



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116213227 B

(45) 授权公告日 2023.10.17

(21) 申请号 202310168239.9

B05D 5/00 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104619431 A, 2015.05.13

申请公布号 CN 116213227 A

US 2015079298 A1, 2015.03.19

(43) 申请公布日 2023.06.06

CN 109399629 A, 2019.03.01

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)

CN 104927583 A, 2015.09.23

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

CN 112301344 A, 2021.02.02

CN 112553189 A, 2021.03.26

(72) 发明人 徐中英 曹学文 边江 梁法春
臧雪瑞 蒋君毅

JP H09176609 A, 1997.07.08

CN 115110068 A, 2022.09.27

US 2017110538 A1, 2017.04.20

(74) 专利代理机构 青岛锦佳专利代理事务所
(普通合伙) 37283

WO 2020034141 A1, 2020.02.20

CN 115323383 A, 2022.11.11

专利代理师 邵朋程

CN 114535022 A, 2022.05.27

CN 115156010 A, 2022.10.11

(51) Int. Cl.

CN 113512337 A, 2021.10.19

B05D 7/14 (2006.01)

US 2010233146 A1, 2010.09.16

C01F 7/784 (2022.01)

US 2019330757 A1, 2019.10.31

C01G 9/00 (2006.01)

王林; 陈晔. 纳米复合双层防垢涂层的制备及其性能研究. 轻工学报. 2017, 第32卷(第01期), 第65-71页. (续)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

B05D 1/00 (2006.01)

B05D 1/02 (2006.01)

审查员 张迪

权利要求书2页 说明书7页 附图3页

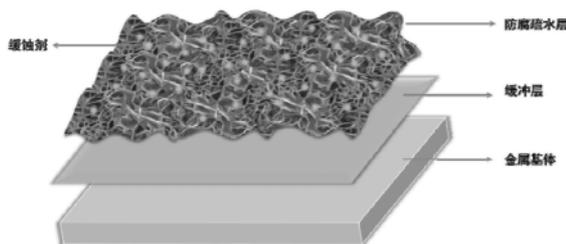
(54) 发明名称

一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法, 包括以下步骤: (1) 将生物缓冲盐加入到含有二维多孔材料的水溶液中, 搅拌, 干燥, 得到改性二维多孔材料; (2) 将含硝酸根底物溶液和改性二维多孔材料加入到缓冲剂溶液中反应, 所得悬浮液再经离心、干燥, 得到双层氢氧化物插层; (3) 使用砂纸对钢片基体进行打磨处理, 然后进行超声清洗, 干燥备用; (4) 选取缓冲涂料与固化剂, 使用旋涂仪旋转涂覆在钢片基体上, 加

热得到未固结的缓冲层; (5) 将双层氢氧化物插层喷涂到未固结的缓冲层上, 然后置于烘箱中, 使用热压法进行重力压制, 制备得到防腐耐冲蚀多功能涂层。本发明制得的涂层具有超疏水、抗冲刷、防腐蚀等功能, 可有效提高管道服役年限。



CN 116213227 B

[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Hye Jin Nam. Bioinspired polydopamine-layered double hydroxide nanocomposites: controlled synthesis and multifunctional performance. RSC ADVANCES. 2016, 第6卷(第30

期), 第24952-24958页.

顾传君. 表面改性水滑石的制备及其耐腐蚀性能研究. 腐蚀科学与防护技术. 2019, 第31卷(第1期), 第45-51页.

1. 一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 制备改性二维多孔材料

将二维多孔材料溶解分散于去离子水中,之后将生物缓冲盐加入到含有二维多孔材料的水溶液中,搅拌,然后干燥,得到改性二维多孔材料;

(2) 制备双层氢氧化物插层

采用硝酸盐和去离子水制备底物溶液;

将缓蚀剂溶解于去离子水中,配制得到缓蚀剂溶液;

将底物溶液和步骤(1)制得的改性二维多孔材料加入到缓蚀剂溶液中,进行反应,所得悬浮液再经离心、干燥,得到双层氢氧化物插层;

(3) 钢片基体预处理

使用砂纸对钢片基体进行打磨处理,然后进行超声清洗,再在 N_2 气氛下干燥备用;

(4) 制备缓冲层

选取缓冲涂料与固化剂,使用旋涂仪旋转涂覆在钢片基体上,加热得到未固结的缓冲层;

(5) 组装涂层

将步骤(2)得到的双层氢氧化物插层喷涂到步骤(4)未固结的缓冲层上,然后置于烘箱中,使用热压法进行重力压制,制备得到防腐耐冲蚀多功能涂层;

