

中图分类号: TG174

单位代码: 10425

学 号: Z11090484



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

溴化丁基橡胶混合器防腐蚀技术研究

Research on anti-corrosion technology of brominated butyl
rubber mixer

学科专业: 材料工程

研究方向: 材料腐蚀与防护

作者姓名: 杜建平

指导教师: 张 军 教授

现场导师: 靳彦欣 高级工程师

二〇一四年五月

**Research on anti-corrosion technology of brominated butyl
rubber mixer**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Du Jianping

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Science

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

溴化丁基橡胶因其自身具有气密性好、耐热、耐老化等众多优点，已经在轮胎、汽车配件、医药用品及工业制品等诸多领域得到了广泛的应用。但是，溴化丁基橡胶生产装置的腐蚀现象非常严重，尤其是溴化丁基橡胶混合器，存在大面积的腐蚀穿孔现象，这严重制约了生产效率，延长了生产周期，并增加了生产成本。因此，开展针对溴化丁基橡胶混合器的防腐技术研究势在必行。

本文以溴化丁基橡胶混合器装置为研究对象，在调研装置所处腐蚀环境的基础上，制定了两条合理的防腐蚀方案。一是利用正交试验设计腐蚀失重实验，并结合电化学实验和微观腐蚀形貌，确定腐蚀因素的主次顺序，评价 8 种材质的耐蚀顺序，最终筛选出耐蚀性较好的材质；二是利用等离子喷涂和静电喷涂的方法制备出 6 种涂层，对涂层进行力学性能和耐腐蚀性能测试，最终筛选出可行的涂层保护方案。

通过对实验结果的分析，本文得出以下结论：（1） Br_2 是导致 8 种材质严重腐蚀的主要因素， H_2O 、 HBr 、温度和转速 4 种腐蚀因素对不同材质的影响层度不同，但相差不大；（2）8 种材质的耐蚀性能由好到坏依次为 $\text{TaW10}>\text{Ta}>\text{TaNb3}>\text{TaW2.5}>>\text{C-276}>904\text{L}>\text{SAF2507}>316\text{L}$ ；（3）等离子喷涂制备的 4 种涂层中， SiC 涂层和 TiC 涂层上粉率过低， WC 涂层孔隙率太大且结合强度过小， Ta 涂层孔隙过大，这 4 种涂层均不能满足工业环境对涂层的性能要求；（4）静电喷涂制备的 ECTFE 涂层和 PFA 涂层同时具有合适的厚度、很好的结合力、极低的孔隙率和优异的耐腐蚀性能，是制备溴化丁基橡胶生产装置耐腐蚀涂层较好的选择。

关键词：溴化丁基橡胶混合器；正交试验；钽；涂层

Abstract

Brominated butyl rubber has been widely used in the tire, auto parts, medical supplies industrial products, and many other fields, due to its advantages like air tightness, heat resistance, ageing resistance, etc. However, the corrosion of brominated butyl rubber production equipment is very serious. Especially the brominated butyl rubber mixer, for example, which have large areas of corrosion perforation phenomenon. The corrosion is severely restricting the efficiency of production, extending the production cycle, and increasing the costs of manufacture. Therefore, it is imperative to carry out targeted research for anticorrosive measures of brominated butyl rubber mixer.

In this paper, two reasonable research programmes were made for anti-corrosion technology based on the research of corrosion environment in which a petrochemical factory of brominated butyl rubber mixer device served as the research object. The first one is to design corrosion weightlessness experiments according to the orthogonal experiment and combined with the experiments of electrochemical corrosion and microscopic morphology, then analyze the main corrosion factors, make out the order of corrosion resistant in 8 kinds of the metal material, and finally, screen the material that have good corrosion resistance; The second is to prepare 6 kinds of coating using the method of plasma spraying and electrostatic spraying, testing the mechanical properties and corrosion resistance of the coatings, finally screen out the feasible coating protection scheme.

Based on above researches of experimental results, this paper draw the following conclusions: (1) Br_2 is the main factor that lead to serious corrosion of the eight kinds of materials, The degree of the influence of H_2O , HBr , temperature and rotational speed on the corrosion rate varies according to the materials;(2) The order of 8 kinds of material's corrosion resistant properties is: TaW10>Ta>Ta Nb3>TaW2.5>>C-276> 904L>SAF2507>316L.(3) among the 4 kinds of coatings prepared by plasma spraying, TiC coating and SiC coating's coating ratio is too low, the porosity of WC coating is too big and it's bonding strength is too small, The porosity of Ta coating is more larger than WC, the four kinds of coating are can not meet the requirement of the industrial environment on the performance of the coating;(4)Both of ECTFE coating and PFA coating, which is prepared by electrostatic

spraying, have rational thickness, good adhesion, low porosity and excellent corrosion resistance. So they are good choices to the butyl rubber production equipment corrosion resistant coatings.

Key words: Brominated butyl rubber mixer; Orthogonal experiment; Tantalum; Coatings

目 录

第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 国内外研究现状.....	2
1.2.1 耐溴腐蚀材质的研究现状.....	2
1.2.2 耐溴腐蚀涂层的研究现状.....	3
1.3 本文主要研究思路.....	4
第二章 溴化丁基橡胶混合器防腐蚀实验方法介绍.....	5
2.1 耐蚀材质评价筛选方法.....	5
2.1.1 失重法.....	5
2.1.2 正交试验方法.....	5
2.1.3 极化曲线.....	7
2.1.4 腐蚀表面表征方法.....	8
2.2 耐溴腐蚀涂层制备及测试评价方法.....	10
2.2.1 粉末静电喷涂.....	10
2.2.2 等离子喷涂.....	10
2.2.3 结合力测试.....	11
第三章 混合器耐溴腐蚀材质筛选.....	13
3.1 材质耐蚀性能失重评价实验.....	13
3.1.1 实验准备.....	13
3.1.2 实验计划安排.....	16
3.1.3 实验步骤.....	17
3.1.4 结果与讨论.....	19
3.2 钽合金的极化曲线测试.....	29
3.2.1 实验准备.....	29
3.2.2 实验步骤.....	30

3.2.3 结果与讨论.....	32
3.3 钽合金的 SEM 及 EDS 分析.....	35
3.3.1 钽合金的 SEM 图像.....	35
3.3.2 钽合金的 EDS 能谱.....	36
3.4 本章结论.....	37
第四章 混合器耐溴腐蚀涂层制备.....	38
4.1 耐蚀涂层材料准备.....	38
4.1.1 陶瓷涂层 (SiC、TiC、WC).....	38
4.1.2 特氟龙涂层 (ECTFE、PFA).....	39
4.1.3 金属涂层 (Ta).....	41
4.2 耐腐蚀涂层制备.....	42
4.2.1 涂层制备方式选择.....	42
4.2.2 涂层制备工艺流程.....	42
4.3 耐腐蚀涂层性能评价.....	46
4.3.1 涂层上粉率.....	46
4.3.2 涂层微观形貌分析.....	49
4.3.3 涂层结合力测试.....	52
4.3.4 涂层耐腐蚀涂层耐腐蚀室内模拟实验.....	56
4.4 本章结论.....	59
结论与展望.....	60
结论.....	60
创新点.....	61
建议.....	61
参考文献.....	62
致 谢.....	65

第一章 前言

1.1 研究背景

溴化丁基橡胶（HIIR）是世界上第四大合成橡胶——丁基橡胶（IIR）的改良产品，它具有较普通橡胶更为优异的气密性、耐老化电绝缘、减震等一系列的优良性能，这使其在轮胎、汽车配件、医药用品及工业制品等等诸多领域得到了广泛的应用^[1-2]。在国际市场上，丁基橡胶产品受到 Exxon 和 Bayer 两家公司的垄断^[3]，而我国只有极少数的几家公司在生产溴化丁基橡胶，这与日益增长的国内市场需求相矛盾，处于严重的供小于求的状态。此外，在溴化丁基装备中，溴化丁基橡胶混合器的溴腐蚀穿孔现象非常严重^[4]，这严重制约了生产效率，延长了生产周期，并增加了生产成本。所以，非常有必要开展针对溴化丁基橡胶混合器的防腐技术研究。目前，在现有的诸多防腐蚀技术中，普遍采用耐溴腐蚀材质和涂层保护技术对溴腐蚀进行控制。

溴和氯离子是化工生产中常见的活性阴离子，在溶液中它们能够吸附在金属表面，从而轻易破坏材料表面的保护层或钝化膜，使原本耐蚀性能良好的材料产生点蚀和晶间腐蚀等局部腐蚀，以至于设备提前失效^[5-6]。以往针对卤族离子对材料的腐蚀性研究工作多见于氯离子，对溴离子的讨论较为缺乏。针对溴化丁基橡胶混合器的溴腐蚀，我们可以采用适当的室内模拟加速实验、现场暴露实验和电化学测试技术进行常用耐蚀材料的溴腐蚀机理研究，并优选出耐溴腐蚀材质。

涂层保护是防腐蚀方法中很重要的一种，由于其有效、经济、方便等特点，被各行各业广泛采用^[7]。随着科学技术的发展，涂层技术日新月异，比如热喷涂、静电喷涂、化学气相沉积等已展现出优异的防腐效果^[8]。期中，热喷涂形成的涂层具有很好的防腐性能，并且热喷涂在喷涂技术方面存在很多优点：基体材料及工件形状不受限制、可喷涂的涂层材料极为广泛、操作工艺灵活方便、适应性强及经济效益好等特点，使得热喷涂在防腐蚀领域受到越来越多的重视。静电喷涂是一种具有喷涂效率高、喷涂质量好、喷涂后涂层厚度可控以及涂层粉末利用率高等优点的涂层制备工艺，它尤其适合于塑料涂层的制备。同时由于国内外学者关于耐溴腐蚀涂层的报道较少，因此，通过调节合金成分和选择不同的喷涂工艺参数来制备溴化丁基橡胶混合器的耐蚀涂层不仅具有现实意义也具有理论价值。

本课题以溴化丁基橡胶混合器为研究对象,首先,从腐蚀环境和腐蚀现状调研入手,采用室内试验模拟现场工况环境进行耐溴腐蚀材质在含溴己烷胶液中的腐蚀行为和规律研究,并优选出耐溴腐蚀较好的材质。然后,采用热喷涂(旋转等离子喷涂等)技术制备几种在含溴己烷胶液中耐蚀性较好的涂层,并对其耐蚀性能进行评价。以期通过上述研究工作从根本上解决某石化溴化丁基装备中的溴化丁基橡胶混合器的腐蚀问题。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 耐溴腐蚀材质的研究现状

随着溴化丁基橡胶生产工艺改进和生产规模的不断扩大,溴化丁基橡胶混合器中溴素对材料的腐蚀问题受到了越来越多的关注。国内外对此进行了丰富的相关研究工作。

日本工程院的 Takahashi 等人^[9]研究了碳钢在不同温度和浓度的 LiBr 溶液中点蚀状况及其影响因素,结果发现在较低的浓度时温度升高会减缓点蚀,较高的浓度时则加速点蚀发生。此外,点蚀特征与溴离子活性、水分、溶液粘度以及腐蚀产物的附着性相关。Meguid 等人^[10]进行了 904L 不锈钢在溴化钠溶液中的耐蚀性能研究,结果表明,904L 不锈钢的腐蚀受多种复杂因素综合影响。

