

温度与循环热冲击对聚酰亚胺涂层耐蚀性影响

田稚雯^{1a}, 王莹莹^{1a}, 王虎^{1b}, 欧天雄², 卢艺雄³, 唐鋈磊^{1a}

(1.西南石油大学 a 化学化工学院, b 材料科学与工程学院, 成都 610500; 2.中国石化股份有限公司
中原油田普光分公司, 四川 达州 635000; 3.自贡市巨光硬面材料科技有限公司, 四川 自贡 643030)

摘要: **目的** 研究聚酰亚胺涂层对 N80 钢的防腐性能和耐热冲击性能。**方法** 采用静电粉末喷涂在 N80 钢表面获得一种聚酰亚胺防腐涂层, 通过高温浸泡实验评价涂层在不同温度下、不同腐蚀介质中的耐蚀性能, 通过循环热冲击实验评价涂层的耐热冲击性能, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察实验前后涂层的表面微观形貌。**结果** 热重分析 (TGA) 表明, 聚酰亚胺涂层的热分解温度 (t_{d5}) 为 518 °C。电化学交流阻抗测试 results 和 SEM 形貌观测表明, 腐蚀介质温度越高, 耐蚀性能下降越快, 涂层在 3.5%NaCl 溶液的耐蚀性能比在 25%HCl 溶液中更好。涂层在经过不同温度的循环热冲击之后, 表面无破损。**结论** 聚酰亚胺涂层具有优异的耐热冲击性能, 温度和腐蚀介质对涂层的耐蚀性能有重要影响。

关键词: 聚酰亚胺涂层; 高温浸泡; 热冲击; 交流阻抗谱

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.04.016

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)04-0080-07

Effect of Temperature and Cyclic Thermal Shock on Corrosion Resistance of Polyimide Coatings

TIAN Zhi-wen^{1a}, WANG Ying-ying^{1a}, WANG Hu^{1b}, OU Tian-xiong², LU Yi-xiong³, TANG Jun-lei^{1a}

(1.a. School of Chemistry and Chemical Engineering, b. School of Materials Science and Engineering, Southwest
Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Puguang Branch of China Petroleum and Chemical Corporation,
Dazhou 635000, China; 3. Zigong Giant Optical Hard Facing Materials, Sichuan, Zigong 643030, China)

ABSTRACT: Objective To study the corrosion resistance and thermal shock resistance performance of polyimide coating on N80 steel. **Methods** A polyimide anticorrosive coating was obtained on the surface of N80 steel by electrostatic powder spraying technique. The corrosion resistance of PI coating was evaluated by immersion test in different corrosive media at different temperature. The thermal shock resistance of PI coating was studied by cyclic thermal shock test. The surface morphology of PI coating was observed by scanning electron microscopy (SEM). **Results** TGA showed that the thermal decomposition temperature (T_{d5}) of the PI coating was 518 °C. The results of electrochemical impedance spectroscopy and SEM observations showed that the higher the corrosion medium temperature was, the faster the corrosion resistance decreased. The corrosion resistance of the coating in 3.5% NaCl solution was better than that in 25% HCl solution. After cyclic thermal shock at different temperatures, the coating surface was intact. **Conclusion** Polyimide coating has excellent thermal shock resistance. Temperature and electrolyte have a significant impact on the corrosion resistance of PI coating.

KEY WORDS: polyimide coating; high temperature immersion; thermal shock; EIS

收稿日期: 2017-12-19; 修订日期: 2018-01-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51601158); 四川省科技支撑计划 (2016GZ0265)

