

环氧大豆油树脂涂层的防腐性能研究

何吉喆¹, 刘明言^{1,2*}, 徐杨书函^{1,3}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350;

2. 化学工程联合国家重点实验室(天津大学), 天津 300350;

3. 合肥学院能源材料与化工学院, 合肥 230601)

摘 要:以环氧大豆油(ESO)为主要原料,四亚乙基五胺为固化剂,在碳钢基底表面制备了环氧大豆油树脂(ESOR)涂层。利用场发射扫描电镜、傅里叶红外变化光谱仪、纳米压痕仪、热重分析仪、接触角测量仪、电化学阻抗谱等技术对 ESOR 涂层的性能进行了表征。结果发现,原料中 ESO 的含量有助于提高 ESOR 涂层的耐水性;而当原料中 ESO 的含量逐渐增加时,ESOR 涂层的硬度、弹性模量和耐蚀性都会随之增强;根据拟合的等效电路,ESO 与四亚乙基五胺的摩尔比为 2 的 ESOR 涂层的涂层电阻 R_c 能达到 $8.22 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$,电荷转移电阻 R_{ct} 能达到 $1.32 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,表现出了优异的防腐性能。

关键词:碳钢; 环氧大豆油; 涂层; 电化学阻抗谱; 腐蚀

1 引 言

环氧大豆油(ESO)是通过对大豆油双键进行氧化处理得到的大豆油衍生产品,它的原料来源广泛,并且价格低廉,无毒无害,是一种十分环境友好的化工原料。ESO 是最常见的增塑剂,在塑料领域,尤其是 PVC 领域中的应用极为广泛。ESO 因为其具有良好的热稳定性、光稳定性、耐溶剂性等特性,激发了国内外科研人员重点研究的兴趣。

鲍俊翔等使用 ESO 对衣康酸甲基丙烯酸羟乙酯(HEMAIA)进行改性,提高了涂层的硬度和热稳定性,并且将吸水率降到了 1.01%。Yadav 等人在生物橡胶增韧剂中引入了 ESO 后,与热固性的环氧树脂混合,研究发现,ESO 的引入,提高了环氧树脂的断裂韧性,降低了环氧树脂的玻璃转化温度。Hwang 将环氧化大豆油与 Guerbet 醇反应,合成了具有与商用合成润滑剂基础油相当的氧化稳定性和倾点的合成润滑剂基础油。

金属腐蚀无处不在,它不仅会造成严重的经济损失,还会威胁人们的生命安全。在金属腐蚀防护领域,金属表面涂层技术是目前应用最广泛的防腐措施。常见的防腐涂料有环氧树脂涂料、聚氨酯涂料、有机硅涂料、氟碳涂料、富锌涂料等。Wang 等使用铝颗粒对环氧树脂进行着色处理,提

高了涂层的粘附性与耐蚀性。Mo 等将具有规则纹理的一系列功能化石墨烯分散到聚氨酯中,制备了石墨烯/聚氨酯复合涂层,增强了涂层的疏水性与防腐性。Rossi 等在化学镀镍涂层中添加了 PTFE 颗粒,形成复合镀镍涂层,大大提高了涂层的摩擦性能和耐蚀性。ESO 在防腐涂层中常常被用作改性剂。Ammar 等用多异氰酸酯作为固化剂,将环氧树脂与 ESO 引入丙烯酸有机硅聚合物中,研究结果表明,ESO 的引入可以增强涂层的疏水性,在环氧树脂与 ESO 共同作用下,涂层的硬度、热稳定性和耐蚀性也得到了显著增强。Linger 等将苄胺改性的 ESO 与聚氨酯聚合,制备出了生物基的有机涂料,EIS 分析结果显示,与聚氨酯相比,该生物基的有机涂料可以增大涂层的涂层电阻,提高涂层的耐蚀性。Ibrahim 等用 ESO 作为增塑剂对环氧丙烯酸树脂进行增塑,不仅提高了环氧丙烯酸树脂的附着力和耐酸碱性能,而且还可以起到缓蚀剂的作用来提高涂层的耐蚀性。Ibrahim 等用 ESO 作为增塑剂对环氧丙烯酸树脂进行增塑,不仅提高了环氧丙烯酸树脂的附着力和耐酸碱性能,而且还可以起到缓蚀剂的作用来提高涂层的耐蚀性。然而,以成本低廉、无毒无害的 ESO 为主要原料的防腐涂层却鲜有报道。本文将 ESO 为主要原料,四亚乙基五胺为固化剂,在 20#碳钢

基底表面上制备具有良好防腐性能的环氧豆油树脂 (ESOR) 涂层。通过涂层测厚仪、场发射扫描电镜、热重分析仪、傅里叶红外变换光谱仪、纳米压痕仪、静态接触角测量仪、电化学阻抗谱分别研究 ESOR 涂层的厚度、形貌、热稳定性、组成、硬度、弹性模量、润湿行为及耐蚀性等, 为其防腐研究和可能的工业应用提供基础数据支撑。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料和试剂

20#碳钢 (尺寸: 40mm×13mm×2mm, 成分: 0.17 ~ 0.23wt.% C, 0.17 ~ 0.37wt.% Si, 0.35 ~ 0.65wt.% Mn, ≤0.25wt.% Cr, ≤0.30wt.% Ni, ≤0.25wt.% Cu, ≤0.035wt.% P, ≤0.035wt.% S, 余量为 Fe), 扬州祥伟机械有限公司; 环氧大豆油 (环氧值≥6.0%), 四亚乙基五胺、氯化钠、无水乙醇, 分析纯, 天津凯马特化工科技有限公司; 去离子水, 天津市西青区永清源蒸馏水经营部。

