

Богдан ДАЦКО, Галина ЧУМАЛО, Мар'ян ЧУЧМАН

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТІВ У ХЛОРИДНО-СУЛЬФІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: gchumalo@ipm.lviv.ua*

Bohdan DATSKO, Halyna CHUMALO, Marian CHUCHMAN

PROTECTIVE PROPERTIES OF COATINGS IN CHLORIDE-SULFIDE ENVIRONMENTS

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: gchumalo@ipm.lviv.ua*

ABSTRACT

The behavior of paint and lacquer coatings of domestic production (Vimpel® epoxy SF mastic) and foreign production (epoxy Jotamastic 87 GF; Jotamastic 87 GF + polyurethane Hardtop Flexy in chloride – sulfide environment has been investigated. For comparison, alkyd coatings on the basis of lacquer PF 60 (domestic production) with the addition of pigments: 12% Shildex and 12% Actirox were investigated too.

It has been established that the water absorption values of Vimpel® epoxy SF mastic coatings in all test environments are lowest and do not exceed 0.5%; Water absorption of Jotamastic 87GF, Hardtop Flexy coatings did not exceed the permissible values - 2% in all test environments throughout the test time. Highest water absorption is set for inhibited alkyd coating. High adhesion to the metal surface of the Epoxy paint coatings Jotamastic 87GF, Vimpel® epoxy SF mastic, and the Hardtop Flexy polyurethane coating, both in the initial state and after exposure for 10 and 30 days in hydrogen sulfide media, makes them suitable for protecting the metal in these environments. The inhibited alkyd coating, although showing a high adhesion to the metal surface in the initial state, however, after exposure to seawater saturated with hydrogen sulfide and in the NACE solution, its detachment was observed. The capacitance-ohmic parameters of the Vimpel® epoxy SF mastic and Jotamastic 87 GF epoxy coatings vary insignificantly with increasing hydrogen sulfide content and aggressiveness of the environment, making them suitable for protecting metal in hydrogen sulfide environments.

The Jotamastic 87GF, Vimpel® epoxy SF mastic and Jotamastic 87GF + Hardtop Flexy coatings can provide anticorrosion protection of metal structures in hydrogen sulfide environments.

KEY WORDS: *corrosion, hydrogen sulfide, paint and lacquer coatings, water absorption, hardness, adhesion.*

Найбільш поширеним методом захисту металевих конструкцій від морської корозії є нанесення на їх поверхню лакофарбових матеріалів [1–5]. Вони зручні тим, що вони досить просто наносяться і при введенні до їхнього складу деяких додатків можна досягнути додаткових захисних ефектів. Під час вибору захисного покриття слід враховувати також наявність (чи відсутність) агресивного сірководню, що особливо важливо у зв'язку з освоєнням газових родовищ шельфу Чорного моря. Зазначимо, що у морській воді Чорного моря, починаючи з глибини 60 метрів знаходиться сірководень – агресивний компонент, який пришвидшує корозію металу, викликає сірководневе корозійне розтріскування та розтріскування, ініційоване воднем. За різними літературними даними максимальна концентрація сірководню у воді Чорного моря складає 9,5...13 mg/l [6]. Оскільки сірководень є промотором наводнення металу, то використання, наприклад, катодного захисту може призвести до пришвидшеного руйнування нафтогазовидобувного обладнання внаслідок наводнення металу. Тому питання ефективності використання різних методів протикорозійного захисту в морських умовах за наявності сірководню є актуальним.

Мета роботи – дослідити корозійно-механічну поведінку лакофарбових захисних покриттів (епоксидних, поліуретанових та алкідних на основі лаку ПФ 60) у хлоридно-сульфідних середовищах для встановлення граничних умов і параметрів протикорозійного захисту та надійної експлуатації елементів гідроконструкцій на шельфі Чорного моря.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для дослідження роботоздатності покриттів у сірководневих середовищах були вибрані епоксидні фарби Vimpel^R ероху SF mastic вітчизняного виробника НВП «ВИМПЕЛ» ТОВ (м. Одеса) та Jotamastic 87 GF і поліуретанову Hardtop Flexu норвезької фірми Jotun. Для порівняння досліджували також алкідні покриття на основі лаку ПФ 60 (виробництво Дніпропетровського лакофарбового заводу) з додаванням пігментів: 12% Shildex та 12% Actirox.

