

专题——石油石化行业中的腐蚀与防护

纳米二氧化钛浓缩浆对硼酚醛环氧涂料性能的影响

王震宇¹, 韩恩厚¹, 刘福春¹, 柯伟¹, 揭敢新², 王俊², 黄海军²

(1. 中国科学院金属研究所 国家金属腐蚀控制工程技术研究中心, 沈阳 110016;
2. 中国电器科学研究院有限公司 工业产品环境适应性国家重点实验室, 广州 510663)

摘要: **目的** 提高硼酚醛环氧涂料的耐腐蚀性、表面接触角、粘结强度及耐磨性等。**方法** 用纳米二氧化钛浓缩浆改性硼酚醛环氧涂料, 制备耐温耐蚀型纳米复合涂料。通过高温高硫原油浸泡试验评价纳米复合涂层的耐腐蚀性能, 通过扫描电镜观察、表面接触角测试、粘结强度测试和耐磨性测试等手段分析纳米二氧化钛浓缩浆对涂层性能的影响。**结果** 硼酚醛环氧纳米复合涂层在 100 ℃ 高硫原油腐蚀浸泡后, 微观上没有出现腐蚀坑和裂纹。添加 2% 纳米二氧化钛浓缩浆的硼酚醛环氧纳米复合涂层与未添加纳米粒子的硼酚醛环氧涂层相比, 抗渗性与耐磨性有所提高。720 h 腐蚀试验后, 纳米复合涂料的粘结强度由试验前的 7.7 MPa 降低至 6.9 MPa。腐蚀过程中, 其表面接触角比非纳米涂层高 4°~7°。**结论** 高温高硫原油没有破坏硼酚醛环氧纳米复合涂层的形貌结构、粘结强度和耐磨性。添加 2% 纳米二氧化钛提高了涂层的抗渗透性和表面接触角。

关键词: 硼酚醛环氧涂料; 纳米复合涂料; 纳米二氧化钛浓缩浆; 石油化工; 高硫原油; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)12-0001-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.001

Effect of TiO₂ Nano-concentrates on the Properties of Boron Phenolic-epoxy Coatings

WANG Zhen-yu¹, HAN En-hou¹, LIU Fu-chun¹, KE Wei¹, JIE Gan-xin², WANG Jun², HUANG Hai-jun²

(1. National Engineering Research Center for Corrosion Control, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for
Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510633, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the corrosion resistance, surface contact angle, bonding strength and abrasion resistance of boron phenolic-epoxy coatings. **Methods** In this paper, boron phenolic-epoxy coatings were modified by TiO₂ nano-concentrates, and composite nano-coatings with resistance against high temperature and corrosion were prepared in the study. The corrosion resistance of nano-coatings was evaluated by immersion test in high-sulfur crude oil. The SEM morphology observation and measurement of surface contact angle, bonding strength and abrasion resistance were used to investigate the effect of TiO₂ nano-concentrates

收稿日期: 2015-09-18; 修订日期: 2015-10-27

Received: 2015-09-18; Revised: 2015-10-27

基金项目: 广东省中国电器院风电装备腐蚀控制关键技术院士工作站项目(2013B090400023)

Fund: Supported by the Key Technology of Corrosion Control on Wind Power Equipment Academician Workstation Project(2013B090400023)

作者简介: 王震宇(1972—), 男, 辽宁人, 博士, 主要研究方向为纳米复合涂层。

Biography: WANG Zhen-yu(1972—), Male, from Liaoning, Ph. D., Research focus: composite nano-coating.

on the properties of boron phenolic-epoxy coatings. **Results** From the SEM observation, no defects were found on the surface of boron phenolic-epoxy nano-coatings after exposure to 100 °C high-sulfur crude oil. 2% TiO₂ nano-concentrates improved the permeation resistance and abrasion resistance of nano-coatings. The bonding strength of composite nano-coating only decreased from 7.7 MPa to 6.9 MPa after the corrosion test, and the surface contact angle of nano-coating was 4° ~ 7° higher than that of coating without nano-particles during the 720 h corrosion test. **Conclusion** The morphological structure, bonding strength and abrasion resistance of boron phenolic-epoxy nano-coatings were not damaged by 100 °C high-sulfur crude oil. 2% TiO₂ nano-concentrates increased the permeation resistance and surface contact angle of the composite nano-coating.