1.2 分析测试仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 天津星科仪器有限公司; 超声波清洗器, KQ-400KDE 型, 昆山市超声仪器有限公司; 电热鼓风干燥箱 GZX-9076MBE 型, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; 电子分析天平 AUY120 型, 日本 Shimadzu 公司; 磁性涂层测厚仪, GM210 型, 深圳标智仪表有限公司; 接触角测量仪, SCA20 型, 德国 Dataphysics 公司; 纳米压痕仪, U9820A Nano Indenter G200 型, 安捷伦科技有限公司; 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) S4800 型, 日本 Hitachi 公司; 傅里叶红外光谱仪 (FTIR), iS50 型, 美国尼高力仪器有限公司; 热重分析仪, TGA/DSC1 型, 梅特勒-托利多公司; 电化学工作站 Zennium 型, 德国 ZAHNER 公司。

1.3 环氧豆油树脂涂层的制备

(1) 碳钢基底前处理: 首先采用 200 目与 600 目的砂纸打磨 20#碳钢, 直至碳钢基底表面平整光滑, 无明显划痕。然后将碳钢基底依次在蒸馏水和无水乙醇中超声清洗 10 分钟, 取出样片后用去离子水冲洗干净, 晾干备用。

(2) 环氧豆油树脂 (ESOR) 的配制: 以环氧大豆油为原料, 四亚乙基五胺为固化剂, 将四亚乙基

五胺与环氧大豆油分别按摩尔比为 0.5、1.0、1.5、2.0 进行混合, 然后用集热式恒温磁力搅拌器对其进行搅拌, 设置搅拌温度为 60℃, 搅拌时间为 2 小时。

(3) 涂层固化: 使用移液枪移取一定量的环氧豆油树脂, 将其均匀涂覆在碳钢表面。然后将样片依次在 120℃下固化 10 小时, 160℃固化 10 小时, 冷却至室温后取出样, 可以观察到 ESOR 很好的附着在了碳钢基底表面。将四亚乙基五胺与环氧大豆油的摩尔比为 0.5 的 ESOR 涂层命名为 E0.5, 依此类推, 其它摩尔比的 ESOR 涂层分别命名为 E1.0、E1.5 和 E2.0。

1.4 纳米压痕测试

通过纳米压痕仪对 ESOR 涂层进行测试, 可以得到 ESOR 涂层的载荷-位移曲线。涂层的硬度 H 与弹性模量 E_r 是通过 Oliver-Pharr 方法计算得到:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2)$$

式中: $P_{\max}$ 为载荷-位移曲线中的最大加载载荷, μN ; A 为探针在最大压痕深度处的投影面积, nm^2 。为与探针顶端形状有关的常数, S 为载荷-位移曲线卸载阶段顶部的斜率。

本实验中使用的是标准 Berkovich 探针, 探针常数为 1.034; 采用准静态三段式加载-保载-卸载曲线模式, 载荷分辨率为 50nN, 最大压痕载荷 > 500mN, 位移分辨率 0.01nm, 压头更换时间 ≤60s。纳米压痕测试时, 分别在每个涂层样片上取 10 个点进行测试, 涂层的硬度 H 与弹性模量 E_r 是 10 组数据得到的硬度与弹性模量的平均值。

1.5 电化学测试

通过电化学工作站对 ESOR 涂层进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 考察 ESOR 涂层的耐蚀性。测试时采用的是三电极系统, 以涂覆 ESOR 涂层的碳钢样片为工作电极, 银/氯化银/饱和氯化钾电极 (SSE) 为参比电极, 石墨电极为对电极。工作电极测试面积为 1cm^2 , 电解液为 3.5wt.%NaCl 溶液, 测量信号是振幅为 10mV 的正弦交流电, 测试的频率范围 10mHz ~ 100kHz。采用 Zsimpwin 软件对

EIS 数据进行等效电路拟合,以进一步分析 ESOR 涂层的防腐性能及腐蚀机理。

2 实验结果与讨论

2.1 涂层的厚度

由涂层测厚仪测得的涂层厚度如图 1 所示,由图 1 可知 E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的平均厚度分别为 $45.8 \pm 2.9 \mu\text{m}$ 、 $45.2 \pm 2.4 \mu\text{m}$ 、 $48.0 \pm 1.9 \mu\text{m}$ 、 $47.6 \pm 2.3 \mu\text{m}$,制备出的 ESOR 涂层的涂层厚度相差不大,属于一般性涂层厚度。

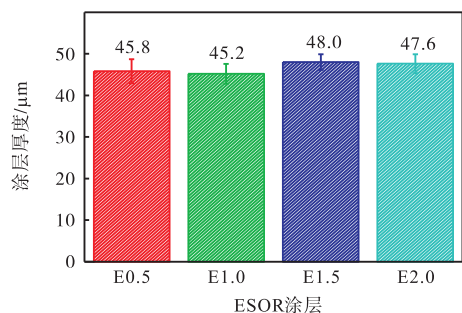


图 1 环氧豆油树脂涂层厚度

2.2 涂层的 DCS 分析

图 2 是在 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 温度范围内,以 10K/min 速率进行升温,通过 DSC 表征 E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的固化度。由图可以看到,当温度由 60°C 上升到 160°C 时, E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的热流率均大于 0,因为固化反应是一个放热过程,由此说明在此温度范围内,ESO 与四亚乙基五胺体系可以发生交联固化反应。从图中我们也可以看到,ESOR 的最大热流率在 90°C 左右,且随着四亚乙基五胺含量的增大,ESOR 的放热峰越往高温方向移动,峰顶热流增大,峰型逐渐变抖,单位时间内的热效应也随着四亚乙基五胺含量增大而增大,由此说明,当温度由 60°C 上升到 160°C 的过程中,ESOR 的固化交联程度有如下关系: $\text{E0.5} < \text{E1.0} < \text{E1.5} < \text{E2.0}$ 。