作者简介: 田稚雯 (1993—), 女, 湖北仙桃人, 硕士研究生, 主要研究方向为涂层的腐蚀与防护。

通讯作者: 唐鋈磊 (1983—), 男, 四川泸州人, 博士生导师, 副研究员, 主要研究方向为材料结构完整性监测, 腐蚀防护与应用电化学。

金属材料在使用过程中, 由于受到周边环境的影响, 发生腐蚀现象, 使其性能和寿命等降低, 不仅造成安全隐患还为国民经济带来巨大损失。在石油化工、航空航天、冶金电力等领域, 一些设备的高温部件, 如燃烧器、高温轴承、发动机和交换器等, 在腐蚀介质和高温环境的共同作用下会发生加速腐蚀^[1-2]。目前, 在金属表面涂覆防腐涂层是解决金属腐蚀问题最常用、最有效的方法之一。涂层通过隔绝腐蚀介质与金属的接触, 缓解金属受恶劣环境的影响, 延长材料的使用寿命。针对上述高温设备的腐蚀问题, 需要采用耐高温防腐涂层^[3-5], 其中陶瓷涂层和有机硅耐高温涂料是目前应用较为广泛高温防腐涂料^[6-8]。陶瓷涂层在高温时与金属基体结合力较差, 且具有一定的脆性, 氧化物陶瓷涂层在循环高温氧化环境下容易产生裂纹, 发生破裂^[8-9]。纯有机硅涂层的耐有机溶剂性较差, 在亲电或亲核试剂的攻击下, 容易发生键的断裂, 机械强度和附着力也不理想^[10]。聚酰亚胺作为一种新型的特种工程塑料^[11], 无毒性, 对环境无“三废”污染^[12], 具有优异的耐高低温性、抗腐蚀性以及机械性能^[13-14], 受到人们的高度重视, 被广泛应用于管道、电子设备、医药和航天航空等行业^[15-16]。我国对聚酰亚胺涂层的研究较少, 研究主要集中在聚酰亚胺树脂和聚酰亚胺薄膜上。

文中主要采用静电粉末喷涂在 N80 钢上制备聚酰亚胺涂层, 考察了此涂层在不同温度下, 不同腐蚀介质中的防护性能, 并通过冷热温度循环交替的热冲击实验, 结合电化学交流阻抗测试对其耐热冲击性能进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料与试剂

聚酰亚胺粉末(自贡市巨光硬面材料科技有限公司)结构式如图 1 所示, 基底材料为 N80 油管钢(C 0.34%~0.38%, Si 0.20%~0.35%, Mn 1.45%~1.70%, V 0.11%~0.16%, Cr≤0.15%, P≤0.02%, S≤0.015%), 尺寸为 40 mm×20 mm×2 mm。实验所用化学试剂包括丙酮(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂)、盐酸(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂)、氯化钠(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂)。

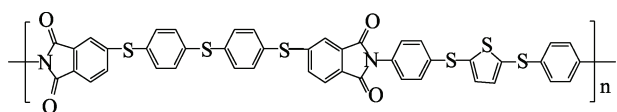


图 1 聚酰亚胺结构式

1.2 涂层制备

涂层制备工艺流程如图 2 所示。首先用丙酮对 N80 钢进行除油, 然后对表面进行喷砂处理(Sa 2.5 级), 再将基材在热风炉中预加热至 200 ℃后进行静电粉末喷涂。静电电压为 90 kV, 电流为 21 μA, 喷涂空气压力为 0.38 MPa。最后使用塑化炉加热样品至 450 ℃, 保温 15 min 后自然冷却至室温。使用涡流测厚仪对制备得到的涂层进行厚度测量, 在表面随机挑选 10 个点进行测量, 挑选平均厚度为(300±15) μm 的样品进行耐蚀性能研究。

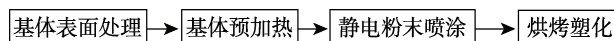


图 2 聚酰亚胺涂层制备工艺

1.3 性能测试

采用 DSC823 热分析仪(瑞士梅特勒-托利多)测量聚酰亚胺涂层的热重, 温度范围为 40~800 ℃, 氮气气氛, 升温速度为 10 ℃/min, 初始质量为 6.6148 mg。

浸泡实验介质为 3.5% NaCl 溶液和 25% HCl 溶液, 浸泡时间分别为 360 h 和 342 h。浸泡实验温度为 50, 70, 90 ℃。采用武汉科斯特 CS 310 电化学工作站, 在室温下测试试样的交流阻抗曲线(EIS)。测试体系为标准三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极, 工作电极为涂层试样, 工作面积为 3.14 cm², 测试频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 扰动信号是幅值为 10 mV 的正弦交流电压。采用 ZEISS EV0 MA15 型扫描电子显微镜(SEM)观察不同温度的浸泡实验后涂层的微观形貌。按照 GB/T 1720—1993《漆膜附着力测定法(划圈法)》对聚酰亚胺涂层浸泡前后的附着力进行测试。