王成元^[11]等人进行了 304L 不锈钢在含有 Br⁻的氮气中的耐蚀性实验,结果发现 304L 的点蚀有两种途径,分别为:①:点蚀孔内部处于完全活化状态,在点蚀孔内部进行均匀腐蚀②点蚀孔内部局部处于活化状态,这样在点蚀孔内部继续产生点蚀现象。中科院金属所的刘国强^[12]等进行了 304L 和哈氏合金在含有溴离子的弱酸中的耐蚀性实验,结果发现材料表面钝化膜中的 Cr₂O₃ 和 MoO₂ 对材料基体起到了保护作用。这三种材质耐溴点蚀的强弱顺序为 Hastelloy C-276 > 254 SMO > 304。南京化工大学的王明娥^[13]等研究了几种不锈钢 304L、316L 等在某种含有 Br⁻的溶液中的耐腐蚀行为,结果发现 Mo 元素可提高不锈钢钝化膜在含溴介质中的稳定性,但对基体相的耐蚀性无明显的作用;而 Cr 元素不仅能提高钝化膜在含溴介质中的稳定性,且能依从“n/8 定律”相应增强基体相的耐蚀性能;304L 和 316L 钢在溴离子作用下易产生点腐蚀,SAF2205 和 SAF2507 抗点蚀性能优异, TiGi₂ 在这种介质中具有良好的耐蚀性。中科院金属所的朱自勇^[14]等采用浸泡实验以及电化学实验比较了 10 种材料在含溴醋酸中的腐蚀行为。研究发现随着温度和 Br⁻浓度的升高,材料的均匀腐蚀速率增大,点蚀电位降低,而且随着材料中 Mo 量的提高材料的孔蚀电位升高。此外, Hastelloy276、AL6XN 和 254SMO 耐均匀腐蚀和

点蚀性能都较好。大量的研究表明不同材料在含溴介质中的腐蚀行为和耐蚀能力有较大区别，而针对溴化丁基装备中的溴化丁基橡胶混合器材质的耐溴腐蚀问题目前还未见报道。

1.2.2 耐溴腐蚀涂层的研究现状

涂层保护作为钢结构防腐经济有效的手段，一直备受国内外学者的关注，而针对不同的腐蚀环境所需要的涂层不尽相同，这主要体现在材料的差别上。目前国内外学者采用的耐溴腐蚀涂层主要是陶瓷材料和有机材料。

日本东北大学的 TAKSHI GOTO^[15]等人利用化学气相沉积(CVD)的办法在 SUS304 材质表面制备出 TiC 涂层，并在 Br₂-O₂-Ar 环境中对其耐蚀性能进行检验。结果显示，在氧气压力低于 0.1KPa 时，发生失重现象主要归因于挥发性钛和溴化铁的形成；在氧气压力高于 0.1KPa 时，随着时间的延长会产生增重，这是因为形成了氧化物 TiO₂、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄，并且发生腐蚀的地方多存在于涂层的微裂痕处，但 TiC 涂层耐蚀性能整体表现良好。Makoto Sasaki^[16]等人用同样的方法在 SUS304 不锈钢表面分别制备了 TiC 和 TiC/SiC 两种涂层，并做了耐溴腐蚀性能对比研究。结果显示，虽然两种涂层都会受到氧化而产生轻微腐蚀，但 TiC/SiC 双层结构涂层由于没有微裂痕而使其防腐效果优于单一的 TiC 涂层。

含氟聚合物是较好的耐溴腐蚀材料，这具有是由于在氟聚合物中氟原子具有很高的电负性且碳氟之间具有很高的键能，另外加上氟具有除氢外最小范德华半径等特点赋予了含氟聚合物优越的化学惰性和耐候性，使其成为耐溴涂层的理想材料^[17]。世界知名涂层公司 Coatingsworld 指出含氟聚合物中的聚偏氟乙烯 (PVDF) 能够有效地防止包括液溴及溴盐在内的大多数化学药剂的侵蚀。并指出 PVDF 比同样具有耐溴腐蚀性能的 PTFE、PFA 和 FEP 更受青睐，其原因在于 PVDF 涂层拥有更好的韧性、机械强度和耐磨性。坦佩雷理工大学的 Leivo^[18]等人用等离子喷涂方法制备了热喷涂氟聚合物、PVDF、乙烯三氟氯乙烯 (ECTFE)、全氟烷氧基烷 (PFA) 和氟化丙烯 (FEP) 4 种涂层，并利用盐雾试验和全浸实验评价了 4 中涂层的耐腐蚀性能，同时通过显微镜观察并分析了涂层的表面形貌。研究发现喷涂后 4 中涂层均具有很好的致密性，且耐蚀性能良好。

1.3 本文主要研究思路

全面调研溴化丁基橡胶生产装置所处的腐蚀环境，包括腐蚀介质中各腐蚀因素的含量，如：水、HBr 和 Br₂ 含量等，以及腐蚀环境相关参数，如：温度范围、转速等。

根据课题组已有基础以及调研结果，确定出几种耐腐蚀较好的金属材质，利用正交设计试验方法制定实验计划，进行耐蚀材质在溴化丁基橡胶生产装置腐蚀环境下的失重挂片实验，获取材质腐蚀速率，对比材质耐蚀性能优劣，并利用正交试验直观分析方法，分析出水、HBr、Br₂、温度和转速等因素对几种材质腐蚀速率的影响。

充分的调研耐溴腐蚀较好涂层材料，然后利用静电喷涂或等离子喷涂将其制备成涂层，利涂层测厚仪、涂层附着力测试仪、扫面电子显微镜等手段测试并分析涂层的厚度、附着力、孔隙度等力学性能，评价涂层力学性能，利用动态腐蚀仪对涂层进行现场环境下的挂片试验，评价涂层的耐腐蚀性能。

第二章 溴化丁基橡胶混合器防腐蚀实验方法介绍

2.1 耐蚀材质评价筛选方法

2.1.1 失重法

金属发生腐蚀时，其腐蚀速率可用金属腐蚀的重量或深度表示，目前可用重量法、容量法、极化曲线法、线性极化法等测量金属腐蚀的速率。其中重量法是比较经典的一种测量腐蚀速率的方法。重量法主要包括增重法和失重法，本文主要采用失重法测量金属的腐蚀速率，因此，以下简要介绍失重法的实验原理及方法。

挂片失重法是一种常用且经典的测量金属腐蚀速率的方法，这种方法是将称量好质量和尺寸的待测金属试样放入到被检测的腐蚀环境中，经过一定时间的浸蚀后取出(记录好腐蚀开始时间和结束时间)，用配置好的酸洗液仔细清洗并处理后称量腐蚀后的质量，根据所测试样的质量变化和腐蚀时间的关系计算其平均腐蚀速率，即可通过式(2-1)计算金属的腐蚀速率：

$$v_{-} = \frac{W_0 - W_1}{S \times t} \quad (2-1)$$

式中： v_{-} ——金属的腐蚀速率， $g/m^2 \cdot h$ ； W_0 ——腐蚀前挂片的重量， g ； W_1 ——去除腐蚀产物后挂片重量， g ； S ——挂片在周围介质中的表面积， m^2 ； t 为试件腐蚀时间， h 。

失重法的实验原理及过程比较简单，就其本身而言既有优点又有缺点。缺点是通过该实验方法只能得到在腐蚀实验时间内总的平均腐蚀速率，并不能得到每一时间点的腐蚀数据，而这种方法的优点是可以观察到腐蚀后测试试片的表面腐蚀形貌，并能通过一定的表征手段分析试片表面腐蚀产物的成份以及腐蚀类型，从而确定腐蚀产生的原因。

2.1.2 正交试验方法

在实验室进行科学实验工作时，往往会遇到实验方案的设计及安排问题，如：实验因素的选择、因素取值范围的选择、实验结果的处理和实验影响范围的检测等等一系列的实验处理环节。这些环节处理的是否得当会直接影响到结果分析的准确性、可靠性，否则，会给实验结果带来一定的盲目性和不确定性。本文在进行哈氏合金的腐蚀因素分析实验时，由于溴化丁基橡胶混合器所处的腐蚀环境包含众多因素，更需要合理安排实

验计划，以减少试验周期、提高实验效率并最终分析出哪些对象是导致腐蚀的主要因素以及这些主要因素对腐蚀的影响所占的比重如何等等。

常用的科研实验设计及数据处理方法主要有全面实验法、简单比较法和正交实验法三种。其中正交试是最具有实用价值的一种试验设计方法^[19]，与其他两种试验方法相比较，他不仅减少了全面实验法中不需要的实验环节、优化了实验方案、提高了实验效率并减少了工作量，而且较简单比较法更为准确、可靠，得出的实验结果更清晰、直观，且可以量化处理。因此，本文利用正交试验方法设计了 8 种材质在溴化丁基橡胶混合器腐蚀环境下的挂片实验，以下为正交试验方法的简单介绍。

(1) 正交试验表的选择

正交试验表的选取主要依据实验中事先制定的影响因素的数目以及各因素所选用的取值点数——因素水平，来确定应该选取哪种类型的正交试验表进行实验工作的安排。比如：当一个实验需要考虑三个影响因素，且每个影响因素有 2 个水平时，可选用 $L_4(2^3)$ ；当一个实验需要考虑 4 个因素，每个影响因素有 3 个水平时，可选用 $L_9(3^4)$ ；当实验需要考虑 5 各因素，每个影响因素有 4 个水平时，可选用 $L_{16}(4^5)$ ；现以四因素水平试验的设计安排为例，可采用 $L_9(3^4)$ 正交表来完成。如下表 2-1 所示。

表 2-1 $L_9(3^4)$ 三因素三水平正交试验表

Table2-1 $L_9(3^4)$ four factors and three levels orthogonal table

实验序号	实验因素			
	A	B	C	D
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁

(2) 正交试验结果分析

对正交试验的结果分析一般有直观分析法和方差分析法两种方法，其中直接分析法具有方便、简单、直观等优点^[20]，本文主要用直观分析方法分析了水、 Br_2 、 HBr 、温度和转速 5 种腐蚀因素对金属材质腐蚀速率的影响情况，直观分析方法的步骤如下：

①依据正交试验表中各组合方案进行试验，收集并整理试验数据；

②计算出正交试验表中每个水平所对应的数据总和 K ，每个水平所对应的数据平均值 k ，每个水平的最大数据与最小数据的差值——极差 R ，并比较各因素的极差 R ，排出影响因素的主次关系（因素 R 值越大说明该因素对结果的影响越大）。

③确定出综合影响较大的因素水平组合。

2.1.3 极化曲线

极化曲线^[21]主要是用来描述材质在极化过程中的电流密度随电位变化情况的曲线。实验中利用电化学极化曲线进行合金耐蚀性能的评价。在实际测量中，极化曲线斜率越大，表明极化程度越高，极化的阻力也越大；反之，阻力越小。

极化曲线通常可以用两种方法测量——恒电流法和恒电位法，这两种方法的装置电路原理图如下图 2-1 所示。相比之下，恒电位法比恒电流法好，因为同一个电流密度下对应的电位可能不是唯一的。恒电位法为逐点测量，并通过扫描法对连续电位数值进行控制。若要采用恒电流法测量极化曲线，则必须知道扩散产生的电流密度是多少。

