

A 'new breed' of smart inhibitor for the protective coatings industry

Sean Reid - HEXIGONE INHIBITORS Ltd

INTRODUCTION

As the world is awakening to a new green era one of the world's biggest inefficiencies is left unaddressed. It is estimated that 40% of all new steel is used to replace steel damaged or destroyed by corrosion, this equates to an estimated 3.2% of the world's CO₂ emissions on maintenance alone. (C. Hoffmann, 2020).

Within the oil and gas industry, corrosion is known to be one of the main reasons for the failures of infrastructure (Kausalya Tamalmani, 2020). According to NACE International, the annual cost of corrosion to the oil and gas industry in the United States alone is estimated at \$27 billion — leading some to estimate the global annual cost to the oil and gas industry as exceeding \$60 billion. (Papavinasam, 2014). Evidently, all metals are susceptible to corrosion, but the nature of crude oil itself promotes corrosion further due to its harmful impurities like naphthenic acid and sulfur. Plus, the issue is exacerbated within the industry further as 90% of the materials used within the oil & gas network are metals. (Papavinasam, 2014) Therefore, the effective management of this natural phenomenon will not only save companies money but will also save the environment, through saved resources and less repairing and replacing.

PHASING OUT HEXAVALENT CHROMATE

For decades, numerous key industries such as marine, automotive and oil & gas have relied on hexavalent chromate [Cr(VI)] for protection against corrosion. This chemical is clearly highly effective in its objective of protecting metal assets, however, it is also known to cause cancer in humans and animals (United States Department of Labour, 2020). Since being phased out, a popular alternative in the oil and gas industry has been zinc phosphate. Albeit somewhat effective, this inhibitor does not match the performance of chromate complexes; and despite extensive research since the 1980's, hexavalent chromate remains the benchmark corrosion preventative compound in most industries (O Gharbi, 2018).

Una 'nuovo tipo' di inibitori 'smart' per i produttori di rivestimenti protettivi

INTRODUZIONE

Se è vero che in tutto il mondo ci si è resi consapevoli dell'importanza di una nuova era "verde", le principali aree di inefficienza sono però ancora in attesa di una risoluzione. Si stima che il 40% di tutto l'acciaio nuovo sia utilizzato per sostituire l'acciaio danneggiato o distrutto dalla corrosione, il che equivale a dire un 3,2% stimato delle emissioni mondiali di CO₂ solo per le opere di manutenzione (C. Hoffman 2020). Nell'ambito dell'industria gas-petrolifera, la corrosione è nota come una delle principali cause della degradazione delle infrastrutture (Kausalya, Tamalmani, 2020). In base all'opinione espressa da NACE International, i costi annuali dovuti al processo corrosivo nell'ambito dell'industria gas petrolifera soltanto negli Stati Uniti sono stimati pari a 27 miliardi di dollari, da cui si traggono i costi annuali globali che superano i 60 miliardi di dollari. (Papavinasam, 2014). Certamente, tutti i metalli sono suscettibili di corrosione, ma la natura stessa del greggio accelera il processo corrosivo per la presenza di dannose impurità come l'acido naftenico e lo zolfo. Inoltre, il problema si aggrava nelle industrie perché il 90% dei materiali utilizzati nelle condotte gas-petrolifere è di metallo. (Papavinasam, 2014). Di conseguenza, la gestione efficace di questo fenomeno naturale non solo fa risparmiare denaro alle società, ma offre benefici anche all'ambiente con il risparmio di risorse, minore opere di manutenzione e sostituzioni.

