 і 10 – вольтметри; 8 – реостат; 9 – вимикач; 11 – електрод порівняння; 12 – герметик.

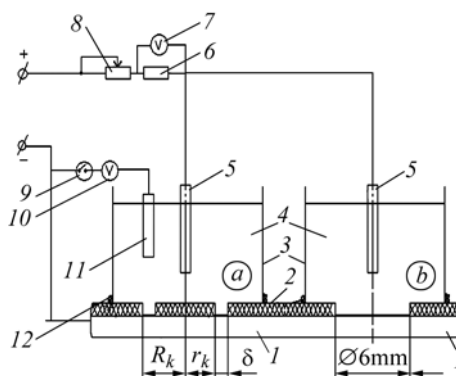


Fig. 1. Principal electrical circuit of the proposed (a) and known (b) methods of evaluation of the coating resistance to cathodic delamination: 1 – steel sample; 2 – coating; 3 – cylinder; 4 – electrolyte, 3% NaCl solution; 5 – platinum electrode; 6 – standard resistor; 7 and 10 – voltammeters; 8 – rheostat; 9 – switch; 11 – reference electrode; 12 – sealant.

Матеріали і методи досліджень. Для захисту трубопроводів випробовували три варіанти поліуретанперхлорвінілових покриттів із різним вмістом і складом інгібіторів [6] і відомий покриття КО ФМІ-4 з ґрунтом КО ФМІ-5 [7] (табл. 1).

Покриття товщиною 0,25...0,28 mm наносили на сталеві зразки після піскоструминного очищення їх поверхонь за ідентичних умов. За ДСТУ 4219:2003 допустимий радіус катодного відшарування для таких покриттів $r_k = 7$ mm.

Таблиця 1. Склад і відносний вміст інгібіторів [8]

Сполуки	Вміст, mass. %			
	варіанти складу інгібіторів			
	I	II	III	IV
Fe ₂ O ₃	–	–	–	2,8
Фосфат цинку/заліза	5	6	7	–
Воластоніт	15	18	21	–

У покриттях на кожному зразку наносили паралельно кільцевий надріз і круговий отвір (рис. 1). Діаметр отвору 6 mm, внутрішній радіус надрізу 7 mm, а його ширина 1 mm. На кожен зразок наклеювали по два скляні циліндрики співвідносно з дефектами в покритті, заливали 3%-й водний розчин натрію хлориду та поміщали в розчин платинові електроди (рис. 2). Реостатом 8 (рис. 1) встановлювали

потенціал поверхні одного із зразків $E = -1,400 \pm 10 \text{ mV}$ відносно хлоридсрібного електрода порівняння 11. Далі всі зразки підключали за схемою паралельного з'єднання до джерела стабілізованої напруги. Робочий розчин в наклеєних прозорих циліндричних трубках міняли кожні сім діб.

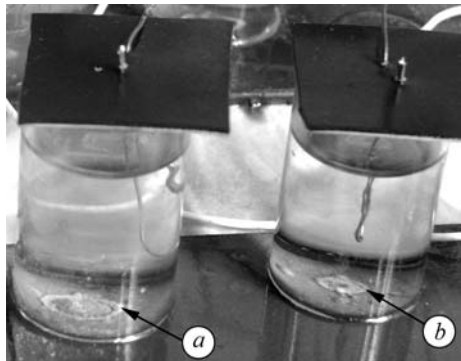


Рис. 2. Загальний вигляд досліджуваного зразка з наклеєними циліндриками над кільцевим надрізом (а) і круговим отвором (b) у покритті, підданому катодній поляризації згідно зі схемою на рис. 1.

Fig. 2. General view of the studied sample with stucked cylinders over a ring cut (a) and a circular hole (b) in the coating, cathodically polarized according to the scheme in Fig. 1.

Результати та їх обговорення. Катодне відшарування поліуретанперхлорвінілових покриттів починається не від країв кільцевого надрізу чи кругового отвору, а в певних місцях на суцільній поверхні покриття. Зокрема, після 28 діб перебування під напругою пухирці виникали стохастично як усередині, так і зовні кільцевого надрізу, а також далеко від краю кругового отвору (рис. 3a). Зародження стримерів – центрів підпокриттєвих утворів та накопичення водню, який спричиняє пухирці, має, очевидно, іншу природу, ніж відкритих ділянок металу.

З подальшою витримкою покриттів під катодним потенціалом у штучній морській воді збільшуються розміри наявних пухирців і утворюються нові (рис. 3b). Після 42 діб випробувань, що відповідає вимогам стандарту [3], тобто 1000 h, з розмірів пухирців на ділянках покриття як з кільцевим надрізом, так і з круговим отвором не можна зробити висновків про його придатність.