参考 GB/T 1735—2009《漆膜耐热性的测定》和热障涂层的热冲击性能实验方法, 设计了冷热温度交替的循环热冲击实验, 并结合电化学交流阻抗测试(EIS)对聚酰亚胺防腐涂层的热冲击性能进行了研究。采用 XMTD8222 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)和 RongSheng 冰箱(海信科龙电器股份有限公司)进行热冲击循环实验。热冲击实验过程如下: 循环 I 的每一个周期包括 70 ℃高温 2 h, -18 ℃低温 20 min, 循环 I 重复 16 个周期之后进行循环 II。循环 II 包括 150 ℃高温 2 h, -18 ℃低温 20 min, 循环 II 重复 16 个周期后进行循环 III。循环 III 包括 200 ℃高温 2 h, -18 ℃低温 20 min, 循环 III 重复 16 个周期之后进行循环 IV。循环 IV 包括 250 ℃高温 2 h, -18 ℃低温 20 min。各循环中每两个周期后, 测试样品在室温下 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗曲线(EIS), 测试工作面积为 8 cm²。采用 ZEISS EV0 MA15 型扫描电子显微镜(SEM)观察热冲击实验前后涂层的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 热失重 (TGA) 结果分析

聚酰亚胺涂层的热失重曲线如图3所示。聚酰亚胺涂层在 505 °C 开始热分解, 800 °C 结束分解。热失重为 5% 时的温度 t_{d5} 为 518 °C, 热失重为 10% 时的温度 t_{d10} 为 523 °C。分解温度区间为 539~603 °C 时, 分解速率最快。当温度为 603 °C 时, 聚酰亚胺残留量为 61.42%。

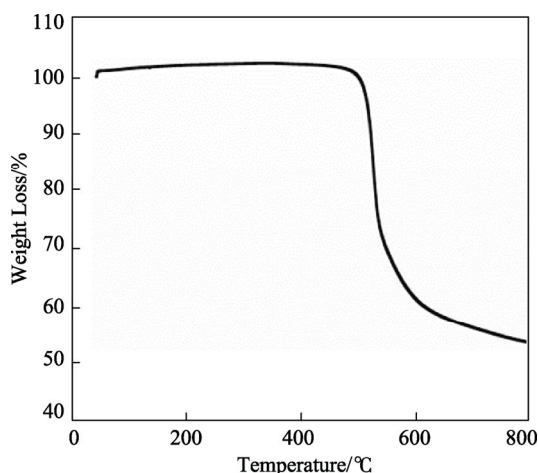


图3 聚酰亚胺涂层热失重(TGA)曲线

2.2 温度对涂层的耐蚀性能影响

原始涂层与不同温度浸泡后的涂层的附着力等级对比见表1, 图4和图5分别为不同温度下 25% HCl 溶液和 3.5% NaCl 溶液不同浸泡时间的 Bode 图。从图4中可以看出, 在 25% HCl 溶液中的浸泡初期, 不同温度下的 $\lg f - \lg |Z|$ 曲线图近似表现为斜率为 -1 的直线, 且低频阻抗值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, $\lg f - \theta$ 曲线图中相位角在很宽频率内接近 -90 °C, 此时的涂层对基体有很高的防护性能^[17]。随着浸泡时间的增加, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的数值逐渐降低, 相位角接近 -90 °C 的区域逐渐变窄。对比图 4a, b, c 可以看出, 当浸泡时间达到 360 h 时, 50 °C 下的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 接近 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 70 °C 下接近 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 90 °C 下接近 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明随着浸泡温度的上升, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 下降速度变快。浸泡温度为 90 °C 时, $\lg f - \theta$ 曲线图中时间常数也由一个变为两个, 说明除涂层/溶液界面外, 腐蚀介质受扩散的影响, 逐渐出现了基体金属/介质界面的反应界面^[18]。此时的涂层几乎失去了对基底的防护功能, 涂层的电容和电阻有所改变, 阻抗值下降, 腐蚀速率增加^[19]。不同温度下 25% HCl 溶液浸泡后涂层表面的微观形貌如图6所示, 可以看出, 随着温度的上升, 涂层表面腐蚀破损和裂纹加剧。当浸泡温度为 90 °C 时,

涂层表面裂纹状破损变成了坑状破损, 主要由于盐酸溶液在 90 °C 下有轻微沸腾现象, 部分气泡在涂层表面破裂时对表面造成一定的压力, 使得涂层表面产生坑状破损。