KEY WORDS: boron phenolic-epoxy coating; composite nano-coating; TiO₂ nano-concentrates; petrochemical industry; high-sulfur crude oil; corrosion resistance

每年我国因腐蚀造成的经济损失占 GDP 的 2% ~ 4%, 石油化工行业的腐蚀损失尤为严重。油田钻采、石化炼制和冷换设备等长期处于高温高压酸性腐蚀环境中, 需要耐强腐蚀的涂层进行防腐保护, 而国内针对耐高温高压酸汽重防腐涂层的研发应用很少^[1-3]。

硼酚醛环氧涂料是一种新型耐热耐腐蚀涂料。硼酚醛环氧树脂固化后交联密度大, 耐热性高, 收缩率较低, 但脆性较大, 耐酸性较差, 需改进提高^[4-5]。

高表面能的纳米二氧化钛粒子很难稳定分散, 解决纳米粒子的分散稳定是一个世界性难题。1999 年, 中国科学院金属研究所开始研究纳米粒子稳定分散和纳米浓缩浆制备, 纳米氧化物浓缩浆的制备技术达到国际领先水平, 纳米材料(氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化铁等)浓缩浆的固含量约为国外产品的 2 倍, 黏度低于国外产品一半以上, 稳定性提高 1 倍^[6-8]。

文中通过在环氧酚醛涂料中加入适量纳米二氧化钛浓缩浆, 提高涂料的耐腐蚀性、粘结强度、表面张力、耐磨性等, 并与非纳米改性涂料进行对比分析。

1 试验

1.1 涂料制备

硼酚醛环氧纳米复合涂料的主要原材料及配方见表 1。将纳米二氧化钛浓缩浆加入硼酚醛环氧涂料中, 制得纳米复合涂料, 将其与没有添加纳米浓缩浆的硼酚醛环氧涂料进行对比试验。进行耐腐蚀试验的试板为 Q235 钢板。钢板经过 Sa2.5 级喷砂处理后, 喷涂 200 μm 厚的非纳米涂料与纳米复合涂料。

1.2 性能测试

将涂料样品放入 80 °C 原油中进行浸泡腐蚀试验。原油中水、硫和氯离子的质量分数分别为 65.0%,

表 1 主要原料及配比

Tab.1 The main materials used in coating formulations

原材料	质量分数/%	生产厂家
硼酚醛环氧树脂	70.0 ~ 75.0	NRCC
纳米二氧化钛浓缩浆 Nanos1000-2	1.0 ~ 3.0	中科纳米涂料技术 (苏州)有限公司
复合磷酸盐防锈颜料	5.0 ~ 8.0	Heubach
片状填料	10.0 ~ 12.0	国产
溶剂	6.0 ~ 7.0	国产
助剂	0.5 ~ 1.5	BYK-chemie
改性脂环胺固化剂 Amicure PACM	20.0 ~ 25.0	美国空气化学公司

1.5 %, 0.6 %, 酸值为 1.6 mg/g。将涂料样品在 100 °C 高硫原油中蒸煮, 并利用 XL30 SEM 扫描电镜分析腐蚀试验后涂层的形貌结构。按照国标 GB/T 5210—1985《涂层附着力的测定 拉开法》测试涂层的粘结强度; 按照 GB/T 1768—1993, 采用磨耗仪测试涂层的耐磨性; 利用 JC2000D2 表面接触角测量仪测试涂层的表面接触角。

2 结果与讨论

2.1 对硼酚醛环氧涂料耐蚀性的影响

从图 1 可以看出, 国外某知名公司的纳米环氧涂层在 100 °C 高硫原油中蒸煮 48 h 后, 出现了严重的起泡、剥落现象, 涂层已失效。图 2 表明, 硼酚醛环氧纳米复合涂层在 100 °C 高硫原油中蒸煮 240 h 后, 仍没有出现起泡、腐蚀的迹象, 具有优异的耐高温含硫原油腐蚀性能。