图 3 是在 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 温度范围内,ESOR 涂层的固化度 α 随温度变化的曲线。从图中可以看到 E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的固化度 α 随温度变化趋势是一致的。当在同一温度时,ESOR 涂层固化度有如下关系: $\text{E0.5} < \text{E1.0} < \text{E1.5} \approx \text{E2.0}$,由此说明当四亚乙基五胺与 ESO 的摩尔比在 $0.5 \sim 1.5$ 之间时,涂层的固化度随四亚乙基五胺含量的增大

而增大;当四亚乙基五胺与 ESO 的摩尔比在 $1.5 \sim 2.0$ 之间时,四亚乙基五胺含量对涂层固化度影响很小。

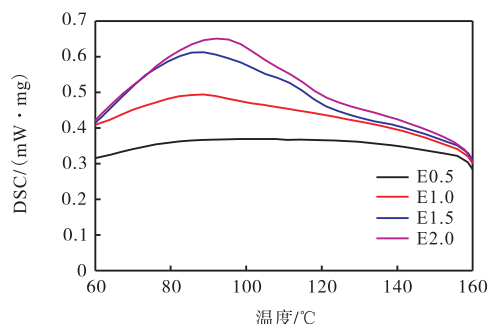


图 2 ESOR 涂层的 DSC 图

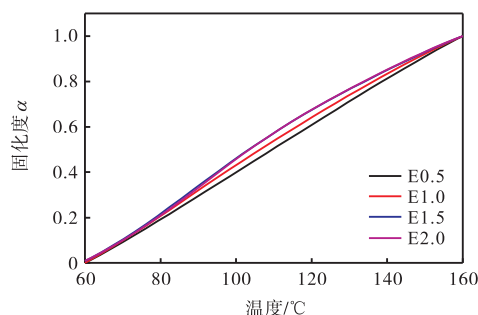


图 3 ESOR 涂层的固化度 α

2.3 涂层的纳米压痕分析

由纳米压痕的测试结果可以得到 ESOR 涂层的载荷-位移曲线,如图 4 所示。由前文的公式(1)和(2)可以计算得到,ESOR 涂层的平均硬度与平均弹性模量,如图 5 所示。从图 5(a)、图 4(b)可以看到,随着 ESOR 涂层中四亚乙基五胺比重的增大,涂层的硬度与弹性模量也随之增大。其中 E0.5 样片的硬度 H 为 0.04GPa ,弹性模量 E_r 为 1.2GPa ,与 E0.5 相比,E1.0、E1.5 和 E2.0 的硬度

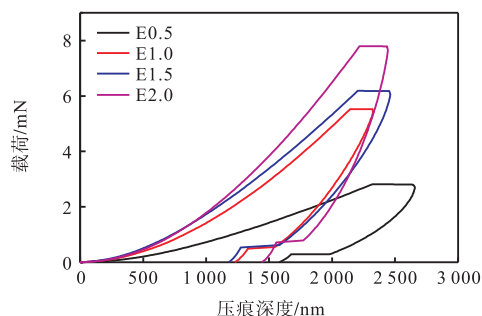


图 4 ESOR 涂层的载荷-位移曲线

分别增加了 100%、150%和 175%,弹性模量分别

增加了 58.3%、75%和 91.7%,这是因为随着 ESO 含量的增加,与四亚乙基五胺交联聚合作用增强,形成了更多立体网状的 ESOR,使涂层的硬度和弹性模量得到增强,进而 ESOR 涂层愈加致密。

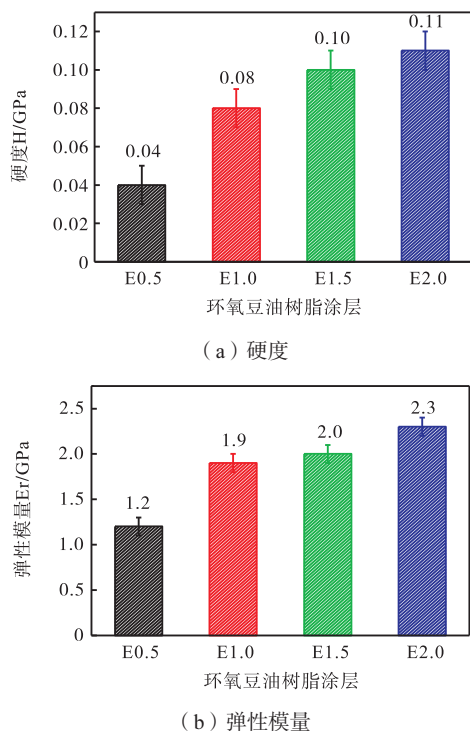


图 5 ESOR 涂层的静态力学性能

2.4 涂层的热重分析

图 6 为 ESOR 涂层的 TG-DTG 曲线。TG 曲线、DTG 曲线显示,当温度低于 300℃时,ESOR 涂层只有很少的质量损失,失重速率几近于 0,表现出了良好的热稳定性。在 300℃时,ESOR 涂层的质量损失在 1.8%~4.2%,这是由于 ESOR 中的杂质在高温下挥发造成的。当温度在 300℃~550℃时,ESOR 涂层开始出现明显的质量损失。在 550℃时,ESOR 涂层的质量损失在 85.5%~89.4%,其质量损失的主要原因是 ESOR 涂层内的有机物在高温下的碳化分解作用,由 DTG 曲线可以看到,在 450℃左右时,ESOR 涂层具有最大的热分解速率。当温度在 550℃~700℃时,ESOR 涂层的质量缓慢减少,失重速率逐渐趋近于 0,这是由于 ESOR 涂层中的杂质缓慢分解造成的。当温度高于 700℃时,ESOR 的残碳量稳定在 5.5%~8%,此时,说明 ESOR 已经完全分解。