步骤(1)中:所述二维多孔材料为玄武岩鳞片、六方氮化硼或氧化石墨烯;含有二维多孔材料的水溶液的浓度为0.2-0.3g/mL;

所述生物缓冲盐为三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐、3-吗啉丙磺酸盐或N-三(羟甲基)甲基甘氨酸盐;控制搅拌温度为25-30℃,搅拌转速为400-500r/min,搅拌时间为20-24h;控制干燥温度为80-90℃;

步骤(2)中:所述缓蚀剂选自钼酸盐、钒酸盐和钨酸盐;缓蚀剂溶液的浓度为10-50mg/L。

2. 根据权利要求1所述的一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于,步骤(1)中:在添加生物缓冲盐时,还同时向含有二维多孔材料的水溶液中添加多巴胺;多巴胺和二维多孔材料的用量比为0.2~0.3:0.1~2。

3. 根据权利要求1所述的一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于,步骤(2)中:所述硝酸盐选自硝酸铝、硝酸钙、硝酸锌、硝酸镁和硝酸钠中的一种或两种以上组合;将硝酸盐加入去离子水中,然后通入 N_2 ,使用NaOH溶液调节pH值至11-13,得到底物溶液。

4. 根据权利要求3所述的一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于:先将硝酸镁、硝酸钙或硝酸锌与硝酸铝混合,加入去离子水得到溶液A;然后,将硝酸钠溶于去离子水中得到溶液B;在三口烧瓶中加入溶液B后通入 N_2 ,边搅拌边滴加溶液A,滴加完后控制反应温度为90℃,使用1mol/L的NaOH溶液调节混合溶液的pH至12,得到底物溶液。

5. 根据权利要求1所述的一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于,步骤(2)中:将底物溶液和步骤(1)制得的改性二维多孔材料加入到缓蚀剂溶液中,先在60-80℃搅拌反应,反应时间为20-24h;然后转移至水热反应釜中,在126-140℃的条件下水热反应4h,再将反应后的悬浮液离心,使用无水乙醇洗涤后,在烘箱中干燥,并使用研钵研磨成粉

末,得到双层氢氧化物插层。

6.根据权利要求1所述的一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于,步骤(3)中:所述钢片基体选用X65钢、X70钢、L316钢中的任意一种;所述砂纸采用280、360、600、800、1000目SiC砂纸;超声清洗时依次使用石油醚和无水乙醇。

7.根据权利要求1所述的一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于,步骤(4)中:所述缓冲涂料选用聚二甲基硅氧烷、聚氨酯或环氧树脂;所述固化剂选用乙烯基三胺、二氨基二苯基甲烷或己二酸二酰肼;

固化剂与缓冲涂料的质量比为30:1;

加热温度为60℃,加热时间为2h。

8.根据权利要求1所述的一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,控制喷涂参数如下:空气压力为0.2MPa-0.8MPa,喷枪高度为15cm-25cm、雾化值为0.5-0.8圈;

采用热压法进行重力压制的过程如下:控制烘箱温度为120℃,先在烘箱中使用砝码在25KPa下重力压制2h,然后置于常温下固化24h。

一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油气运输管道防腐领域,具体地说是涉及一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 油气运输与生产过程中,冲刷腐蚀引起管道失效问题严重影响了油气运输生产安全。在腐蚀防护方面,超疏水性材料的优异性能在油气运输管道中被广泛应用,但面对多相流管道中颗粒的冲刷腐蚀,其耐腐蚀性受到限制。

[0003] 另外,传统涂层只能对金属提供被动的物理屏障保护,且在固化过程中会因溶剂挥发而产生微孔和缺陷,使得涂层无法提供长效保护。目前,将氧化石墨烯、玻璃鳞片、六方氮化硼等二维(2D)材料掺入聚合物基体中是一种很有前景的防腐措施。但由于2D材料的低分散性,仍使得涂层的完整性易破损,影响涂层的耐久性,降低防护效果。

发明内容

[0004] 基于上述技术问题,本发明提出一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,该方法所制得的防腐耐冲蚀多功能涂层可有效解决在多相流管道中腐蚀流体对管道带来的冲刷腐蚀问题。

[0005] 本发明所采用的技术解决方案是:

[0006] 一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 制备改性二维多孔材料

[0008] 将二维多孔材料加入去离子水中,配制得到含有二维多孔材料的水溶液;

[0009] 将生物缓冲盐加入到含有二维多孔材料的水溶液中,搅拌,然后干燥,得到改性二维多孔材料;

