

储油罐环氧基钛纳米复合导静电涂层耐蚀性能

郭超¹, 史殊哲², 赵景茂³, 阎庆玲¹, 尤雪梅¹

(1. 中国石油工程建设公司, 北京 100101;

2. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 3. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要:目的 研究钛纳米填料粒径和含量对环氧基钛纳米复合导静电涂层耐蚀性能的影响。方法 将不同粒径的钛纳米粉(经聚乙炔基吡咯烷酮表面预处理)按不同量加入双酚 A(E) 型环氧树脂中, 之后涂覆在 Q235 钢表面形成导静电复合涂层。通过表面电阻测试、截面形貌观察、电化学极化曲线和阻抗谱测试, 分别评价复合涂层的导静电性能、截面结构和耐蚀性。结果 钛纳米粉添加量(占涂层质量百分比)为 28% 时, 随着钛纳米粉粒径从 40 nm 增大到 200 nm, 环氧基复合导静电涂层的表面电阻降低, 截面结构更加杂乱, 添加 100 nm 钛纳米粉的涂层阻抗和极化曲线阳极电流分别出现最大值和最小值。添加的钛纳米粉粒径为 100 nm 时, 随着添加量从 7% 增至 28%, 环氧基复合导静电涂层的表面电阻降低, 截面孔洞增大, 阻抗值降低, 极化曲线阳极电流增大。结论 钛纳米填料的加入可以有效提高涂层的导静电性能、致密性和耐蚀性。当添加量为 28% 时, 钛纳米粒径大于 100 nm 后, 涂层截面形貌更加杂乱, 耐蚀性降低。对于 100 nm 粒径的钛纳米填料, 当其添加量大于 7% 时, 复合涂层的致密性和耐蚀性降低。

关键词: 双酚 A(E) 型环氧涂料; 导静电涂层; 钛纳米填料; 储油罐; 表面电阻; 耐蚀性

中图分类号: TQ637; TE988

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)12-0027-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.005

Corrosion Resistance of Ti Nano-particle Reinforced Antistatic Coatings for Storage Tanks

GUO Chao¹, SHI Shu-zhe², ZHAO Jing-mao³, YAN Qing-ling¹, YOU Xue-mei¹

(1. China Petroleum Engineering and Construction Corporation, Beijing 100101, China; 2. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: Objective To figure out the effect of Ti particle size and content on the corrosion resistance of epoxy antistatic composite coatings. Methods In this paper, different addition amounts of PVP pre-treated Ti particles with different particle size were introduced into Bisphenol A(E) type epoxy resin, and the resultant composite coatings were prepared on Q235 sheets. Surface resistance test, section morphology observation, electrochemical polarization curves and impedance spectroscopy tests were conducted to investigate the antistatic properties, internal structure and corrosion resistance of the composite coating. Results The surface resistance of composite coatings with 28% Ti content (wt% in coating) decreased, and the section structure was more complex as the particle size increased from 40 nm to 200 nm. The coating with the maximum electrochemical resistance and minimum anodic

收稿日期: 2015-10-31; 修订日期: 2015-11-24

Received: 2015-10-31; Revised: 2015-11-24

基金项目: 中石油集团公司工程建设板块项目(2012GJTC-01-07-02)

Fund: Supported by China National Petroleum Corporation (2012GJTC-01-07-02)

作者简介: 郭超(1978—), 男, 山东人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面工程。

Biography: GUO Chao (1978—), Male, from Shandong, Ph. D., Senior engineer, Research focus: surface engineering.

current density was obtained when the Ti particle size was 100 nm. For composite coatings with 100 nm Ti particles, as Ti content increased from 7% to 28%, the coating surface resistance and electrochemical resistance decreased, while the coating section porosity and electrochemical anodic current density increased. **Conclusion** The addition of Ti nano-particles could effectively improve the antistatic property, densification and corrosion resistance of coatings. But when the Ti particle size was larger than 100 nm, the coatings with 28% Ti content had more complex section structure and decreased corrosion resistance. For composite coatings with 100 nm Ti particles, the densification and corrosion resistance decreased when the Ti content was more than 7%.