硼酚醛环氧纳米复合涂层经腐蚀试验后, SEM 形貌如图 3 所示。涂层表面没有出现腐蚀造成的孔洞和裂纹, 也没有产生有机涂层降解变粗糙的现象。这

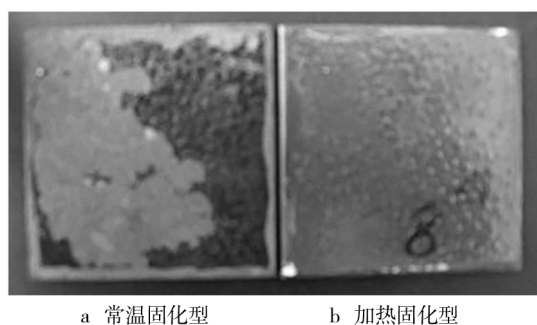


图1 国外纳米环氧涂层原油蒸煮48 h后的形貌

Fig. 1 Morphology of foreign epoxy nano-coatings after 48 h cooking test in crude oil: a) Room temperature curing; b) Heat curing

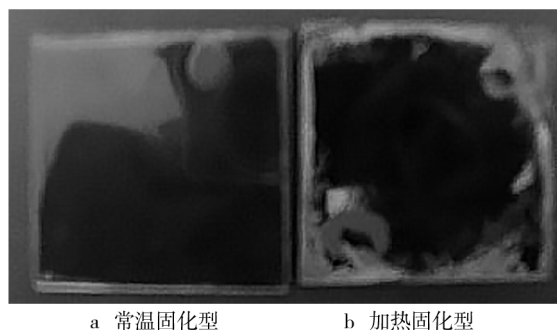


图2 硼酚醛环氧纳米涂层原油蒸煮240 h后的形貌

Fig. 2 Morphology of foreign epoxy nano-coatings after 240 h cooking test in crude oil: a) Room temperature curing; b) Heat curing

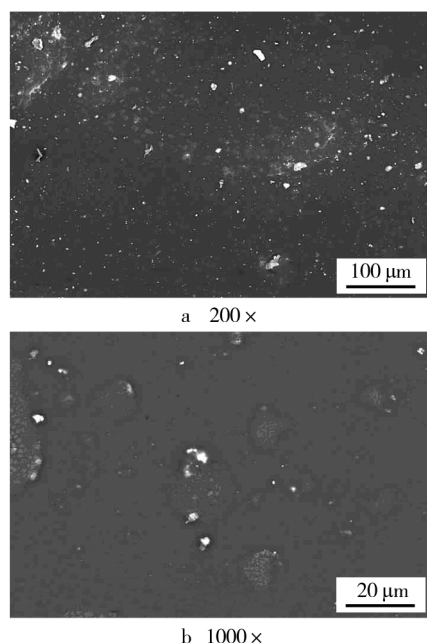


图3 硼酚醛环氧纳米环氧复合涂层腐蚀试验后的SEM形貌
Fig. 3 SEM images of boron phenolic-epoxy nano-coating after corrosion test

说明硼酚醛环氧纳米复合涂层的聚合物分子结构在高温含硫原油的强腐蚀环境中没有被降解破坏,保持了很好的形貌结构。纳米粒子网络的迷宫效应与硼酚醛环氧聚合物的耐高温特性使得纳米复合涂料具有优异的耐腐蚀性能^[9-10]。

2.2 对硼酚醛环氧涂料抗渗透性的影响

将不含纳米粒子的硼酚醛环氧涂层和含2%纳米二氧化钛浓缩浆的硼酚醛环氧纳米复合涂层进行720 h高温原油浸泡试验,涂层增重率随浸泡时间的变化如图4所示。在浸泡初期(0~192 h),两种涂层的曲线斜率均较大,表明这一时间段内,腐蚀介质对涂层的渗透较快;之后,曲线变化趋于平缓,表明达到动态平衡。浸泡试验过程中,不含纳米粒子的涂层最大渗透增重率为2.6%,而含有纳米二氧化钛的涂层最大渗透增重率为1.8%。由于纳米复合涂层中的纳米二氧化钛粒子与聚合物键合,形成了致密的纳米网络结构,有效屏蔽了腐蚀介质对涂层的渗透,提高了涂层耐腐蚀性^[11-13]。