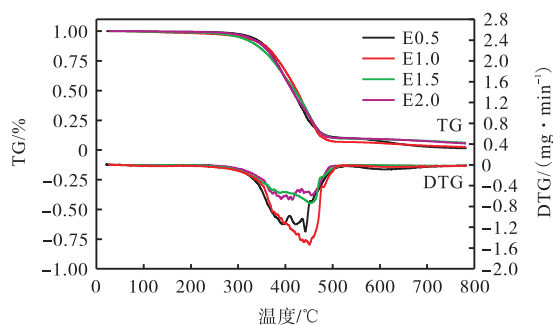


图 6 ESOR 涂层的 TG-DTG 曲线

2.5 涂层的傅里叶红外光谱分析

ESO 与 E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的 FTIR 如图 7 所示。ESO 的主要吸收带:2923cm⁻¹、2853cm⁻¹ 处是饱和碳上的 C—H 的伸缩振动峰,1740cm⁻¹ 是羰基的伸缩振动峰,1462cm⁻¹、1150cm⁻¹ 是 C—H 面内弯曲振动峰、C—O 的伸缩振动峰,720cm⁻¹ 是 C—H 的面外弯曲振动峰。

从图 7 可以看到,E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 具有相同的特征峰。与 ESO 特征峰相比,ESOR 在 3316cm⁻¹ 左右出现了一个宽峰,该峰是 O—H 与 N—H 两者的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰,在 1650cm⁻¹ 也出现了 C=N 的伸缩振动峰,这是因为 ESO 中的一CH(O)CH—发生了开环反应,与四亚乙基五胺中的一NH₂ 发生了交联聚合,生成的产物中包含有 O—H、N—H、C=N 的官能团。由于—CH(O)CH—的不断开环聚合,我们也可以看到 ESOR 中的 1462cm⁻¹、1150cm⁻¹ 处的 C—H 面内弯曲振动峰与 C—O 的伸缩振动峰强度明显的减弱,由此可以进一步说明在碳钢基底表面 ESOR 涂层的存在。

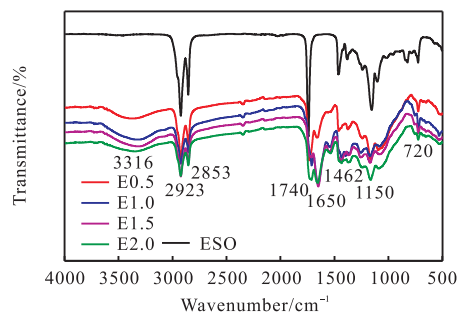


图 7 环氧大豆油与环氧豆油树脂涂层的傅里叶红外变换光谱

2.6 涂层的微观形貌

图 8 为 20#碳钢和 ESOR 涂层的外表面微观

形貌图。由图 8(a) 可以看到, 未涂覆 ESOR 涂层时, 20# 碳钢表面十分平整光滑。而涂覆有 ESOR 涂层, 经过一定时间固化后, 从图 8(b)、(c)、(d)、(e) 中可以看到, ESOR 涂层可以很好地涂覆在碳钢表面。图中的颗粒可能是由于固化交联不均匀造成涂层表面出现颗粒状凸起结构。随着四亚乙基五胺含量增加, ESOR 涂层固化交联效程度越大, 固化效果越好, 使 ESOR 在碳钢表面涂覆更加均匀致密, 致使因固化交联不均匀所产生的颗粒物也随之减少, 进而使 ESOR 具有更好的耐蚀性。

图 9 为不同摩尔比的 ESOR 涂层在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 30 天后的微观形貌图。从图 7(a) 中可以看到, E0.5 在 NaCl 溶液中浸泡 30 天后, 涂层表面不再平整光滑, 而是受到了一定的破

坏变得些许疏松, 这是因为由于长时间的浸泡, 腐蚀介质与溶液中的水慢慢渗入涂层内部, 破坏了涂层的结构。由 2.2 中纳米压痕仪的分析我们得到, 环氧大豆油比重越大, 形成的 ESOR 涂层就愈加致密, 腐蚀介质与溶液中的水就越难渗入到涂层内部。所以我们可以从图 9(b)、(c)、(d) 中可以看到, 与图 9(a) 相比, 在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 30 天后, ESOR 涂层表面遭受的破坏程度依次减小。

值得注意的是, 图 9(a)、(b)、(c)、(d) 中均没有观察到腐蚀物质的出现, 由此说明, ESOR 涂层在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 30 天后仍然保持着良好的防腐性能。

