

УДК 620.193.4

**Н.Н. Петров**, к.х.н., технический директор, ООО «Современные технологии»; **Т.В. Коваль**, сотрудник кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии (ОНХиИВТвХ), ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»; **И.В. Фалина**, к.х.н., научный сотрудник кафедры физической химии, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»; **Р.В. Горохов**, к.х.н., главный специалист, ООО «Краснодарнефтегаз»; **Д.И. Сахаров**, инженер, ООО «Краснодарнефтегаз»; **Н.Н. Буков**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой ОНХиИВТвХ, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»; **Н.В. Шельдешов**, д.х.н., профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

## Повышение эффективности противокоррозионной защиты магистральных трубопроводов с использованием интеллектуальных покрытий

В настоящей работе рассматривается величина переходного сопротивления изоляционного покрытия, которая необходима для эффективной работы электрохимзащиты (ЭХЗ) при отслоении покрытия от металла трубопровода и образовании открытого щелевого дефекта. Показана возможность применения в практике противокоррозионной защиты двухслойных интеллектуальных покрытий на основе эпоксидно-полиэлектролитных композитов и определены условия, при которых целесообразно их применение на магистральных трубопроводах.

**Ключевые слова:** подпленочная коррозия, защитный потенциал, переходное сопротивление покрытия, интеллектуальное защитное покрытие.

Опыт эксплуатации магистральных трубопроводов (МТ) показывает, что несмотря на практически 100%-ную защищенность трубопроводов от коррозии по протяженности средствами электрохимической защиты (ЭХЗ) более 60% повреждений, выявляемых средствами диагностики, являются повреждения коррозионного характера, расположенные в отслаиваниях изоляционных покрытий. В настоящее время коррозия под отслоившимся защитным покрытием (подпленочная коррозия) относится к числу основных причин повреждений и отказов магистральных трубопроводов [1–3].

На сегодняшний день задача противокоррозионной защиты МТ решается совместным действием изоляционных покрытий, препятствующих доступу коррозионных агентов к металлу трубы, и системой ЭХЗ, обеспечивающей защиту при наличии дефектов и по-

вреждений покрытия. Обзор работ, посвященных оценке эффективности катодной защиты в щелевом элементе, в том числе смоделированном на реальных моделях трубопроводов, показывает, что потенциал катодной защиты поддерживается на необходимом уровне только в устье отслаивания. С удалением от устья более чем на 50–100 мм величина потенциала резко падает и не соответствует критериям ГОСТ Р 51164, тем самым не обеспечивая электрохимическую защиту металла трубы в дефекте изоляционного покрытия [4, 5].

Установлено, что коррозионные повреждения металла труб локализуются преимущественно в дефектах отслаивания или сдвига изоляционного покрытия. Такие повреждения покрытия не препятствуют доступу коррозионных агентов к незащищенному металлу, но в то же время вследствие хороших

диэлектрических свойств экранируют действие тока электрохимической защиты [6].

Таким образом, для противодействия интенсивному развитию коррозионных процессов в дефектах отслаивания изоляционного покрытия необходимо повышение эффективности противокоррозионной защиты металла трубопровода за счет обеспечения условий для протекания тока электрохимической защиты под отслоившееся покрытие.

Ранее нами [7] была показана возможность создания на основе эпоксидно-полиэлектролитных композитов покрытий, чувствительных к водно-солевому электролиту. Целью данной работы является выявление условий, при которых эффективно применение данных покрытий, и анализ возможности их применения в практике противокоррозионной защиты.