KEY WORDS: Bisphenol-A(E) epoxy resin; antistatic coating; Ti nano-particles; storage tank; surface resistance; corrosion resistance

储油罐是油气开采及加工流程中最关键的设备之一。由于储油罐等储运设施长期与含有 H_2S , CO_2 , Cl^- 等腐蚀性成分的介质接触,很容易发生腐蚀失效,使用寿命缩短^[1-2]。同时,鉴于油气产品具有易燃易爆的特性,国标对储油罐涂层明确规定了导静电性能的要求^[3]。因此,储油罐涂层要同时具备防腐、导静电等性能,其性能要求比普通涂层更高^[4],部分行标或企标更是详细规定了导静电涂层的类型、结构和参数^[5]。

目前常用导静电涂料中主要的导电体包括金属颗粒、碳系填料、导电云母、导电钛白粉、导电聚合物等^[6-10]。随着纳米技术的开发及应用,纳米纤维或纳米颗粒导静电涂料的制备成为可能,逐渐成为近期关注和研究的热点^[11-14]。文中研究了钛纳米颗粒在环氧涂料中的分散情况及对涂层导静电性能的影响,并采用交流阻抗和极化曲线等手段分析了环氧基钛纳米复合涂层的防腐蚀性能。

1 试验

1.1 涂层制备

涂层母体为室温快速固化环氧漆,分 A, B 两组分,主要由天津燕海化学有限公司生产的双酚 A(E) 型新型环氧树脂和 TY-300 聚酰胺新型胺类固化剂组成。为便于比较,除纳米金属外,未添加其他颜填料。

所用增强体为钛纳米粉。研究钛纳米粉粒径对涂层性能的影响时,钛纳米粉的添加量(占涂层总质量的百分比,后同)为 28%,平均粒径分别为 40, 70, 100, 200 nm;研究钛纳米粉添加量对涂层性能的影响时,添加粒径为 100 nm 的钛粉,添加量分别为 0%, 7%, 14%, 21% 和 28%。采用聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)对钛纳米粉进行表面预处理。

基材采用 50 mm×100 mm×1.5 mm 的 Q235 碳钢板,经 600#水砂纸打磨后,干燥备用。采用毛刷单层涂覆,干膜厚度为 70 μm 左右。相关测试在涂覆 48 h

以后进行。

1.2 性能测试及组织观察

用数字表面电阻测试仪对涂层的表面电阻进行测试。用金属钳将试样剪断,采用扫描电镜和电子能谱仪对涂层截面进行观察和成分测试。采用 Corrtest 电化学工作站,在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中用三电极体系对目标涂层进行交流阻抗和极化曲线测试,极化曲线扫描速率为 1 mV/s。

2 结果及分析

2.1 钛纳米粉粒径和添加量对涂层表面电阻的影响

钛纳米粒子添加量为 28% 时,如图 1a 所示,复合涂层的表面电阻随钛纳米粒子粒径的增大而显著下降。这可能是由于大颗粒金属粉形成的团聚体体积更大,其搭接效应显著提高,增强了复合涂层的表面导电性。通常,表面电阻大于 $10^{10} \Omega$ 时,涂层很难将静电有效消除;表面电阻在 $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ 之间时,涂层可以消除部分静电危害;表面电阻在 $10^6 \sim 10^8 \Omega$ 之间时,涂层具有很好的防静电性能;表面电阻在 $10^4 \sim 10^6 \Omega$ 之间时,涂层具有最佳的防静电性能。但如果表面电阻过低,有可能会降低涂层的耐腐蚀性能。综合考虑复合涂层的导静电和防腐性能,根据国标 GB 50393—2008 第 4.1.4 条要求,储罐导静电型防腐蚀涂料的表面电阻应在 $10^8 \sim 10^{11} \Omega$ 之间^[3]。因此在 28% 添加量的情况下,粒径在 100 nm 以下的钛纳米粒子增强复合涂层可以满足国标的要求。当钛纳米粉粒径进一步增大时,涂层的导静电效果更加明显。