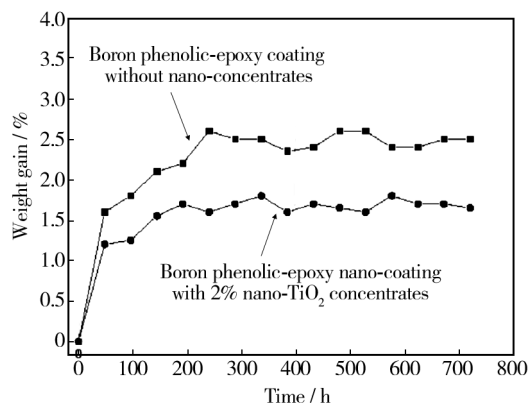


图4 80 °C原油腐蚀浸泡试验中涂层增重率变化

Fig. 4 Weight gain evolution (wt%) with immersion time in 80 °C crude oil from gravimetric curves

2.3 对硼酚醛环氧涂料粘结强度的影响

粘结强度是指防腐层与金属基材表面之间通过物理与化学作用而牢固粘结的能力,涂层与基体之间的高粘结强度可以保证其在使用过程中耐腐蚀性能的发挥,因此腐蚀过程中的湿粘结强度是评价涂层耐腐蚀性的一个重要指标。如图5所示,腐蚀试验前,不含纳米粒子的硼酚醛环氧涂层与纳米复合涂层的粘结强度分别是6.8,7.7 MPa。由于纳米二氧化钛与金属基材之间存在极性键,因此纳米复合涂层的粘结强度更高。随着腐蚀浸泡时间的延长,两种涂层的

粘结强度都有所降低,但纳米复合涂层的粘结强度降低程度明显低于普通涂层。两种涂层的粘结强度约在 336 h 后达到最低值,之后变化很小。在整个腐蚀浸泡过程中,不含纳米粒子的硼酚醛环氧涂层和纳米复合涂层的最低粘结强度分别是 5.9, 6.9 MPa。这表明 2% 纳米二氧化钛浓缩浆提高了纳米复合涂层的耐腐蚀性,从而减少了腐蚀介质对纳米复合涂层粘结强度的破坏降低作用^[14-15]。

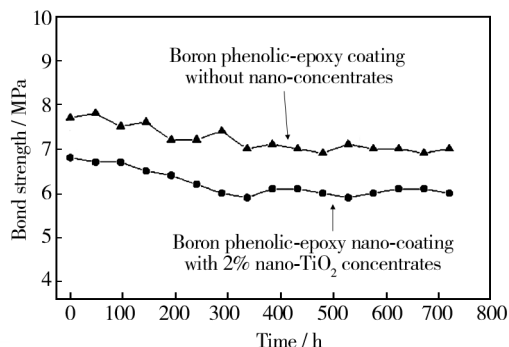


图5 原油加速腐蚀试验中涂层粘结强度变化

Fig. 5 Evolution of bonding strength with time in the accelerated corrosion test for boron phenolic-epoxy coating without nano-concentrate and nano-coating with 2% nano-TiO₂ concentrates

2.4 对硼酚醛环氧涂料耐磨性的影响

耐磨性是指涂层表面抵抗某种机械作用的能力。防腐层被腐蚀后,其耐磨性将降低。如图6所示,在腐蚀试验前,不含纳米粒子的硼酚醛环氧涂层与纳米复合涂层的磨损量分别是 52, 39 mg。这表明 2% 纳米二氧化钛浓缩浆明显提高了纳米复合涂层的耐磨性。在 720 h 腐蚀试验过程中,两种涂层的磨损量变