Фарба Vimpel^R ероху SF mastic – це суспензія алюмінієвої пудри, пігментів і спеціальних адитивів у суміші епоксидних смол і реактивного розріджувача з додаванням амінового затверджувача без органічних розчинників. Вона розроблена для нанесення методом безповітряного розпилення. У лабораторних умовах фарбу наносили на підготовлені пластини зі сталі 20 за допомогою пензля і шпателя. Перед нанесенням фарби ретельно перемішували основу з затверджувачем у співвідношенні 150 g основи та 50 g затверджувача. Товщина сухої плівки повинна бути в межах 850...950 μm.

Також досліджували покриття Jotamastic 87 GF. Це двохкомпонентне стійке епоксидне покриття серії Mastic із додаванням скляних лусочок, що поліпшує його абразивну стійкість та міцність; використовується разом із затверджувачем у масовому співвідношенні 6:1. Jotamastic 87 GF можна використовувати як самостійне покриття, так і разом з різними ґрунтами та фінішними покриттями. Наносили пензликом два шари епоксидного покриття товщиною по 250 μm кожен, після чого ще 50 μm поліуретанового покриття Hardtop Flexu згідно з рекомендаціями фірми Jotun (Технічні характеристики Jotamastic 87GF). Hardtop Flexu – це двохкомпонентне покриття, що володіє еластичністю та гляncем. Продукт має хороші протикорозійні властивостями.

Дослідження водопоглинання лакофарбових покриттів. Метод полягає у визначенні маси води, поглинутої лакофарбовою плівкою, що нанесена на поверхню металевої пластинки після занурення у воду за певних температур та часу випробувань. Згідно з вимогами ГОСТу 21513-76 [7] дослідження виконували у дистильованій воді. Список випробувальних середовищ розширили і провели дослідження також у розчині NACE, модельній морській воді (ММВ), насиченій сірководнем (~3000 mg/l) та зі вмістом сірководню 150 та 15 mg/l.

Водопоглинання розраховували за формулою:

$$W_{II} = \frac{(m_2 - m_1) \times 100}{m_1 - m_0},$$

де m_0 – маса пластинки без покриття, g;

m_1 – маса пластинки з покриттям до випробувань, g;

m_2 – маса пластинки з покриттям після випробувань, g;

Адгезію лакофарбових матеріалів до металевої поверхні визначали методом решітчастих надрізів згідно з ГОСТом 15140–78 [8]. Суть методу полягає у нанесенні на готове лакофарбове покриття решітчастих надрізів та візуальній оцінці стану покриття за чотирибальною системою.

Твердість покриття визначали згідно з ГОСТом 5233-89 [9]: визначали час (числа коливань), протягом якого амплітуда затухаючих коливань маятника, розміщеного на лакофарбовому покритті, зменшується на задану величину. Використовували маятниковий прилад типу МЭ-3. Лакофарбове покриття наносили на скляну фотографічну пластинку розміром 9×12×1,2 cm.

Твердість (H) в умовних одиницях визначали за формулою:

$$H = t / t_1,$$

де t – час затухання коливань маятника від 5 до 2° на лакофарбовому покритті, sec.

t_1 – час затухання коливань маятника від 5 до 2° на скляній пластині (“скляне число”), sec.

Результатом випробувань є середнє арифметичне двох визначень, розбіжність між якими не перевищує 3%.

Захисні властивості покриття досліджували імпедансним методом [10]. Він ґрунтується на вимірюванні ємності та опору захисного полімерного покриття на металі під час його витримки у корозивному середовищі. Імпедансні вимірювання виконували за кімнатної температури. Використовували автоматичний міст змінного струму Р-5083 та платиновий протиелектрод. Досліджували суцільні покриття, площа робочої поверхні складала 3,8 mm².

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для захисту від корозії гідроконструкцій та морських бурових платформ використовують лакофарбові покриття на основі епоксидних та поліуретанових смол, які повинні володіти низьким водопоглинанням, високою адгезією до поверхні металу, задовільною твердістю, високим активним опором та низькою ємністю при витримці їх у агресивному середовищі тощо.