LA MESSA AL BANDO DEL CROMO ESAVALENTE

Per decenni, molte industrie chiave quali l'industria nautica, automobilistica e gas-petrolifera si sono affidate al cromo esavalente [Cr(VI)] per la protezione dal processo corrosivo. Questa sostanza chimica è ovviamente molto efficace nel proteggere oggetti metallici, tuttavia, è anche nota in quanto causa dell'insorgere di tumori negli uomini e negli animali (Ministero del Lavoro degli Stati Uniti, 2020). Da quando è stata messa in discussione la sua sicurezza, un'alternativa conosciuta in queste industrie è il fosfato di zinco. Per quanto

A HIGHLY EFFECTIVE, SUSTAINABLE INHIBITOR

Due to its micro-reservoir technology, a 'new breed' of inhibitor is currently driving innovation in the protective coatings market. Hexigone Inhibitors' 'Intelli-ion®' incorporates an active ingredient which has never been used effectively within coatings - making it a completely unique innovation. The technology protects in a 'smart' way via three modes of electrochemical protection. The active ingredient sits dormant in a micro-reservoir and is triggered 'on demand' when corrosion is sensed at the coating surface - via ions or pH changes. Ions that pass through the coating are sequestered - rendering them neutral and also triggering the release of the inhibitor to migrate to the metal surface. A defect in the coating or at a cut-edge once under corrosive attack would have the same response from the reservoir system. The inhibitor forms a protective nano layer over the bare metal surface at the anode and cathode, and forms insoluble salts with any dissolved metal ions preventing mass transport of corrosive ions, as well as moderating under-film pH.

INDEPENDENT PROOF OF PERFORMANCE

Due to this unique approach, over 40 coatings companies worldwide are formulating with Hexigone's product - with exciting results in the protective, coil and aerospace industries. The company is currently formulating with a leading marine coatings manufacturer, Teal & Mackrill Ltd ('Teamac'), who have demonstrated remarkable results when comparing performance against their current zinc phosphate inhibitor.

The top panel in Figure 1, was coated in a Teamac 2k epoxy primer containing Intelli-ion® AX1 and no zinc phosphate. The bottom panel was coated in the same primer but contained zinc phosphate only. The samples were then scribed with a 1mm cutter and placed into the salt spray chamber in racks at an angle of 45°. The chamber was run in accordance with ASTM B117 continuous salt spray fog testing. This consisted of creating a fog of 5% w/v NaCl in distilled water at pH 7.0 at 35°C consistently for 250 hours. Following completion of 250 hours of accelerated weathering (ASTM B117) - the panels clearly show superior corrosion protection with the 5% addition of Hexigone's Intelli-ion® (AX1)

efficace, questo inibitore non offre però la stessa prestazione dei complessi cromati; e nonostante siano state compiute molte ricerche sin dal 1980, il cromo esavalente rimane il punto di riferimento come composto che previene il fenomeno della corrosione nella maggior parte delle industrie (O Gharbi, 2018).

INIBITORE MOLTO EFFICACE E SOSTENIBILE

Grazie alla tecnologia del micro-contenitore, una "nuova specie" di inibitore sta guidando attualmente l'innovazione nel mercato dei rivestimenti protettivi. Gli inibitori "Intelli-ion®" di casa Hexigone incorporano un principio attivo che non è mai stato utilizzato con efficacia nei rivestimenti, e per questo rappresenta una innovazione unica. La tecnologia protegge in modo "intelligente", mediante tre modalità di protezione elettrochimica. Il principio attivo risiede inerte in un micro-

contenitore e viene attivato "su richiesta" quando viene intercettato l'insorgere del processo corrosivo sulla superficie del rivestimento, mediante scambio di ioni o pH. Gli ioni che passano attraverso il rivestimento vengono "sequestrati", e neutralizzati e ha luogo il rilascio dell'inibitore che migra sulla superficie del metallo. Un difetto nel rivestimento oppure nell'interfaccia che subiscono l'attacco corrosivo susciterebbero la stessa risposta nel sistema racchiuso nel contenitore. L'inibitore forma un nanostrato protettivo sulla superficie del metallo grezzo nell'anodo o catodo e forma sali insolubili con qualsiasi ione metallo dissolto prevenendo così il trasporto in massa degli ioni corrosivi oltre a ridurre il pH sottostante il film.