钛纳米粉粒径为 100 nm 时,如图 1b 所示,复合涂层的表面电阻随着钛纳米粉含量的增加呈指数型下降,未添加钛纳米粉的相同厚度涂层表面电阻达到 $10^{12} \Omega$ 以上。随着作为导电性填料的钛纳米粒子含

量的增加,涂层综合介电常数显著提高,因此相同膜厚情况下,涂层导静电性能更好。

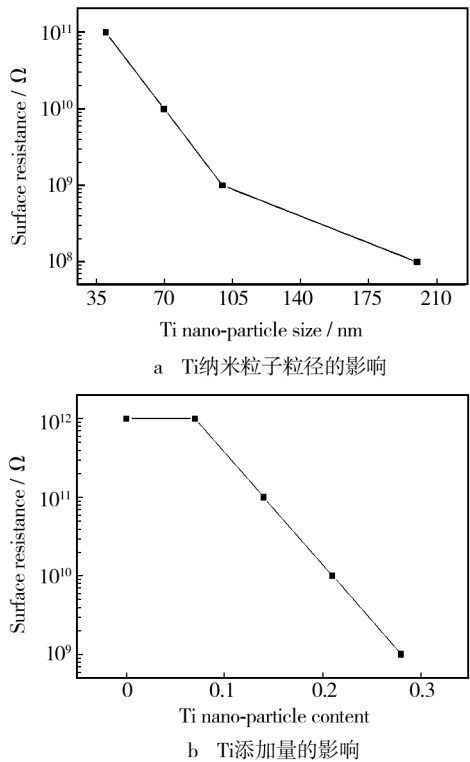


图 1 钛纳米粒子粒径和添加量对涂层表面电阻的影响
Fig. 1 Effect of Ti particle size and content on the surface resistance of the coating: a) effect of Ti particle size, 28% Ti content, b) effect of Ti content, 100 nm particle size

2.2 钛纳米粉粒径对复合涂层截面形貌及电化性能的影响

钛纳米粉添加量为 28% 时,其粒径对复合涂层截面形貌的影响如图 2 所示。由图 2 可见,未加钛纳米粉的涂层截面较平整,可看到明显的气泡、孔洞。添加了钛纳米粉的涂层断面结构较杂乱,且涂层内钛纳米粉粒径越大,截面的杂乱程度也越高。这主要是因为,在没有钛纳米粉作为增强体的情况下,涂层的剪切强度较小,因此比较容易切断,形成平整的断面。将钛纳米粉添加到涂层中后,钛颗粒可以起到增强体的作用,在剪切力作用下,与钛纳米粉结合的涂层基体依附在增强体周围,使得断面结构出现杂乱。添加粒径 200 nm 钛纳米粉的复合涂层截面可见部分微小的孔洞和疏松区域。

图 3 为添加不同粒径钛粉后所得涂层的电子阻抗图。从图 3 可以看出,添加纳米钛后,在浸泡时间范围内,涂层的阻抗始终保持在较高数值。添加钛纳米粒子可有效提高复合涂层的阻抗值,并且随着钛纳米粒子粒径从 40 nm 增大到 100 nm,阻抗值逐渐升高,当钛纳米粒子粒径达到 200 nm 后,阻抗值又有所下降。这主要是因为粒径较小的钛纳米粉作为耐蚀性较好的填料,可以有效改善复合涂层的致密性,抵御腐蚀介质的渗入,从而对金属基体起到更好的保护