Дослідження водопоглинання лакофарбовими покриттями. Встановлено (табл. 1), що водопоглинання (через добу) епоксидного покриття Jotamastic 87GF у дистильованій воді найнижче і складає 0,011 %, у ММВ, насиченій сірководнем, – 0,022 % та розчині NACE – 0,033 %. Зі зростанням тривалості випробувань до 10 days водопоглинання у дистильованій воді дещо зростає (0,015 %) і суттєво збільшується у ММВ, насиченій сірководнем (0,115 %) та розчині NACE (0,482 %). Через 30 days випробувань ці показники складають відповідно 0,567 %; 1,711 %; 1,864 %. Дещо вищі значення водопоглинання поліуретанового покриття Hardtop Flexy, але зберігається така ж тенденція: у дистильованій воді показники найнижчі і складають 0,024 % (1 day), 0,510% (10 days), 1,129% (30 days), у ММВ, насиченій сірководнем, – 0,045 % (1 day), 0,586% (10 days), 1,212 % (30 days). Найвище водопоглинання цього покриття у розчині NACE: 0,073% (1 day), 0,662% (10 days), 1,964 % (30 days).

Таблиця 1. Водопоглинання лакофарбових покриттів
Table 1. Water absorption of paint and laquer coatings

Покриття	Товщина сухої плівки, μm	Середовище	Водопоглинання, W _n %		
			1 day	10 days	30 days
Jotamastic	2*250	H ₂ O	0,011	0,015	0,567
		ММВ+H ₂ S	0,022	0,115	1,712
		NACE	0,033	0,482	1,864
Hardtop Flexy	50	H ₂ O	0,024	0,510	1,130
		ММВ+H ₂ S	0,045	0,586	1,212
		NACE	0,0738	0,662	1,965
Алкідне інгібоване	130	H ₂ O	1,301	1,747	2,008
		ММВ	1,685	2,006	4,259
		ММВ+H ₂ S	1,935	2,325	6,772
Vimpel® ероху SF mastic	900	H ₂ O	-	-	0,211
		ММВ+H ₂ S	-	-	0,275
		NACE	-	-	0,496

Водопоглинання покриття Vimpel® ероху SF mastic у дистильованій воді протягом 30 days складає 0,211 %, у ММВ, насиченій сірководнем, – 0,275 % та розчині NACE – 0,496 %. У ММВ з вмістом сірководню 15 та 150 mg/l воно дорівнює 0,21 та 0,27 %. Найвище водопоглинання встановлено для інгібованого алкідного покриття. Із насиченням морської

води сірководнем воно вже через добу наближається до допустимого значення – 2%, а через 30 days перевищує його в 3,4 рази. Водопоглинання покриттів Jotamastic 87GF, Hardtop Flexu та Vimpel® епоxy SF mastic не перевищили допустимі значення – 2 % у всіх випробувальних середовищах протягом всього часу випробувань.

Дослідження адгезії покриттів. Дослідження адгезії виконано для епоксидних покриттів Jotamastic 87GF, Vimpel® епоxy SF mastic, поліуретанового покриття Hardtop Flexu та інгібованого алкідного покриття на основі лаку ПФ 60 у вихідному стані та після витримки зразків із покриттями у розчинах ММВ, насиченої сірководнем, та сірководневому розчині NACE.

Результати досліджень показали високу адгезію до металеві поверхні епоксидних лакофарбових покриттів Jotamastic 87GF, Vimpel® епоxy SF mastic та поліуретанового покриття Hardtop Flexu як у вихідному стані, так і після витримки протягом 10 та 30 days у корозивних середовищах. У всіх випадках адгезія відповідає 1 бал за чотирибальною системою згідно з ГОСТом 15140-78 [8], тобто краї надрізів повністю гладкі, немає ознак відшарування у жодному квадраті решітки. Інгібоване алкідне покриття показало високу адгезію до металеві поверхні у вихідному стані, проте після витримки у ММВ, насиченій сірководнем, та у розчині NACE протягом 10 та 30 days спостерігали незначне відшарування покриття у вигляді дрібних лусочок у місцях перетину ліній решітки.

Твердість полімерних покриттів. Твердість покриттів визначали за ГОСТом 5233–89 [9]. Визначали час, протягом якого амплітуда затухаючих коливань маятника, розміщеного на лакофарбовому покритті, зменшується на задану величину (табл. 2).