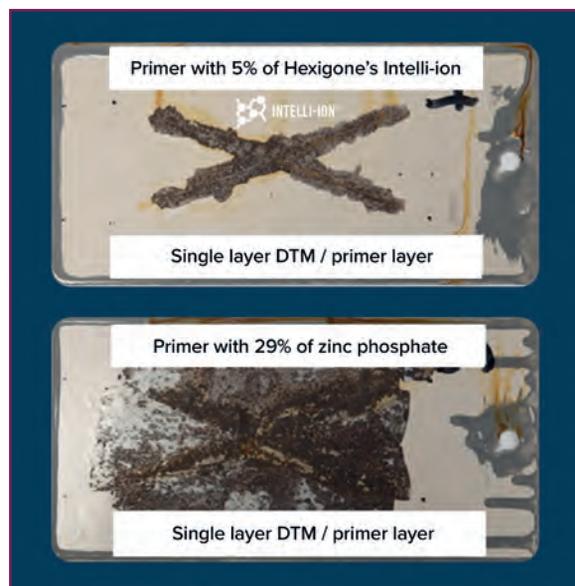


Fig. 1 Results from marine paints manufacturer, Teamac, following 250 hours accelerated weathering (ASTM B117) / Risultati forniti da un produttore di pitture per uso nautico, Teamac, dopo l'esposizione per 250 ore al test dell'invecchiamento accelerato (ASTM B117)

PROVE PRESTAZIONALI INDIPENDENTI

A seguito di questo approccio unico, più di 40 società in tutto il mondo formulano ormai i loro prodotti utilizzando il prodotto Hexigone, con risultati molto soddisfacenti nelle industrie operanti nelle aree della protezione, coil e aerospaziale. L'azienda formula attualmente con un importante produttore di rivestimenti dell'industria navale, Teal & Mackrill Ltd ("Teamac") con rimarchevoli risultati nel confronto della prestazione con un comune inibitore a base di fosfato di zinco.

Il pannello in alto di Figura 1 è stato rivestito con un primer epossidico bicomponente Teamac, contenente Intelli-ion® AX1,

inhibitor. The panel containing 29% zinc phosphate immediately peeled off revealing extensive corrosion damage and no adhesion given the longer intact system. These results also show that by using the product, the weight percent of inhibitor required is greatly reduced. Furthermore, the Intelli-ion® product range has been shown to work highly effectively alongside more traditional inhibitors such as zinc phosphate, with performance jumping when the products are used in synergy. In figure 2, Teamac

added Intelli-ion® and zinc phosphate to a 2pk epoxy primer and compared it to their existing zinc phosphate system. Following 750 hours ASTM B117, the company's standard inhibitor was shown to be less effective than the new combination of Intelli-ion® and zinc phosphate combined. When considering that between 1990 and 2012, 9000 oil and gas pipeline failures due to internal corrosion were reported (Papavinasam, 2014) - accounting for 54.8% of all spills - it is easy to see the 'real world' potential of these results - both financially and environmentally.

In one cost analysis with an O&G refinery, it was found that just one of their offsite chemical storage tanks costs them \$374,000 to repaint every 15 years due to corrosion. Hexigone's AX1 has shown to increase metal asset longevity by c. 50% and can therefore increase the life-cycle of the tank by 7 years, halving the maintenance costs per tank.