[0010] (2) 制备双层氢氧化物插层

[0011] 采用硝酸盐和去离子水制备底物溶液;

[0012] 将缓蚀剂溶解于去离子水中,配制得到缓蚀剂溶液;

[0013] 将底物溶液和步骤(1)制得的改性二维多孔材料加入到缓蚀剂溶液中,进行反应,所得悬浮液再经离心、干燥,得到双层氢氧化物插层;

[0014] (3) 钢片基体预处理

[0015] 使用砂纸对钢片基体进行打磨处理,然后进行超声清洗,再在 N_2 气氛下干燥备用;

[0016] (4) 制备缓冲层

[0017] 选取缓冲涂料与固化剂,使用旋涂仪旋转涂覆在钢片基体上,加热得到未固结的缓冲层;

[0018] (5) 组装涂层

[0019] 将步骤(2)得到的双层氢氧化物插层喷涂到步骤(4)未固结的缓冲层上,然后置于烘箱中,使用热压法进行重力压制,制备得到防腐耐冲蚀多功能涂层。

[0020] 优选的,步骤(1)中:所述二维多孔材料为玄武岩鳞片、六方氮化硼或氧化石墨烯;含有二维多孔材料的水溶液的浓度为0.2-0.3g/ml;

[0021] 所述生物缓冲盐为三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐、3-吗啉丙磺酸盐或N-三(羟甲基)甲基甘氨酸盐;控制搅拌温度为25-30℃,搅拌转速为400-500r/min,搅拌时间为20-24h;控制干燥温度为80-90℃。

[0022] 更加优选的,步骤(1)中:在添加生物缓冲盐时,还同时向含有二维多孔材料的水溶液中添加多巴胺;多巴胺和二维多孔材料的用量比为0.2~0.3:0.1~2。

[0023] 优选的,步骤(2)中:所述硝酸盐选自硝酸铝、硝酸钙、硝酸锌、硝酸镁和硝酸钠中的一种或两种以上组合;将硝酸盐加入去离子水中,然后通入N₂,使用NaOH溶液调节pH值至11-13,得到底物溶液。

[0024] 更加优选的,先将硝酸镁、硝酸钙或硝酸锌与硝酸铝混合,加入去离子水得到溶液A;然后,将硝酸钠溶于去离子水中得到溶液B;在三口烧瓶中加入溶液B后通入N₂,边搅拌边滴加溶液A,滴加完后控制反应温度为90℃,使用1mol/L的NaOH溶液调节混合溶液的pH至12,得到底物溶液。

[0025] 优选的,步骤(2)中:所述缓蚀剂选自钼酸盐、钒酸盐和钨酸盐;缓蚀剂溶液的浓度为10-50mg/L。

[0026] 优选的,步骤(2)中:将底物溶液和步骤(1)制得的改性二维多孔材料加入到缓蚀剂溶液中,先在60-80℃搅拌反应,反应时间为20-24h;然后转移至水热反应釜中,在126-140℃的条件下水热反应4h,再将反应后的悬浮液离心,使用无水乙醇洗涤后,在烘箱中干燥,并使用研钵研磨成粉末,得到双层氢氧化物插层。

[0027] 优选的,步骤(3)中:所述钢片基体选用X65钢、X70钢、L316钢中的任意一种;所述砂纸采用280、360、600、800、1000目SiC砂纸;超声清洗时依次使用石油醚和无水乙醇。

[0028] 优选的,步骤(4)中:所述缓冲涂料选用聚二甲基硅氧烷、聚氨酯或环氧树脂;所述固化剂选用乙烯基三胺、二氨基二苯基甲烷或己二酸二酰肼;

[0029] 固化剂与缓冲涂料的质量比为30:1;

[0030] 加热温度为60℃,加热时间为2h。

[0031] 优选的,步骤(5)中,控制喷涂参数如下:空气压力为0.2MPa-0.8MPa,喷枪高度为15cm-25cm、雾化值为0.5-0.8圈;

[0032] 采用热压法进行重力压制的过程如下:控制烘箱温度为120℃,先在烘箱中使用砝码在25KPa下重力压制2h,然后置于常温下固化24h。

[0033] 上述步骤(5)中,在喷涂时,需要进一步将步骤(2)得到的双层氢氧化物插层粉末与连续相溶剂如环氧树脂等按质量比为1:10-1:30的比例混合,获得待喷涂溶液。然后按上述喷涂参数设置,采用喷枪将待喷涂溶液喷涂到步骤(4)未固结的缓冲层上进行组装。

[0034] 本发明的有益技术效果如下:

[0035] (1)本发明使用二维多孔材料制备双层氢氧化物插层(LDH),并将其作为负载缓蚀剂的纳米材料容器,在制备双层氢氧化物插层时,还采用生物缓冲盐、多巴胺对二维多孔材料如玄武岩鳞片等进行改性,改性二维多孔材料表面含有丰富的邻苯二酚基团,具有螯合金属离子的倾向。此外,通过改性还使二维多孔材料具有生长双氢氧化物活性位点,活性位点对LDH生长的限制阻止了LDH薄片的堆叠,有效的避免了LDH之间的团聚。本发明所制得

LDH具有优良的可控性、制造成本低等优点。

[0036] (2) 本发明中生长在二维多孔材料表面的LDH含有丰富的羟基,增强了复合材料与缓冲涂料如环氧树脂等的亲合力,有助于发挥二维多孔材料的物理屏蔽作用。

[0037] (3) 本发明中双层氢氧化物插层的氯离子捕获和缓蚀剂释放的协同作用使涂层具有积极的保护性能,有效抑制了涂层/金属界面的腐蚀反应。在实际应用中,双层氢氧化物插层具有优良阻隔、氯离子捕获和腐蚀自修复三重功能,当涂层受到固体颗粒冲刷时,插层间的双层氢氧化物能够分散压力修复破损部位,插层中的缓蚀剂分子能够在涂层受损时释放捕获腐蚀流体中的氯离子,另外由于缓冲层的存在,能够有效地减轻材料承受的冲击压力保护材料。

[0038] (4) 本发明通过旋涂方式在金属基底表面添加厚度可控、可缓解管道内固体颗粒冲击压力的保护层(缓冲层),使涂层具有优异的抗冲蚀性能。

[0039] (5) 本发明多功能涂层首先通过修饰二维多孔材料引入活性位点,然后在二维多孔材料表面原位生长双层氢氧化物,再加入缓蚀剂填料均匀混合通过水热法使缓蚀剂分子原位生长双层氢氧化物插层上;并进一步与缓冲层复合,通过热压法组装制备了防腐耐冲蚀多功能涂层。本发明提高了缓蚀剂填料与缓冲层的界面相容性,同时使防腐系统具有智能氯离子捕获功能和抗击冲刷腐蚀特性。本发明在钢基底表面构筑了含有缓冲结构并以缓蚀剂作为填料的防腐耐冲蚀多功能涂层,该涂层具有超疏水、抗冲刷、防腐蚀三重功能,可有效解决在多相流管道中腐蚀流体对管道带来的冲刷腐蚀问题,提高了管道服役年限。本发明多功能涂层在冲刷腐蚀防护领域具有广阔应用前景。

附图说明

[0040] 图1为本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的结构示意图;

[0041] 图2示出本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的极化曲线;

[0042] 图3示出本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的电化学阻抗谱;

[0043] 图4示出本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的润湿性检测评价;

[0044] 图5示出本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的1000次循环耐磨试验对涂层润湿性的影响;

[0045] 图6示出本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层在冲蚀环路试验所得的冲蚀速率。

具体实施方式

[0046] 本发明提供一种防腐耐冲蚀多功能涂层的制备方法,主要步骤如下:将二维多孔材料、双层氢氧化物按一定的比例混合得到双层氢氧化物插层,调控不同类型、浓度缓蚀剂原位生长于双层氢氧化物插层;调整旋涂参数在钢基体表面制备缓冲层,再组装双层氢氧化物插层,制备得到防腐耐冲蚀多功能涂层。本发明在管道内具有超疏水性、抗冲击性、耐磨性和耐用性。在实际应用中,双层氢氧化物插层具有优良阻隔、氯离子捕获和腐蚀自修复三重功能,当涂层受到固体颗粒冲刷时,插层间的双层氢氧化物能够分散压力修复破损部位,插层中的缓蚀剂分子能够在涂层受损时释放捕获腐蚀流体中的氯离子,另外由于缓冲层的存在,能够有效地减轻材料承受的冲击压力,保护材料。本发明在冲刷腐蚀防护领域具

有广阔应用前景。

[0047] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0048] 实施例1

[0049] 步骤1:改性玄武岩鳞片

[0050] 首先,将0.2g多巴胺和0.24g三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐加入到具有0.4g玄武岩鳞片的200mL水溶液中,然后以固定速度500r/min搅拌24h。最后,在80℃烘干,得到玄武岩聚多巴胺(BTS@PDA)颗粒。