表1 浸泡实验前后附着力等级

浸泡介质	附着力/级			
	原始涂层	50 °C	70 °C	90 °C
25% HCl	1	1	1~2	2
3.5% NaCl	1	1	1	1

从图5中的 Bode 图可以看出, 浸泡温度为 50 °C 和 70 °C 时, 随着浸泡时间的增加, 涂层阻抗模值和相位角随频率变化的曲线基本保持不变, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的数量级一直保持在 $10^{10} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。当浸泡温度为 90 °C、浸泡时间为 192 h 时, $\lg f - \lg |Z|$ 曲线稍有下降, 但涂层 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 仍然在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。结合图 6d 中 90 °C 下 3.5% NaCl 溶液浸泡后的涂层表面形貌, 说明此时的溶液还未渗透到达涂层/基底金属界面, 此时有机涂层依然可以有效地隔绝腐蚀介质与基体金属的接触, 对基体提供防护作用。对比曾佳俊^[20]等人研究的一种环氧树脂复合涂层在 60 °C 下 3.5% NaCl 溶液中的电化学性能, 浸泡 168 h 后, 低频阻抗值已经降到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。

从表1中可以看出, 当浸泡介质为 25% HCl 溶液时, 升高浸泡温度, 涂层附着力下降。当浸泡介质为 3.5% NaCl 溶液时, 温度对涂层附着力影响不大。结合图4和图5的电化学 Bode 图可知, 在 25% HCl 溶液中, 随着温度和浸泡时间增加, 阻抗模值降低。说明腐蚀介质慢慢渗透进涂层/金属界面, 使得涂层与基体之间的结合力变弱, 附着力降低。在 3.5% NaCl 溶液中, 由于腐蚀介质还未渗透到达涂层/金属界面, 故涂层的附着力还未发生相应变化。

2.3 循环热冲击实验的电化学研究

图7为聚酰亚胺涂层在不同烘烤温度下每进行两个循环周期的热冲击实验后, 在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗 Bode 图。图8为循环热冲击实验前后涂层表面形貌的对比图。从图7中可以看出, 当热冲击烘烤温度为 70 °C 时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 保持在 $10^8 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级, 但是当烘烤温度从 70 °C 逐渐上升到 150, 200, 250 °C 时, $\lg f - \lg |Z|$ 曲线逐渐近似于一条斜线, 且 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 增加了一个数量级, 保持在 $10^9 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级。由图8中可以看出, 进行循环热冲击实验后的涂层表面变得更加光滑致密。产生此现象的原因主要是与聚酰亚胺制备工艺要求高, 加工困难有关^[21]。聚酰亚胺的

