

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Н.М. Захаров, Т.В. Алушкина

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

Нефтяные металлические резервуары работают в тяжелых эксплуатационных условиях, а именно, при значительно быстро меняющихся температурных режимах, повышенном избыточном давлении, вакууме, вибрации, неравномерных осадках, коррозии, быстро развивающихся дефектах сварных швов.

Резервуарное оборудование, находящееся в эксплуатации в данный момент на территории Башкортостана, более чем на 65% выработало свой ресурс. Для реконструкции или ввода в эксплуатацию нового резервуара требуются значительные капиталовложения.

В рамках решения этой задачи авторами проведены комплексные исследования в направлении разработки состава и технологии производства покрытий на основе компонентов, вырабатываемых на предприятиях региона.

Статистика отказов показывает, что основной причиной выхода из эксплуатационного режима нефтяных резервуаров (порядка 70 %) является коррозионный износ поверхности, вступающей в контакт с агрессивной средой [1]. Для устранения данного недостатка нашли применение ряд методов, среди которых – применение коррозионностойких материалов, использование ингибиторов коррозии, пассивирование поверхности, нанесение коррозионно-стойких покрытий и т.д. Использование коррозионно-стойких материалов экономически неэффективно и связано с трудностями, возникающими при монтаже резервуара. Применение ингибиторов требует дополнительных затрат на их последующее извлечение. Широко известен положительный опыт применения лакокрасочных покрытий. Так, например, по данным автора [2], опыт эксплуатации стальных резервуаров, защищенных покрытиями на основе эпоксидных смол и эпоксидной шпатлевки ЭП-00-10 показал, что при нанесении их на металлическую поверхность, очищенную вручную металлическими щетками, в отдельных случаях наблюдается целостность покрытия на участках общей площадью до 1 м² через 7 лет эксплуатации, а при подготовке механическим способом - 10...12 лет. Это свидетельствует в пользу разработки покрытий на основе эпоксидных смол.

Компоненты, входящие в состав покрытия, должны удовлетворять ряду требований, одним из которых является широкая доступность и низ-

кая себестоимость сырья. По этой причине было предложено использовать в качестве наполнителя пылевидную фракцию нефтяного кокса [3].

Разработанное покрытие должно обладать определенным комплексом свойств: технологических, физико-механических и защитных. Перечень основных показателей покрытия и пределы варьирования приведены в таблице 1. При выборе области были использованы данные применяемых в настоящее время составов на основе эпоксидных смол.

Готовый раствор должен иметь рабочую вязкость по ВЗ-4 порядка 25...30 с⁻¹, поскольку меньшее значение вязкости снижает укрывность и увеличивает скорость стекания краски, а большее - способствует увеличению расхода готового раствора.

Время желатинизации раствора обратно пропорционально объему вводимого отвердителя и предварительно выбирается с учетом длительности рабочей смены.

Таблица 1 - Свойства покрытия

Наименование показателя	Пределы изменения
Рабочая вязкость по ВЗ-4, с ⁻¹	25...30
Время желатинизации раствора, ч	10...20
Время высыхания одного слоя краски, ч	5...24
Толщина одного слоя, мм	0,1...0,15
Толщина покрытия, мм	0,5...0,8
Укрывность, мм	0,08
Эластичность, %	15...20
Прочность на удар, Н · м	3...5
Адгезионная прочность, МПа	8...13
Пористость	1 балл
Водостойкость	+
Щелочестойкость	+
Кислотостойкость	+
Стойкость к нефтепродуктам	+

Объемное содержание каждого из компонентов определяет те или иные свойства покрытия. Так, например, для лакокрасочных материалов содержание наполнителей или пигментов в пленке характеризуют объемной концентрацией пигмента (ОКП) или критической объемной концентрацией пигмента (КОКП), выше которой качество покрытия резко ухудшается [4, 5], определяется по формулам:

$$\begin{aligned}
 ОКП &= \frac{\sum (m_H / \rho_H)_i}{\sum (m_H / \rho_H)_i + \sum (m_3 / \rho_3)_n}; \\
 КОКП &= \frac{0,74}{(1+0,91 \cdot \beta)^3}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где m_H , ρ_H – масса и плотность наполнителя соответственно; i – количество наполнителей; m_3 , ρ_3 – масса и плотность загустителей (пленкообразователей); n – число компонентов загустителей; β – соотношение размеров частиц пленкообразователей и пигментов.

По данным [4] для лаков и грунтовок КОКП = 50...60 % масс, ОКП = (0,6...0,9) КОКП.

Авторами произведен расчет по формулам (1), результаты которого представлены на рисунке 1. Расчет выполнен из соотношения на 100 мас. частей пленкообразователя. Следует отметить, что, поскольку форма частиц фракции кокса не известна, расчет производился для фиксированного значения КОКП равного 50...60%.