Таблица 1. Характеристики эпоксидно-углеродистого композита для интеллектуального покрытия (толщина слоя 1,75±0,25 мм)

Наименование показателя	Значение величины показателя		Метод испытания
	Наполнитель		
	Ненаполненная отвержденная эпоксидная смола	То же с максимальным наполнением модифицированным пластинчатым графитом	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,18	1,64	ГОСТ Р 50535-93
Влагопроницаемость, мг/см <sup>2</sup> •сут. (25±5) °С	0,01	< 0,001	Гравиметрия
Переходное сопротивление, Ом•м <sup>2</sup>	> 10 <sup>6</sup>	25–50	ГОСТ Р 51164-98

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Приготовление композиций.** Двухкомпонентный эпоксидно-полиэлектролитный композит был приготовлен на основе катионита КУ 2-8, модифицированного для получения требуемой чувствительности полианилином, согласно работе [8], и эпоксидных смол производства Dow Chemicals (США). Эпоксидно-углеродистый композит для финишного слоя покрытия был приготовлен на основе модифицированного, с целью гидрофобизации, пластинчатого графита и эпоксидного связующего с высокой степенью сшивки производства Dow Chemicals (США).

Отверждение проводили при температуре 25±5 °С после нанесения жидкого слоя требуемой толщины на стальную пластину (марка Ст.3).

**Измерение характеристик.** Определение электроперколяционных характеристик покрытий было проведено с использованием метода спектроскопии электрического импеданса при контакте с 3%-ным водным раствором NaCl. Амплитуда сигнала сравнения была установлена 200 мВ, измерения проводились в интервале частот 0,1 Гц ÷ 1

МГц, площадь электродных поверхностей – 5,3 см<sup>2</sup>.

Несмотря на то что катодная защита обеспечивается наложением постоянного тока, для изучения электрических характеристик композита использовали переменного-токовый метод, так как применение этого метода позволяет исключить протекание катодного либо анодного процессов, которые приводят к изменениям состава границы «композит – сталь».

Влагопроницаемость покрытий определяли гравиметрическим методом при периодическом взвешивании (каждые 25–100 сут.) герметично закрытых фторопластовых банок, наполненных на 1/3 объема 3%-ным (мас.) водным раствором хлорида натрия, помещенных в эксикатор с осушающим агентом. Поверхностью, через которую проходила влага, т.е. крышкой, являлся испытываемый образец композита диаметром 60 мм. Измерения проводились относительно контрольного образца (с заведомо малой влагопроницаемостью) с крышкой из фторопласта толщиной 5 мм.

Измерения остальных характеристик проводили согласно российским стандартам, приведенным в таблицах 1 и 2.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

На рисунке 1 приведена зависимость электрического сопротивления изучаемых эпоксидно-полиэлектролитных композитов от их влагопоглощения при контакте с водно-солевым электролитом. Данные материалы представляют собой чувствительный слой, сопротивление которого зависит от величины влагопоглощения (времени контакта с водно-солевым раствором). С увеличением влагопоглощения их сопротивление уменьшается, достигая минимума при насыщении. Причем варьирование содержания наполнителя в эпоксидной матрице позволяет изменять скорость процесса электроперколяции и регулировать сопротивление слоя при его насыщении электролитом.

От величины сопротивления изоляционного покрытия зависит величина защитного потенциала на поверхности защищаемого металла вследствие омического падения напряжения при прохождении тока через покрытие. Причем для защиты металла в дефекте необходимая величина защитного потенциала должна быть не менее –850 мВ (мсэ), как для неизолированного металла. На рисунке 2 приведена полученная нами

Таблица 2. Характеристики получаемого двухслойного интеллектуального изоляционного покрытия

Наименование показателя	Значение величины показателя	Метод испытания
Переходное сопротивление в бездефектном состоянии, Ом•м <sup>2</sup>	> 10 <sup>6</sup>	ГОСТ Р 51164-98
Переходное сопротивление при отслоении и проникновении под покрытие водного электролита, Ом•м <sup>2</sup>	400–1000	ГОСТ Р 51164-98
Период сохранения изолирующих свойств покрытия в бездефектном состоянии, годы	не менее 25	Расчет по насыщению сенсорного слоя
Период, за который покрытие становится проницаемым для тока катодной защиты при наличии отслоения и проникновении под него водного электролита, сут.	не более 75	ГОСТ Р 51164-98