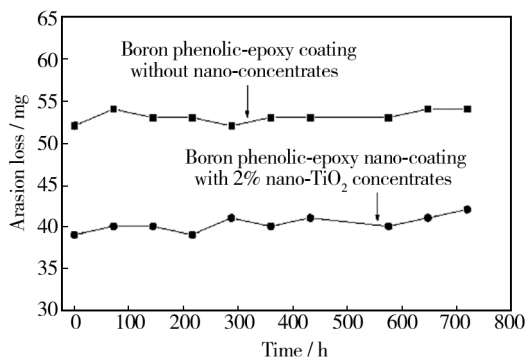


图6 原油腐蚀试验中涂层磨损量变化

Fig. 6 Evolution of abrasion loss with time in the accelerated corrosion test for boron phenolic-epoxy coating without nano-concentrate and nano-coating with 2% nano-TiO₂ concentrates

化都很小,变化量仅为 1~2 mg,这说明原油腐蚀环境对涂层耐磨性影响很小^[16]。

2.5 对硼酚醛环氧涂料表面接触角的影响

接触角测量法是获得固体表面能参数的重要方法,接触角的测定与接触时间、表面粗糙度及液体体积等因素有关。720 h 原油腐蚀试验过程中,不含纳米粒子的硼酚醛环氧涂层与纳米复合涂层的表面接触角变化如图7所示。腐蚀试验前,不含纳米粒子的涂层与纳米复合涂层的表面接触角分别是 93.0° 和 97.5°;在 720 h 腐蚀试验过程中,纳米复合涂层的表面接触角比非纳米涂层高 4°~7°。这说明 2% 纳米二氧化钛浓缩浆不仅增加了涂层表面接触角,而且减弱了腐蚀过程对涂层表面接触角的降低作用^[17-19]。

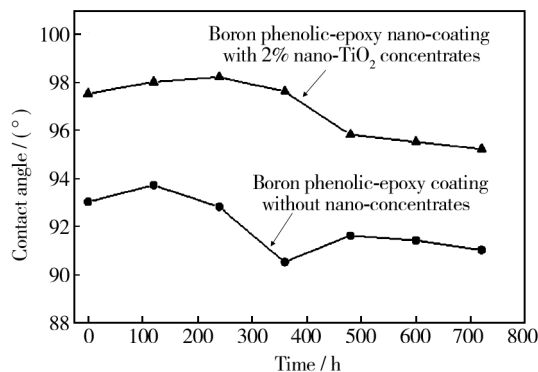


图7 原油加速腐蚀试验中涂层表面接触角变化

Fig. 7 Evolution of contact angles with time in the accelerated corrosion test for boron phenolic-epoxy coating without nano-concentrate and nano-coating with 2% nano-TiO₂ concentrates

3 结论

- 1) 高温含硫原油不会破坏硼酚醛环氧纳米复合涂层的形貌结构。
- 2) 由于添加了 2% 纳米二氧化钛浓缩浆,纳米复合涂层的抗渗透性得到提高,最大渗透增重率仅为 1.8%。
- 3) 纳米复合涂层的粘结强度为 7.7 MPa,腐蚀试验后仅降低了 0.8 MPa,试验前后的粘结强度均高于非纳米改性涂层。
- 4) 含硫原油腐蚀环境对涂层耐磨性的影响很小。
- 5) 在腐蚀环境中,纳米二氧化钛浓缩浆仍然能提高涂层表面接触角。