Таблица 2. Твердість полімерних покриттів
Table 2. Hardness of polymer coatings

Покриття	Товщина сухої плівки, μm	Час коливання, sec			Δt	H = t / t ₁
		438,1	428,2	456,5		
Скляне число	–	438,1	428,2	456,5	440	—
Hardtop Flexu	50	203,0	194,1	200,8	199,3	0,4519
Jotamastic 87 GF	250	234,5	254,1	244,4	244,3	0,5538
Vimpel® епоxy SF mastic	250	374,0	384,1	376,2,	378,1	0,8596

Встановлено, що найвищу твердість має покриття Vimpel® епоxy SF mastic (0,8597), далі ідуть Jotamastic 87 GF (0, 5538), Hardtop Flexu (0,4519).

Ємнісно-омічні дослідження лакофарбових покриттів. Досліджували активний опір та ємність захисного полімерного покриття Vimpel® епоxy SF mastic під час його витримки у середовищах різної агресивності: ММВ, ММВ із вмістом сірководню 15 mg/l та насиченій сірководнем і в розчині NACE (рис. 1).

Встановлено, що активний опір покриття знижується зі зростанням концентрації сірководню та агресивності корозивного середовища. У перші 30 days випробувань опір покриття знижується інтенсивніше, ніж у наступні. Починаючи від ста діб випробувань ця зміна плавніша. Так, через 100 days у ММВ опір покриття складає 274 МОhm·cm². Із додаванням 15 mg/l сірководню до ММВ опір покриття зменшується до 225 МОhm·cm². У кислому розчині NACE опір покриття зменшується найбільше – до 150 МОhm·cm². Найменшу зміну опору покриття спостерігали в середовищі ММВ. Зниження опору покриття з часом спостерігали до 250 days витримки у досліджуваних середовищах. Після 365 days експерименту і далі до 850 days залежності зміни опору покриття від часу свідчать про стабільність бар'єрних характеристик під час випробувань у цих середовищах.

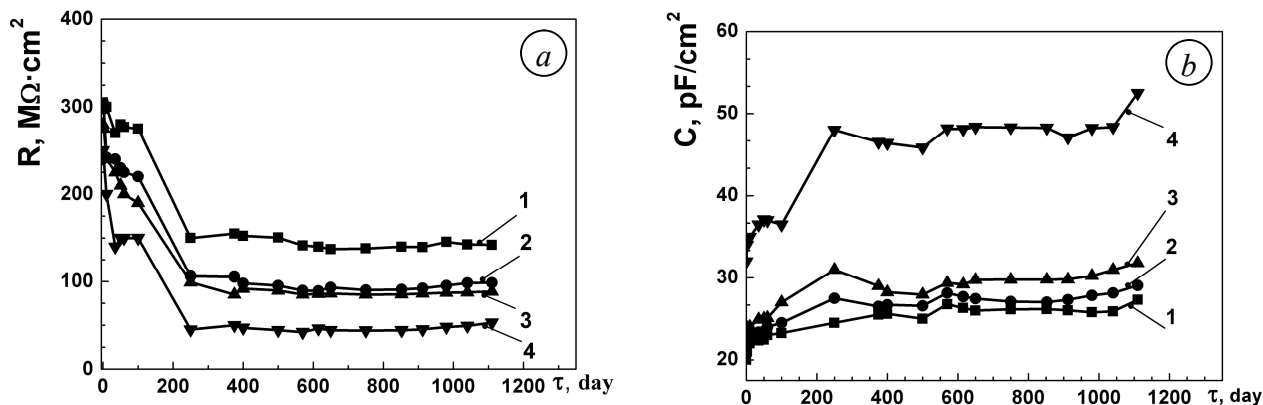


Рис. 1. Зміна активного опору (а) та ємності (b) покриття Vimpel® епоху SF mastic від часу витримки в різних середовищах: 1 – ММВ; 2 – ММВ + 15 мг/л H₂S; 3 – ММВ + H₂S(нас); 4 – розчин NACE.

Fig. 1. Change of active resistance (a) and capacities (b) Vimpel® epoxy SF mastic coating over time in different environments: 1 – model sea water; 2 – model sea water + 15 mg / l H₂S; 3 – model sea water + H₂S (sat); 4 – NACE solution.