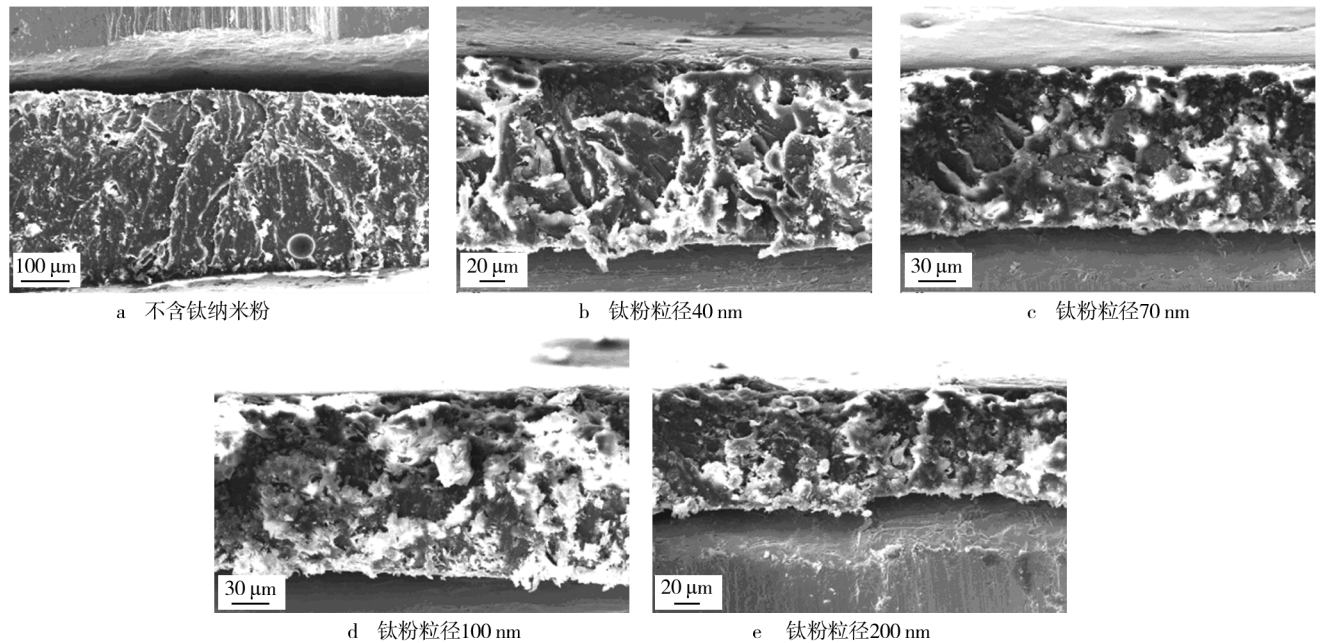


图 2 钛纳米粉粒径对复合涂层截面形貌的影响

Fig. 2 Effect of Ti particle size on the section morphology of the coating: a) coating without Ti particle, b) coating with 40 nm Ti particle, c) coating with 70 nm Ti particle, d) coating with 100 nm Ti particle, e) coating with 200 nm Ti particle