[0051] 步骤2:制备双层氢氧化物插层

[0052] 将0.02mol $Mg(NO_3)_2$ 和0.01mol $Al(NO_3)_3$ 混合,加入100mL去离子水得到溶液A,然后将0.015mol $NaNO_3$ 溶于100mL去离子水中得到溶液B。在三口烧瓶中加入溶液B后通入一段时间 N_2 ,边搅拌边滴加溶液A,滴加完后控制体系反应温度为90℃,使用1mol/L的NaOH溶液调节体系的pH在12左右,得到AB混合溶液。取13g的AB混合溶液,0.4g步骤1中制得的BTS@PDA颗粒,加入100mL浓度为50mg/L Na_2MoO_4 溶液,在60℃恒温搅拌反应24h后转移至水热反应釜中。在126℃的条件下水热反应4h。将反应后的悬浮液在4000r/min离心,使用无水乙醇洗涤3次后在60℃烘箱中干燥,并使用研钵研磨成粉,得到双层氢氧化物插层。

[0053] 步骤3:钢片基体预处理

[0054] 将X65钢使用280、360、600、800、1000目SiC砂纸依次打磨,然后使用石油醚、无水乙醇超声处理清洗,并在 N_2 气氛下干燥备用。

[0055] 步骤4:缓冲层制备

[0056] 将乙烯基三胺(DETA)与聚二甲基硅氧烷(PDMS)以质量比为30:1的比例,使用旋涂仪旋涂在步骤3中的X65钢片基体上,并在60℃下加热2小时,得到未固结的缓冲层。

[0057] 步骤5:涂层的组装

[0058] 将步骤2中的粉末与连续相环氧树脂按质量比为1:10的比例混合,获得待喷涂溶液。

[0059] 使用喷枪并调节空气压力为0.6MPa、出油量为1.0圈、喷枪高度为25cm、雾化值为0.5圈进行喷涂作业,将待喷涂溶液喷涂在步骤4未固结的缓冲层上,然后将样品置于120℃的烘箱中,使用2000g砝码并在25KPa下重力压制2h,然后常温下固化24h,制备得到一种基于三重功能的防腐耐冲蚀涂层。

[0060] 实施例2

[0061] 步骤1:改性六方氮化硼

[0062] 首先,将0.24g的3-吗啉丙磺酸盐加入到具有0.5g六方氮化硼的200mL水溶液中,然后以固定速度500r/min搅拌24h。最后,在80℃烘干,得到改性六方氮化硼颗粒(HBN)。

[0063] 步骤2:制备双层氢氧化物插层

[0064] 将0.02mol $Ca(NO_3)_2$ 和0.01mol $Al(NO_3)_3$ 混合,加入100mL去离子水得到溶液A,然后将0.015mol $NaNO_3$ 溶于100mL去离子水中得到溶液B。在三口烧瓶中加入溶液B后通入一段时间 N_2 ,边搅拌边滴加溶液A,滴加完后控制体系反应温度为90℃,使用1mol/L的NaOH溶液调节体系的pH在12左右,得到AB混合溶液。取13g的AB混合溶液,0.4g步骤1中制得的HBN颗粒,加入100mL浓度为50mg/L Na_2WO_4 溶液,恒温搅拌反应24h后转移至水热反应釜中。在126℃的条件下水热反应4h。将反应后的悬浮液在4000r/min离心,使用无水乙醇洗涤3次后

在60℃烘箱中干燥,并使用研钵研磨成粉,得到双层氢氧化物插层。

[0065] 步骤3:钢片基体预处理

[0066] 将X70钢使用280、360、600、800、1000目SiC砂纸依次打磨,使用石油醚、无水乙醇超声处理清洗,并在N₂气氛下干燥备用。

[0067] 步骤4:制备缓冲层

[0068] 将己二酸二酰肼(ADH)与聚氨酯(PU)以质量比为30:1的比例,使用旋涂仪旋涂在步骤3中的X70钢片基体上,并在60℃下加热2小时。

[0069] 步骤5:涂层的组装

[0070] 使用喷枪并调节空气压力为0.6MPa、出油量为1.0圈、喷枪高度为25cm、雾化值为0.5圈进行喷涂作业,将步骤2中的粉末喷涂在步骤4未固结的缓冲层上,然后将样品置于120℃的烘箱中,使用2000g砝码并在25KPa下重力压制2h,常温下固化24h,制备得到防腐耐冲蚀多功能涂层。

[0071] 实施例3

[0072] 步骤1:改性氧化石墨烯

[0073] 首先,将0.24g的N-三(羟甲基)甲基甘氨酸盐加入到具有0.6g氧化石墨烯的200mL水溶液中,然后以固定速度500r/min搅拌24h。最后,在80℃烘干,得到改性氧化石墨烯粉末(GO)。