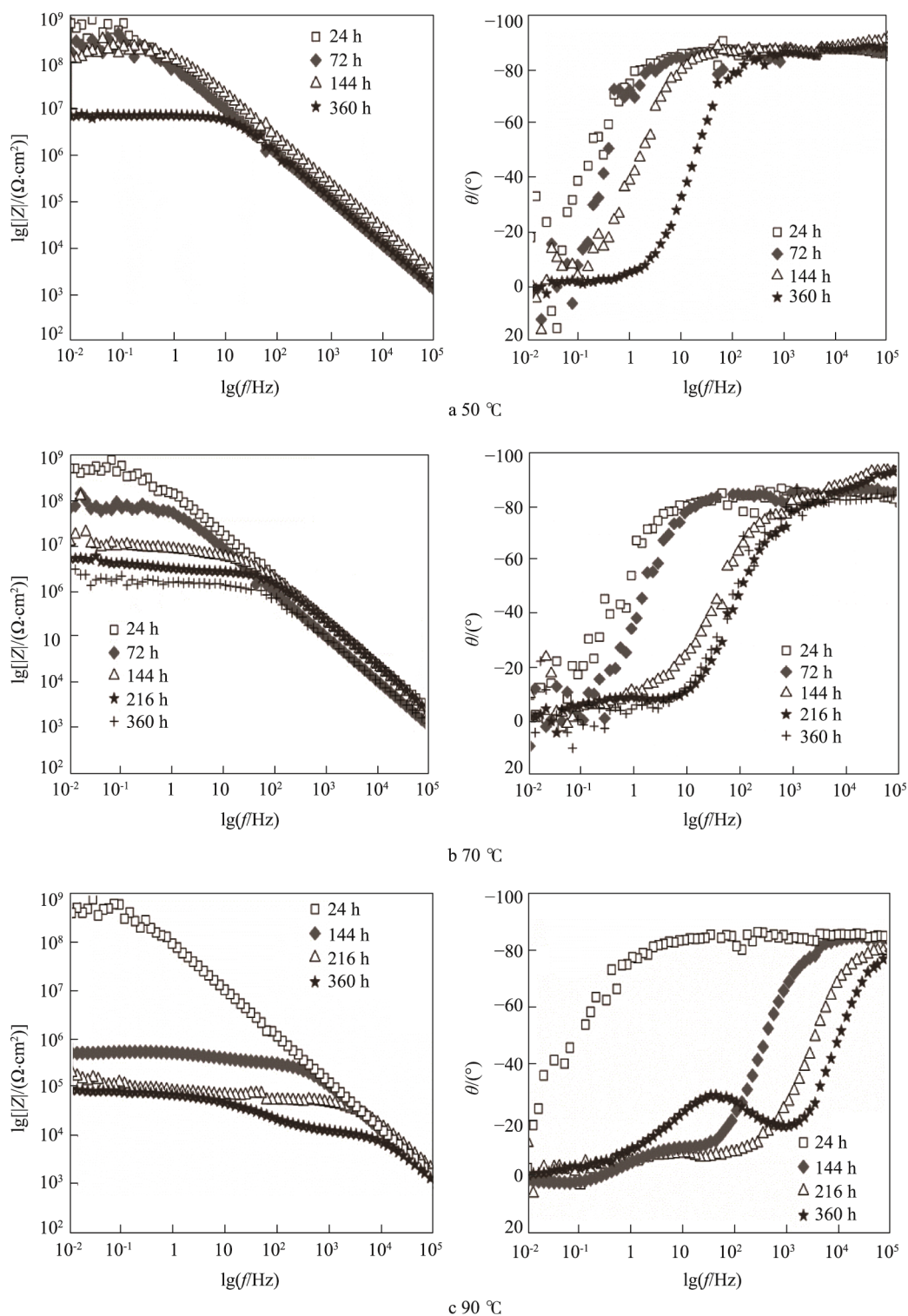


图 4 将聚酰亚胺涂层浸泡于不同温度的 25% HCl 溶液测试所得的 Bode 图

合成通常先通过二胺和二酐单体缩聚得到聚酰胺酸, 然后通过热处理进行分子间脱水^[22]形成聚酰亚胺。此种方法容易使其内部残留有水, 使聚酰亚胺产生空隙和针孔^[23], 通过静电喷涂制备聚酰亚胺涂层时, 会降低其致密性, 故提高热冲击温度后可以将分子内残留的水分脱去, 减少空隙和针孔的产生, 提高涂层的致密性。