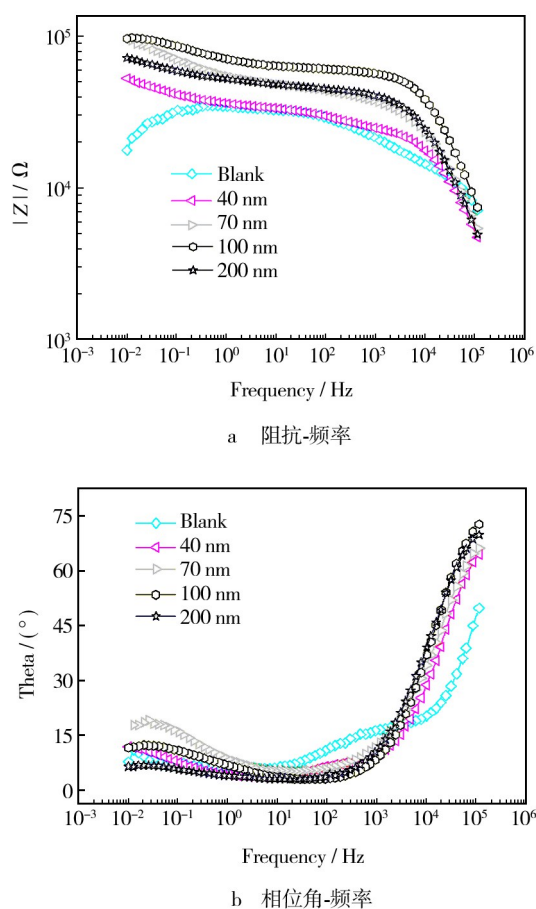


图3 添加不同粒径钛纳米粉复合涂层的阻抗图

Fig. 3 EIS results of composite coatings with different Ti particle size: a) $|Z|$, b) phase angle

作用^[15-16]。当钛纳米粉粒径从 40 nm 逐步增大时,复合涂层的耐蚀性不断提高;但当钛纳米粉粒径从 100 nm 增大到 200 nm 时,由于粒径较大,复合涂层中可能产生了更多的孔隙或疏松结构,从而阻抗值降低,耐蚀性能受到影响。

图 4 为添加不同粒径钛粉后所得涂层的极化曲线。从图 4 可以看出,未添加钛纳米粉的复合涂层与添加 40 nm 钛纳米粉的复合涂层自腐蚀电位十分接近;随着复合涂层中钛纳米粒子粒径从 40 nm 增大到 70 nm,复合涂层的自腐蚀电位由 -0.58 V 大幅提高到 0.29 V;之后随着钛纳米粒子粒径的进一步增大,复合涂层的自腐蚀电位又逐步下降,添加 100 nm 钛纳米粉的复合涂层自腐蚀电位为 -0.25 V,添加 200 nm 钛纳米粉的复合涂层自腐蚀电位进一步降低到接近未添加钛纳米粉时的水平。添加钛纳米粉的复合涂层的阳极区电流明显低于未添加钛纳米粉的涂层,且随着钛纳米粉粒径从 40 nm 增加到 200 nm,阳极电

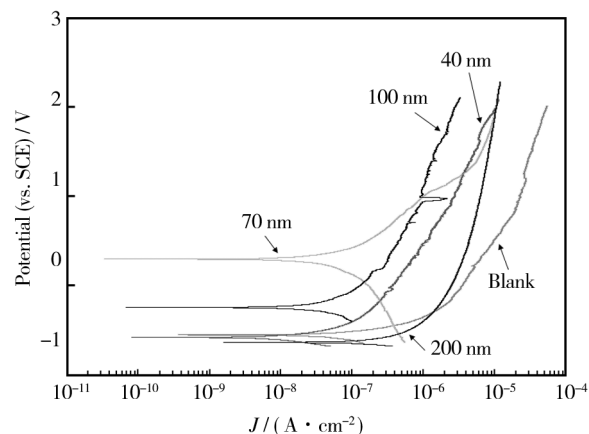


图4 添加不同粒径钛纳米粉复合涂层的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of composite coatings with different Ti particle size

流呈现先减小、后增大的趋势。添加 100 nm 钛纳米粉的复合涂层在极高化程度下具有较小的阳极电流,因此在相同的驱动电位下具有较好的耐蚀性。

2.3 钛纳米粉含量对复合涂层截面形貌及电化学性能的影响

当添加 100 nm 的钛纳米粉时,不同添加量的复合涂层截面形貌见图 5。可以看出,涂层内钛纳米粉含量越高,钛纳米复合涂层断面结构杂乱程度也越高。这主要是因为钛纳米粉添加到涂层中后,可以起到增强体的作用,在添加 100 nm 钛纳米粉且添加量 < 28% 的情况下,添加量越多,钛粉增强作用越明显,剪切作用下形成的断面结构也更加杂乱。由于钛纳米粉含量越高,团聚现象就越明显,因此钛纳米粉含量较高的复合涂层内部出现的微孔也增多。