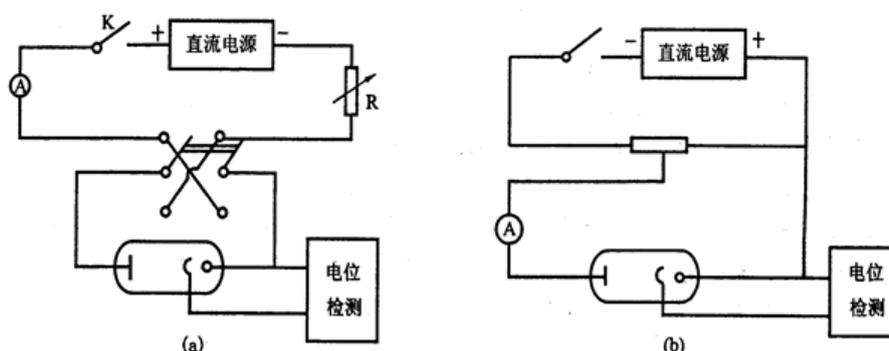


图 2-1 经典极化曲线测量装置电路原理图

(a) 恒电流测量装置；(b) 恒电位测量装置

Fig. 2-1 The circuit diagram of classic polarization curve measurement device

(a) The constant current measurement device; (b) The constant potential measurement device

实验中主要通过对比材料的阳极极化曲线，进而评价不同材料的腐蚀性能。金属钝化过程的阳极极化曲线如图 2-2 所示，每个区域解释如下：

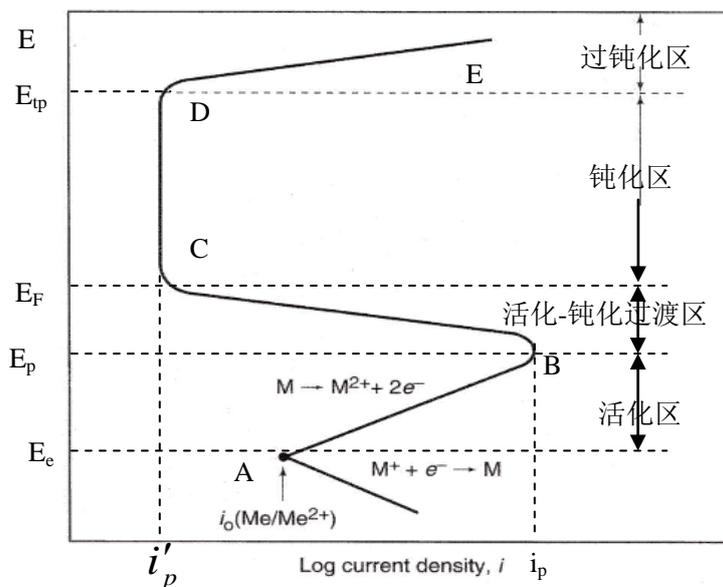


图 2-2 金属钝化过程的阳极极化曲线

Fig. 2-2 Anodic polarization curves in the passivating process of Metal

(1) A-B 段——活化区：在此区域内，金属处于活化溶解状态，其电流密度随电极电位的增加而显著增大，金属发生严重的腐蚀。

(2) B-C 段——活化-钝化过渡区：当金属电位超过 E_p 时，金属的腐蚀速率明显下降，表面出现钝化，电流密度随电极电位的增加而急剧减小，即金属进入活化-钝化区。其中 E_p 为致钝电位， i_p 为致钝电流密度。

(3) C-D 段——钝化区：当加在金属上的电位增加到某一电位值 E_F 时，金属几乎不发生腐蚀，其表面形成一层稳定的钝化膜，电流密度几乎不发生变化，此时金属处于稳定的钝化态。其中 E_F 为活化电位， i_p 为维钝电流密度。

(4) D-E 段——过钝化区：当电极电位超过 E_{tp} 时，电流密度再次随电极电位的增加而增大，腐蚀加剧。这是由于金属表面的钝化膜被破坏，生成了可溶性的物质。其中 E_{tp} 为过钝化电位，当电极电位超过过钝化电位时即进入过钝化区，腐蚀又再次发生。

2.1.4 腐蚀表面表征方法

(1) 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)主要是依据电子与被测样品表面的相互作用制成的，其放大倍数可达到几十万倍到一百万倍。其工作原理大致为^[22]：一束电子束在一规定尺寸(0.5×0.5mm)的样品上扫描，将样品表面产生的二次电子收集，并转变为光信号，经光电倍增管将其放大，然后再次经过转变后，显示在显示器上。二次电子产生的有效深度

在 5~10nm，其数量主要与样品的表面形状有关，二次电子的产额大小满足以下关系式(公式 2-2)：

$$\delta \propto k / c o \theta \quad (2-2)$$

实验中用到的扫描电子显微镜是由日本日立公司生产的 S-800 型冷场发射扫描电子显微镜，分辨率为 1.0nm（15KV），放大倍数 30~800000 倍；加速电压为 0.5~30kV；仪器带有减速功能，配有冷场发射电子枪及高性能 E×B 探测器，可获取二次电子图像和背散射图像，如图 2-3 所示。



图 2-3 S-800 型冷场发射扫描电子显微镜

Fig. 2-3 S-800 scanning electron microscope

(2) X 射线能谱仪(EDS)原理

X 射线能谱仪既可以用来分析样品中的某一元素，也可以同时分析多种不同的元素。主要依据公式为 X 射线能量公式(2-3)：

$$E = h\gamma \quad (2-3)$$

其中 h 为普朗克常数， γ 为光子的频率。正是由于不同元素的射线频率不同，则根据此公式其能量不同，因此可以定性分析并确定元素种类。同时，EDS 也可以进行定量分析，包括有标样定量分析和无标样定量分析两种分析方法。对这两种定量分析的具体分析方法暂不做详细介绍。

实验用到 X 射线能谱仪的能量分辨率优于 133eV，检测元素范围为 Be~U，具有点、线、面扫描功能。本文主要利用 EDS 对四种钼材的耐蚀性进行分析，定性和定量的分析其表面腐蚀产物的元素，进而推断其钝化膜成分^[23]。

2.2 耐溴腐蚀涂层制备及测试评价方法

2.2.1 粉末静电喷涂

粉末静电喷涂是利用高压静电电晕电场的原理^[24]，将粉末喷枪顶端的极针上接连高压负极，而使被涂的工件接地形成正极，这样喷枪与工件间便形成了一个高压静电场，当涂层粉末被压缩空气推动并经过喷枪顶端的极针时，会感应出负电荷，进而在载气推力和工件静电力的共同作用下，均匀的分布在工件表面，再经过一道加热熔融固化工序最终形成致密均匀的涂层，其工艺流程图如下图所示。



图 2-4 粉末静电喷涂工艺图

Fig. 2-4 The process flow diagram of electrostatic powder spraying

粉末静电喷涂的工艺特点决定了它在以下几方面的优势^[25]：

- (1) 粉末静电喷涂不需要有机溶剂，无污染，对环境以及操作人员的危害较小；
- (2) 粉末静电喷涂拥有操作工序简单、操作方便且适应性广泛，喷涂效率高的优势；
- (3) 粉末静电喷涂过程中产生的废料能够进行再回收利用，这极大的提高了粉末的利用率，减少了浪费；
- (4) 粉末静电喷涂制备出的涂层坚固、致密，具有很好的耐磨性、抗冲击性能和较好的机械性能。

2.2.2 等离子喷涂

等离子喷涂是热喷涂技术的一种，利用它可以对材料表面进行强化和改性处理，使基体表面具有耐磨损、耐腐蚀、和优良的绝缘性等一系列性能^[26]。它等离子电弧作为热源，该热源中心温度达可到 15000K 以上。当氩气或者氮气气流载送着陶瓷、合金或金属等材料通过喷枪时被加热到半熔融甚至熔融状态，并以很高的速度击打在经过喷砂、清洗等预处理过的工件表面，在基体表面流散、变形、凝固，最终形成涂层^[27]。等离子喷枪结构示意图如下图 2-5 所示，实验用的等离子喷涂系统是 APS-2000A 型等离子喷涂系统，如图 2-6 所示。

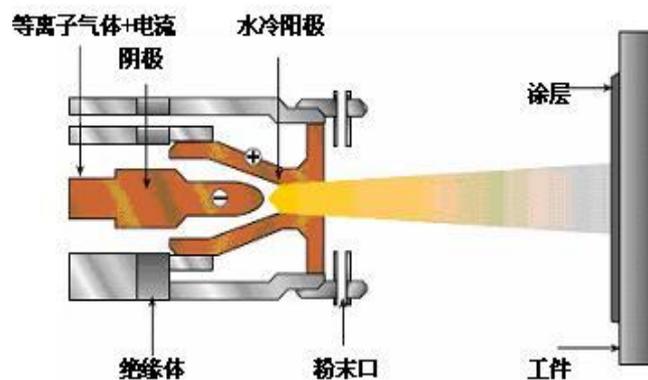
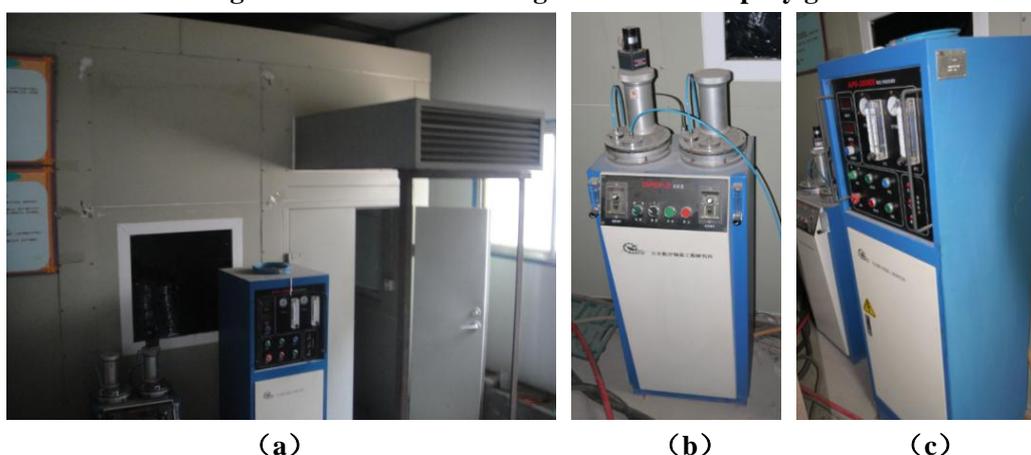


图 2-5 等离子喷枪结构示意图

Fig. 2-5 The structure diagram of Plasma spray gun



(a) (b) (c)

图 2-6 APS-2000A 型等离子喷涂系统
(a) 喷涂车间; (b) 送粉器; (c) 控制柜

Fig. 2-6 APS-2000A plasma spraying system

(a) Painting workshop; (b) Powder feeder; (c) Control cabinet

2.2.3 结合力测试

涂层结合力是决定涂层能否正常使用的一项重要指标，不同的工业应用环境对涂层结合力的要求高低不一，不同的涂层使用寿命对涂层结合力的要求亦有所不同。因此，在进行涂层的涂装之前，需要提前确定涂层结合力所需要达到的要求，并尽量精确地确定出涂层结合力的大小。本文首先利用拉开发评价了金属涂层和几种陶瓷涂层与基材间的结合力，然后利用拉开发与划格法相结合的办法测量并评价了两种塑料涂层的结合力等级，以下是本文中用到的两种方法的具体介绍：

(1) 拉开发

实验中用到的结合力测试仪为英国易高 Elcometer108 digital adhesion 型液压附着力测试仪，表盘附着力测试范围 0~18MPa (0~2600psi)，测试精确度 0.3% (60psi)，如图所示。



图 2-7 附着力测试仪

Fig. 2-7 adhesion tester

(2) 划格法

实验参考《GB/T9286~1998 色漆和清漆漆膜的划格试验》的国家标准，利用单刃刀具在本文制备出的两种塑料涂层表面进行划格实验，然后将实验后的结果对比结合力测试等级划分标准，确定塑料涂层的结合力等级，具体内容详见本文 4.3.3。