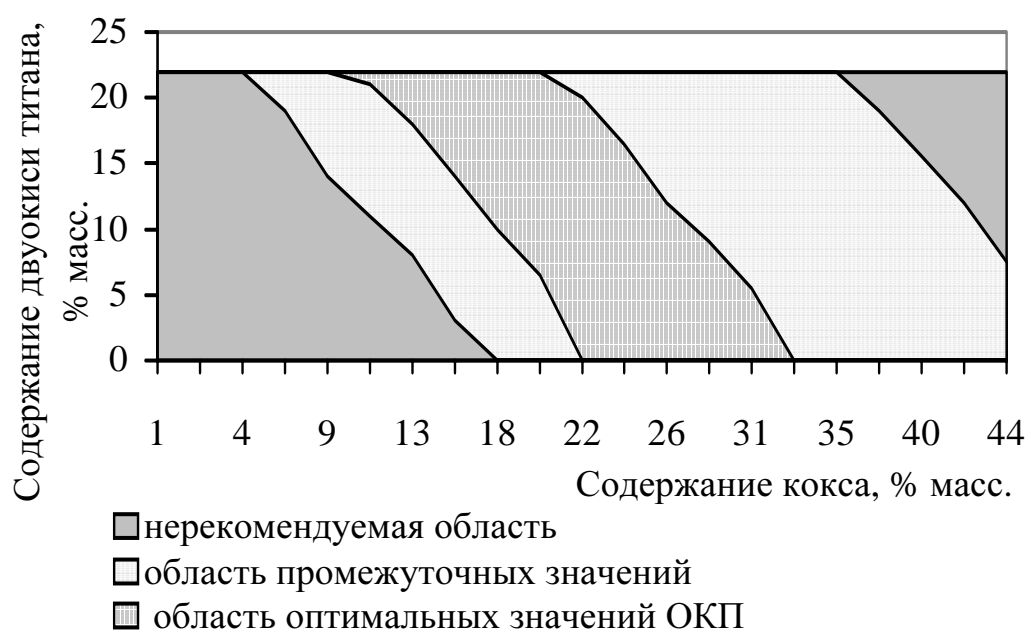


Рисунок 1- Определение оптимальной области соотношения масс двуокиси титана и кокса

Из результатов расчета видно, что теоретически оптимальная область ОКП представляет собой некоторую незамкнутую область с довольно широкими пределами варьирования. Однако следует отметить, что преобладающее содержание одного из компонентов отрицательно сказывается на качестве готового покрытия, а именно: происходит ухудшение защитных характеристик при избыточном содержании двуокиси титана и механических характеристик – при увеличении доли кокса.

Результаты расчета позволили конкретизировать области определения свойств и зависимостей изменения масс окиси титана и кокса, а, следовательно, несколько ограничить область поиска пределов соотношения масс пигмента и наполнителя.

На основании положений теории Гильдебранда-Скетчарда и Хансена с использованием трехмерного параметра растворимости был выполнен

расчет и определена область оптимального соотношения смеси растворителей: толуола и ацетона.

Хансен показал, что область растворимости полимера может быть выражена сферой радиусом R_0 . Полимер должен растворяться в данном растворителе в том случае, если

$$R_0 > R_A = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2}, \quad (2)$$

где R_A - расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости растворителей; $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ - параметры растворимости дисперсионного, полярного взаимодействия и взаимодействия за счет водородных связей; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

Для расчета параметра растворимости смеси растворителей были использованы формулы:

$$\delta_{ji} = \frac{\sum x_i \cdot V_i \cdot \delta_i}{\sum x_i \cdot V_i} ; \quad x_i = \frac{c_i / M_i}{\sum c_i / M_i}, \quad (3)$$

где x_i - молярная доля компонента; V_i - молярный объем компонента; c_i - концентрация компонента, % (масс.).

Результаты расчета представлены на рисунке 2.



Рисунок 2- Определение соотношения смеси растворителей

При соотношении $Ra(\text{раств.})/Ro(\text{смола}) < 1$ смесь компонентов в целом выполняет функцию растворителя. В противном случае один из ком-

понентов является активным растворителем, а другой – разбавителем. Таким образом, смесь растворителей ацетон-толуол можно использовать начиная с содержания ацетона 40 % и толуола 60 % об., а смесь бутанол-ксилол – начиная с содержания 45 % бутанола и 55 % об. ксилола. При меньшем содержании ацетона, толуол в смеси будет выполнять функцию разбавителя.

С целью определения областей соотношения каждого компонента в готовом покрытии использована методика планирования эксперимента.

В данном случае решалась задача с несколькими выходными параметрами: физико-механическими, технологическими и экономическими (таблица 1). Однако оптимизированию подвергалась только одна функция, т.е. был использован единый параметр оптимизации через обобщение имеющихся откликов [6]:

$$D_i = N \sqrt{\prod_{i=1}^N y_i} \quad , \quad (4)$$

где y_i - значение отклика, учитывающее свойства готового покрытия, записанное в условном масштабе; D_i - значение обобщенной функции желательности.

Таблица 2 - Предельные уровни характеристических свойств покрытий и формулы расчета их относительных оценок [7]

Характеристическое свойство			Предельные уровни	
Наименование	Отклик	Усл. индекс	верхнее	нижнее
Твердость	y_1	Н	1,0	0,0
Эластичность	y_2	Э	1,0	30,0
Прочность при ударе	y_3	У	50,0	0
Водостойкость	y_4	В	100	0
Бензостойкость	y_5	Бс	100	0
Кислотостойкость	y_6	К	100	0
Щелочестойкость	y_7	Щ	100	0
Адгезия	y_8	А	30,0	0
Стоимость	y_9	С	30	10
Толщина покрытия	y_{10}	Т	0,15	0,09

Расчет состава композиции для покрытия проводился из соотношения на 100 г эпоксидной смолы. Данная величина была оставлена постоянной и поэтому в качестве фактора не использовалась.

Основными факторами, оказывающими наибольшее влияние на меха-

нические и технологические свойства покрытия, являются массовое содержание пигмента (окиси титана) и наполнителя (кокса) по отношению на 100г эпоксидной смолы.

Важное значение имеет срок жизнедеятельности композиции, а также время полного высыхания покрытия. Оба параметра зависят от объемной доли отвердителя. Таким образом, за третий основной фактор было принято содержание отвердителя.

С механическими характеристиками покрытия связано объемное содержание пластификатора в растворе композиции.

Поскольку температуру сушки невозможно зафиксировать (условия нанесения покрытия зависят от метеоусловий), в качестве фактора использовать ее невозможно.

По рассматриваемой методике [6] объем проводимых испытаний можно существенно снизить, используя дробный факторный эксперимент. С этой целью использована полуреплика 2^{4-1} . Максимальное количество опытов в данном случае - 8.