Таблица 3. Параметры для расчета зависимости потенциала стали под покрытием от сопротивления покрытия

Параметр	Величина
$A/A_{\text{pore}}$	1000
$\alpha_{\text{blk}}$	0,99 (99% эффективность)
$\Phi$	-900, -1000, -1150 мВ (мсэ)
$V$	-550 мВ (мсэ)
$E_{\text{Fe}}$	-466 мВ (мсэ)
$E_{\text{O}_2}$	-44 мВ (мсэ)
$E_{\text{H}_2}$	895 мВ (мсэ)
$\beta_{\text{Fe}}$	59 мВ/декада
$\beta_{\text{O}_2}$	59 мВ/декада
$\beta_{\text{H}_2}$	118 мВ/декада
$i_{\text{lim},\text{O}_2}$	10,0 мкА/см <sup>2</sup>

зависимость потенциала на поверхности стали под покрытием от величины электрического сопротивления покрытия, рассчитанная по уравнению (1) [9] для различных установленных потенциалов катодной защиты на внешней стенке покрытия. Для моделирования зависимости «потенциал – сопротивление» использовали значения величин, характерных для эпоксидных покрытий (табл. 3).

$$\frac{A(\Phi - \Phi_{\text{in}})}{A_{\text{pore}} \rho_{\text{film}} \delta_{\text{film}}} = 10 \frac{V - \Phi_{\text{in}} - E_{\text{Fe}}}{\beta_{\text{Fe}}} - \left( \frac{1}{1 - \alpha_{\text{blk}}} i_{\text{lim},\text{O}_2} - 10 \frac{V - \Phi_{\text{in}} - E_{\text{O}_2}}{\beta_{\text{O}_2}} \right) \cdot 1 - 10 \frac{V - \Phi_{\text{in}} - E_{\text{H}_2}}{\beta_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

где  $A/A_{\text{pore}}$  – эффективная площадь поверхности, доступная для реакции,  $\Phi$  – потенциал среды перед покрытием,  $\Phi_{\text{in}}$  – потенциал под покрытием на поверхности стали,  $\alpha_{\text{blk}}$  – подавление транспорта кислорода через барьер,  $V$  – стационарный потенциал стали,  $E_{\text{Fe}}$  – равновесный потенциал коррозии железа,  $E_{\text{O}_2}$  – равновесный потенциал восстановления кислорода,  $E_{\text{H}_2}$  – равновесный потенциал восстановления водорода,  $\beta_{\text{Fe}}, \beta_{\text{O}_2}, \beta_{\text{H}_2}$  – Таффелевские коэффициенты,  $i_{\text{lim},\text{O}_2}$  – плотность тока восстановления кислорода,  $\rho_{\text{film}}$  – удельное сопротивление покрытия,  $\delta_{\text{film}}$  – толщина покрытия.

Для диапазона устанавливаемых потенциалов катодной защиты -1000 – (-1150) мВ максимальной величиной сопротивления покрытия, при кото-

рой сохраняется защитный потенциал металла под покрытием, равный -850 мВ, является ее значение в 1000–1100 Ом·м<sup>2</sup>, а для потенциала катодной защиты -900 мВ таковым сопротивлением является величина в 900 Ом·м<sup>2</sup>. Таким образом, для всех изучаемых композитов при их контакте с водно-солевым раствором в диапазоне содержания наполнителя 22,5–27,5 %мас. на поверхности стали под покрытием будет устанавливаться защитный потенциал. Причем за период, через который будет достигаться защитный потенциал, при поступлении к поверхности стали под описываемым покрытием коррозионно-активного элюата (рис. 3) коррозионные процессы не смогут негативно повлиять на целостность конструкции.