第三章 混合器耐溴腐蚀材质筛选

3.1 材质耐蚀性能失重评价实验

3.1.1 实验准备

(1) 腐蚀环境调研

根据现场实地调研以及对混合器所处的腐蚀介质成分分析结果，确定了混合器所处的温度、转速和腐蚀介质含量等一系列的腐蚀环境参数，如表 3-1 所示。

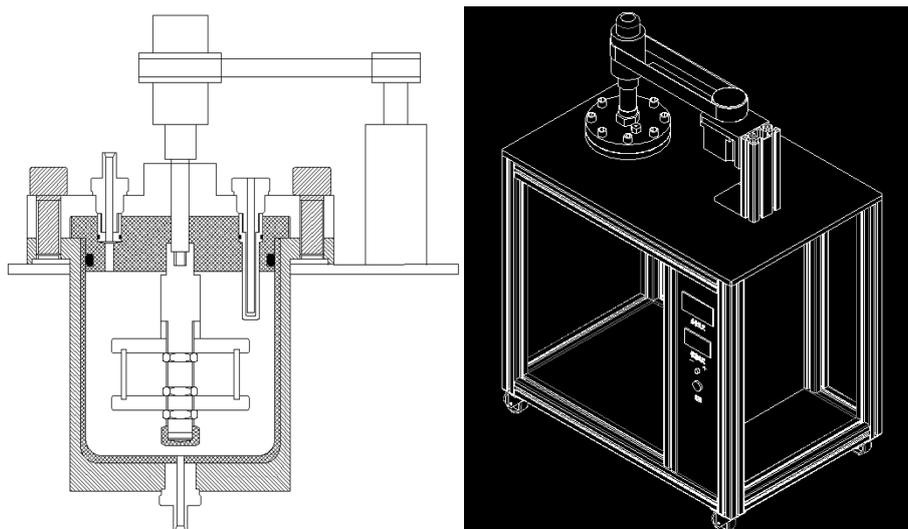
表 3-1 溴胶混合器腐蚀环境参数

Table3-1 Corrosion parameters of brominated butyl rubber mixer

温度(°C)	转速 r/min	水含量 (%wt)	HBr 含量 (%wt)	Br ₂ 含量 (%wt)	正己烷 (%wt)
40	180	2	0.6	1.2	余量

(2) 实验仪器

由于溴化丁基橡胶生产装置所处的腐蚀环境（Br₂、HBr、水和正己烷）非常恶劣，而国内现有的高温高压动态腐蚀仪多以哈氏合金 C-276 作为其反应釜内壁的耐腐蚀材质，由前文的介绍和实验结果可知，该材质并不能够承受溴化丁基橡胶混合器所处周围介质环境的腐蚀。针对这一点，中国石油大学（华东）腐蚀与防护课题组利用聚四氟乙烯衬里对反应釜进行改进，设计并制作出了一台能够模拟混合器现场工况环境的动态腐蚀仪，如下图 3-1 所示。



(a) 动态腐蚀仪 CAD 图纸



(b) 动态腐蚀仪

图 3-1 聚四氟乙烯衬里动态腐蚀仪

Fig. 3-1 Dynamic corrosion instrument lining with PTFE

(a) CAD Drawing of Dynamic corrosion instrument; (b) Dynamic corrosion instrument

此外，实验用到的一些其他辅助仪器有：CP225D 电子微量分析天平（0.1mg，上海精密科学仪器有限公司）和尼康 D5100 单反照相机，如下图 3-2 所示。



(a) CP225D 电子微量分析天平



(b) 尼康 D5100 单反照相机

图 3-2 腐蚀失重实验辅助仪器

Fig. 3-2 Auxiliary equipment for corrosion weightlessness experiment

(a) CP225D electronic trace analytical balance; (b) The Nikon.D5100.Digital.SLR.Camera

(3) 实验材料准备

实验通过大量的文献调研工作^[28-32]，初步确定并购买了包含哈氏合金在内的 8 中耐腐蚀性较好的金属材质，分别为 3 不锈钢：C-276、316L、SAF2507 和 904L；4 种钽合金：Ta、TaW2.5、TaNb3、TaW10。利用电火花线切割技术将买来的材料加工成长 72.5mm、宽 11.5mm、厚 2mm 的标准腐蚀试片（图 3-3），然后利用波长色散 X 射线荧光光谱仪等对这 8 种材质进行了元素组成成分检测，检测结果如表 3-2 和表 3-3 所示。

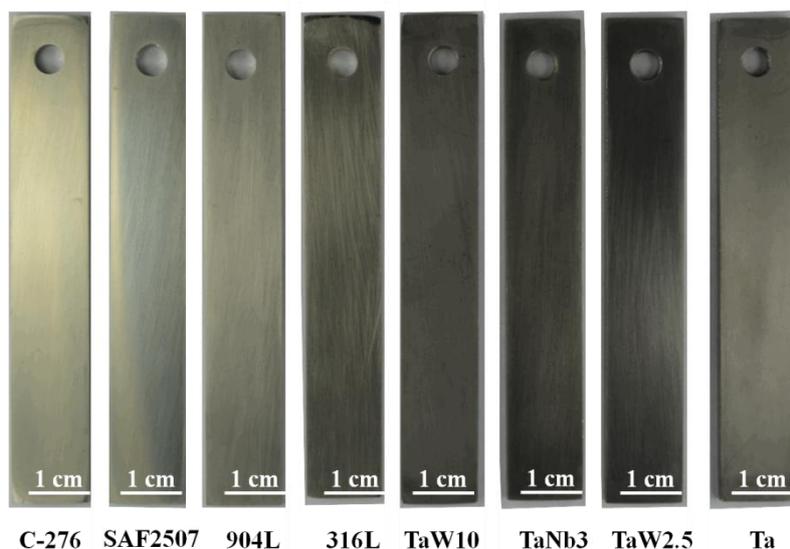


图 3-3 8 种材质的标准试片

Fig. 3-3 Standard specimens of 8 kinds of corrosion resistant material

表 3-2 4 种不锈钢材质的元素组成

Table3-2 Elements of four kinds of stainless steel

元素	含量 (%)			
	316L	904L	SAF2507	C-276
Ni	10.782	25.693	7.624	59.233
Cr	16.360	19.773	25.271	14.748
Mo	1.785	3.761	3.337	13.039
Fe	67.776	44.879	61.569	4.637
W	/	/	/	3.436
Cu	0.549	1.472	0.301	2.592
Co	0.330	0.267	0.213	1.282
Si	1.279	1.028	0.674	0.474
Mn	1.006	1.388	0.750	0.352
Al	0.013	0.059	0.018	0.139
Nb	/	0.009	/	0.030
V	0.067	0.055	0.107	0.020
Ti	/	/	/	0.019

表 3-2 4 种钽合金材质的元素组成

Table3-2 Elements of four kinds of tantalum alloys

元素	含量<PPM			
	TaNb3	TaW2.5	Ta	TaW10
W	92	22800	41	98640
O	105	110	96	100
Si	12	12	3	12
Ti	5	7	3	10
H	5	7	4	5
C	31	39	34	30
Cr	10	6	1	3
Cu	2	3	2	10
Zr	4	12	2	5
Fe	19	16	2	25
Mg	3	2	2	3
Mn	11	14	1	7
Mo	14	16	5	16
Ni	2	6	2	3
Nb	30050	852	127	304
N	13	18	15	15
Ta	余量	余量	余量	余量

3.1.2 实验计划安排

由于在实际的工业生产过程中，溴化丁基橡胶生产装置所处的腐蚀介质条件并不是一个统一的定值，它们伴随着生产原材料的不断消耗、重新添加、生产设备环境温度的升降以及搅拌系统的转停而不断变化，单纯的以腐蚀介质环境的某一固定的配比来对比八种材质的耐蚀性略显不足。为了更贴切的模拟现场工况，同时也为了明确温度、转速、水含量、HBr 含量和 Br₂ 含量等腐蚀因素对腐蚀影响的大小，以便更有针对性的提出保护措施，实验计划根据正交试验中的 L16 (4⁵) 正交表来安排腐蚀挂片实验，对这 5 种腐蚀因素中的每个因素取 4 个水平，分别是温度：20℃、30℃、40℃、50℃，转速：0r/min、60 r/min、120 r/min、180 r/min，HBr 含量：0%wt、0.4%wt、0.6%wt、0.8%wt，Br₂ 含

量：0%wt、1%wt、1.2%wt、1.4%wt，水含量：0%wt、2%wt、4%wt、6%wt，如表 3-3 所示。

表 3-3 腐蚀实验的正交安排表

Table3-3 The orthogonal table of corrosion experiments

实验序号	腐蚀因素				
	温度 (°C)	转速 (r/min)	HBr (%wt)	Br ₂ (%wt)	H ₂ O (%wt)
1#	20	0	0	0	0
2#	20	60	0.4	1	2
3#	20	120	0.6	1.2	4
4#	20	180	0.8	1.4	6
5#	30	0	0.4	1.2	6
6#	30	60	0	1.4	4
7#	30	120	0.8	0	2
8#	30	180	0.6	1	0
9#	40	0	0.6	1.4	2
10#	40	60	0.8	1.2	0
11#	40	120	0	1	6
12#	40	180	0.4	0	4
13#	50	0	0.8	1	4
14#	50	60	0.6	0	6
15#	50	120	0.4	1.4	0
16#	50	180	0	1.2	2

3.1.3 实验步骤

第一步，试片打磨。将规定尺寸的试样依次用型号从小到大的砂纸打磨至镜面效果，保证最后一次打磨后试样的表面纹络为竖纹，并注意当前试片的打磨方向与上一次的打磨方向成 90° 夹角，打磨前后的试片如图 3-4 所示。



图 3-4 经过砂子打磨前后试片表面

Fig. 3-4 The specimens surface before and after the grinding by sand

第二步，试片清洗。将打磨好的试片清洁去除表面的杂质。首先将约 10ml 丙酮倒入 20ml 的烧杯中，用镊子缠绕或夹取脱脂棉，蘸取适量丙酮擦拭试样，以清除挂片表

面可能存在的油污；然后再用脱脂棉蘸取适量无水乙醇擦拭样品，进一步清洁试样表面，用冷风将试样吹干，放置于做好标记的真空袋内，保存，待用。

第三步，试片称重。用 CP225D 型分析天平测量经过上述处理后的试样的质量，测量时对每个试片分别测量 5 次，去掉其中的最大值和最小值，由于分析天平比较灵敏，测量时应提前开机半小时以上，且尽量避免干扰，然后求取剩余三个测量结果的平均值，记录待用。同理，使用游标卡尺分别测量挂片的长、宽、厚等尺寸的平均值，记录待用。

第四步，配置腐蚀溶液。根据设定实验条件配置腐蚀溶液 1000mL，在这个过程中添加液溴时注意做好遮光处理，以避免液溴见光分解而对实验结果产生的影响。此外，由于液溴具有极强的挥发性及腐蚀性，并且溴化氢酸性很强(图 3-5 为溴化氢 PH 值测试图)，实验中要做好防护措施，小心谨慎，以免发生事故。



图 3-5 溴化氢 PH 值测试图

Fig. 3-5 The PH test of HBr

第五步，腐蚀挂片。利用动态腐蚀仪中的挂片夹持装置（图 3-6）将待测试样固定在动态腐蚀仪的搅拌轴上，拧紧定位螺钉，对每个试样做好标记。根据正交试验计划安排设置好试验的温度、转速、HBr、Br₂ 和水含量等参数，进行挂片实验，挂片时长 24h，记录实验数据。