Используя априорную информацию (таблица 1) и результаты расчетов (рисунки 1, 2) имеем следующие сведения:

- содержание отвердителя должно быть в пределах 8...12 % масс.;
- содержание пластификатора - 20...50 % масс.

По результатам первой серии опытов была осуществлена проверка адекватности модели. В ходе эксперимента была установлена значимость коэффициентов по требованиям разработчика, а, следовательно, и по другим критериям тоже.

Полученные результаты серии экспериментов позволяют сделать следующие предположения. Стойкость к действию нефтепродуктов определяется наличием в них примесей: воды, солей, кислот и щелочей. Кислотостойкость и водостойкость покрытия снижаются с увеличением доли двуокиси титана (рисунок 3).

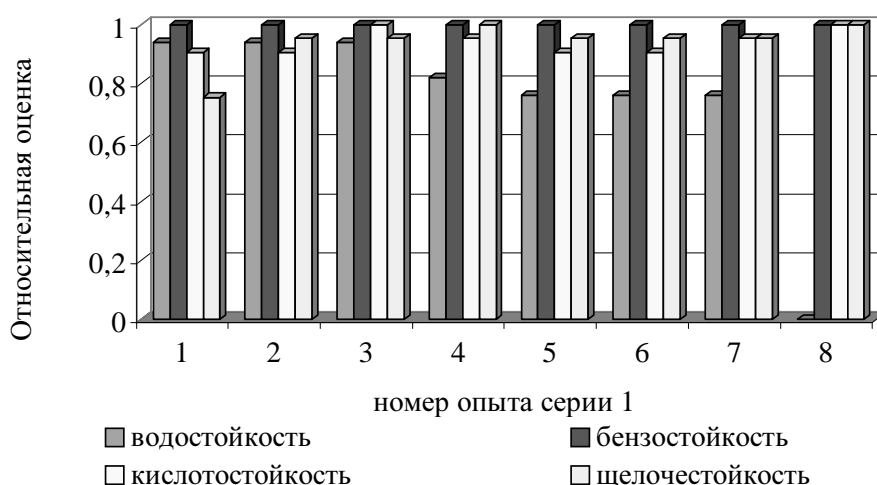


Рисунок 3- Формирование защитных свойств покрытия

Механические характеристики покрытия улучшаются с увеличением содержания двуоксида титана. Уменьшение доли кокса характеризуется снижением значения ударной прочности и незначительным падением адгезионной прочности покрытия (рисунки 4, 5), кроме того, наблюдается падение твердости покрытия. Увеличение доли пластификатора приводит к возрастанию ударной прочности, но, в то же время, снижается адгезионная прочность покрытия. Уменьшение содержания отвердителя приводит к снижению твердости покрытия.

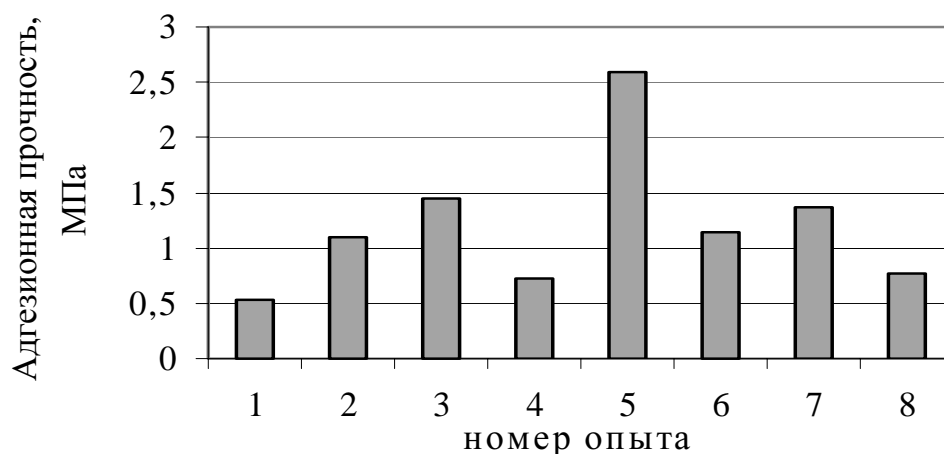


Рисунок 4- Значения адгезионной прочности

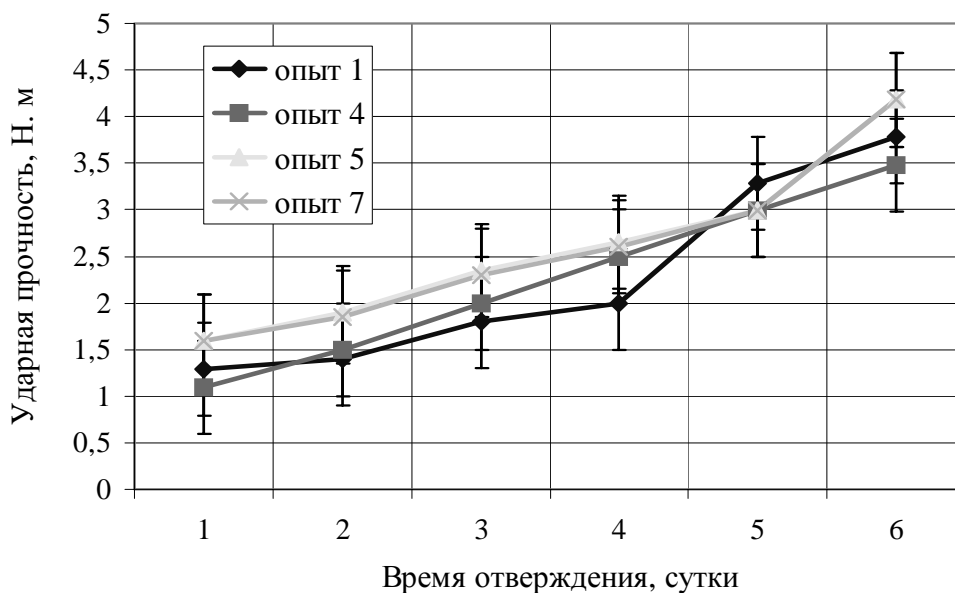


Рисунок 5- Зависимость изменения значения ударной прочности от времени отверждения покрытия