[0074] 步骤2:制备双层氢氧化物插层

[0075] 将0.02mol Zn(NO₃)₂和0.01mol Al(NO₃)₃混合,加入100mL去离子水得到溶液A,然后将0.015mol NaNO₃溶于100mL去离子水中得到溶液B。在三口烧瓶中加入溶液B后通入一段时间N₂,边搅拌边滴加溶液A,滴加完后控制体系反应温度为90℃,使用1mol/L的NaOH溶液调节体系的pH在12左右,得到AB混合溶液。取13g的AB混合溶液,0.4g步骤1中改性氧化石墨烯(GO)颗粒,加入100mL浓度为50mg/L Na₃VO₄溶液,恒温搅拌反应24h后转移至水热反应釜中。在126℃的条件下水热反应4h。将反应后的悬浮液在4000r/min离心,使用无水乙醇洗涤3次后在60℃烘箱中干燥,并使用研钵研磨成粉,得到双层氢氧化物插层。

[0076] 步骤3:钢片基体预处理

[0077] 将L316钢使用280、360、600、800、1000目SiC砂纸依次打磨,使用石油醚、无水乙醇超声处理清洗,并在N₂气氛下干燥备用。

[0078] 步骤4:缓冲层制备

[0079] 将二氨基二苯基甲烷(DDM)与环氧树脂(EP)以质量比为30:1的比例,使用旋涂仪旋涂在步骤3中的L316钢片基体上,并在60℃下加热2小时。

[0080] 步骤5:涂层的组装

[0081] 使用喷枪并调节空气压力为0.6MPa、出油量为1.0圈、喷枪高度为25cm、雾化值为0.5圈进行喷涂作业,将步骤2中的粉末喷涂在步骤4未固结的缓冲层上,然后将样品置于120℃的烘箱中,使用2000g砝码并在25KPa下重力压制2h,再在常温下固化24h,制备得到防腐耐冲蚀多功能涂层。

[0082] 实施例4

[0083] 步骤1:玄武岩鳞片的修饰

[0084] 首先,将0.2g多巴胺和0.24g的三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐加入到具有0.4g玄武

岩鳞片的200mL水溶液中,然后以固定速度500r/min搅拌24h。最后,在80℃烘干,得到玄武岩聚多巴胺(BTS@PDA)颗粒。

[0085] 步骤2:制备双层氢氧化物插层

[0086] 将0.02mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和0.01mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合,加入100mL去离子水得到溶液A,然后将0.015mol NaNO_3 溶于100mL去离子水中得到溶液B。在三口烧瓶中加入溶液B后通入一段时间 N_2 ,边搅拌边滴加溶液A,滴加完后控制体系反应温度为90℃,使用1mol/L的NaOH溶液调节体系的pH在12左右。取13g的AB混合溶液,步骤1中0.4g BTS@PDA颗粒,加入100mL浓度为50mg/L Na_2MoO_4 溶液,恒温搅拌反应24h后转移至水热反应釜中。在126℃的条件下水热反应4h。将反应后的悬浮液在4000r/min离心,使用无水乙醇洗涤3次后在60℃烘箱中干燥,并使用研钵研磨成粉,得到双层氢氧化物插层。

[0087] 步骤3:钢片基体预处理

[0088] 将X70钢使用280、360、600、800、1000目SiC砂纸依次打磨,使用石油醚、无水乙醇超声处理清洗,并在 N_2 气氛下干燥备用。

[0089] 步骤4:缓冲层制备

[0090] 将己二酸二酰肼(ADH)与聚二甲基硅氧烷(PDMS)以质量比为30:1的比例,使用旋涂仪旋涂在步骤3中的X70钢片基体上,并在60℃下加热2小时。

[0091] 步骤5:涂层的组装

[0092] 使用喷枪并调节空气压力为0.6MPa、出油量为1.0圈、喷枪高度为25cm、雾化值为0.5圈进行喷涂作业,将步骤2中的粉末喷涂在步骤4未固结的缓冲层上,然后将样品置于120℃的烘箱中,使用2000g砝码并在25KPa下重力压制2h,常温下固化24h。最后,制备得到一种基于三重功能的防腐耐冲蚀多功能涂层。