图 3-6 挂片夹持装置

Fig. 3-6 Clamping device of test piece

第六步，产物清洗及称重。实验经过预先设定的时间后结束，记录下实验所用总时间（以小时为单位），取出试样，将配好的酸洗液（酸洗液的配制如下表 3-4 所示）倒入烧杯中，用镊子把经过腐蚀的钢片放进烧杯浸泡 10 min，然后用脱脂棉轻轻擦拭钢片表面，再用脱脂棉分别蘸取丙酮和酒精擦拭样品表面，清洗干净后用吹风机吹干，利用尼康 D5100 单反照相机记录实验形貌，并用天平称其重量（具体的称量方法及记录方法参考上述第三步中的试片称重办法），记录数据。

表 3-4 酸洗液的配制

Table3-4 Preparation for acid pickling liquor

酸洗液成分	含量
盐酸(分析纯)	20mL
六次亚甲基四胺(分析纯)	0.7 g
去离子水	加水至 200mL

3.1.4 结果与讨论

1 腐蚀速率

根据上述实验计划安排及实验步骤进行腐蚀挂片实验，记录统计每组实验中各种材质腐蚀前后的失重，并将实验数据代入前文介绍的腐蚀速率计算公式，获取八种材质在不同参数下的腐蚀速率，如下表 3-5 所示。

表 3-5 八种耐蚀材质的腐蚀速率

Table3-5 Corrosion rate of the eight kinds of material

实验 序号	腐蚀速率 mm/a							
	C-276	SAF2507	904L	316L	TaW10	TaNb3	TaW2.5	Ta
1#	0	0	0	0	0	0	0	0
2#	2.112	3.800	3.337	4.140	0.008	0	0.007	0
3#	6.304	8.716	6.888	12.751	-0.001	0.006	-0.004	0.001
4#	7.947	9.924	8.654	14.299	0.007	0.002	0.009	0.004
5#	0.592	1.110	1.053	1.177	0.002	0.003	0.006	0.004
6#	5.296	8.805	7.639	11.511	0.002	-0.001	-0.001	0.001
7#	0.011	0.001	0.004	0.003	-0.001	0.002	0	-0.001
8#	0.679	1.949	1.156	2.423	0.016	0.007	0.009	0.004
9#	0.124	0.221	0.157	0.209	0.001	0.003	0.001	0.001
10#	0.297	5.709	4.442	6.261	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007

表 3-5 八种耐蚀材质的腐蚀速率 (续)

Table3-5 Corrosion rate of the eight kinds of material

实验 序号	腐蚀速率 mm/a							
	C-276	SAF2507	904L	316L	TaW10	TaNb3	TaW2.5	Ta
11#	2.130	3.753	3.002	4.688	0.003	0.002	-0.001	0.001
12#	-0.010	0.007	-0.016	0.004	-0.001	-0.002	0	-0.003
13#	2.069	4.082	3.594	3.692	0.005	-0.001	0.001	0.004
14#	0.022	0.018	0	0.006	-0.003	0.003	0	-0.003
15#	0.308	6.279	4.676	8.600	-0.003	-0.002	0.001	0.003
16#	7.970	7.867	5.974	9.291	0.005	0.005	0.005	0.002

2 八种材质的腐蚀影响因素分析

由本文 2.2.2 中对正交试验方法介绍可知, 正交试验可以精确直观的分析出八种材质的腐蚀因素, 并能方便的确定出这些腐蚀因素的主次顺序。本文从正交试验的直观分析法着手, 分别计算了哈氏合金 C-276、SAF2507、904L 和 316L 的均值和方差, 对腐蚀因素进行分析。由于 4 种钽合金腐蚀速率太小 ($<0.01\text{mm/a}$), 腐蚀速率大小受各种人为和仪器误差影响太大 (后面有详细介绍), 故在此不再对其影响因素进行进行分析。哈氏合金及 3 种不锈钢的腐蚀分析结果如下:

(1) 哈氏合金 C-276 腐蚀影响因素分析

根据前述正交试验表 L16 (4^5) 中对实验的安排, 每个腐蚀因素对应 4 个水平, 每个水平下对应 4 组实验结果, 计算出这 4 组实验结果中腐蚀速率的平均值, 即每个水平的平均值。然后计算出每个因素的极差 R, 极差等于每个因素的 4 个水平中最大平均值与最小平均值的差值, 通过极差可以直观的评价出因素对腐蚀速率的影响大小, 极差 R 越大说明该因素对腐蚀速率的影响越大, 反之越小, 4 个水平的极差如表 3-5 和图 3-7 所示。从表和图中可以看出: Br_2 的极差最大, 其次是转速、温度, HBr 和 H_2O 的极差值最小, 因此 Br_2 对腐蚀速率的影响最大, HBr 和 H_2O 对腐蚀速率的影响最小, 各因素对哈氏合金 C-276 腐蚀速率的影响程度由大到小依次为: $\text{Br}_2 > \text{转速} > \text{温度} > \text{HBr} = \text{H}_2\text{O}$; 各因素腐蚀程度虽然不同, 但极差值相差不大; 当 Br_2 、转速和 H_2O 三种因素中的一种或几种为零时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率便处于相对较低的水平, 说明 Br_2 、转速和 H_2O 这三种因素是导致腐蚀速率急剧上升的必要条件。

表 3-6 C-276 在不同腐蚀条件下的腐蚀速率

Table3-6 The corrosion rate of C-276 in different conditions

实验序号	腐蚀因素					腐蚀速率 (mm/a)
	温度 (°C)	转速 (r/min)	HBr (%wt)	Br ₂ (%wt)	H ₂ O (%wt)	
1#	20	0	0	0	0	0
2#	20	60	0.4	1	2	2.11
3#	20	120	0.6	1.2	4	6.30
4#	20	180	0.8	1.4	6	7.95
5#	30	0	0.4	1.2	6	0.59
6#	30	60	0	1.4	4	5.30
7#	30	120	0.8	0	2	0.01
8#	30	180	0.6	1	0	0.68
9#	40	0	0.6	1.4	2	0.12
10#	40	60	0.8	1.2	0	0.30
11#	40	120	0	1	6	2.13
12#	40	180	0.4	0	4	-0.01
13#	50	0	0.8	1	4	2.07
14#	50	60	0.6	0	6	0.02
15#	50	120	0.4	1.4	0	0.31
16#	50	480	0	0.6	1.3	7.97
水平 1 均值	4.088	0.693	3.845	0.007	0.320	
水平 2 均值	1.642	1.927	0.752	1.743	2.552	
水平 3 均值	0.633	2.185	1.780	3.787	3.413	
水平 4 均值	2.590	4.147	2.575	3.415	2.668	
极差	3.445	3.454	3.093	3.780	3.093	

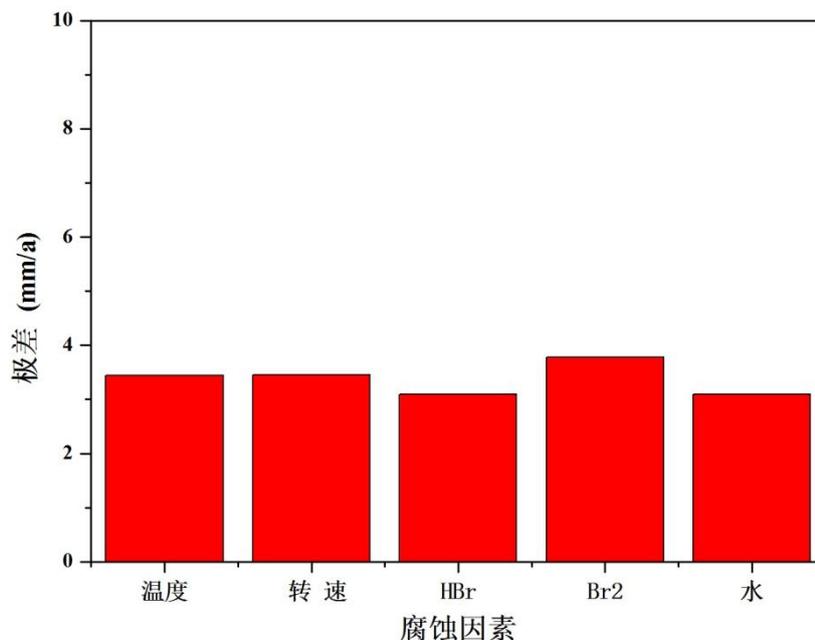


图 3-7 各腐蚀因素的极差分布

Fig. 3-7 The sample range of each corrosion factor

(2) SAF2507 的腐蚀影响因素分析

参照上一步哈氏合金 C-276 的腐蚀影响因素，计算出 SAF2507 各腐蚀因素的极差，如表 3-7 和图 3-8 所示。从表和图中可以看出：Br₂ 的极差值为 6.300 远大于其他的 4 个因素，HBr 的极差值最小，为 2.337，说明 Br₂ 对 SAF2507 腐蚀速率的影响起着显著性的影响作用，HBr 对腐蚀速率的影响最小，各因素对 SAF2507 材质腐蚀速率的影响程度由大到小依次为：Br₂>转速>温度>H₂O>HBr；当 Br₂ 含量为零时，SAF2507 的腐蚀速率急剧下降至 0.1mm/a 以下，说明导致 SAF2507 快速腐蚀的原因是 Br₂ 含量，其他的如温度、转速等因素会在一定程度上对腐蚀速率产生影响。

表 3-7 SAF2507 材质各腐蚀因素的极差分布

Table3-7 The sample range of each corrosion factor on SAF2507

SAF2507	腐蚀因素				
	温度 (°C)	转速 (r/min)	HBr (%wt)	Br ₂ (%wt)	H ₂ O (%wt)
水平 1 均值	5.610	1.350	5.105	0.005	3.482
水平 2 均值	2.962	4.580	2.795	3.395	2.973
水平 3 均值	2.417	4.688	2.728	5.848	5.400
水平 4 均值	4.563	4.935	4.925	6.305	3.697
极差	3.193	3.585	2.337	6.300	2.427