Эластичность покрытия пропорциональна времени высыхания покрытия. При нанесении нескольких слоев с интервалом в 24 часа вид кри-вых несколько изменился: экстремум значения эластичности приходится

на второй слой (рисунок 6). Это можно объяснить следующим образом. Из-за недостатка времени сушки второй слой покрытия оказывается насыщен растворителем, который не успел испариться. После нанесения нового слоя испарение продолжается с меньшей интенсивностью, однако это приводит к временному увеличению эластичности покрытия. При испарении растворителя с предыдущего слоя образуются микропоры, которые при эксплуатации будут заполняться агрессивной средой. В итоге реальная толщина защитного слоя окажется меньше, что, в свою очередь, приведет к снижению срока защитного действия покрытия. Учитывая высказанные предположения, необходимо увеличить срок отверждения последующих слоев покрытия от 36 до 48 часов. Малое количество слоев в некоторых опытах (рисунок 6) связано с массовым содержанием отвердителя, поскольку увеличение доли отвердителя снижает срок жизнедеятельности состава и частично ухудшает механические свойства покрытия.

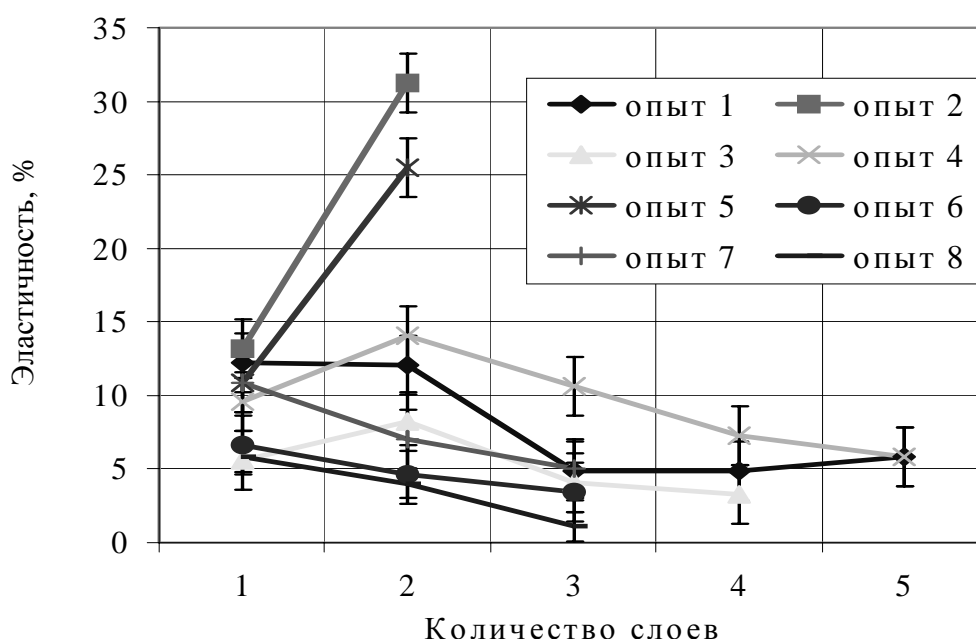


Рисунок 6- Влияние количества слоев покрытия на эластичность. Время формирования каждого слоя 24 часа

Таблица 3 - Оптимальный результат серии опытов

Состав	x_i	Отклик	y_i
Окись титана, г	10	Эластичность, %	13,2
Кокс, г	125	Ударная прочность, Н·м	3,28
Отвердитель, мл	7	Водостойкость	0,94
Пластификатор, мл	55	Бензостойкость	1
Соотношение смола (г): толуол (мл) : ацетон (мл)	1:0,65:0,85	Кислотостойкость	0,907
Время перемешивания окиси титана и кокса, мин	14	Щелочестойкость	0,954
		Адгезия, МПа	1,097

Для подтверждения сделанных предположений была выполнена дополнительная серия опытов (рисунки 7...10), по результатам которых сравнивались характеристики трех составов: с содержанием кокса и двуокиси титана; с содержанием только кокса и с содержанием только двуокиси титана. Сравнение результатов проводилось по одинаковым навескам пигмента и наполнителя. Результаты экспериментов полностью подтвердили сделанные предположения.

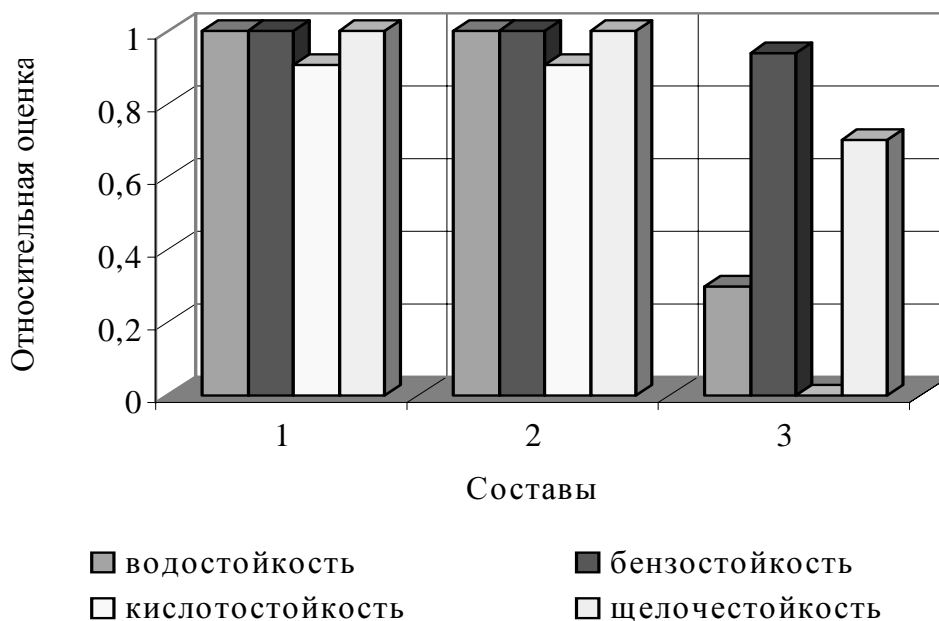


Рисунок 7- Сравнительный анализ защитных свойств покрытий с наполнителями: 1- кокс+двуокись титана; 2- кокс; 3- двуокись титана