参考文献

- [1] HUANG B S, YIN W F, SANG D H, et al. Synergy Effect of Naphthenic Acid Corrosion and Sulfur Corrosion in Crude Oil Distillation Unit [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 664—670.
- [2] DAWSON J L, JOHN G, OLIVER G K. 4. 41—Management of Corrosion in the Oil and Gas Industry [J]. *Shreir's Corrosion*, 2010, 4: 3230—3269.
- [3] 安聚良. 不同原油对常减压蒸馏装置的腐蚀及防护措施 [J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2012(4): 21—23.
AN Ju-liang. Corrosion of Atmospheric-vacuum Distillation Unit Processing Different Crude Oils and Protection Measures [J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2012(4): 21—23.
- [4] TAKEICHI T, FURUKAWA N. 5. 25—Epoxy Resins and Phenol-Formaldehyde Resins [J]. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2012, 5: 723—751.
- [5] LIN C T, LEE H T, CHEN J Y, et al. Preparation and Properties of Bisphenol-F Based Boron-Phenolic Resin/Modified Silicon Nitride Composites and Their Usage as Binders for Grinding Wheels [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 330: 1—9.
- [6] 刘福春. 一种纳米二氧化钛浆组合物及其制备方法: 中国, 01128206. 1 [P]. 2003-04-16.
LIU Fu-chun. Titanium Dioxide Nano-composite and Its Preparation Method: China, 01128206. 1 [P]. 2003-04-16.
- [7] 王震宇, 韩恩厚. 一种低表面处理纳米复合防腐涂料及其制备方法: 中国, 200810010985. 0 [P]. 2011-02-02.
WANG Zhen-yu, HAN En-hou. Low Surface Treatment of Composite Anticorrosion Nano-coating and Its Preparation Method: China, 200810010985. 0 [P]. 2011-02-02.
- [8] LIU Fu-chun, HAN En-hou, KE Wei. Fabrication and Characteristics of a Nano-TiO₂ Concentrated Dispersion [J]. *Journal of Dispersion Science Technology*, 2010, 31(5): 611—616.
- [9] KARTSONAKIS L A, BALASKAS A C, KOUMOULOS E P. Incorporation of Ceramic Nanocontainers into Epoxy Coatings for the Corrosion Protection of Hot Dip Galvanized Steel [J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 30—41.
- [10] WANG Zhen-yu, MEI Dong-sheng, HAN En-hou. A Comparative Study on Several Anti-corrosion Materials for Power FGD System [J]. *Engineering*, 2011, 3: 653—658.
- [11] WANG Zhen-yu, HAN En-hou, KE Wei, et al. Effect of Different Curing Agents on Cure Reaction and Corrosion Resistance of Phenolic-epoxy System [J]. *Corrosion*, 2010, 66: 1—9.
- [12] HU J M, ZHANG J Q, XIE D M. Water Transport in Organic Coatings II. A Complicated Actual Trend [J]. *J Chin Soc Corros Prot*, 2002, 22: 371—374.
- [13] WANG Zhen-yu, HAN En-hou, KE Wei. Influence of Expandable Graphite on Fire Resistance and Water Resistance of Flame-retardant Coatings [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49: 2237—2253.
- [14] BIAN Da, YANG Da-lin, ZHAO Zhian. Effect of Elastic Modulus and Thickness of the Interlayer on the Bond Strength for Ceramic Coating-substrate System [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 9088—9092.
- [15] LEE Chang-yeong, BAE Ji-hun, KIM Tae-yoon. Using Silane-functionalized Graphene Oxides for Enhancing the Interfacial Bonding Strength of Carbon/Epoxy Composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 75: 11—17.
- [16] 蔡森, 王贵森, 金日光. 影响涂料耐磨性能的主要因素 [J]. *材料保护*, 2003, 36(1): 51—53.
CAI Sen, WANG Gui-sen, JIN Ri-guang. Factors Influencing Wear Resistance of Coating [J]. *Materials Protection*, 2003, 36(1): 51—53.
- [17] BERTOLA V. Effect of Polymer Additives on the Apparent Dynamic Contact Angle of Impacting Drops [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 363: 135—140.
- [18] ROGERS K, TAKACS E, THOMPSON M R. Contact Angle Measurement of Select Compatibilizers for Polymer-Silicate Layer Nanocomposites [J]. *Polymer testing*, 2005, 24: 423—427.
- [19] WANG Zhen-yu, HAN En-hou, LIU Fu-chun, et al. Ageing Resistance and Corrosion Resistance of Silicone-epoxy and Polyurethane Topcoats Used in Sea Splash Zone [J]. *Material Corrosion*, 2012, 63: 1—8.