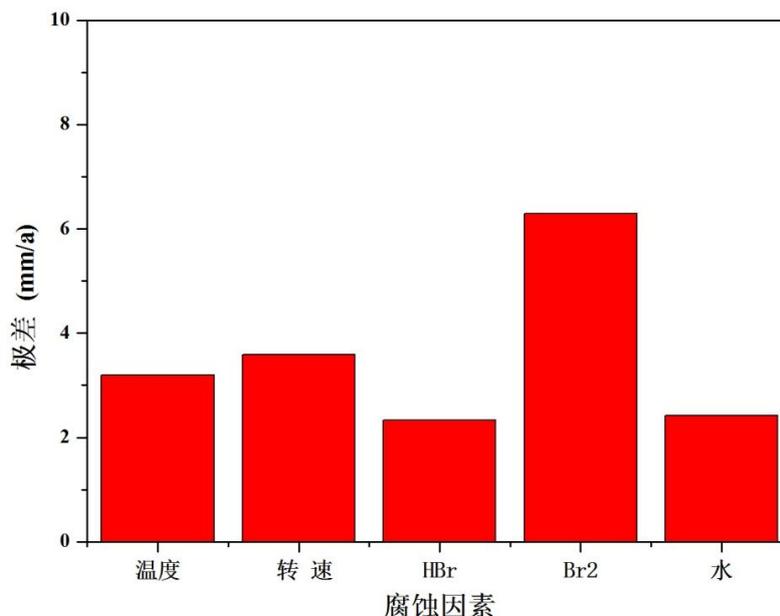


图 3-8 各腐蚀因素的极差分布

Fig. 3-8 The sample range of each corrosion factor

(3) 904L 的腐蚀影响因素分析

同样的方法计算出了 904L 各腐蚀因素的极差及其分布图，如表 3-8 和图 3-9 所示。从表和图中可以看出，Br₂、温度、转速 H₂O 和 HBr 等因素对 904L 的腐蚀影响表现出与 SAF2507 大致相似又略有不同的趋势：Br₂ 的极差值为 5.282 远大于其他的 4 个因素，HBr 的极差值最小，为 2.118，说明 Br₂ 同样对 904L 腐蚀速率起着显著性的影响作用，HBr 对腐蚀速率的影响最小，与 SAF2507 不同的是，温度的极差（2.820）略大于转速的极差（2.745），表明温度对 904L 腐蚀速率的影响较转速更为明显，各因素对 904L 不锈钢腐蚀速率的影响程度由大到小依次为：Br₂>温度>转速>H₂O>HBr；当 Br₂ 含量为零时，SAF2507 的腐蚀速率急剧下降至 0.1mm/a 以下，说明导致 SAF2507 快速腐蚀的原因是 Br₂ 的含量，其他的如温度、转速等因素会在一定程度上对腐蚀速率产生影响。

表 3-8 904L 材质各腐蚀因素的极差分布

Table3-8 The sample range of each corrosion factor on 904L

904L	腐蚀因素				
	温度 (°C)	转速 (r/min)	HBr (%wt)	Br ₂ (%wt)	H ₂ O (%wt)
水平 1 均值	4.720	1.200	4.152	0.000	2.570
水平 2 均值	2.462	3.855	2.268	2.772	2.367
水平 3 均值	1.900	3.643	2.052	4.587	4.530
水平 4 均值	3.560	3.945	4.170	5.282	3.175
极差	2.820	2.745	2.118	5.282	2.163

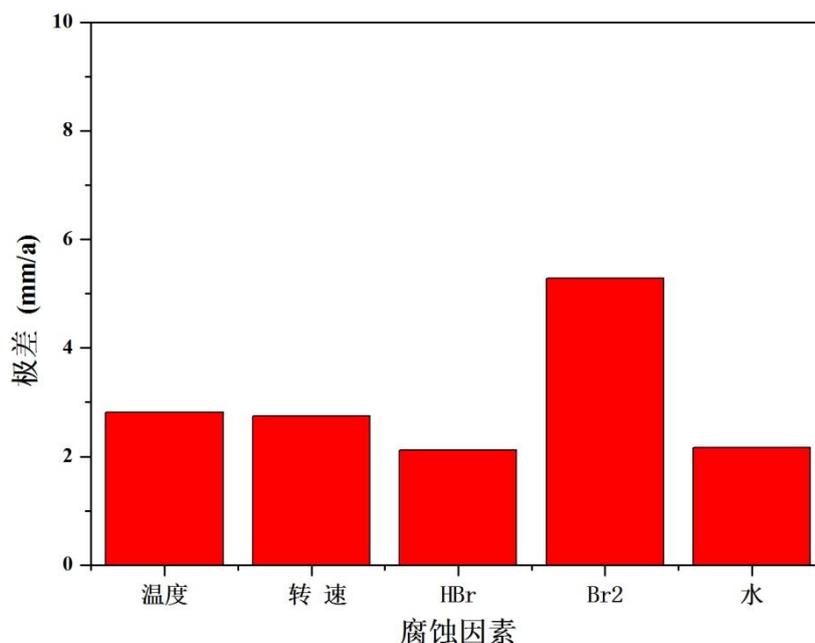


图 3-9 各腐蚀因素的极差分布

Fig. 3-9 The sample range of each corrosion factor

(4) 316L 的腐蚀影响因素分析

Br₂、温度、转速 H₂O 和 HBr 等因素对 904L 的腐蚀影响表现出与 SAF2507 类似的趋势，各因素对腐蚀速率的影响程度由大到小依次为：Br₂>转速>温度>H₂O>HBr；导致 316L 快速腐蚀的根本原因是 Br₂ 的含量，其他的如温度、转速等因素会在一定程度上对腐蚀速率产生影响，如下表 3-9 和图 3-10 所示，此处不再赘述。

表 3-9 316L 材质各腐蚀因素的极差分布

Table3-9 The sample range of each corrosion factor on 316L

316L	腐蚀因素				
	温度 (°C)	转速 (r/min)	HBr (%wt)	Br ₂ (%wt)	H ₂ O (%wt)
水平 1 均值	7.798	1.270	6.372	0.003	4.320
水平 2 均值	3.777	5.480	3.480	3.735	3.410
水平 3 均值	2.790	6.510	3.848	7.370	6.987
水平 4 均值	5.397	6.502	6.063	8.655	5.045
极差	5.008	5.240	2.892	8.652	3.577

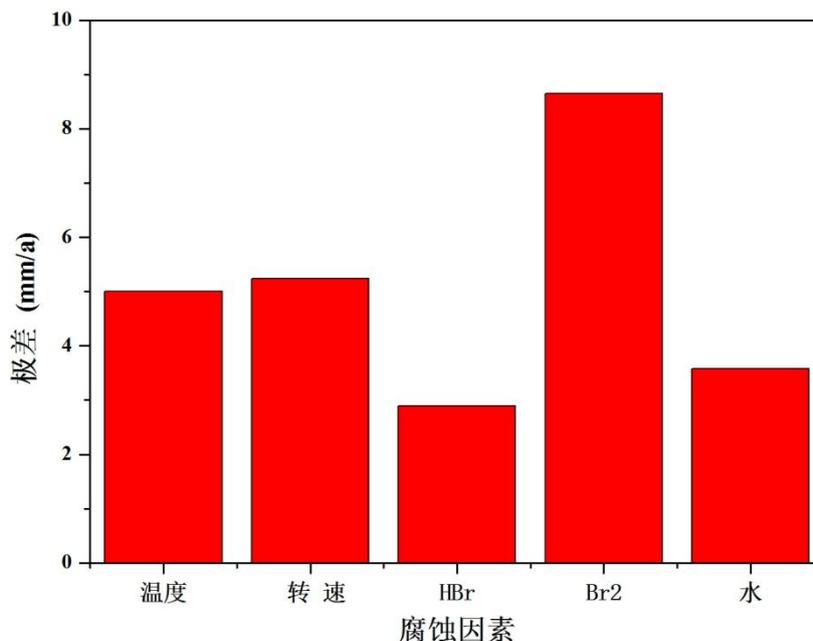


图 3-10 各腐蚀因素的极差分布

Fig. 3-10 The sample range of each corrosion factor

3 八种材质的耐蚀性能评价

(1) 八种材质耐蚀程度评定

由八种材质在 16 种不同环境下的腐蚀速率可以明显的看出：①哈氏合金 C-276 和 3 种不锈钢（SAF2507、904L 和 316L）腐蚀现象非常严重。哈氏合金在除 1#、5#、7#、8#、9#、10#、12#、14#和 15#等无水、无搅拌或无 Br₂ 的实验中腐蚀速率较低外，其余腐蚀速率均超过 2mm/a，最大腐蚀速率甚至达到 8mm/a，而 3 种不锈钢更是在除 1#、7#、9#、12#和 14#等无 Br₂ 的实验中腐蚀速率相对较低外，其余腐蚀速率均超过 1mm/a，其中 316L 的最大腐蚀速率甚至达到了 14mm/a。根据美国防腐工程师协会所指定的 NACE RP-0775-91 标准中对平均腐蚀程度的规定（表 3-10），哈氏合金 C-276 和 3 种不锈钢的腐蚀程度均达到了极严重腐蚀的程度。②4 种钽及钽合金（Ta、TaW2.5、TaNb3 和 TaW10）在所有的 16 组正交试验中均表现极好的耐蚀性，所有的腐蚀速率均小于 0.01mm/a，依照前文所述的平均腐蚀程度划分等级，4 种钽及钽合金均达到了轻度腐蚀等级 (<0.025mm/a)。③根据石油行业对平均腐蚀等级的行业标准规定，当平均腐蚀速率超过 0.076mm/a 时，必须对材质采取防腐蚀保护措施。显然哈氏合金 C-276 及 3 种不锈钢远远不能满足本文中腐蚀介质对腐蚀速率的要求，而 4 种钽合金耐蚀性能良好。

表 3-10 NACE P-0775-91 均匀腐蚀等级表

Table3-10 Uniform corrosion scale of NACE P-0775-91

腐蚀等级	均匀腐蚀速率 (mm/a)
轻度腐蚀	<0.025
中度腐蚀	0.025~0.125
严重腐蚀	0.125~0.254
极严重腐蚀	>0.254

为了更佳明确方便的对八种材质在 16 种腐蚀条件下的耐腐蚀性能做出对比评价，现将这八种材质的腐蚀速率制成 4 幅柱状图，如图 3-11 所示，由于篇幅限制，在每幅柱状图中安排了 4 组实验数据，并将他们按照试验编号的大小从左到右依次排列，以图 3-11 (a) 为例，图中每种材质所对应的 4 个条形区域依次为试验编号中 1#、2#、3#和 4#腐蚀条件下，该材质的腐蚀速率。

此外，在进行腐蚀挂片实验的数据测量工作时，由于人为及机器精度等原因，使得实验结果存在一定的误差，这些误差来源主要有：电子分析天平的精度范围的限制（0.1mg）导致的误差；因为电子天平预热时间长短不一以及实验人员称量时产生的误差；腐蚀试验后清洗腐蚀产物清洗不够彻底导致的人为误差；利用游标卡尺对试片尺寸进行测量时产生的误差等等。在利用 CP225D 型分析天平测量腐蚀前后试片质量的时候发现，针对每个试片优选出来的三个重量数据之间的差值在 0~0.5mg 左右，而 0.5mg 的测量误差则会导致约 0.005mm/a 的腐蚀速率误差。

所以，本文在对八种金属材质进行实验腐蚀环境下的行耐蚀性能评比时，去除了因腐蚀速率较小而受误差影响较大的几组实验数据，具体结论为：①16 组不同腐蚀条件中，哈氏合金和 3 种不锈钢表现出明显且统一的耐蚀性能优劣顺序，从大到小依次为：C-276>904L>SAF2507>316L。②4 种钼合金由于腐蚀速率过小，受误差影响较大，单纯依靠挂片失重法所获取的平均腐蚀速率不足以区分他们之间耐蚀性的能优劣高下，还需要辅以电化学极化曲线和扫面电子显微镜等手段进行评比分析。③8 种耐蚀材质中，4 种钼合金在 16 组不同腐蚀条件下的腐蚀速率均小于 0.01mm/a，与哈氏合金 C-276 以及 3 种不锈钢相比，具有极好的耐蚀性，且耐蚀性能完全满足石油行业腐蚀速率 0.076mm/a 的标准。

另外，过对比材质腐蚀前后的表面形貌也可以反映材质耐蚀性的优劣，现给出其中具有代表性的两组试验（4#、6#）的腐蚀产物表面形貌，和去除腐蚀产物后材质表面形貌，如图 3-12 和 3-13 所示，从图中可以看出：4 种钼合金在腐蚀后仍然留有 2000#砂纸