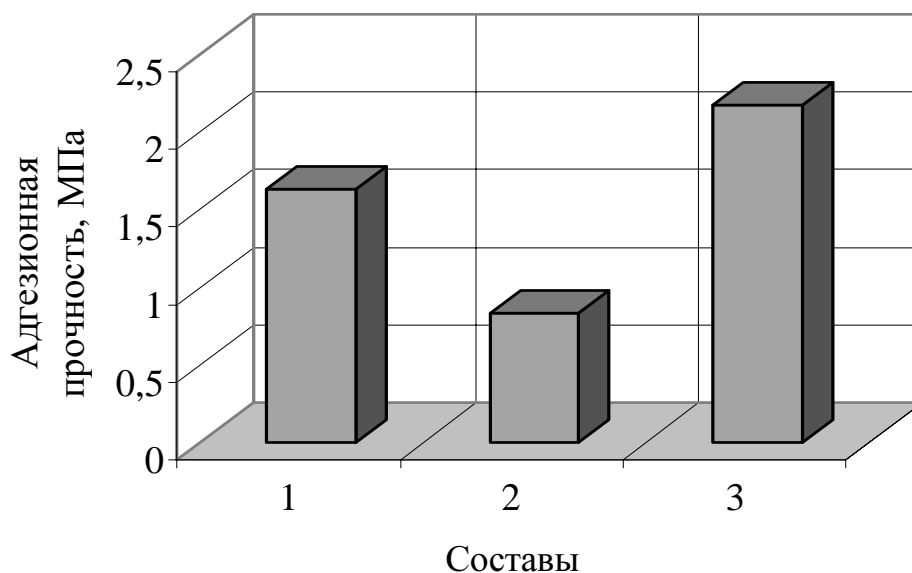


Рисунок 8- Сравнительный анализ адгезионной прочности покрытий с наполнителем: 1- кокс+двуокись титана; 2- кокс; 3- двуокись титана

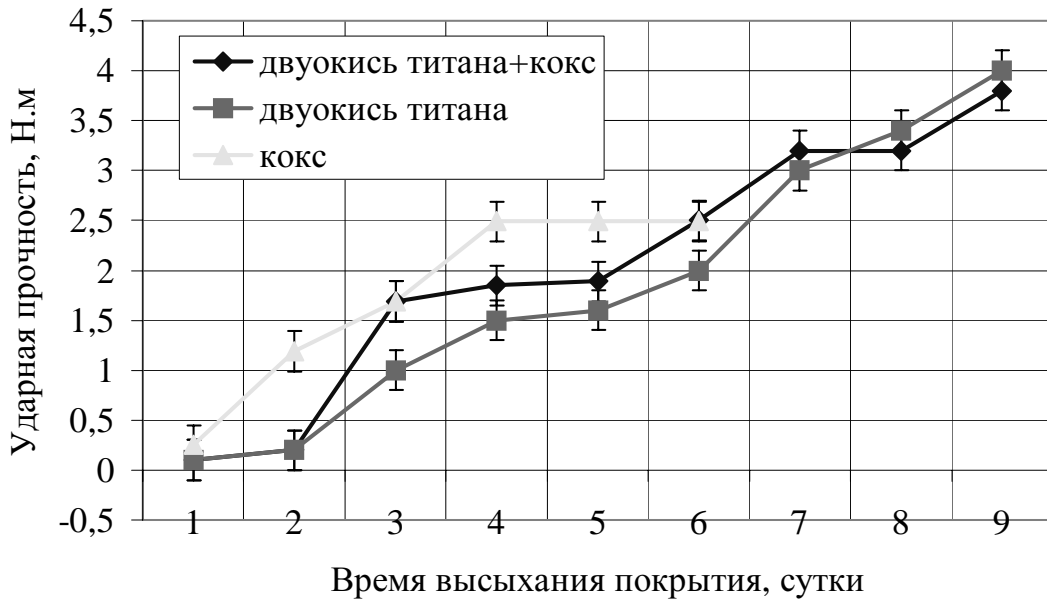


Рисунок 9- Сравнительный анализ изменения ударной прочности в период формирования покрытий с различными наполнителями

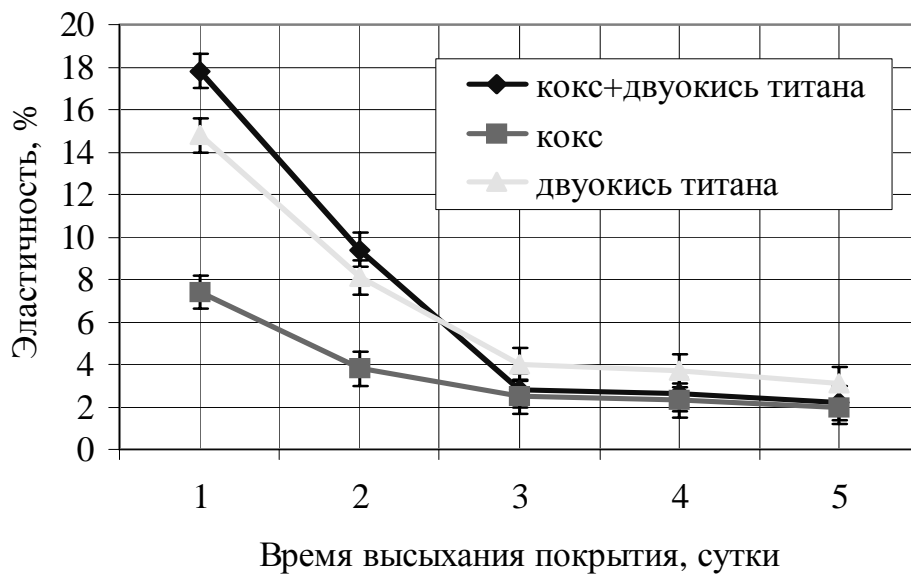


Рисунок 10- Сравнительный анализ изменения эластичности в период формирования покрытия с различными наполнителями