3 结论

1) 获得了厚度大约为 300 μm 的聚酰亚胺涂层, 涂层无宏观缺陷, 热分解温度高达 518 $^{\circ}\text{C}$ 。

2) 聚酰亚胺涂层在不同温度下的 25% HCl 溶液中浸泡时, 随着溶液温度的增加, 腐蚀速率上升, 涂层的耐蚀性能明显降低, 附着力下降。当浸泡温度达

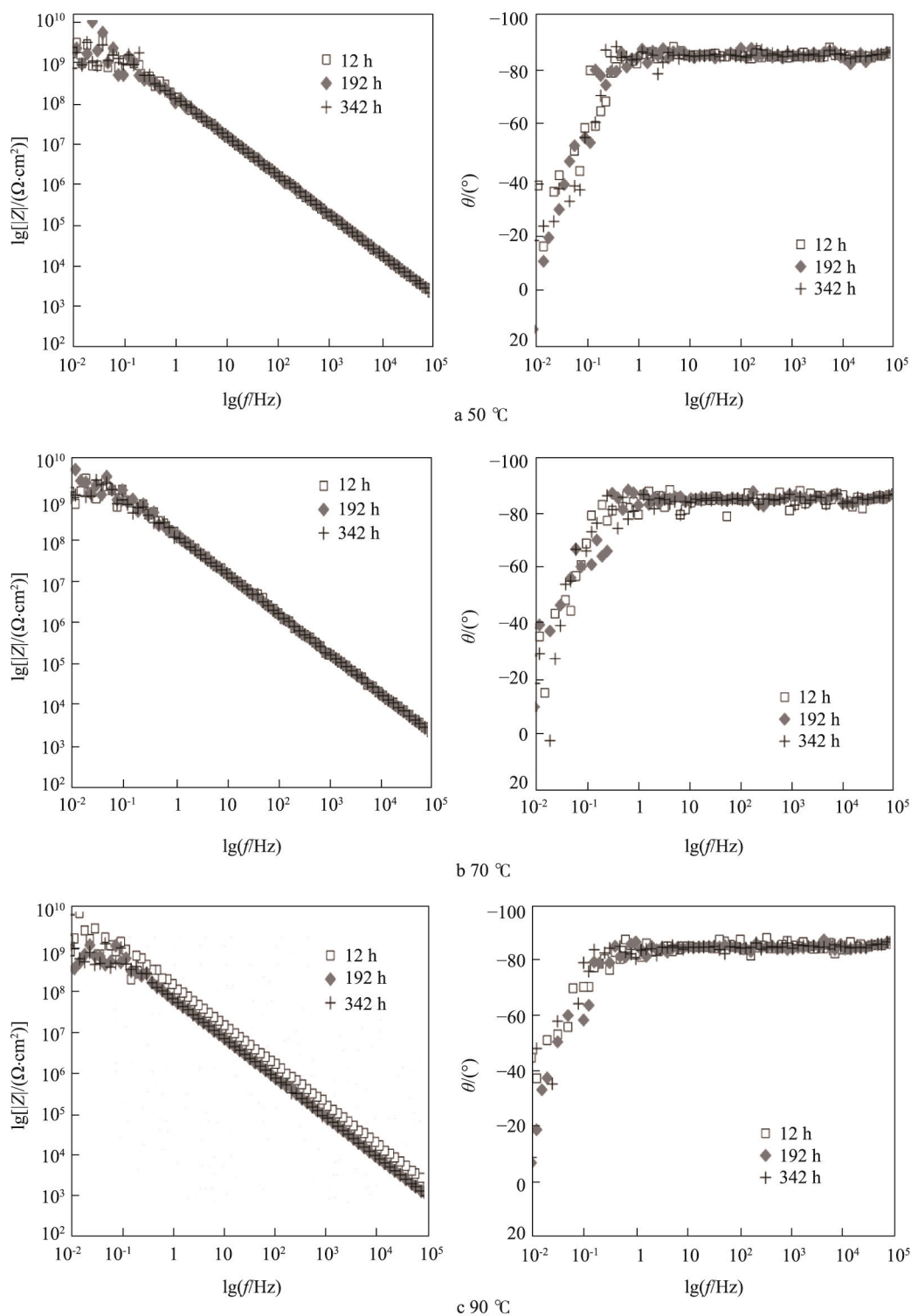
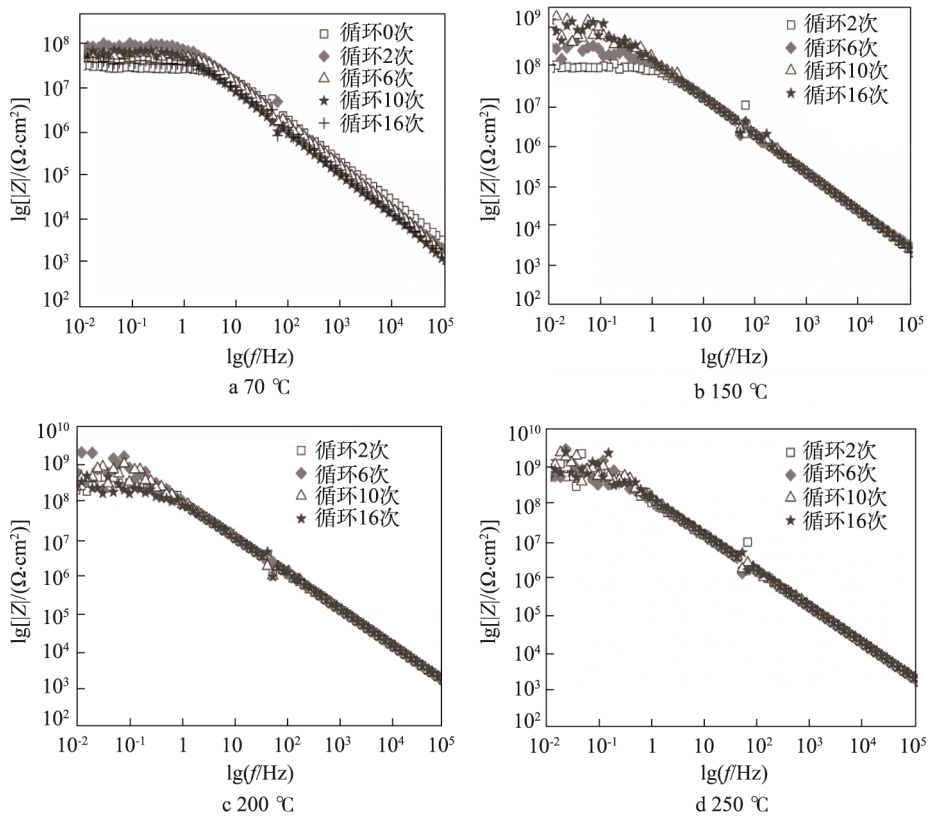
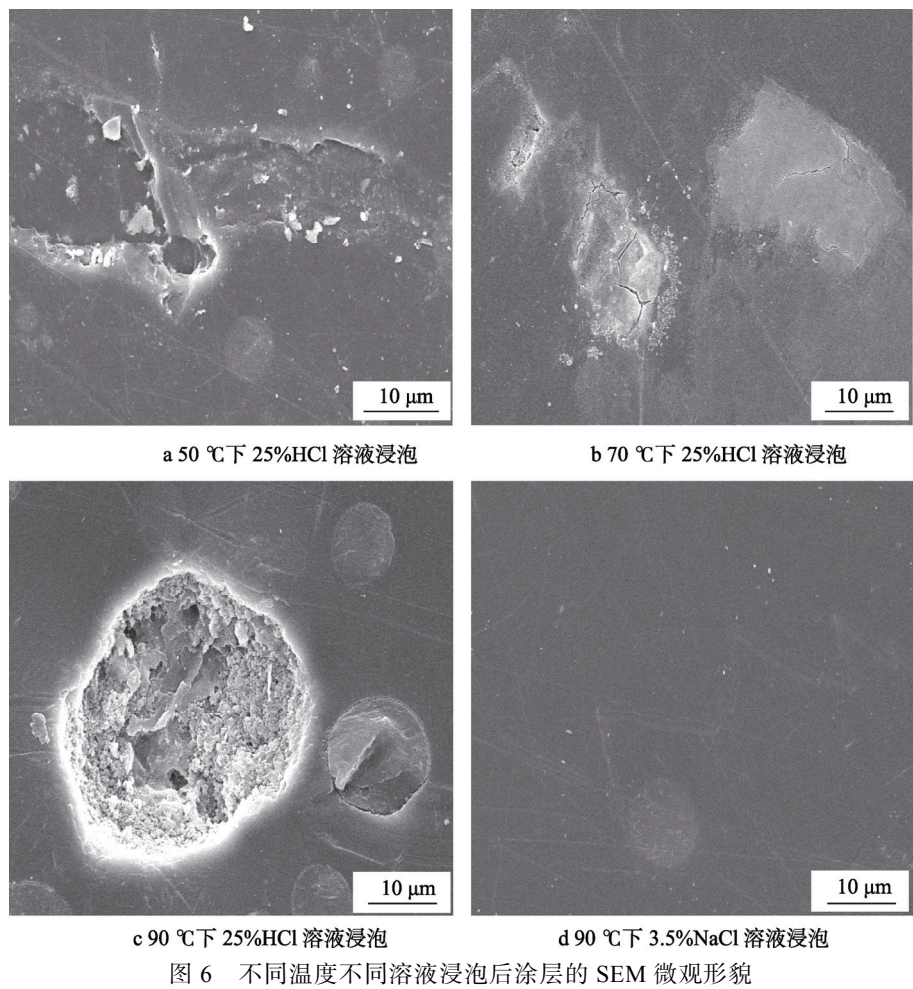