Частину зразків вилучили зі системи катодної поляризації та досліджували за рекомендаціями нормативних документів [3–5]: гострим ножем розрізали на шість рівних частин у радіальних напрямках і відлущували покриття від металу, починаючи від країв дефектів. Покриття легко відділявся тільки на площі поверхні під пухирцями, а на решті (навіть біля країв надрізів) не відлущувався. Тут тривкість до катодного відшарування можна оцінити тільки за методикою [4], де за критерій тривкості прийнято відношення сумарної площі відшарування окремих ділянок до загальної площі покриття, підданому катодній поляризації.

Другу частину зразків катодно поляризували до повного стовідсоткового відшарування кружальця покриття всередині кільцевого надрізу, яке зафіксували через 60 діб (рис. 3c). В околі кругового отвору розміри пухирів збільшились, але появились також нові, тобто сумарна площа відшарування зростає.

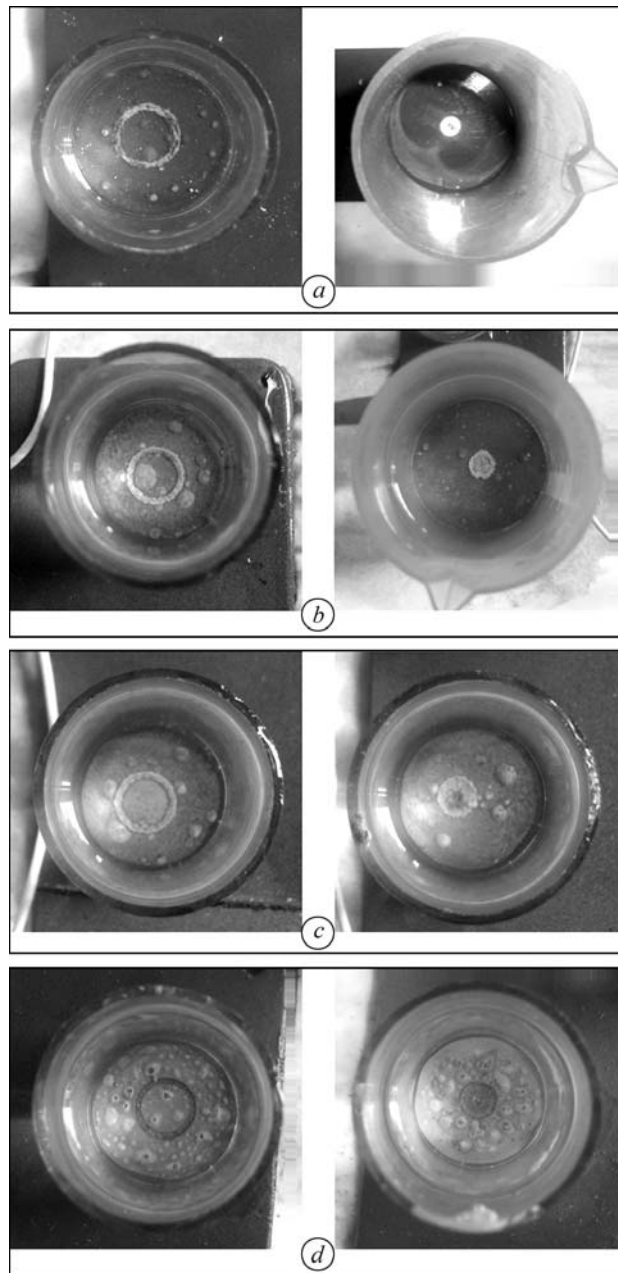
Аналогічні дані отримано під час дослідження зразків із кремнієорганічними покриттями. Пухирці починали зароджуватись поза лініями поділу покриття–метал кільцевого надрізу та кругового отвору, але, на відміну від поліуретанперхлорвінілових, розтріскувались на гребенях пухирців уже на 28 добу. Експеримент продовжували до 60 діб (рис. 3d). Нові пухирці зароджувались, а старі розтріскувались, не збільшуючись завдяки еластичності кремнієорганічних покриттів [9]. Під час моніторингу поверхні покриттів після 42–45 діб експерименту зауважили, що нові пухирці перестали утворюватись і не з'являлись до закінчення випроб (60 діб). Препарування плівки покриття, пошкодженої пухирцями, за допомогою гострого кінчика ножа показало, що адгезія відшарованих ділянок частково втрачена і водень не накопичувався у пухирцях, оскільки мав шляхи для витікання з-під плівки.