С целью проверки физико-механических и химико-технологических свойств покрытия, в качестве наполнителя которого использовался прокаленный кокс, была выполнена серия опытов для трех составов: с содержанием прокаленного кокса и двуокиси титана, только прокаленного кокса и ненаполненный состав; результаты представлены на рисунках 11...14.

Анализ результатов показывает, что использование прокаленного кокса несколько снижает ударную прочность покрытия, однако почти в два

раза увеличивает адгезионную прочность, что является важнее в условиях эксплуатации. При этом химико-технологические характеристики покрытия не уступают свойствам покрытия, рассматриваемого ранее.

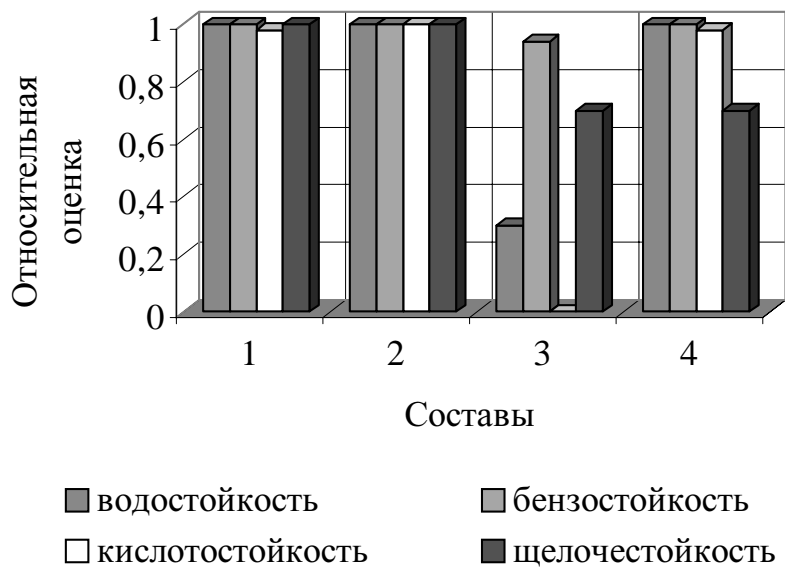


Рисунок 11- Сравнительный анализ защитных свойств покрытий с наполнителями: 1- прокаленный кокс+двуокись титана; 2- прокаленный кокс; 3- двуокись титана; 4- без наполнителей

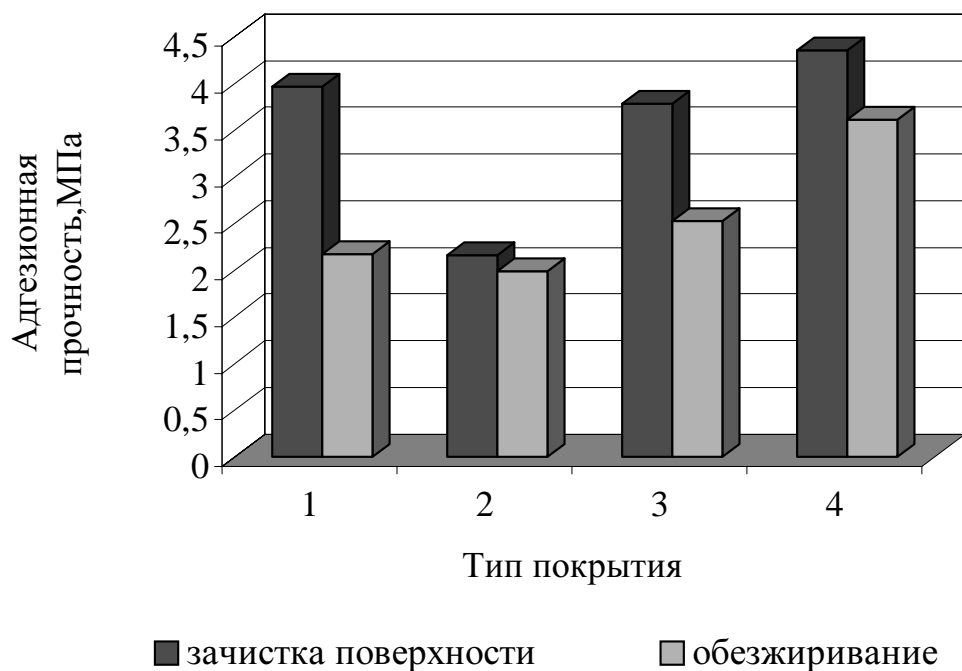


Рисунок 12- Сравнительный анализ адгезионной прочности с наполнителями: 1- прокаленный кокс+двуокись титана; 2- прокаленный кокс; 3- двуокись титана; 4- без наполнителей