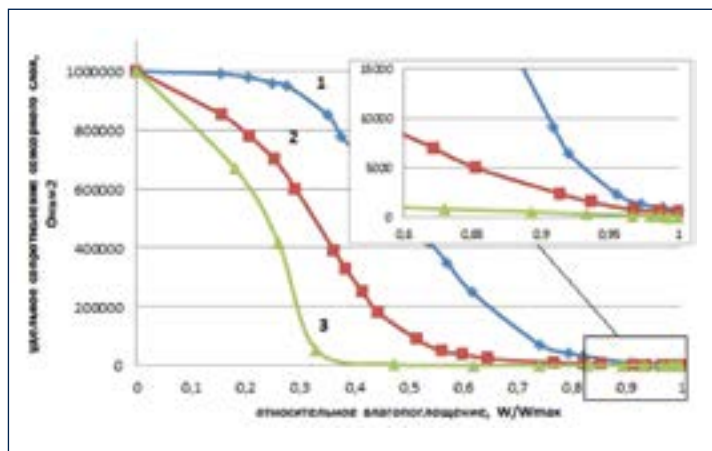


Рис. 1. Зависимость величины удельного сопротивления эпоксид-полиэлектролитных композитов от величины влагопоглощения (толщина слоя 750±25 мкм, n = 3, P = 0,95, содержание наполнителя: 1 – 22,5%мас., 2 – 25%мас., 3 – 27,5%мас.)

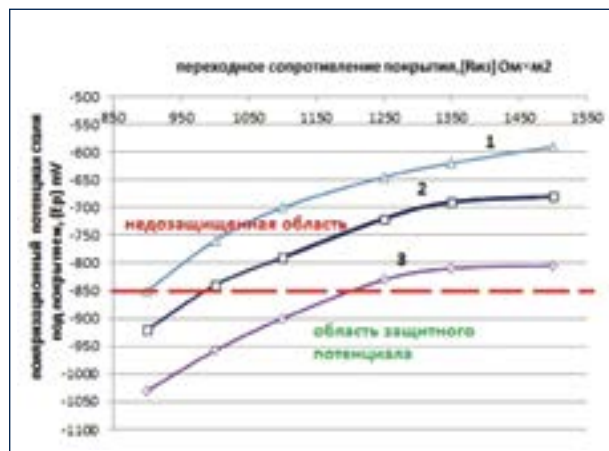


Рис. 2. Зависимость поляризационного потенциала под покрытием от его сопротивления (при установленном потенциале катодной защиты на внешней стенке покрытия (мсэ): 1 – (-900) мВ; 2 – (-1000) мВ; 3 – (-1150) мВ)

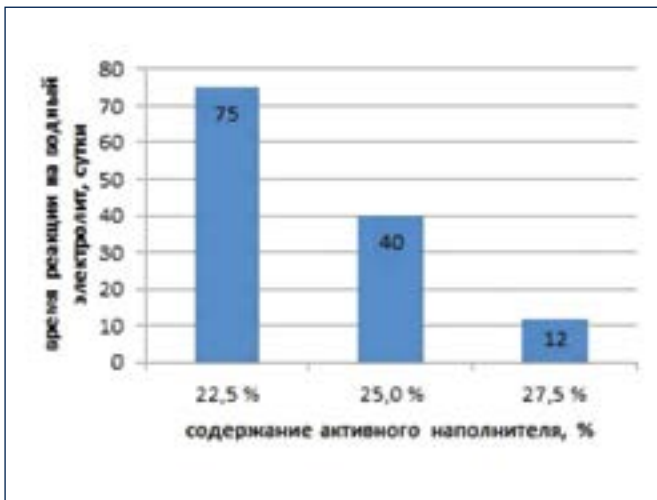


Рис. 3. Зависимость времени реакции сенсорного слоя на водный электролит от содержания активного наполнителя в эпоксидной матрице