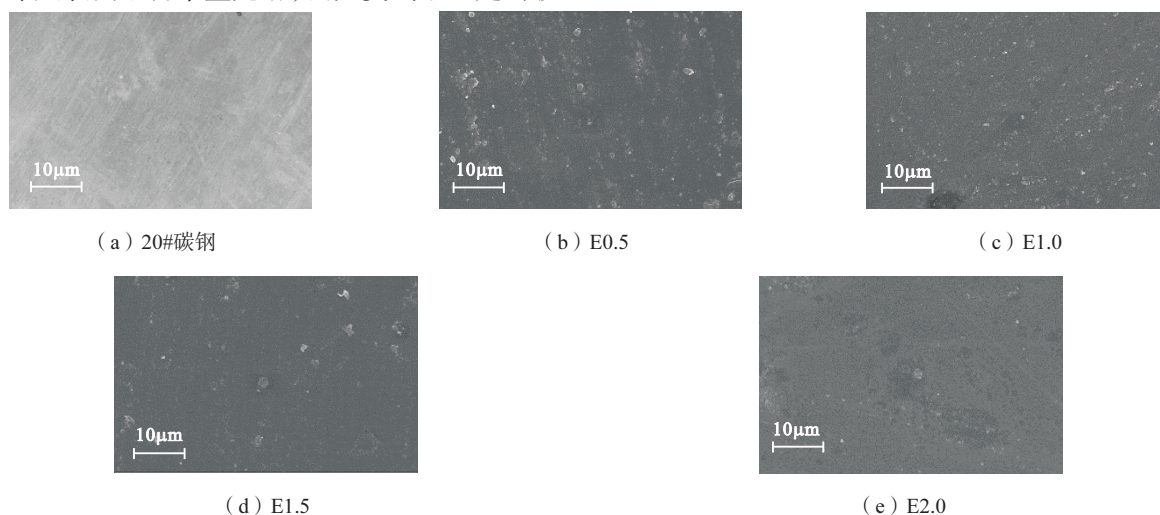


图 8 20# 碳钢和 ESOR 涂层的微观形貌

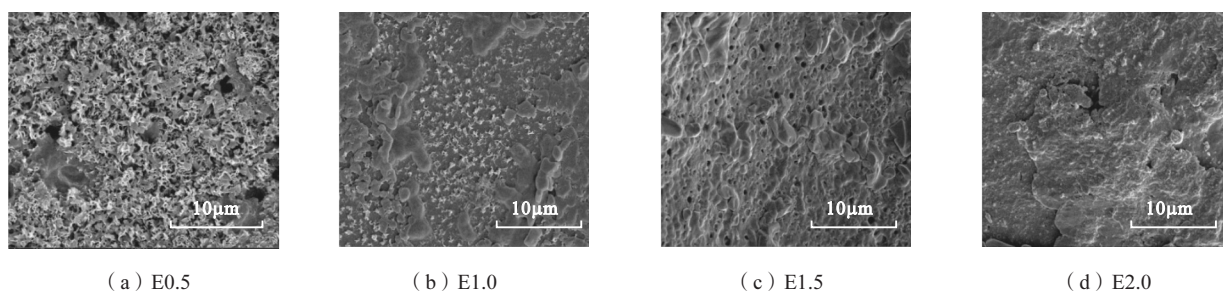


图 9 ESOR 涂层在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 30 天后的微观形貌

2.7 涂层的静态接触角

采用接触角测量仪滴入 1.0mL 纯水在 20# 碳

钢基底样片和 ESOR 涂层样片上的接触角(即反映表面的润湿行为)状况如图 10 所示。

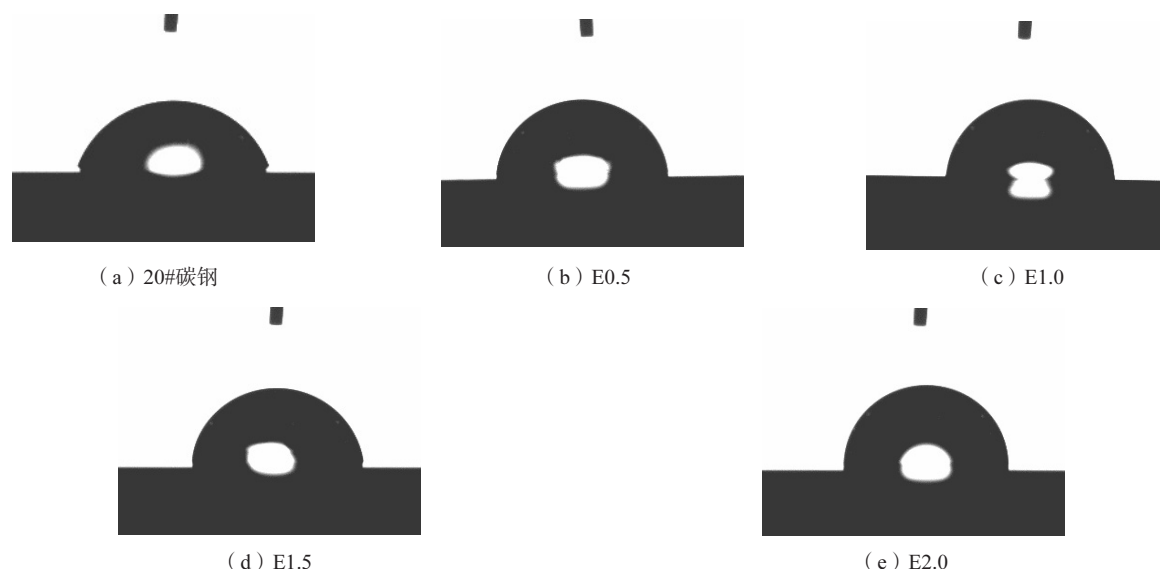


图 10 纯水在样片表面的润湿行为

在 20#碳钢样片与环氧豆油树脂涂层上随机取点进行静态接触角测量,分别取五个点的平均值为样片的静态接触角,结果如图 11 所示。水滴在 20#碳钢样片、E0.5、E1.0、E1.5 和 E2.0 的接触角分别为 70.5° 、 85.2° 、 87.2° 、 88.0° 和 88.6° 。这说明涂覆环氧豆油树脂涂层之后的表面的亲水性有所降低,这有助于减缓水溶性腐蚀介质的渗入。当碳钢表面涂覆不同原料配比的 ESOR 后,其接触角随着 ESO 的增加有少许的提高,说明四亚乙基五胺含量的增加有助于提高涂层的耐水性,进而提高涂层耐腐蚀性。

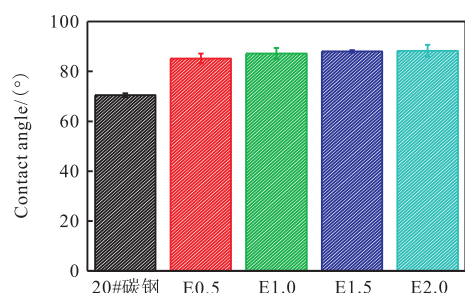


图 11 ESOR 涂层表面的接触角

2.8 ESOR 涂层的电化学阻抗谱 EIS 分析

图 12 为 E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Bode 图。

图 12(a)中可以看到,E0.5 在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 0 天时,阻抗谱的低频区就已经出现了一个小平台,这种现象说明此时已经有腐蚀介