Рис. 3. Стадійність катодного відшарування поліуретанперхлорвінілових покриттів після 28 діб (а); 42 (б); 60 (с) та кремнієорганічного покриття після 60 діб випроб (д).

Fig. 3. Stages of cathodic delamination processes for polyurethane-perchlorvinyl coatings after 28 days (a); 42 (b); 60 (c) and for silicone coatings after 60 days of testing (d).

Під час підготовки зразка до випробування кружальце покриття біля краю надрізу не відділялося кінцем ножа від металу, хоча вся центральна частина покриття утворила один суцільний пухир (рис. 3с, зліва). Пухирці на площі покриття між зовнішнім радіусом кільцевого надрізу R_k і стінкою циліндрика значно віддалені від краю надрізу. Отже, відшарування ініціювали не межа поділу метал–покриття, а дефектні місця самого покриття. Згідно з результатами математичних розрахунків [10, 11], струм зовнішньої поляризації не розповсюджується в щілину під покриття, виділення водню припиняється уже на глибині відшарування, сумірній з шириною розкриття щілини, та не може зумовлювати відшарування покриття.

Після витримання впродовж нормативного часу покриття на зразках також підготували гострим ножом, відшарувавши їх від сталі в місцях утворення пухирців та із зовнішніх країв кільцевих надрізів радіусом R_k і кругових отворів діаметром 6 mm. Далі площу зразка зачищали м'якою металевою щіткою, змочували водою, щоб посилити контраст між очищеними до сталі плямами і ділянками із залишками покриття, та робили знімки цифровою фотокамерою. Знімки завантажували в пам'ять комп'ютера та, скориставшись спеціальною програмою планіметрії [12], визначали відносну площу відшарування покриттів. Встановлено (табл. 2), що склад інгібітора суттєво впливає на тривкість покриттів до катодного відшарування. Зокрема, завдяки вдалому підбору синергізатора та оптимізації вмісту ін-



гібувальних пігментів досягали максимальної тривкості (варіант II) [4]. Зі збільшенням вмісту інгібувального пігменту (варіант III) вона зменшується, що є наслідком утворення додаткових точок електричного пробоя покриття та зародження пухирців. Поліуретанперхлорвініловий ґрунт тривкіший, ніж кремнієорганічний [13].

Таблиця 2. Відносна площа катодного відшарування у поліуретанперхлорвініловому та кремнієорганічному покриттях

Вид надрізу	Відносна площа катодного відшарування, %			
	поліуретанперхлорвінілова смола		кремнієорганічний лак	
	варіанти складу інгібітора за табл. 1			
	I	II	III	IV
Круговий, Ø 6 mm	47	16	31	87
Кільцевий, всередині кільця $r_k = 7$ mm	100	30	53	68

Загалом можна стверджувати, що кільцеві надрізи у покриттях замість кругових отворів прийнятніші хоча б з таких причин [14]: рівномірніший розподіл напруженості електричного поля по досліджуваній площі покриття всередині кільцевого надрізу; утворювані пухирці поширюються до межі поділу покриття–метал кільцевого надрізу, а не до краю наклеєного циліндра; за критерій оцінки тривкості покриттів до катодного відшарування вибраний радіус кільця випробуваного покриття.

ВИСНОВКИ

Запропоновано спосіб експрес-оцінки тривкості покриттів до катодного відшарування, який полягає в тому, що замість суцільного кругового отвору робимо в покритті кільцевий надріз, внутрішній радіус якого дорівнює допустимому радіусу r_k відшарування покриття певного класу за вимогами відповідних нормативних документів, тому ефективніший, зручніший і точніший, ніж відомі способи. Шляхом підбору оптимального складу інгібувальних пігментів синергічної дії можна суттєво збільшувати тривкість до катодного відшарування поліуретанперхлорвінілових покриттів, зокрема, за співвідношення вмісту суміші фосфату цинку/заліза до воластоніту 1:4 вона максимальна. Поліуретанперхлорвінілові покриття перспективніші, ніж кремнієорганічні, для захисту від корозії магістральних трубопроводів, оскільки тривкіші до катодного відшарування.

РЕЗЮМЕ. Предложено использовать кольцевой вырез заданных радиуса и ширины в покрытии для оценки стойкости к катодному отслоению вместо сплошного кругового. Сравнена эффективность обоих видов вырезов путем срезания покрытия на одном образце, наклеивания соосно вырезам двух прозрачных цилиндров, заполнения их одним 3%-м водным раствором натрия хлорида и параллельного подключения к одному источнику напряжения. Исследованы два вида покрытий – полиуретанперхлорвиниловое и кремнийорганическое. Установлено, что кольцевые вырезы более информативные для оценки стойкости покрытий к катодному отслоению.