IN-DEPTH ANALYSIS VIA SVET AND NATURAL WEATHERING

Further analysis of Hexigone's product has recently been published in Surface Coatings International by Auckland University Researcher, Sina Sheikholesami; who was investigating the correlation between the scanning vibrating electrode technique (SVET) and natural weathering for analyzing corrosion. SVET is used to study localised corrosion behaviour by giving a spatially resolved corrosion measurements of microstructural changes in the material. The results demonstrated that by using SVET, the industry can accurately understand how an inhibiting system is performing in 24 hours, versus nearly 9 months natural weathering. (S. Sheikholeslami, 2020)

In this study, products A and B are Hexigone's Intelli-ion® technology and product C is a market-leading chrome-free inhibitor. Sheikholeslami (2020) reported that the SVET maps show that the inhibitive species released at the cut edge by



Fig. 2 Further results from marine paints manufacturer, Teamac, following 750 hours accelerated weathering (ASTM B117) / Risultati forniti da un produttore di pitture per uso nautico, Teamac, dopo l'esposizione per 750 ore al test dell'invecchiamento accelerato (ASTM B117)

senza fosfato di zinco. Il pannello in basso è stato rivestito con lo stesso primer, ma contenente solo fosfato di zinco. I campioni sono stati poi incisi con un cutter di 1 mm e collocati nella cabina del test della nebbia salina in file con un angolo di 45°. La cabina è stata attivata secondo la normativa ASTM B117 per il test della nebbia salina. Questo stesso è consistito nella creazione di una nebbia al 5% w/v di NaCl in acqua distillata e pH al 7,0 a 35°C, secondo norma, per 250 ore.

Una volta trascorse le 250 ore del test dell'invecchiamento accelerato (ASTM B117), i pannelli mostrano chiaramente una superiore protezione dalla corrosione con l'aggiunta del 5% dell'inibitore Intelli-ion® AX. I pannelli contenenti il 29% di fosfato di zinco si sono scollati immediatamente rivelando un danneggiamento rilevante da corrosione e nessuna adesione data da sistemi intatti. Questi risultati dimostrano inoltre che usando il prodotto, si riduce notevolmente la percentuale di peso di inibitore richiesta. Oltre a questo, la serie di prodotti Intelli-ion® ha dimostrato di agire molto efficacemente insieme a inibitori più tradizionali come il fosfato di zinco, con prestazioni in crescita, quando i prodotti vengono utilizzati in sinergia. In Figura 2 Teamac ha aggiunto Intelli-ion® e il fosfato di zinco ad un primer epossidico 2pk confrontandolo con il sistema esistente di fosfato di zinco. Dopo le 750 ore ASTM B117, l'inibitore standard della società ha dato prova di una minore efficacia rispetto alla nuova combinazione di Intelli-ion® e fosfato di zinco.

Quando si considera che tra il 1990 e il 2012 si è data notizia di 9000 casi di degradazione delle condotte gas-petrolifere a causa della corrosione interna (Papavinasam, 2014), per un totale di perdite di prodotto del 54,8%, si capisce facilmente il potenziale di questi risultati nel mondo reale, sia dal punto di vista finanziario che ambientale. In un'analisi dei costi compiuta con una raffineria O&G, si è riscontrato che soltanto una delle taniche di stoccaggio fuori sede di prodotti chimici ha richiesto una spesa di 374.000 dollari per la riverniciatura ogni 15 anni, a causa della corrosione. AX1 di Hexigone ha dimostrato di allungare la durabilità degli oggetti di metallo di circa il 50% e di poter quindi incrementare il ciclo di vita della tanica di 7 anni, dimezzando i costi di manutenzione per singola tanica.

ANALISI APPROFONDATA MEDIANTE SVET E INVECCHIAMENTO NATURALE

Recentemente sono state pubblicate dalla ricercatrice di

coating systems containing Intelli-ion® were more efficient than the alternative chrome-free system. This is visible via the red areas in figure 3, which highlight high levels of anodic corrosion in product C following 24 hours exposure in 5 wt. % NaCl solution.

Furthermore, these laboratory results correlated with natural weathering testing performed at Muriwai beach site in New Zealand. The three coated panel systems A, B (Intelli-ion®) and C (chrome-free alternative) were assessed following 10 months of exposure according to the AS/NZS 2728 standard.