打磨后的痕迹，金属表面完整，而哈氏合金 C-276 及 3 种不锈钢材质表面则遭到不同程度的腐蚀破坏。综合材质腐蚀速率及腐蚀表面形貌可以判断八种材质的耐蚀性能由好到坏的顺序为：4 种钽>>C-276>904L>SAF2507>316L。

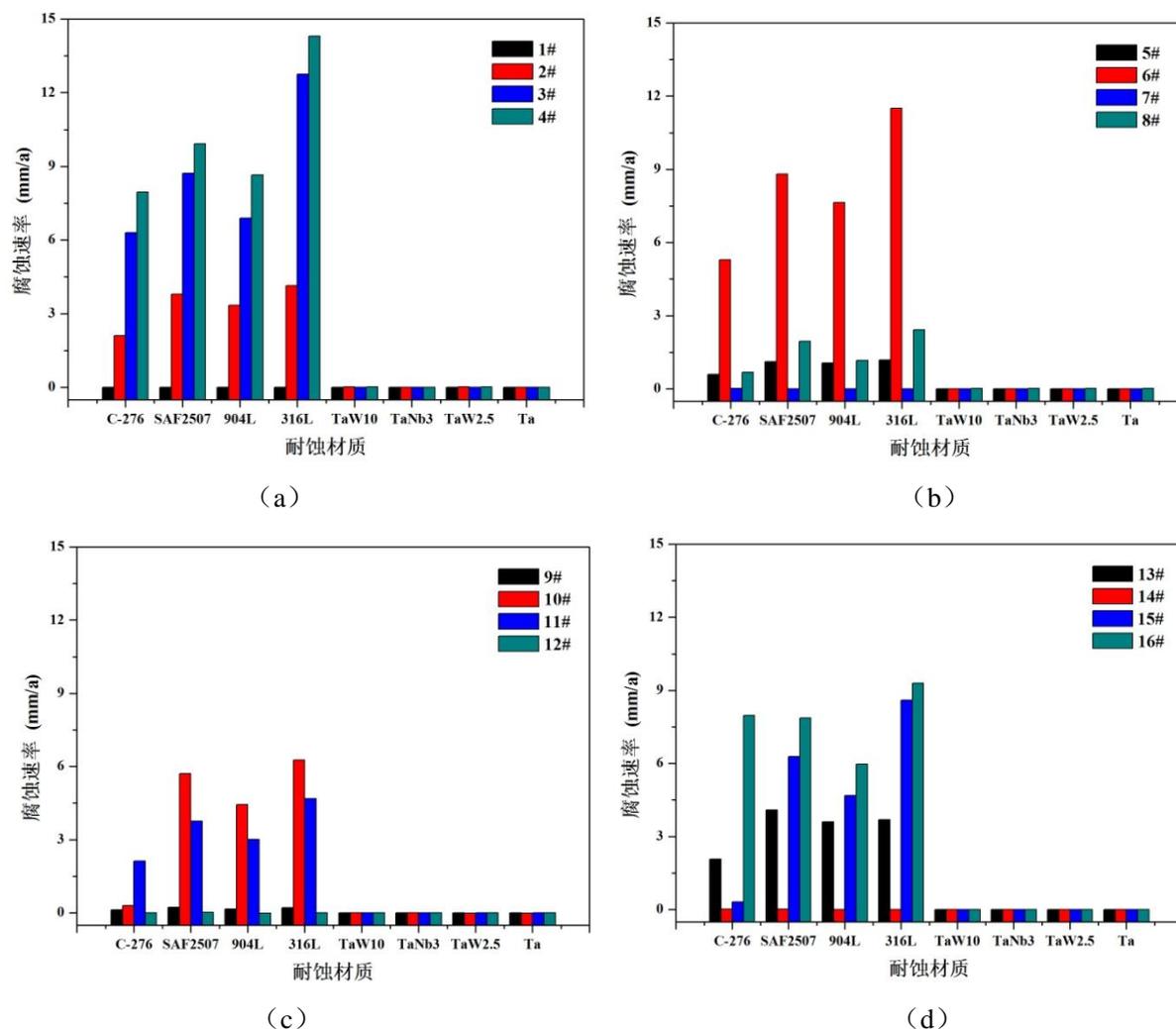


图 3-11 8 种材质在 16 种环境下的腐蚀速率

(a) 8 种材质在 1#、2#、3#和 4#正交试验中的腐蚀速率；(b) 8 种材质在 5#、6#、7#和 8#正交试验中的腐蚀速率；(c)；8 种材质在 9#、10#、11#和 12#正交试验中的腐蚀速率 (d) 8 种材质在 13#、14#、15#和 16#正交试验中的腐蚀速率

Fig. 3-11 The corrosion rate of 8 kinds of materials in 16 kinds of corrosion conditions
 (a)The corrosion rate of 8 kinds of materials in 1#, 2#, 3# and 4# orthogonal experiments; (b)The corrosion rate of 8 kinds of materials in 5#, 6#, 7# and 8# orthogonal experiments; (c)The corrosion rate of 8 kinds of materials in 9#, 10#, 11# and 12# orthogonal experiments; (d) The corrosion rate of 8 kinds of materials in 13#, 14#, 15# and 16# orthogonal experiments

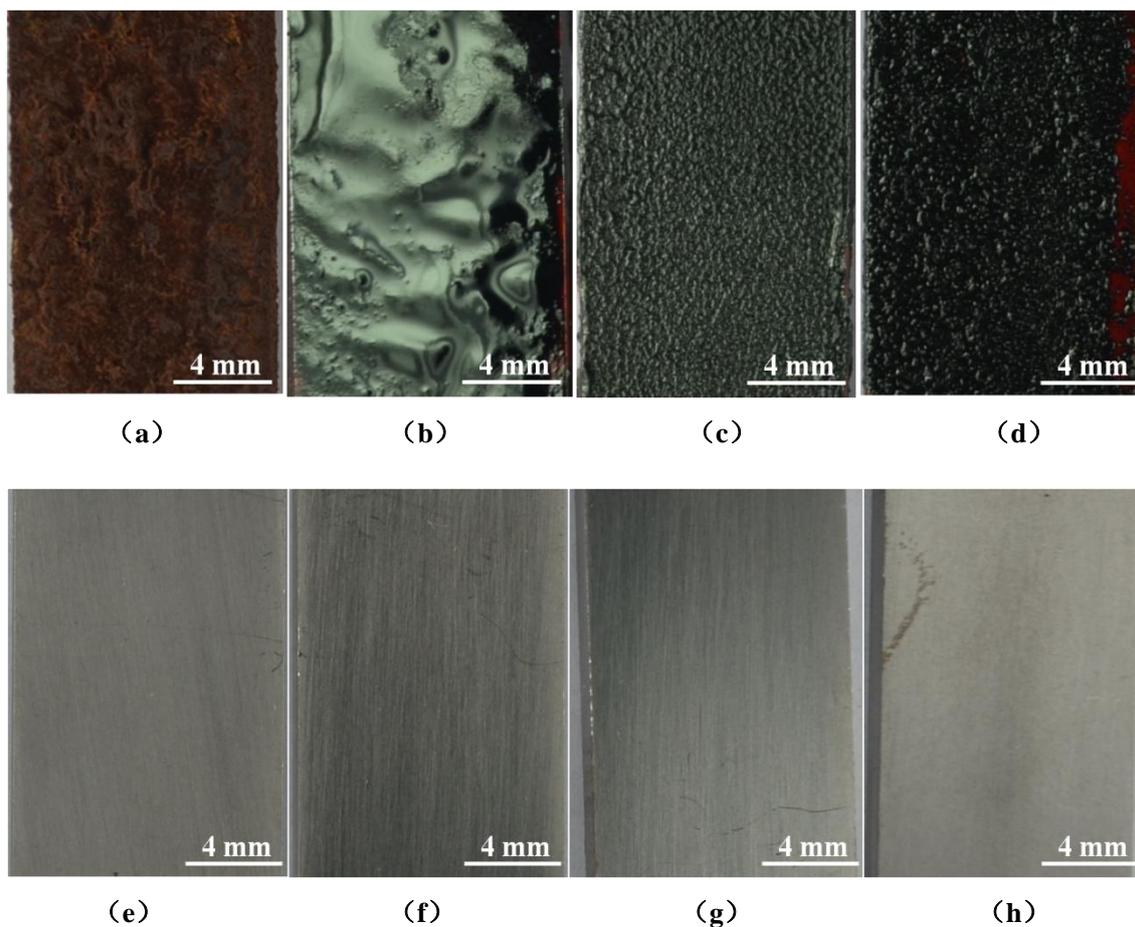
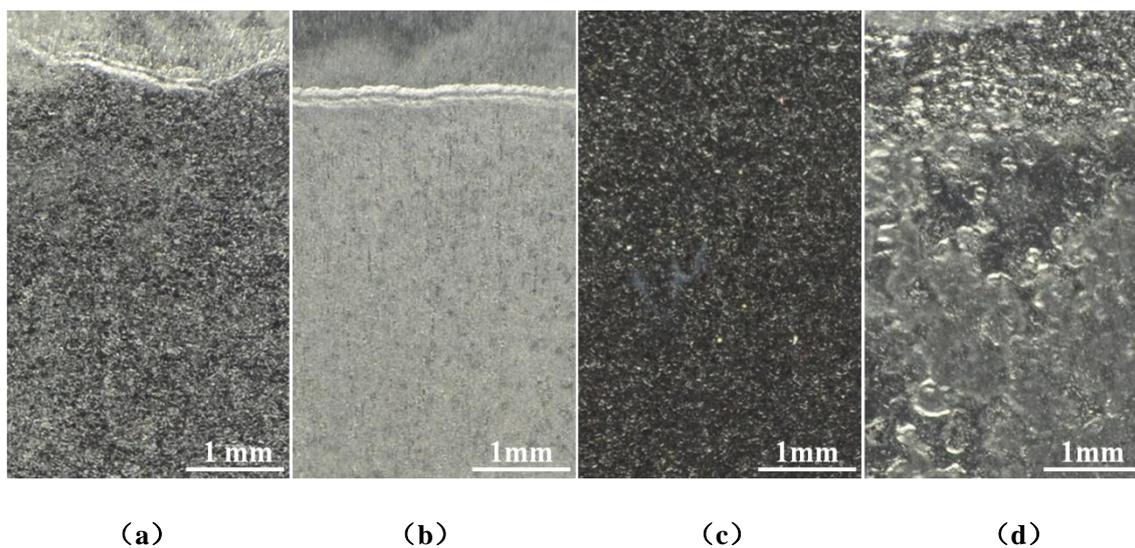


图 3-12 8 种耐蚀材质腐蚀产物形貌

Fig. 3-12 The corrosion product morphology of 8 kinds of materials
(a)C-276; (b)SAF2507; (c)904L; (d)316L; (e)TaW10; (f)Ta Nb3; (g)TaW2.5; (h)Ta