质穿过 E0.5 涂层到达涂层和金属的界面处,发生了轻微的电化学腐蚀。当在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 1 天时,E0.5 的阻抗下降的很明显,而 E1.0、E1.5、E2.0 阻抗曲线变化很小,这是因为 E0.5 涂层相对疏松,腐蚀介质容易渗透到涂层内部,而 E1.0、E1.5、E2.0 涂层相对致密,腐蚀介质渗入到环氧树脂涂层中的速度比较缓慢。当在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 15 天时,E1.0、E1.5、E2.0 在低频区也开始出现了一个小平台,说明此时已经有腐蚀介质慢慢渗透到了涂层内部。在浸泡初期,我们可以看到在 $f = 0.01\text{Hz}$ 时,E1.0、E1.5、E2.0 的阻抗模值 $|Z|$ 均大于 $10^{11}\Omega \cdot \text{cm}^2$,ESOR 涂层表现出了优异的防腐性能,在浸泡 30 天时,E1.0、E1.5、E2.0 的阻抗模值 $|Z|$ 均大于 $10^9\Omega \cdot \text{cm}^2$,此时 ESOR 涂层仍然具有良好的耐蚀性。

图 13 为 E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图。从图中可以看到,E1.0、E1.5、E2.0 的阻抗弧明显大于 E0.5 的阻抗弧,这也说明 E1.0、E1.5、E2.0 比 E0.5 具有更好的防腐性能。随着在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡时间越来越长,E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的阻抗弧也逐渐变得越来越小,这可能是随着在 3.5wt.% NaCl 溶液中持续浸泡,腐蚀介质持续渗入到 ESOR 内部,使涂层出现开裂分层的现象,导致 E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的耐蚀性都呈现着逐渐