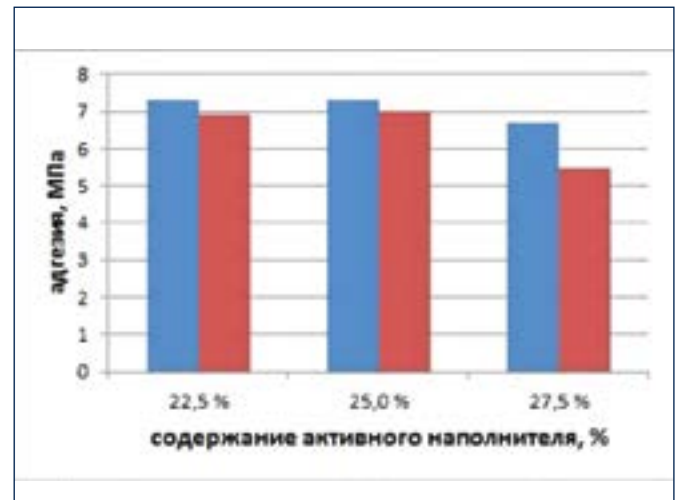


Рис. 4. Адгезия покрытия к стали (n = 6, P = 0,95, синий – образцы в воздушно-сухом состоянии, красный – образцы после насыщения водным электролитом)

Величины адгезии изоляционного покрытия, полученные для воздушно-сухих образцов и насыщенных водным электролитом, представлены на рисунке 4. Для диапазона содержаний активного наполнителя 22,5–25%мас. адгезия является удовлетворительной, составляя 7,3 МПа. При содержании наполнителя 27,5%мас. фиксируется снижение ее величины до 5,4 МПа при насыщении электролитом, что обусловлено, на наш взгляд, ростом напряжений в покрытии, связанных с некоторым набуханием наполнителя. Проведенное лабораторное тестирование показывает, что при соблюдении технологии нанесения риски отслоения покрытия незначительны, однако при его возникновении и проникновении почвенного электролита под покрытие коррозионный процесс металла под покрытием будет заторможен токами катодной защиты. Основные характеристики второго финишного слоя, отвечающего за гидроизоляционные свойства материала и за совместимость покрытия с токами катодной защиты, приведены в таблице 1.

Формирование структуры изоляционного покрытия происходит таким образом, чтобы свойства составляющих материалов и их последовательность придавали нанесенному и адгезионно связанному с металлом материалу свойства триггерной системы (табл. 2). Покрытие проявляет высокие изоляционные свойства в состоянии ненарушенной сплошности (в бездефектном состоянии), определяющиеся в основном гидроизоляционными свойствами верхнего барьерного слоя. При взаимодействии материала чувствительного слоя с водным электролитом внешней среды при возникновении дефекта покрытия нанесенный на сталь композит проявляет электроперколяционные свойства, и его сопротивление уменьшается. Это позволяет токам катодной защиты проникать к металлической конструкции, находящейся под покрытием, тем самым защищая ее и препятствуя развитию процессов подпленочной коррозии. В работах Шамшетдиновой [10, 11] проведено обширное статистическое исследование влияния различных факторов на скорость подпленочной коррозии и количество коррозионных дефектов

под покрытием на магистральных газопроводах. Основываясь на этих данных, можно предположить, что наиболее рационально использование описываемого покрытия для трубопроводов, находящихся в зонах высокой и повышенной коррозионной опасности, в суглинистых и глинистых грунтах с сопротивлением до 50 Ом•м<sup>2</sup>. При данных условиях риск возникновения серьезных коррозионных потерь по причине подпленочной коррозии наиболее высок.

### ВЫВОДЫ

На основе численного моделирования установлено, что пороговым значением переходного сопротивления покрытия при его отслоении и образовании коррозионного элемента, при котором сохраняется защитный потенциал под ним, является величина 1000–1100 Ом•м<sup>2</sup>. Показано, что разработанное нами двухслойное эпоксид-композитное интеллектуальное изоляционное покрытие может быть использовано в практике противокоррозионной защиты магистральных трубопроводов и определены условия, при которых его использование будет наиболее эффективно.