[0093] 图1为本发明实施例1所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的结构示意图,图中可清楚的展示出涂层的整体构造。如图1所示,底部为金属基底,中间的缓冲层为改性的聚二甲基硅氧烷(PDMS),对底层金属基底起到保护作用,并对外层涂层起部分粘连作用。最外层为负载有缓蚀剂的二维改性材料双层氢氧化物(LDH),连续相为环氧树脂。

[0094] 图2为本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的极化曲线。图中示出X65碳钢与添加本发明涂层的X65碳钢在含3.5%NaCl溶液中浸泡24h后的动电位极化曲线。从图中可看出,X65碳钢在存在涂层时的腐蚀电流密度由 $1.4358 \times 10^{-4} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低为 $2.1533 \times 10^{-5} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,计算得到缓蚀率为85.00%。

[0095] 图3为本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的电化学阻抗谱。图中示出X65碳钢与添加涂层的X65碳钢在含3.5%NaCl溶液中浸泡24h后的电化学阻抗谱(EIS)。添加涂层的X65碳钢的容抗弧半径大于单一X65碳钢的容抗弧半径,添加涂层的X65碳钢的转移电阻 R_p 由 $2610 \Omega / \text{cm}^2$ 增大至 $8733 \Omega / \text{cm}^2$,这证明了添加涂层的X65钢片表面的耐腐蚀性更为突出。

[0096] 图4为本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的润湿性检测评价。图中示出采用固定悬滴法对本发明实施例1、2、3、4中的4类涂层通过接触角测量仪测定的接触角数值,分别为 156.6° 、 131.8° 、 149.2° 、 124.1° 。其中实施例1的防腐疏水效果最佳。

[0097] 图5为本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层的1000次循环耐磨试验对涂层润湿性的影响。使用耐磨试验机对实施例1分别进行不同耐磨循环次数200、400、600、800、

1000次后的接触角测量,在循环摩擦1000次后的接触角从 156.6° 降低为 151.8° ,涂层仍为超疏水涂层。

[0098] 图6为本发明所制得一种防腐耐冲蚀多功能涂层在冲蚀环路试验所得的冲蚀速率。冲蚀环路实验中,测试样品的暴露面积为 $8\text{mm}\times 6\text{mm}$,样品厚度为 0.6mm 。实验中使用粒径为 $280\mu\text{m}-320\mu\text{m}$,密度为 $2650\text{kg}/\text{m}^3$ 的石英砂。沙子由压缩机带入实验回路。入口速度为 $20\text{m}/\text{s}$,砂粒质量流量为 $0.2\text{kg}/\text{s}$ 。试验持续24小时。如图所示,通过冲蚀环路对X65,添加缓冲涂层的X65以及未添加缓冲涂层的X65(涂层的制备方法同本发明,区别之处在于省去缓冲层的制备步骤)放置在管道内不同角度位置进行冲蚀实验后测得的冲蚀速率。其中,添加缓冲涂层的X65冲蚀速率最低为 $56.86\text{nm}/\text{s}$ 。