图 6 和图 7 分别为添加不同量钛粉后所得涂层的电子阻抗图和极化曲线。从图 6 可以看出,添加钛纳米粒子有助于提高涂层的阻抗值,但随着钛含量增加,阻抗值提高的效果不明显。从图 7 可以看出,添加钛纳米粉后,涂层自腐蚀电位变化不明显,但阳极电流明显降低,添加 7% 钛纳米粉的复合涂层具有最小的阳极电流。进一步增大钛纳米粉含量,复合涂层的阳极电流有增大趋势,含 14% ~ 28% 钛纳米粉的涂层阳极电流密度比较接近。综合图 6 和图 7 发现,添加少量钛纳米粉可以改善复合涂层的电化学性能,但进一步增加钛纳米粉含量时,涂层内填料容易发生团聚现象,从而对涂层电化学性能产生不利影响,降低涂层的耐蚀性。

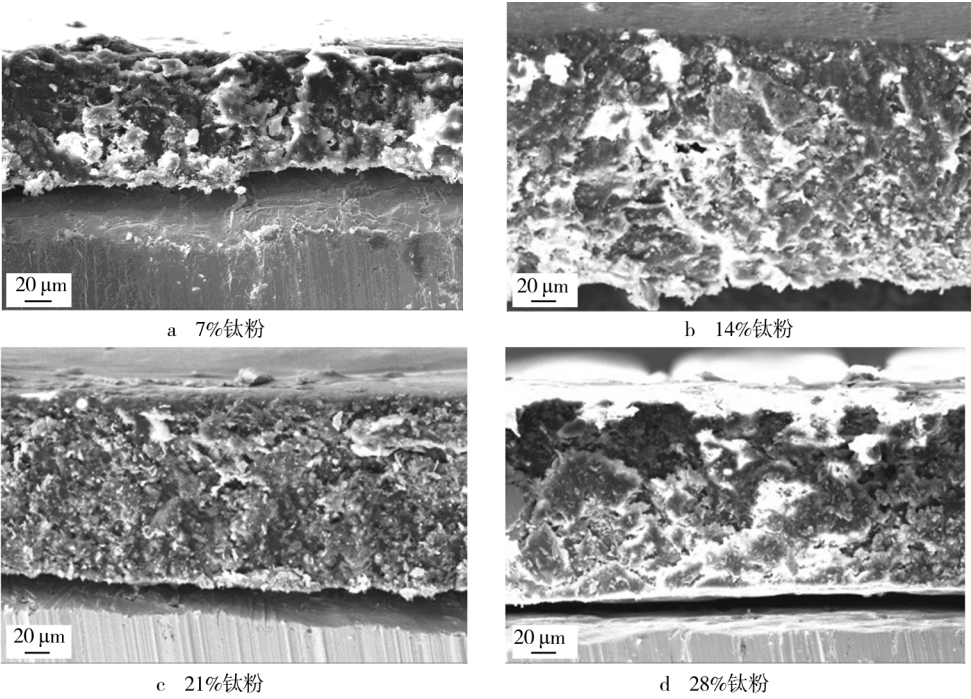
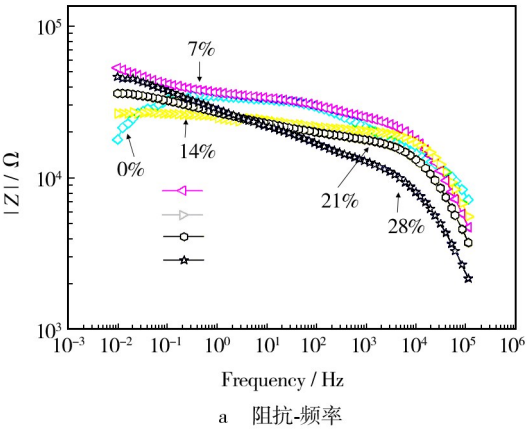