### Литература:

1. Кузьбожев А.С., Агиней Р.В., Александров Ю.В., Глотов И.В. Исследование мест сквозных коррозионных повреждений в конденсаторпроводах // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 6. – С. 21–25.
2. Кузьбожев А.С., Агиней Р.В., Александров Ю.В. Анализ результатов внутритрубной дефектоскопии конденсаторпроводов «ВУКТыл – СГПЗ» // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 9. – С. 22–27.

3. Колотовский А.Н., Кузьбожев А.С., Агинеи Р.В. и др. Оценка поврежденности подземных трубопроводов на основе данных ВТД перед капитальным ремонтом изоляции // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 3.
4. Агинеи Р.В., Александров Ю.В. Исследование критериев ЭХЗ в отслаивании изоляционного покрытия газопровода // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2010. – № 2. – С. 23–26.
5. Агинеи Р.В., Бурдинский Э.В. Исследование эффективности электрохимической защиты газопроводов в отслаиваниях изоляционного покрытия // Естественные и технические науки. – 2008. – № 5. – С. 161–165.
6. Richard Norsworthy. Causes of external corrosion on coated and cathodically protected pipelines // Corrosion. – 2009. – March 22–26. – Atlanta, GA.
7. Н.Н. Петров, Д.Ю. Федоров, Р.В. Горохов, Н.Н. Буков, Н.В. Шельдешов. Сенсорное противокоррозионное покрытие // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2013. – № 2. – С. 62–65.
8. Березина Н.П., Гнусин Н.П., Демина О.А., Анникова Л.А. Влияние полианилина на перенос тока через структурные фрагменты ионообменных сульфокатионитовых смол и мембран // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 11. – С. 1325–1332.
9. Douglas P. Riemer, Mark E. Orazem. Modeling coating flaws with non-linear polarization curves for long pipelines // Advances in Boundary Elements. – 2005. – Vol. 12. – P. 225–259.
10. Шамшетдинова Н.К., Петров Н.А., Фатрахманов Ф.К., Башаев М.А., Шапиро В.Д. Анализ подпленочной коррозии по актам обследования газопроводов в шурфах // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 12. – С. 37–43.
11. Шамшетдинова Н.К., Реформатская И.И., Подобаев А.Н. Коррозия стали в дефектах изоляционного покрытия // Электрохимическая защита и коррозионный контроль. – Спец. выпуск № 2. – Северодонецк, 2001. – С. 62–66.

UDC 620.193.4

**N.N. Petrov**, Candidate of Sciences (Chemistry), Technical Director, Sovremennyye Tekhnologii LLC; **T.V. Koval**, employee of the Chair of General, Inorganic Chemistry and Information-Computer Technologies in Chemistry (GICH&ICTCh), Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «Kuban State University»; **I.V. Falina**, Candidate of Sciences (Chemistry), Research Assistant of the Chair of Physical Chemistry, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «Kuban State University»; **R.V. Gorokhov**, Candidate of Sciences (Chemistry), Chief Specialist, Krasnodarneftegaz LLC; **D.I. Sakharov**, Engineer, Krasnodarneftegaz LLC; **N.N. Bukov**, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor, Head of the Chair of GICH&ICTCh, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «Kuban State University»; **N.V. Sheldeshov**, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor of the Chair of Physical Chemistry, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education «Kuban State University»

## Enhancement of corrosion protection efficiency of main pipelines with application of smart coatings

*This paper considers the value of transition resistance of insulation coating necessary for efficient operation of electrochemical protection in case of exfoliation of coating from pipeline metal and formation of open slot defect. A possibility is shown for application of corrosion protection of double-layer smart coatings based on epoxy-polyelectrolyte composites and the conditions are determined, under which their application is feasible at the main pipelines.*