Figure 4 shows that product C has significantly more undercutting and corrosion than both the Intelli-ion® products, which supports the SVET analysis previously carried out.

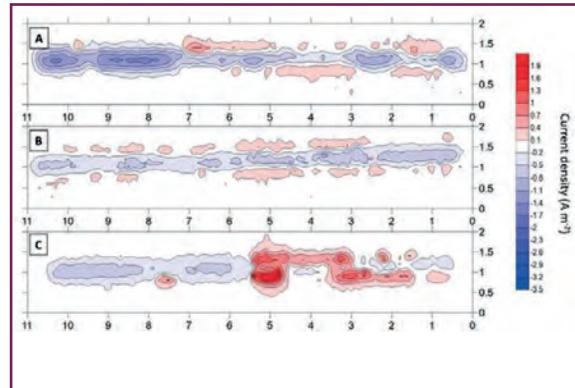


Fig. 3 SVET current density maps of Intelli-ion (A and B) vs. market leading chrome-free inhibitor (C) after 24 hours in 5 wt. % NaCl solution / Mappature SVET di Intelli-ion® (A e B) contro un noto inibitore presente sul mercato, esente da cromo, dopo 24 ore in una soluzione al 5% di NaCl

Auckland University Sina Sheikholesami in *Surface Coatings International* nuove analisi del prodotto Hexigone; la ricercatrice ha studiato la correlazione fra la tecnica dell'elettrodo vibrante a scansione (SVET) e l'invecchiamento naturale per l'analisi della corrosione.

SVET viene utilizzata per acquisire dati sulla risposta alla corrosione localizzata dando una misura della corrosione risolta dal punto di vista spaziale delle variazioni microstrutturali del materiale.

I risultati hanno dimostrato che utilizzando SVET, l'industria può comprendere in modo

approfondito la prestazione di un sistema inibitore in 24 ore, rispetto a quasi 9 mesi di invecchiamento naturale. (S. Sheikholeslami, 2020).

In questo studio, i prodotti A e B appartengono alla tecnologia

CONCLUSION:

In the oil and gas industry, it is vital to maintain the integrity of pipeline infrastructure to avoid economic and environmental disasters. Following the phasing out of hexavalent chromate, there was a clear need for innovation in order to offer the same level of protection against corrosion. Through pioneering micro-reservoir technology, Hexigone is able to incorporate chemicals that were previously incompatible with coatings and offer a smart inhibitor that delivers on price and performance. Independent testing by coatings manufacturers and researchers have validated the performance of Hexigone's Intelli-ion® technology through industry-standard testing such as ASTM B117, natural weathering and SVET maps. These results clearly demonstrate that when used in a primer system, the additives dramatically increase the corrosion protection, enabling coatings manufacturers to offer a differentiated product that results in reduced maintenance cycles and economic savings.

REFERENCES:

- C. Hoffmann, M. V. (2020, June 3rd). Decarbonization challenge for steel. Retrieved from McKinsey & Company: <https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/decarbonization-challenge-for-steel#>
- Kausalya Tamalmani, H. H. (2020). Review of Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues. Applied Sciences, 16.
- O Gharbi, S. T. (2018). Chromate replacement: what does the future hold? Nature, 8.
- Papavinasam, S. (2014). Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. Houston, TX: Elsevier Inc.
- S. Sheikholeslami, L. G. (2020). Evaluation of cut-edge corrosion in environmentally friendly waterborne coil-coatings using the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET). Surface Coatings International, 5.
- United States Department of Labour. (2020, December 9th). Hexavalent Chromate: Health Effects. Retrieved from United States Department of Labour: <https://www.osha.gov/hexavalent-chromate/health-effects>.