变弱的趋势。

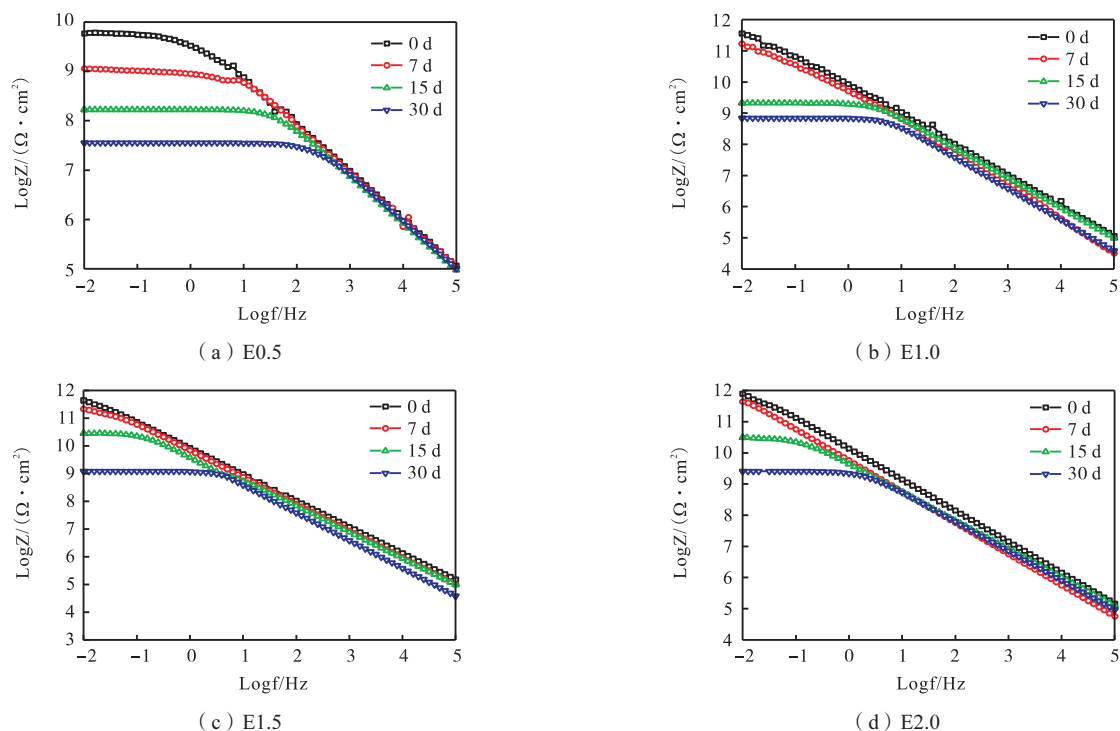


图 12 ESOR 涂层的 Bode 图

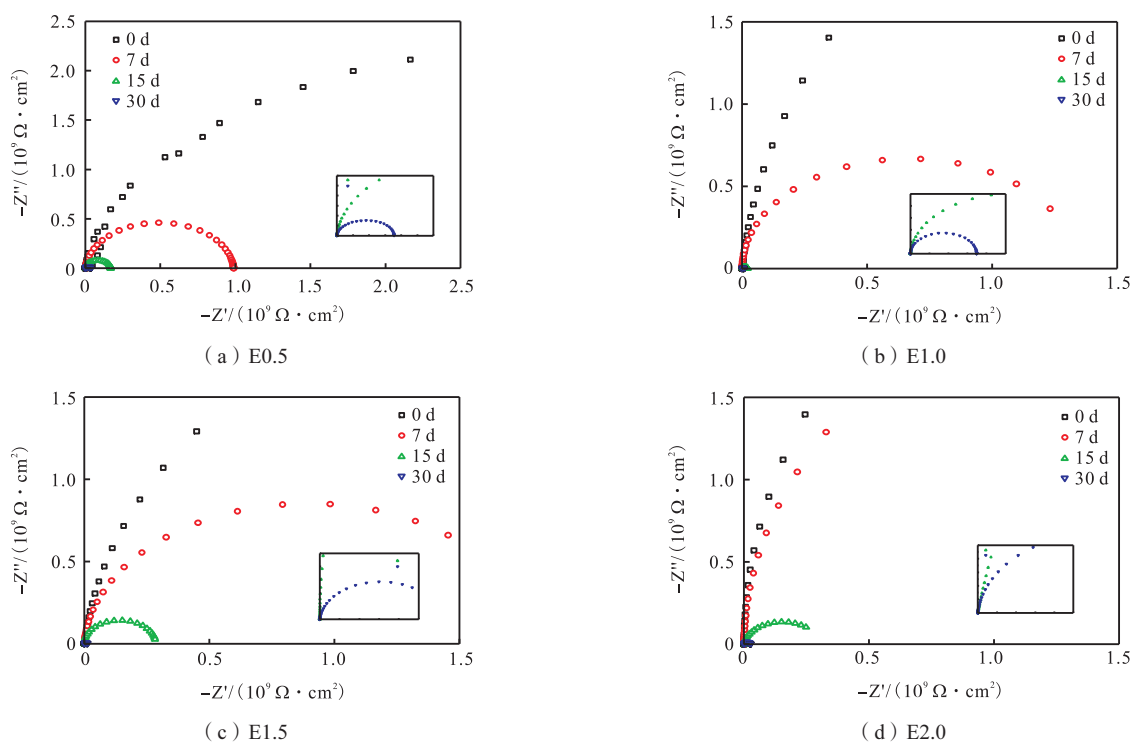


图 13 ESOR 涂层的 Nyquist 图

2.9 ESOR 涂层的等效电路拟合

为了更好地阐述 ESOR 涂层的防腐效果的量化

变化规律,用 ZSimpWin 软件对 2.7 节中的 EIS 数据进行等效电路模拟。图 14 是有机涂层体系模拟

常用的等效电路,图 14(a)为 $R_s(Q_cR_c)$ 模型,常常被用来模拟涂层浸泡初期的等效电路,图 12(b)为 $R_s(Q_c(R_c(Q_{dl}R_{ct})))$ 模型,常常被用来模拟涂层浸泡中后期的等效电路。本文中,ESOR 涂层在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 0 天和 1 天时,所采用的等效电路模型为 $R_s(Q_cR_c)$ 模型;ESOR 涂层在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 15 天和 30 天时,所采用的等效电路模型为 $R_s(Q_c(R_c(Q_{dl}R_{ct})))$ 模型。图中 R_s 、 Q_c 、 R_c 、 Q_{dl} 、 R_{ct} 电路元件分别代表着溶液电阻、涂层电容、涂层电阻、双电层电容、电荷转移电阻。

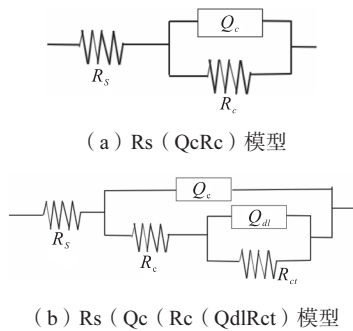


图 14 用于 EIS 拟合的等效电路模型

由以上模型对 ESOR 涂层进行等效电路模拟,表 1 为 ESOR 涂层在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 0~30 天的等效电路模拟数据。 R_c 大小表征着涂层自身对腐蚀介质的屏蔽性能的强弱。从表 1 中可以明显看到,随着四亚乙基五胺与 ESO 的摩尔比逐渐增大,涂层电阻 R_c 呈明显增大趋势,由此说明在本文研究范围内,四亚乙基五胺含量的增大可以提高 ESOR 涂层的耐蚀性。特别对于 E2.0 涂层来说,在浸泡 30 天后,其涂层电阻 R_c 高达 $2.57 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明其仍然对基底碳钢具有良好的防腐效果。

电荷转移电阻 R_{ct} 反映着电化学反应进行的难易程度,其值越大,表明电化学腐蚀过程中电荷转移阻力越大,反应过程越难进行。由表 1 中模拟结果可以看到,随着四亚乙基五胺含量的增大, R_{ct} 值也明显增大,说明发生腐蚀反应时的电荷转移阻力越大,涂层具有更好的耐蚀性。

从表 1 中可以看到,随着浸泡时间越来越长,涂层电容 Q_c 逐渐增大。这是因为水具有较大的介电常数,随着浸泡时间变长,NaCl 溶液中越来越多的水分子渗入到涂层内部,使涂层含水率逐渐

增大,进而使涂层电容 Q_c 逐渐增大。一般当 Q_c 值越小,认为涂层结构中的水分子含量越低,涂层对腐蚀介质的屏蔽作用越明显。表 1 中显示,在浸泡相同时间时,涂层电容 Q_c 随着四亚乙基五胺的含量增大减小,说明四亚乙基五胺含量的增加有助于提高涂层对腐蚀介质的屏蔽作用。双电层电容 Q_{dl} 主要是由涂层分层或出现起泡所引起的, Q_{dl} 值越大涂层的分层和起泡现象越严重。表 1 中可以看到,当 ESOR 涂层浸泡 15 天时,涂层出现了分层起泡的现象,当 ESOR 涂层浸泡 30 天时,E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 的 Q_{dl} 值都很小,由此说明,ESOR 涂层在 3.5wt.% NaCl 溶液中浸泡 30 天时,只会出现轻微的分层起泡现象。并且也可以看到,四亚乙基五胺含量的增大, Q_{dl} 值也有着轻微的降低,由此说明四亚乙基五胺含量的增大可以减轻 ESOR 涂层的分层起泡现象。