Ємність покриття Vimpel® епоху SF mastic зростає з часом. У підкисленому сірководневому середовищі NACE спостерігали пік зростання ємності покриття на 30 days випробувань до 37,8 pF/cm². Далі ємність дещо спадає і на сотий день випробувань складає 36,5 pF/cm². Ємність випробуваного у ММВ покриття протягом 100 days, складає 22,6 pF/cm². Із додаванням у ММВ сірководню (15 mg/l) ємність дещо зростає і становить 24,5 pF/cm². У ММВ, насиченій сірководнем, ємність покриття зростає до 27,5 pF/cm². Впродовж всього експерименту спостерігається тенденція до зростання ємності покриття з часом при зростанні концентрації сірководню та агресивності середовища. Після року випробувань і аж до 850 days спостерігається тенденція до стабільності цього показника.

Досліджували зміну ємнісно-омічних показників для епоксидного покриття Jotamastic 87 GF (2×250 μm), нанесеного на сталь 20 (рис. 2) Для цього покриття зберігається така ж тенденція, як і для попередніх: активний опір покриття знижується зі зростанням концентрації сірководню та агресивності корозивного середовища, а ємність зростає. Після 25 h випробувань ємнісно-омічні показники стабілізуються і виходять на плато. Вже на 110 day випробувань у ММВ без сірководню та з його вмістом 15 mg/l і з насиченням та розчині NACE опір покриття відповідно складає 138,0 ; 120,7; 96,0 та 46,0 MΩm·cm². Тобто, зі зростанням концентрації та гресивності випробувального середовища опір покриття знижується відповідно в 1,14; 1,43 та 3 рази.

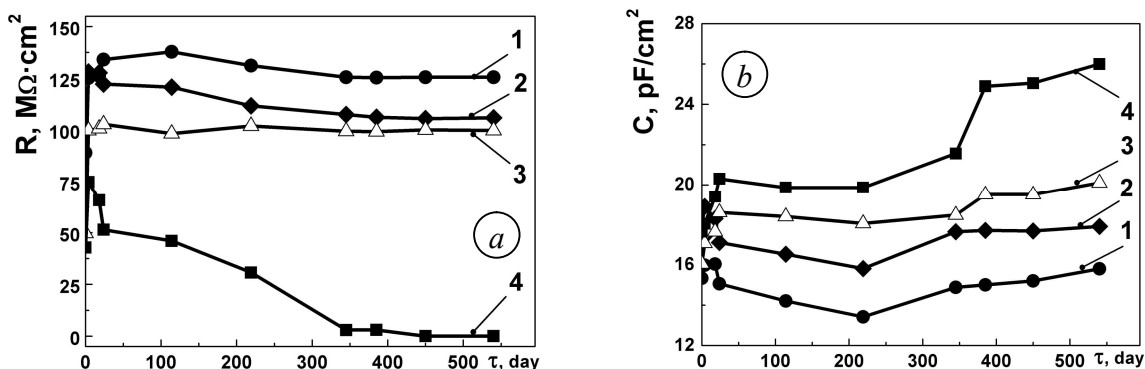


Рис. 2. Зміна активного опору (а) та ємності (b) покриття Jotamastic 87 GF від часу витримки в різних середовищах: 1 – ММВ; 2 – ММВ + 15 мг/л H₂S; 3 – ММВ + H₂S(нас); 4 – розчин NACE.






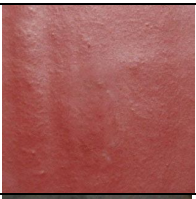
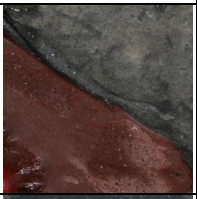



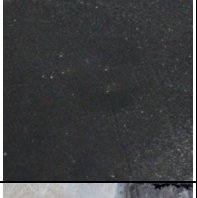





Fig. 2. Change of active resistance (a) and capacities (b) Jotamastic 87 GF coating over time in different environments: 1 – model sea water; 2 – model sea water + 15 mg / l H₂S; 3 – model sea water + H₂S (sat); 4 – NACE solution.

Ємність покриття при цьому зростає і складає відповідно: ~ 14; 16,5; 18,4; ~ 20 pF/cm², що в 1,2; 1,3 та 1,4 рази більше, ніж у розчині ММВ без сірководню.