SUMMARY. It was proposed to use a ring cut of a given radius and width in organic coating for cathodic delamination assessing instead of a solid circular one. The effectiveness of both types of cuts was comparatively evaluated by cutting the coating in one sample, pasting coaxially of two transparent cylinders to the cut, filling them with 3% sodium chloride solution

and parallel connection to the same voltage source, i.e. with identical conditions. Two types of coatings – polyurethane/perchlorvinyl and silicone were investigated. It was established that the use of a ring notches are preferable since they are more informative with respect to cathodic delamination resistance.

1. *Дикмарова Л., Джала Р.* Вивчення стану ізоляції підземних трубопроводів за розподілом струму катодного захисту // Електрохімічний захист і корозійний контроль: Спецвип. ж-лу “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – 2001. – № 2. – С. 125–129.
2. *Поляков С. Г.* Электрохимический мониторинг стресс-коррозионного растрескивания магистральных трубопроводов // Сб. докл. и тез. Всерос. конф. “Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки”, посвященной 100-летию со дня рождения акад. Я. М. Колотыркина, 18–22 октября 2010 г. – Москва, 2010. – С. 167–177.
3. *ДСТУ 4219: 2003.* Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії // Держ. комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2003. – С. 9–11.
4. *BS 3900: British Standard Methods of test paints. Part F10.* Determination of resistance to cathodic disbonding of coatings for use in marine environments. – British Standard, Institution, 1985. – 6 p.
5. *ГОСТ Р 51164–98.* Государственный стандарт Российской Федерации. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. Приложение В. Определение площади отслаивания защитных покрытий при катодной поляризации. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 58 с.
6. *Патент на корисну модель UA № 42045.* Поліуретанова ґрунтувальна композиція / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, І. П. Гнип та ін. – Опубл. 25.06.2009; Бюл. № 12.
7. *ТУ 88 Україна 088.006.–93.* Кремнійорганічне ізоляційне покриття для труб діаметром 57–1420 мм, арматури і з'єднуючих деталей. – Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка, 1993. – 26 с.
8. *Вплив інгібувальних пігментів на захисні властивості поліуретанових ґрунтів /* Іван Зінь, Левко Білий, Нілла Ласковенко та ін. // Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів: Спецвип. ж-лу “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – 2008. – № 7. – С. 424–429.
9. *Гнип І. П., Неприла М. В., Волошин М. П.* Методичні аспекти визначення еластичності електроізоляційних покривів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – **41**, № 6. – С. 65–69.
(*Gnypp I. P., Nepryla M. V., and Voloshyn M. P.,* Methodical Aspects of Determining the Elasticity of Electrical Insulating Coatings // *Materials Science.* – 2005. – **41**, № 6. – P. 784–790.)
10. *Steel Corrosion under a Disbonded coating with a Holiday – Part. 1: The Model and Validation /* F. M. Song, D. W. Kirl, G. W. Graydon, and D. E. Cormack // *Corrosion.* – 2002. – **58**, № 12. – P. 1015–1024.
11. *Гнып И. П., Лычковский Э. И., Кондрат В. Ф.* Расчет распределения электрического поля в металлических телах с коррозионной средой. Сообщение 2 // Физ.-хим. механика материалов. – 1987. – **23**, № 1. – С. 14–19.
12. *Комп'ютерна оцінка фазового складу матеріалів за кольоровими зображеннями шліфів /* Б. П. Русин, В. Г. Іванюк, Г. Лау та ін. // Там же. – 2004. – **40**, № 5. – С. 77–80.
(*Rusyn B. P., Ivanyuk V. H., Lau H., Dovhnyuk V. M., and Kornii V. V.,* Computer Analysis of the Phase Composition of the Material Based on Color Images of Sections // *Materials Science.* – 2004. – **40**, № 5. – P. 662–667.)
13. *Маруха М. В.* Розробка модифікованих композиційних покриттів на поліорганосилоксановій основі для захисту магістральних трубопроводів: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів, 2008. – 17 с.
14. *Патент на корисну модель UA № 50657.* Спосіб експрес-оцінки стійкості до катодного відшарування полімерних протикорозійних покривів / В. І. Похмурський, І. П. Гнип, Л. М. Білий та ін. – Опубл. 25.06.2010; Бюл. № 12.

Одержано 17.12.2010