表 1 ESOR 涂层的等效电路模拟数据

涂层	$Q_c / (s^{-n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \Omega^{-1})$	$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} / (s^{-n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \Omega^{-1})$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
E0.5 ~ 0d	2.18×10^{-11}	5.60×10^9		
E0.5 ~ 1d	3.34×10^{-11}	9.87×10^8		1.31×10^9
E0.5 ~ 15d	1.21×10^{-10}	1.12×10^8	7.43×10^{-11}	4.11×10^8
E0.5 ~ 30d	7.76×10^{-9}	1.67×10^7	4.88×10^{-10}	1.88×10^7
E1.0 ~ 0d	2.03×10^{-11}	4.81×10^{11}		
E1.0 ~ 1d	2.80×10^{-11}	1.34×10^{11}		
E1.0 ~ 15d	9.61×10^{-11}	2.11×10^9	3.15×10^{-11}	1.57×10^9
E1.0 ~ 30d	3.21×10^{-10}	5.13×10^8	4.33×10^{-11}	4.57×10^8
E1.5 ~ 0d	2.07×10^{-11}	5.43×10^{11}		
E1.5 ~ 1d	2.41×10^{-11}	1.78×10^{11}		
E1.5 ~ 15d	8.14×10^{-11}	2.86×10^{10}	3.09×10^{-11}	7.66×10^9
E1.5 ~ 30d	4.65×10^{-10}	1.23×10^9	4.09×10^{-11}	1.36×10^9
E2.0 ~ 0d	1.77×10^{-11}	8.22×10^{11}		
E2.0 ~ 1d	1.76×10^{-11}	5.57×10^{11}		
E2.0 ~ 15d	5.13×10^{-11}	3.09×10^{10}	1.43×10^{-11}	1.32×10^{10}
E2.0 ~ 30d	1.46×10^{-10}	2.57×10^9	2.11×10^{-11}	3.17×10^9

3 结 论

(1)通过对样片的 SEM 微观形貌及 FTIR 分析,可以得出,ESOR 可以很好的涂敷在在 20#碳钢基底表面,并且当 ESOR 涂层在 3.5wt%NaCl 溶液中浸泡 30 天时,在涂层的 SEM 微观形貌图中仍然没有观测到腐蚀产物,说明 ESOR 涂层具有良好的耐蚀性。

(2)E0.5、E1.0、E1.5、E2.0 涂层的接触角分别为 70.5° 、 85.2° 、 87.2° 、 88.0° 和 88.6° ,说明四亚乙基五胺含量的增加有助于提高涂层的耐水性,进

而提高涂层耐腐蚀性。由热重分析可以看到, ESOR 涂层当温度低于 300℃时, 具有很好的热稳定性; 当温度高于 600℃时, ESOR 已经完全分解, 其残碳量稳定在 5.5%~8%。由 ESOR 的纳米压痕分析得出, 四亚乙基五胺含量的增加有助于提高涂层的硬度和弹性模量, 使 ESOR 涂层愈加致密。

(3)通过对 ESOR 涂层的 EIS 分析和等效电路模拟可以得到, 随着原料中四亚乙基五胺含量的增加, ESOR 涂层的耐蚀性也随之增强。在浸泡初期, E2.0 的 R_c 高达 $8.22 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 浸泡 30 天时, E2.0 的 R_c 与 R_{ct} 分别为 $2.57 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $3.17 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 仍然具有良好的耐蚀性。由此可见, ESOR 涂层具有优异的长期防腐性能。

央企国企强强联手布局地热市场

滨海新区国资委

为推动节能减排、落实国家“双碳”战略目标, 合理开发利用新区大港油田地热能源, 4 月 27 日, 滨海供热集团与中国石油大港油田土地管理服务公司(以下简称“大港油田土地管理服务公司”)经过多次友好协商, 一致达成地热能开发利用战略合作框架协议。

滨海供热集团全体领导班子成员、供热管理部负责人、港田供热有限公司以及滨隆地热能源有限公司党组织书记出席签约仪式。大港油田分公司总经理助理、新能源事业部常务副经理等十余人代表大港油田土地管理服务公司出席签约活动。

签约仪式上, 大港油田土地管理服务公司首先对滨海供热集团一行的到来表示热烈欢迎, 双方一起观看了企业形象宣传片, 进一步增进对互方的了解。大港油田土地管理服务公司代表宣读了《地热能开发利用战略合作框架协议》的各项内容, 而后从合作背景、合作内容、落实推进等方面展开了亲切而深入的交流探讨。

双方相关负责人均表示, 此次合作是在身份认同、血脉相连、业务相通、使命相同的基础上达成的。此次地热能源开发合作将以地热项目为先

导, 以太平镇为示范, 建立项目专班, 全程跟踪研判, 加强与政府及社会各界的沟通协作, 推动项目实现预期目标, 并由此形成一个良好开端, 为日后开拓更多更大的合作路径奠定基础。

滨海供热集团党委书记、董事长苏元伟代表集团发言时强调, 滨海供热集团成立整合以来, 基于“三供一业”大背景, 抢抓新区基础设施机遇, 不断扩大规模, 经营态势持续向好, 离不开社会各界的支持。此次与大港油田土地管理服务公司地热能源项目的合作得到新区各级领导的高度关注、高度支持, 是滨海供热集团绿色转型发展的关键项目, 滨海供热集团必将全力以赴, 促成成果落实落地, 为双方带来更大经济效益, 开创合作共赢新局面。

此次地热能源的开发利用是央企国企强强联手、取得的又一重大成果, 对滨海供热集团推进清洁能源利用、改善大气环境等具有十分重要的意义。滨海供热集团将围绕国家新能源产业发展目标, 为创建绿色、低碳、节约、集约的生态文明社会, 推动滨海新区经济社会高质量发展作出新的贡献。