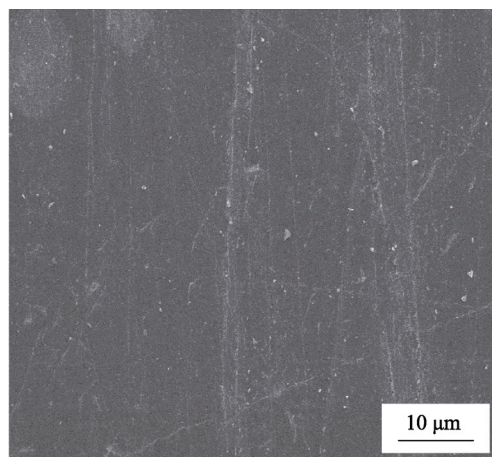
图 5 不同温度下 3.5% NaCl 溶液浸泡 Bode 图

到 90 °C 时, 交流阻抗 Bode 图中出现两个时间常数, 说明腐蚀介质通过表面裂纹和破损到达涂层/基体金属界面, 涂层失效。在不同温度下的 3.5%NaCl 溶液中浸泡时, 随着温度的增加, 涂层的电化学阻抗基本不变, 附着力等级不变, 涂层仍具备防护作用。相同温度下, 聚酰亚胺涂层在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性