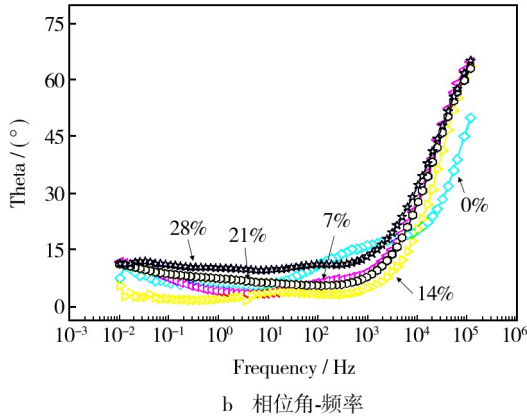
图 5 钛纳米粉含量对复合涂层截面形貌的影响

Fig.5 Effect of Ti content on the section morphology of the composite coatings:

a) coating with 7% Ti particle, b) coating with 14% Ti particle, c) coating with 21% Ti particle, d) coating with 28% Ti particle



a 阻抗-频率



b 相位角-频率

图 6 添加不同含量钛纳米粉复合涂层的阻抗图

Fig.6 EIS results of composite coatings with different Ti particle content: a) $|Z|$, b) phase angle

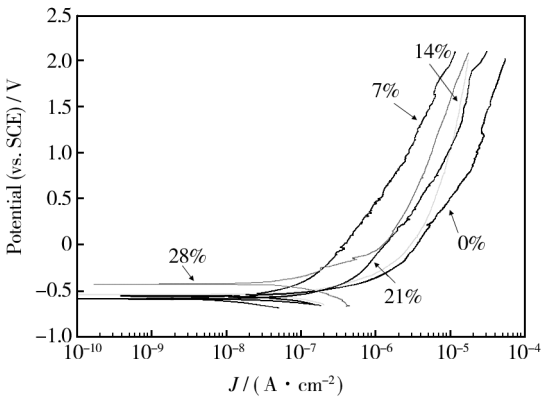


图 7 添加不同含量钛纳米粉复合涂层的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of composite coatings with different Ti particle content

3 结论

在环氧基涂层中添加钛纳米粉可以有效降低复合涂层的表面电阻,提高涂层的断面致密性和耐腐蚀性能。通过研究钛纳米颗粒粒径、添加量对涂层截面形貌和防腐性能的影响,发现:

- 1) 随着钛纳米粉粒径的增大和含量的增加,环氧基复合涂层表面电阻明显降低。
- 2) 随着复合涂层内钛纳米粉粒径的增大,涂层

截面结构更加杂乱。当添加的钛纳米粉粒径为 100 nm 时,涂层阻抗和极化曲线阳极电流分别出现最大值和最小值,说明该条件下的复合涂层具有较好的耐蚀性。

3) 随着钛纳米粉含量的增加,环氧基复合涂层截面结构变得杂乱,且钛纳米粉的团聚现象引起涂层内孔洞增大,阻抗值降低,极化曲线阳极电流增大。

参考文献

- [1] 艾志久,范钰伟,赵乾坤. H_2S 对油气管材的腐蚀及防护研究综述[J]. 表面技术,2015,44(9):108—115.
AI Zhi-jiu, FAN Yu-wei, ZHAO Qian-kun. Review on H_2S Corrosion of Oil Gas Tubing and Its Protection[J]. Surface Technology, 2015, 44(9):108—115.
- [2] 李超,贾思洋,张波. 储罐钢 08MnNiVR 和 SPV490Q 在石油沉积水中腐蚀性能对比[J]. 装备环境工程,2013,10(5):81—84.
LI Chao, JIA Si-yang, ZHANG Bo. Corrosion Performance Comparison of 08MnNiVR and SPV490Q Storage Tank Steel in Petroleum Sedimentary Water[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5):81—84.
- [3] GB/T 50393—2008, 钢质石油储罐防腐工程技术规范[S].
GB/T 50393—2008, Technical Specification for Anticorrosive Engineering of Steel Petroleum Tank[S].
- [4] 刘斌,李瑛,林海潮,等. 新型多功能油罐涂料防腐性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,14(2):86—88.
LIU Bin, LI Ying, LIN Hai-chao, et al. Anti-corrosion Performance of Two New Type Multi-functional Coatings for Oil Tank[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(2):86—88.
- [5] 吴贤官,杨运启,沈志聪. 石油储罐静电涂料涂装技术规范[J]. 上海涂料,2010,48(1):51—53.
WU Xian-guan, YANG Yun-qi, SHEN Zhi-cong. Painting Technical Specification of Conductive Coatings for Oil Tank[J]. Shanghai Coatings, 2010, 48(1):51—53.
- [6] 马翔宇,刘承泰. 导电填料在环氧静电涂料中的应用探讨[J]. 中国涂料,2010,25(9):52—54.
MA Xiang-yu, LIU Cheng-tai. Investigation of the Application of Conductive Filler in Electrostatic Conduction Epoxy Coatings[J]. China Coatings, 2010, 25(9):52—54.
- [7] 田俊涛,龚春红,余来贵,等. 超细镍粉/微米镍粉复合电磁屏蔽涂料的研究[J]. 功能材料,2008,39(10):1615—1617.
TIAN Jun-tao, GONG Chun-hong, YU Lai-gui, et al. Investigation on the Electromagnetic Shielding Effectiveness of the Composite Paints Filled with Ultrafine and Micro-size Ni Particles[J]. Functional Materials, 2008, 39(10):1615—1617.
- [8] WANG H, XIE G Y, FANG M H, et al. Electrical and Mechanical Properties of Antistatic PVC Films Containing Multi-layer Graphene[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79(9):444—450.
- [9] 阮士朋,朱国辉,毛卫民. 不同金属填料对电磁屏蔽涂料屏蔽效能的影响[J]. 材料导报,2008,22(11):136—139.
RUAN Shi-peng, ZHU Guo-hui, MAO Wei-min. Effect of Metal Powder Components on Shielding Effectiveness in Shielding Coating Materials[J]. Materials Review, 2008, 22(11):136—139.
- [10] LIU J C, LIU R, YUAN Y, et al. Preparation of Superhydrophobic Antistatic Coatings from Branched Alternating Copolymers P(St-alt-MAn) and Carbon Nanotubes Based on Organic-Inorganic Hybrid Approach[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(9):1251—1257.
- [11] 郭超,徐海涛,李世超,等. 纳米铜纤维复合导电涂层的研究[J]. 涂料工业,2015,45(7):28—31.
GUO Chao, XU Hai-tao, LI Shi-chao, et al. Research on Nano-structure Cu Fiber Reinforced Composite Antistatic Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(7):28—31.
- [12] WANG Y, ZHANG C, DU Z J, et al. Synthesis of Silver Nanoparticles Decorated MWCNTs and Their Application in Antistatic Polyetherimide Matrix Nanocomposite[J]. Synthetic Metals, 2013, 182(10):49—55.
- [13] LI G Z, FENG L J, TONG P R, et al. The Properties of MWCNT/Polyurethane Conductive Composite Coating Prepared by Electrostatic Spraying[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90(1):284—290.
- [14] 王巍,薛富津. 钛纳米聚合物涂料在储油罐上的应用[J]. 全面腐蚀控制,2005,19(4):12—14,18.
WANG Wei, XUE Fu-jin. The Application of Nano-titanium Polymer Dope in the Storage Oil Jar[J]. Total Corrosion Control, 2005, 19(4):12—14,18.
- [15] 查鑫堂,赵景茂. 掺杂纳米钛导电涂层的耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护,2014,35(12):1240—1242.
ZHA Xin-tang, ZHAO Jing-mao. Corrosion Resistance of Static Electricity Conductive Coating Doped with Nano Titanium[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(12):1240—1242.
- [16] 张秀芝,李瑛,杜元龙. 钛纳米涂料的研究[J]. 涂料工业,2004,34(4):11—14.
ZHANG Xiu-zhi, LI Ying, DU Yuan-long, et al. Development of Titanium Nano-scale Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(4):11—14.