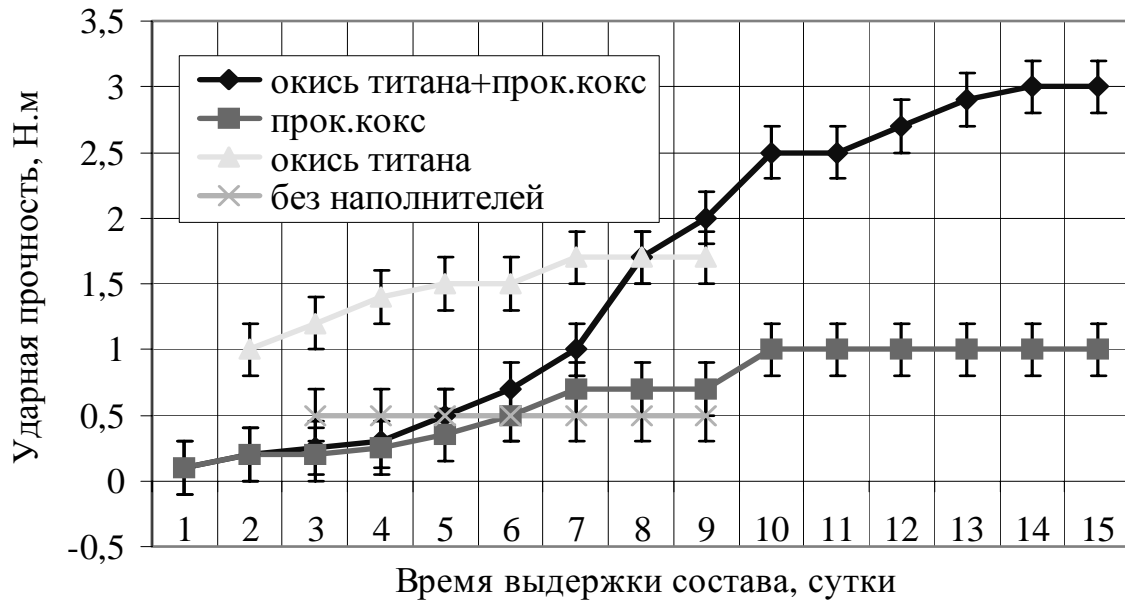


Рисунок 13- Сравнительный анализ изменения ударной прочности в период формирования покрытий с различными наполнителями

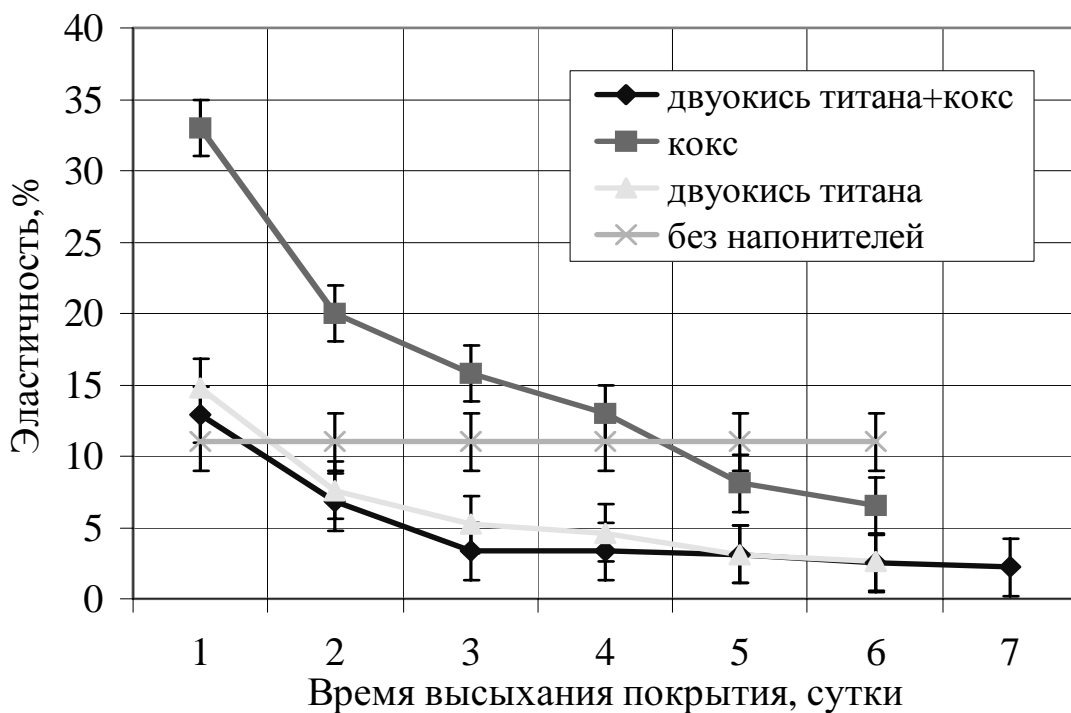


Рисунок 14- Сравнительный анализ изменения эластичности в период формирования покрытия с различными наполнителями

Реальные условия эксплуатации резервуаров накладывают дополнительное усугубляющее воздействие и на покрытие. Поэтому имело смысл проведение серии экспериментов по изучению поведения покрытия при переменных нагрузках на подложку. Так как число циклов нагружения

стенки резервуара не превышает значений соответствующих области малоциклового усталости, эксперименты проводились до полного разрушения целостности трехслойного покрытия: возникновения сквозных трещин по всей ширине образца. При исследовании образцов фиксировалось число циклов нагружения при различных значениях деформации. Следует отметить, что в ходе испытания не наблюдалось отслаивания покрытия от подложки. Результаты экспериментов представлены на рисунке 15.