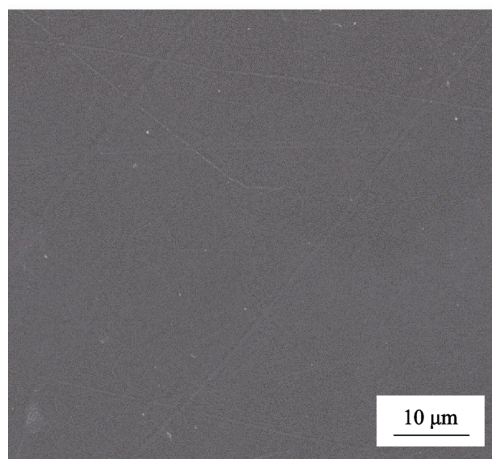
能比在 25% HCl 溶液中高。

3) 经过 70, 150, 200, 250 °C 的连续循环热冲击实验后, 聚酰亚胺涂层依然具有极大的电化学阻抗, 说明涂层具有良好的耐热冲击性能。150 °C 以上的循环热冲击实验对于涂层的外观和耐蚀性能有提高作用, 表明可以开发合适的热处理方法来提高该涂层的质量。





a 原始涂层



b 循环热冲击实验后

图8 循环热冲击实验前后涂层的SEM微观形貌对比图

参考文献:

- [1] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 金属表面耐高温防腐涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 216-222.
- [2] 郑军林, 李亚楠. 舰船高温防护涂层技术研究进展[J]. 材料开发与应用, 2015, 30(6): 99-102.
- [3] 冯海猛, 王力. 换热器耐高温防腐涂料现状[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2009, 26(3): 1-4.
- [4] 王培. 二苯甲烷二异氰酸酯改性羟基聚二甲基硅氧烷的研究[J]. 广州化工, 2017, 45(20): 60-62.
- [5] 冯铭瑶, 王重生. MAP-1 高温防腐涂料[J]. 材料保护, 1996, 29(4): 14-15.
- [6] 边蕴静, 李光俊. 功能性涂料的新进展[J]. 材料保护, 1991, 24(4): 8-12.
- [7] 徐忠苹, 韩文礼, 张彦军, 等. 耐高温涂料研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25(7): 8-12.
- [8] 武伟, 陈桂明, 刘建友. 耐高温涂层及其性能表征的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(3): 1-7.
- [9] 吴安如, 古一, 夏长清. 纳米镍微粒在耐高温陶瓷涂层中的作用[J]. 表面技术, 2005, 34(2): 60-62.
- [10] 王峥, 郝超伟, 马清芳, 等. 国内有机硅耐高温涂料研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2011, 10(6): 510-513.
- [11] 汪小华, 刘润山, 李立, 等. 聚酰亚胺改性环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2004, 19(2): 34-39.
- [12] 杨强. 耐高温聚酰亚胺的合成及改性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [13] 任小龙, 董占林, 张俊丽, 等. 国外聚酰亚胺薄膜产品及应用进展[J]. 绝缘材料, 2013, 46(3): 28-32.
- [14] 唐婷婷, 周伍清, 戴礼兴. 聚酰亚胺的改性研究进展[J]. 合成技术及应用, 2006, 21(3): 25-29.
- [15] 崔永丽, 张仲华, 江利, 等. 聚酰亚胺的性能及应用[J]. 塑料科技, 2005, 33(3): 50-53.
- [16] 李友清, 刘丽, 刘润山. 聚酰亚胺研究[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(3): 38-42.
- [17] 马强, 王纪孝. 火山灰微粒改性聚苯胺/环氧涂层的防腐和耐热冲击性能[J]. 化学工业与工程, 2018(2): 1-6.
- [18] 简璐, 谷琦琦, 槐抗抗, 等. 聚苯胺改性环氧树脂涂料的制备及其耐腐蚀性研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(6): 11-16.
- [19] 王娜, 程克奇, 吴航, 等. 导电聚苯胺/水性环氧树脂防腐涂料的制备及防腐性能[J]. 材料研究学报, 2013, 27(4): 432-438.
- [20] 曾佳俊, 郑鹏华, 邓尼丝, 等. 复合涂层体系浸泡失效过程电化学阻抗谱特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 27(1): 33-38.
- [21] 周宏福, 刘润山. 聚酰亚胺的合成与改性研究[J]. 合成技术及应用, 2009, 24(1): 35-39.
- [22] 俞国栋. 聚酰亚胺的合成方法及应用[J]. 辽宁化工, 2013, 42(5): 542-544.
- [23] 王彦, 史国芳. 聚酰亚胺的发展及应用[J]. 航空材料学报, 1994, 14(1): 56-62.