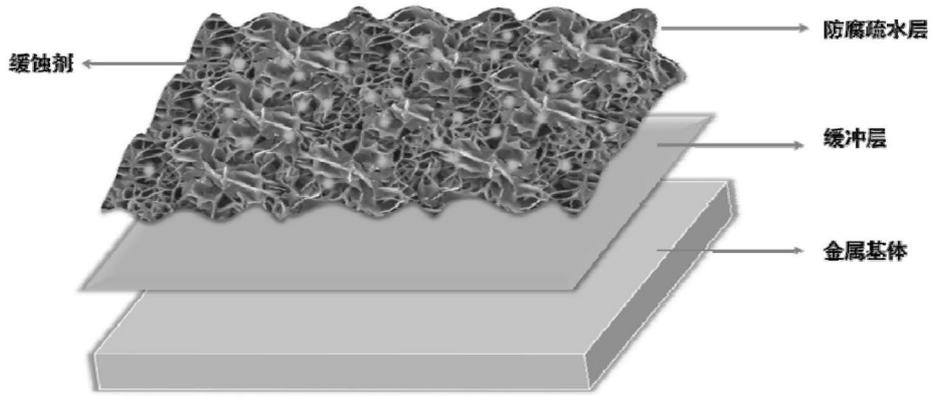


图1

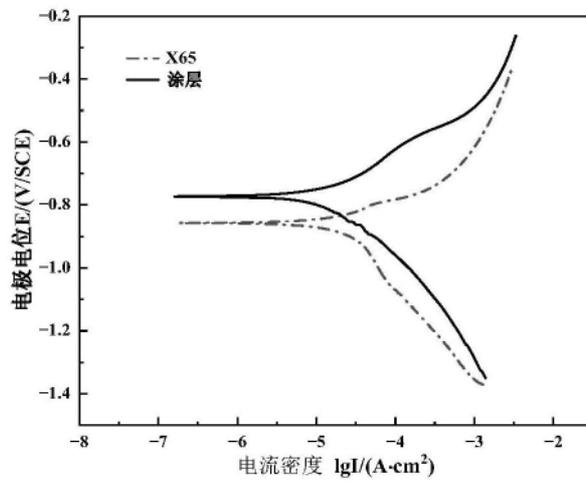


图2

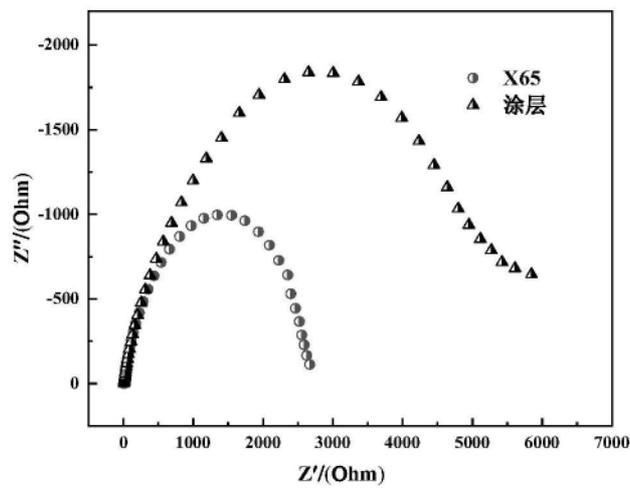


图3

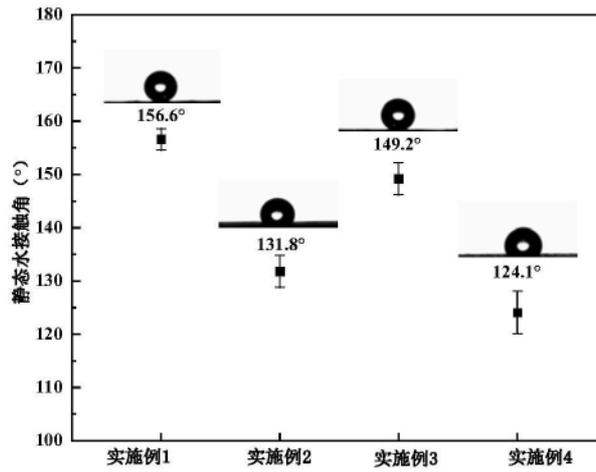


图4

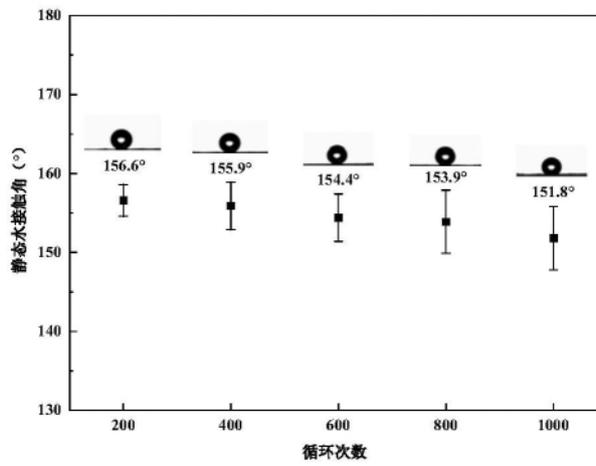


图5

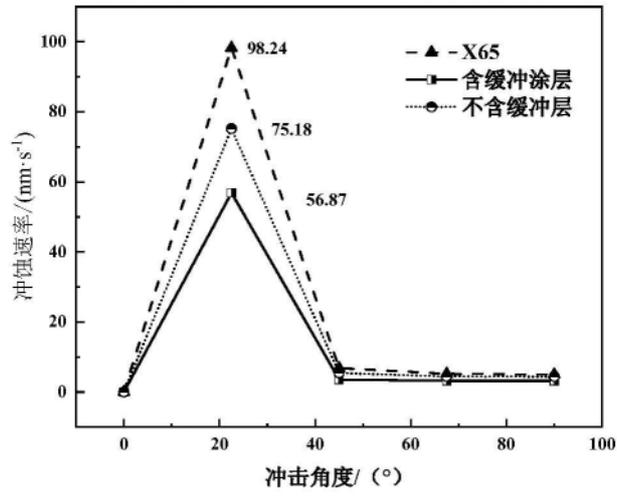


图6