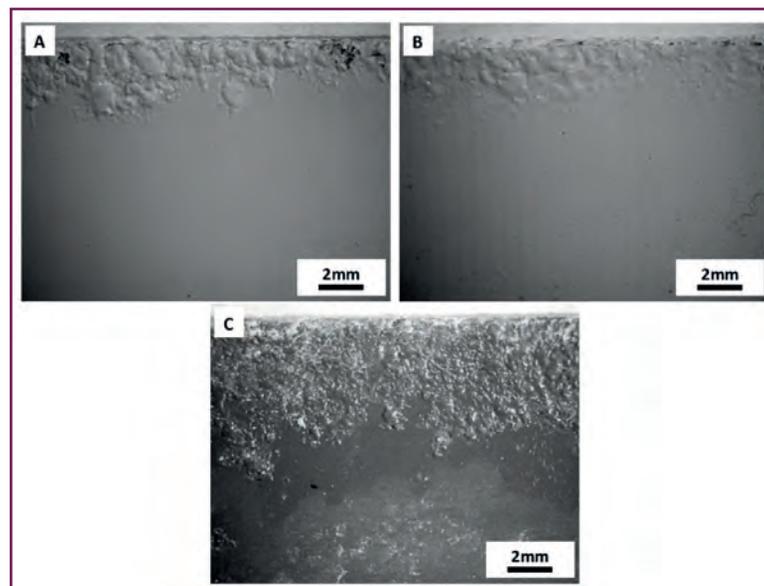


Fig. 4 Naturally exposed panels after 10 months of unwashed exposure on Muriwai beach, NZ
Pannelli esposti in ambiente naturale, non bagnati, dopo 10 mesi a Muriwai beach, NZ

Intelli-ion® e il prodotto C è un inibitore esente da cromo presente sul mercato. Sheikholeslami, (2020) ha riportato che le mappature SVET mostrano che le specie inibitorie rilasciate dai sistemi di rivestimento e contenenti Intelli-ion® si sono rivelati più efficaci del sistema alternativo esente da cromo. Tutto questo è visibile nelle aree rosse di Figura 3, che mettono in luce i livelli elevati di corrosione anodica nel prodotto C, dopo essere stato sottoposto ad esposizione per 24 ore in

una soluzione 5% in peso di NaCl. In aggiunta, questi risultati di laboratorio sono stati correlati ai test di invecchiamento naturale eseguiti nel sito Muriwai beach in Nuova Zelanda. I tre sistemi A, B (Intelli-ion®) e C (alternativa esente da cromo) dei pannelli rivestiti sono stati valutati dopo un'esposizione della durata di 10 mesi in base alla normativa AS/NZS 2728. In Figura 4 si osserva che il prodotto C è più deteriorato dal processo corrosivo rispetto a entrambi i prodotti Intelli-ion®, a supporto dell'analisi SVET precedentemente eseguita.

CONCLUSIONI

Nell'ambito dell'industria gas-petroliera è essenziale mantenere l'integrità delle condotte e delle infrastrutture per evitare serie crisi economiche. Dopo aver messo al bando il cromo esavalente, è emersa chiaramente l'esigenza di innovazioni per offrire lo stesso grado di protezione contro il processo corrosivo. Grazie alla tecnologia del micro-contenitore, Hexigone è stata in grado di incorporare sostanze chimiche che precedentemente erano incompatibili con i rivestimenti e di offrire un inibitore intelligente che dà vantaggi sia dal punto di vista economico che prestazionale. I test indipendenti eseguiti da produttori di rivestimenti e da ricercatori hanno confermato la prestazione della tecnologia Intelli-ion® compiendo test standard industriali come ASTM B117, il test dell'invecchiamento atmosferico naturale e le mappature SVET. Questi risultati dimostrano chiaramente che quando il prodotto è utilizzato nel sistema primer, gli additivi incrementano fortemente la protezione contro la corrosione, consentendo così ai produttori di rivestimenti di offrire un prodotto differenziato che richiede un numero inferiore di cicli di manutenzione rendendo possibili risparmi economici.