**Keywords:** underfilm corrosion, protection potential, transition resistance of coating, smart protective coating.

### References:

1. Kuzbozhev A.S., Aginey R.V., Aleksandrov Yu.V., Glotov I.V. Issledovanie mest skvoznykh korroziionnykh povrezhdeniy v kondensatoprovodakh (Investigation of the places of through corrosion damages in condensate lines) // Korroziya: Materialy, Zashchita (Corrosion: Materials, Protection): – 2007. – No 6. – P. 21–25.
2. Kuzbozhev A.S., Aginey R.V., Aleksandrov Yu.V. Analiz rezul'tatov vnutritrubnoi defektoskopii kondensatoprovodov «VUKTYL – SGPZ» (Analysis of the results of pig-assisted inspection of condensate lines «VUKTYL – SGPZ») // Korroziya: Materialy, Zashchita (Corrosion: Materials, Protection): – 2007. – No 9. – P. 22–27.
3. Kolotovskiy A.N., Kuzbozhev A.S., Aginey R.V. et al. Otsenka povrezhdennosti podzemnykh truboprovodov na osnove dannykh VTD pered kapital'nym remontom izolyatsii (Evaluation of damage of underground pipelines based on the data of smart pigging before overhaul of insulation) // Environment Protection in Oil and Gas Complex. – 2009. – No 3.
4. Aginey R.V., Aleksandrov Yu.V. Issledovanie kriteriev EKHz v otslaivanii izolyatsionnogo pokrytiya gazoprovoda (Study of the criteria of electrochemical protection in exfoliation of insulation coating of gas pipeline) // NEFTEGAS Territory Journal. – 2010. – No 2. – P. 23–26.
5. Aginey R.V., Burdinsky E.V. Issledovanie effektivnosti elektrokhimicheskoi zatshty gazoprovodov v otslaivanii izolyatsionnogo pokrytiya (Investigation of the efficiency of electrochemical protection of gas pipelines in exfoliation of insulation coating) // Yestestvennyye i Tekhnicheskiye Nauki (Natural and Technical Sciences). – 2008. – No 5. – P. 161–165.
6. Richard Norsworthy. Causes of external corrosion on coated and cathodically protected pipelines // Corrosion. – 2009. – March 22–26. – Atlanta, GA.
7. Petrov N.N., Fedorov D.Yu., Gorokhov R.V., Bukov N.N., Sheldeshov N.V. Sensornoe protivokorroziionnoe pokrytie (Sensor corrosion resistant coating) // NEFTEGAS Territory Journal. – 2013. – No. 2. – P. 62–65.
8. Berезина N.P., Gнусин N.P., Демина О.А., Анникова Л.А. Vliyaniye polianilina na perenos toka cherez strukturnye fragment ionoobmennykh sulfokationitovykh smol i membrane (Influence of polyaniline on current transport through structure fragments of ion-exchange sulfocationite resins and membranes) // Elektrokhiimiya ( Russian Journal of Electrochemistry). – 2009. – Vol. 45. – No. 11. – P. 1325–1332.
9. Douglas P. Riemer, Mark E. Orazem. Modeling coating flaws with non-linear polarization curves for long pipelines // Advances in Boundary Elements. – 2005. – Vol. 12. – P. 225–259.
10. Shamshetdinova N.K., Petrov N.A., Fatrahmanov F.K., Bashayev M.A., Shapiro V.D. Analiz podplenochnoi korrozii po aktam obsledovaniya gazoprovodov v shurfakh (Analysis of underfilm corrosion according to the reports on inspection of gas pipelines in prospecting shafts) // Korroziya: Materialy, Zashchita (Corrosion: Materials, Protection). – 2006. – No. 12. – P. 37–43.
11. Shamshetdinova N.K., Reformatskaya I.I., Podobayev A.N. Korroziya stali v defektakh izolyatsionnogo pokrytiya (Corrosion of steel in the defects of insulation coating) // Elektrokhimicheskaya Zashchita i Korroziionnyy Kontrol (Electrochemical protection and corrosion control). – Special issue No. 2. – Severodonetsk, 2001. – P. 62–66.