Смісно-омічні показники епоксидного покриття Jotamastic 87 GF змінюються незначно зі зростанням вмісту сірководню та агресивності середовища, що робить його придатним для використання як самостійного покриття у вищезгаданих середовищах.

Корозійна тривкість. Корозійна тривкість лакофарбових покриттів у різних середовищах добре прослідковується за зовнішнім виглядом за різного часу експозиції в розчинах (табл. 3).

Таблиця 3. Зовнішній вигляд лакофарбових покриттів після витримки у різних середовищах
Table 3. External appearance of paint and lacquer coatings after exposure in different environments

Покриття	Час витримки, days	Середовище			
		МВ	МВ+H ₂ S (15 mg/l)	МВ+H ₂ S (нас)	NACE
Hardtop Flexy (50 μm)	540				
Jotamastic 87GF (2*250 μm)	540				
Vimpel® epoxy SF mastic (900 μm)	1100				
Jotamastic 87GF (2*250 μm) + Hardtop Flexy (50 μm)	700				

Видно, що в ММВ без сірководню можна використовувати епоксидні та поліуретанові покриття: їх зовнішній вигляд і смісно-омічні властивості є на задовільному рівні. За наявності навіть мінімальної кількості сірководню поліуретанове покриття упродовж 540 h повністю втрачає захисні властивості. Покриття Jotamastic 87GF, Vimpel® epoxy SF mastic та Jotamastic 87GF + Hardtop Flexy можуть забезпечити протикорозійний захист металоконструкцій в сірководневих середовищах.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що показники водопоглинання покриття Vimpel® epoxy SF mastic у всіх випробувальних середовищах найнижчі і не перевищують 0,5 %; водопоглинання покриттів Jotamastic 87GF, Hardtop Flexy не перевищили допустимі значення – 2 % у всіх випробувальних середовищах протягом всього часу випробувань. Найвище водопоглинання встановлено для інгібованого алкідного покриття. Із насиченням ММВ сірководнем воно вже через добу наближається до допустимого значення – 2 %, а через 30 days перевищує його в 3,4 рази, що унеможливує його використання у сірководневих середовищах.

Висока адгезію до металевої поверхні епоксидних лакофарбових покриттів Jotamastic 87GF, Vimpel® epoxy SF mastic та поліуретанового покриття Hardtop Flexy як у вихідному

стані, так і після витримки протягом 10 та 30 days у сірководневих середовищах робить їх придатними для захисту металу у цих середовищах. Інгібоване алкідне покриття показало високу адгезію до металевої поверхні у вихідному стані, проте після витримки у ММВ, насиченій сірководнем та у розчині NACE спостерігалось його відшарування.

Ємнісно-омічні показники епоксидного покриття Vimpel® епоxy SF mastic після 365 days експерименту і далі до 850 days свідчать про стабільність бар'єрних характеристик під час випробувань у сірководневих середовищах.

Показники епоксидного покриття Jotamastic 87 GF змінюються незначно зі зростанням вмісту сірководню та агресивності середовища, що робить їх придатними для використання як самостійного покриття для захисту металу в сірководневих середовищах.

Покриття Jotamastic 87GF, Vimpel® епоxy SF mastic та Jotamastic 87GF + Hardtop Flexy можуть забезпечити протикорозійний захист металоконструкцій у сірководневих середовищах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Техника борьбы с коррозией / Пер. с польск. Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашновский. М.: Химия, 1980. – 221 с.
2. Судовые покрытия. Справочник. Л.: Судостроение, 1982. – 200 с.
3. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра, 1982. – 224 с.
4. Зрунек М. Противокоррозионная защита металлических конструкций / Пер. с чешского под ред. А.А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1984. – 136 с.
5. Коррозия. Справ. изд. под ред. Л.Л. Шрайера. / Пер с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
6. Виробництво водню з сірководню Чорного моря / Ukrainian Association for Hydrogen Energy. 25.07.2010.
7. ГОСТ 21513–76. Материалы лакокрасочные. Методы определения водо- и влагопоглощения лакокрасочной плёнкой».
8. ГОСТ 15140–78 . Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.
9. ГОСТ 5233–89. Материалы лакокрасочные. Метод определения твёрдости покрытий по маятниковому прибору.
10. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.