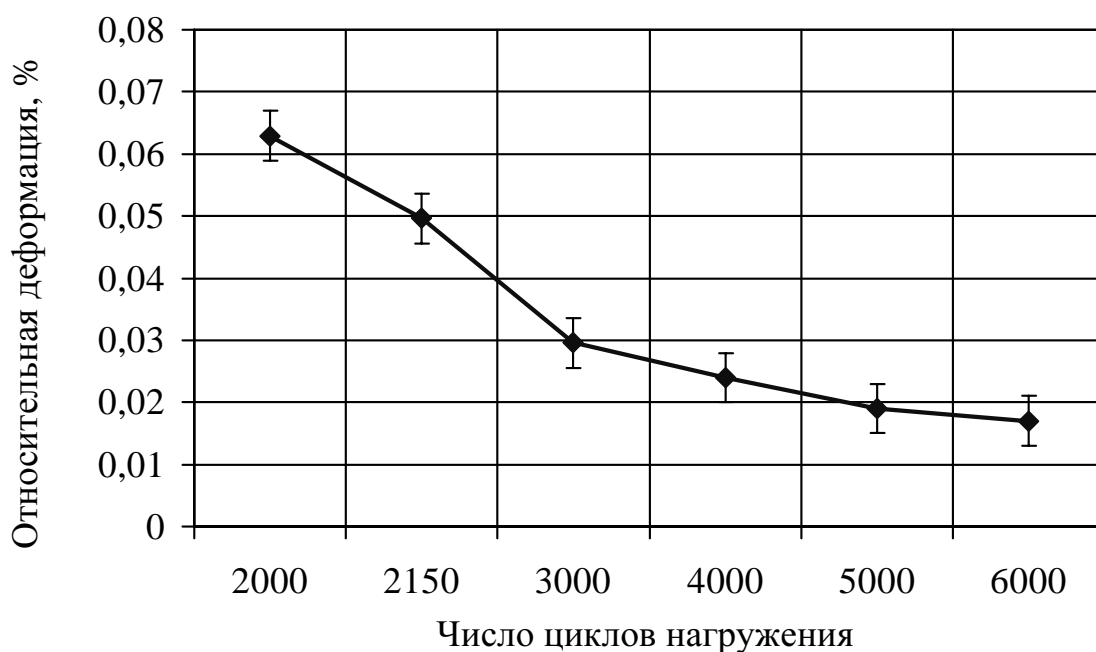


Рисунок 15- Разрушение покрытия при динамическом нагружении образца с покрытием

Появление первых небольших трещин на поверхности покрытия длиной от 2 до 4 мм отмечалось при небольшом числе циклов нагружения, что объясняется рядом причин:

а) неоднородность слоя покрытия по всей поверхности образца приводит к возникновению локальных зон концентраций напряжений, а следовательно, и к появлению трещин;

б) эластичность покрытия ухудшается с увеличением толщины покрытия, что является следствием разности напряжений на поверхности образца и внутренних напряжений между слоями покрытий.

При дальнейшем воздействии повторно-переменных нагрузок происходит постепенное изменение формы трещин. Они становятся менее заметными, поскольку при циклическом нагружении образец с покрытием нагревается и происходит процесс деструктуризации поверхности покрытия.

Полное разрушение покрытия при деформациях $\epsilon = 0,02 \%$, соответствующих пластической деформации металла стенки резервуара происхо-

дит при числе циклов порядка 5000 (рисунок 15). Эта величина больше числа циклов нагружения, характеризующих межремонтный пробег резервуара. Однако в реальных условиях при воздействии большого числа побочных факторов (агрессивность среды, ее рабочие параметры и т.д.), фактическое значение числа циклов нагружения, которое сможет выдержать покрытие будет значительно меньше, что показывает обоснованность испытания на большее число циклов нагружения.

В таблице 4 приведены свойства разработанного покрытия в сравнении с применяемым в настоящее время для защиты резервуаров от коррозии покрытием «Эпобен».

Таблица 4 – Сравнительный анализ разработанного состава и состава по ТУ 2312-049-05034239-93

Параметр	«Эпобен»	Разработанный состав
Цвет	св.-коричневый	темно-серый
Толщина нестекающего мокрого слоя, мм, не менее	0,5	0,4
Время высыхания до степени 3 при 20°C, ч, не более	24	24
Прочность пленки при ударе, см, не менее	30	40
Адгезия пленки грунтовки,		1,6...2,0
Стойкость пленки к статическому воздействию жидкостей, ч, не менее		
воды при 40°C	48	48
дизельного топлива при 20°C	48	48
Соотношение смеси растворителей и эмали	ацетон+эт.спирт 1:1 по объему	ацетон+толуол 1:3 по массе
Соотношение основа : отвердитель	4:1 по объему	10:1 по массе
Время выдержки перед нанесением, минут	10...15	10
Разбавление растворителем, % не более, от массы эмали	5	5
Жизнеспособность готовых растворов при 10...30 °C, ч	8...1	8...4
Толщина одного слоя, мкм, не менее		
при нанесении кистью	150	100...150
при нанесении распылением	200	
Расход на один слой, г/м ²		
при нанесении кистью	300...400	
при нанесении распылением	400...500	

Таким образом, разработанное покрытие на основе эпоксидной смолы обладает механическими и технологическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям ГОСТов. Компоненты, входящие в состав покрытия, вырабатываются на предприятиях Башкортостана, что исключает их дефицитность и снижает стоимость готового продукта. Использование в качестве наполнителя пылевидной фракции кокса позволяет частично решить проблему ее утилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров Н.М. Повышение надежности резервуаров / Труды Стерлитамакского филиала Академии наук Республики Башкортостан. Серия «Физико-математические и технические науки». Выпуск 2.- Уфа: Гилем, 2001. С.167-169.

2. Коваленко В.П., Турчанинов В.Е. Состояние и перспективы развития резервуарных парков нефтебаз. М: ЦНИИТЭнефтехим, - 1991. - 79 с.

3. Алушкина Т.В., Захаров Н.М., Воробьев М.О. Использование фракции нефтяного кокса в качестве компонента неметаллических покрытий / Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении».- Пенза, 2001. С. 70-71.

4. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов.- Л: Химия, 1973. - 376с.

5. Чеботаревский В.В., Кондрашев Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении.- М: Машиностроение, 1978. - 295с.

6. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. - М: Наука. - 1976. - 280 с.

7. Карякина М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М: Химия. 1980. - 216 с.