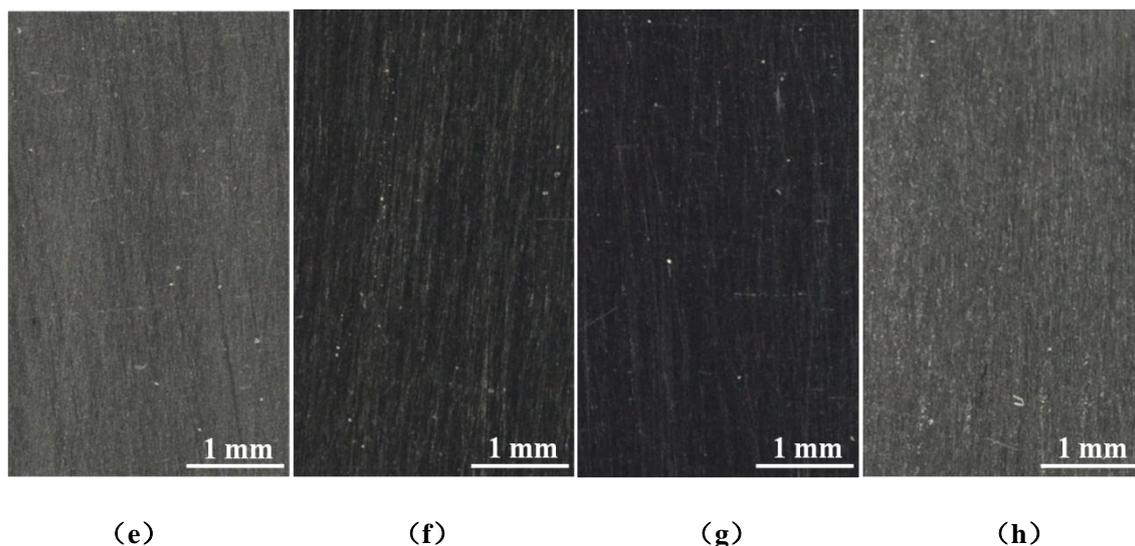


图 3-13 8 种耐蚀材质去除腐蚀产物后表面形貌

Fig. 3-12 The surface of 8 kinds of materials after removed the corrosion products
(a)C-276; (b)SAF2507; (c)904L; (d)316L; (e)TaW10; (f)Ta Nb3; (g)TaW2.5; (h)Ta

3.2 钽合金的极化曲线测试

由上一节的结论可知，Ta、TaW2.5、Ta Nb3、TaW10 等 4 种钽合金在本文提出的腐蚀介质中的腐蚀速率很小 ($<0.01\text{mm/a}$)，耐蚀性能很好。但由于钽合金的腐蚀速率过小，导致在利用失重实验测得的腐蚀速率对 4 种钽合金进行耐蚀性能评价时，实验误差会对评价结果产生很大的影响，此时，仅仅依靠测得的腐蚀速率并不足以评价出 4 种钽合金的耐蚀性能优劣顺序。鉴于此，本部分工作利用电化学极化曲线的方法测量了 4 种合金的极化曲线，获取了它们的开路电位、自腐蚀电流密度密度等数据，对比了 4 种钽合金的耐蚀性能。

3.2.1 实验准备

(1) 实验仪器及工具

实验所用到的极化曲线测量仪器是美国 GAMRY 公司生产的 Reference 600 电化学工作站，输出电流范围 $\pm 600\text{mA} \sim \pm 60\text{pA}$ ，输出电压范围 $\pm 20\text{V}$ ，恒电位扫描电压范围 $\pm 9\text{V}$ ，如图 3-14 所示。此外，整个实验中用到的其他工具主要有：尼康 D5100 单反照相机、钢尺、万用表、A/B 胶、电烙铁、导线、扒皮钳子、砂纸、钢锯和台虎钳。



图 3-14 Reference 600 型电化学工作站

Fig. 3-14 Reference 600 electrochemical workstation

(2) 实验材料准备

本部分内容主要测量了 4 种钽合金的极化曲线，故用到的材料有：Ta、TaW2.5、TaNb3、TaW10 等，腐蚀介质为含量为 0.6%wt 和 7.14% 的 HBr 溶液。

3.2.2 实验步骤

(1) 制备工作电极。将尺寸为 72.5mm×11.5mm×2mm 的标准试片固定在台虎钳上，利用钢锯将其加工成尺寸约为 20mm×11mm×2mm 的金属块，如图所示，利用 360#砂纸打磨金属块的一个较大的表面，并使用电烙铁把导线焊接在这个表面上，通过 180#~1500#砂纸将这个表面的对面（即工作表面）逐级打磨至镜面，接下来用不导电的 A/B 快干胶将焊有导线的表面以及 4 个侧面进行密封，等待约 15 分钟，胶干之后，用万能表检测涂有 A/B 胶部分的电阻率，确保除工作面以外的其他 5 个面完全密封绝缘之后依次用脱脂棉蘸取丙酮和酒精擦拭工作表面，用吹风机吹干，然后利用单反相机拍摄工作表面的形貌（注意拍摄时工作电极旁边一定要加一个钢尺作为电极的参考）如图 3-15 所示，通过图像处理软件 ImageJ 测量工作表面的面积，测量三次，将测量结果导入 Excel 中计算其平均值并记录数据，最后，将工作电极放入贴好标记的自封袋中备用。

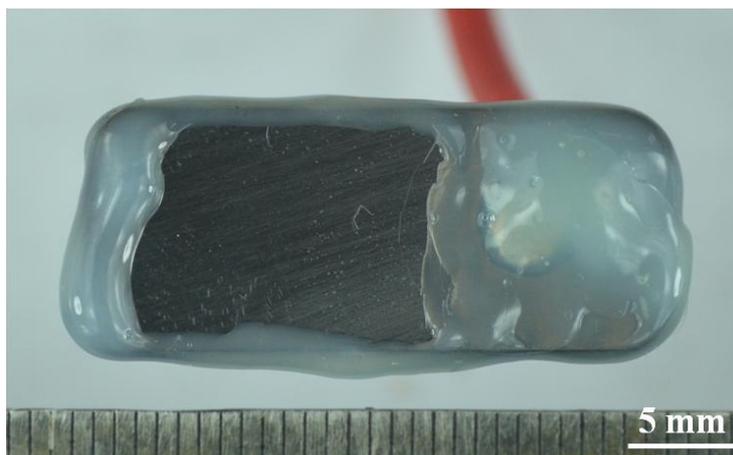


图 3-15 极化曲线金属试样

Fig. 3-15 The metal test specimen for polarization curve testing

(2) 电极的连接。分别将参比电极、工作电极以及对电极与 Reference 600 电化学工作站中相应的接线进行正确连接，打开工作站的电源。

(3) 自腐蚀电位测量。测量体系极化曲线前，要确定体系是否处于稳定状态，可利用电化学测量系统中的 corrosion potential 功能确定体系是否已达到稳定，操作步骤如下：打开计算机，打开电化学测量系统应用程序。在左侧主程序菜单下选择“Experiment”→“DC corrosion”→“corrosion potential”，弹出自腐蚀电位测量试验设置对话框（图 3-16）。实验时间设为 3600s，采样周期设为 0.5s，样品表面积为第一步中 ImageJ 软件计算出来的面积。

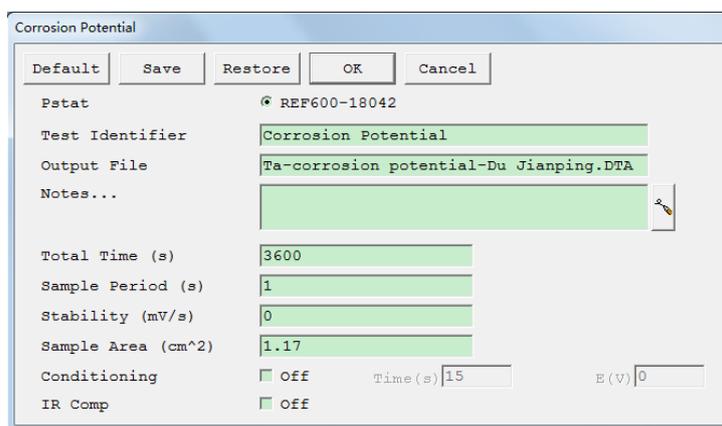


图 3-16 自腐蚀电位试验测量参数设置对话框

Fig. 3-16 Test dialog box of the and corrosion potential

(5) 动电位极化曲线测量。回到主菜单，依次选择“Experiment”→“DC corrosion”→“potentiodynamic”，弹出动电位极化曲线测量试验设置对话框（图 3-16），设置电位扫描区间为-0.25V 到+1V（以自腐蚀电位为参考），扫描速率设置为 0.16mV/s，采样周

期为 1s，样品表面积设置为第一步中 ImageJ 软件计算出来的数值。参数设置完成后点击 OK 开始动电位极化曲线的测量，完成后实验结果会自动保存。

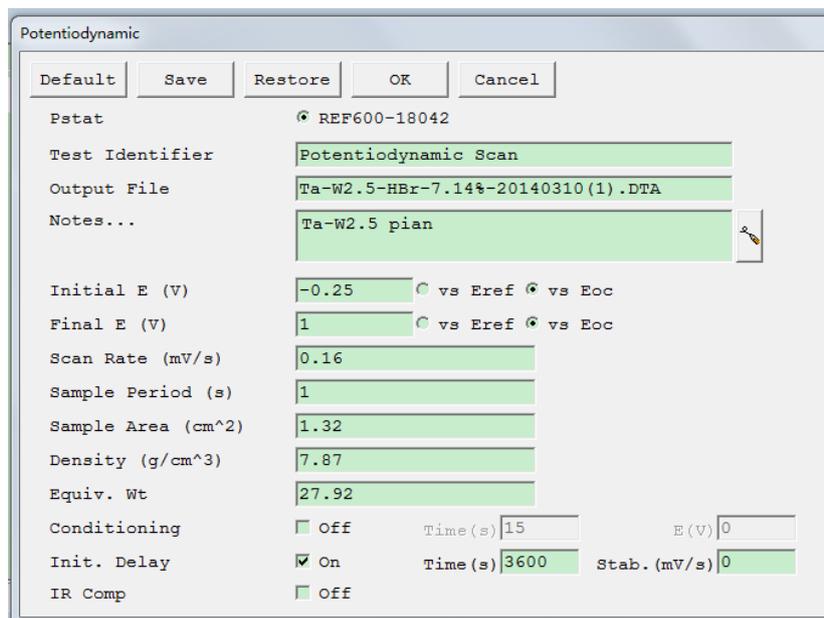


图 3-17 动电位极化曲线测量参数设置

Fig. 3-17 Parameter dialog of the measurement of potentiodynamic polarization curve

(6) 自腐蚀电位与自腐蚀电流密度测量。打开 GAMRY 公司生产的 Reference 600 电化学工作站自带软件包中的 Gamary Echem Analyst 模块，点击鼠标选取功能，在极化曲线塔菲尔极化区中的阴极极化区和阳极极化区各选取一个点，然后依次选择菜单栏中的 potentiodynamic → Tafel Fit 功能，进入自腐蚀电位和自腐蚀电流密度计算对话框，如图 3-18 所示，然后记录下相应的数值。

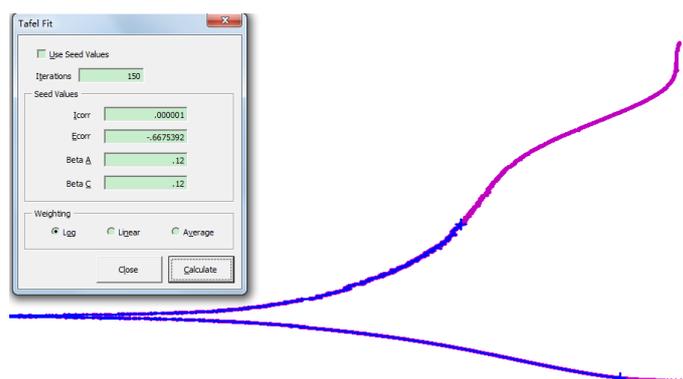


图 3-18 自腐蚀电位和自腐蚀电流密度计算

Fig. 3-18 Calculation dialog box of the corrosion current and corrosion potential

3.2.3 结果与讨论

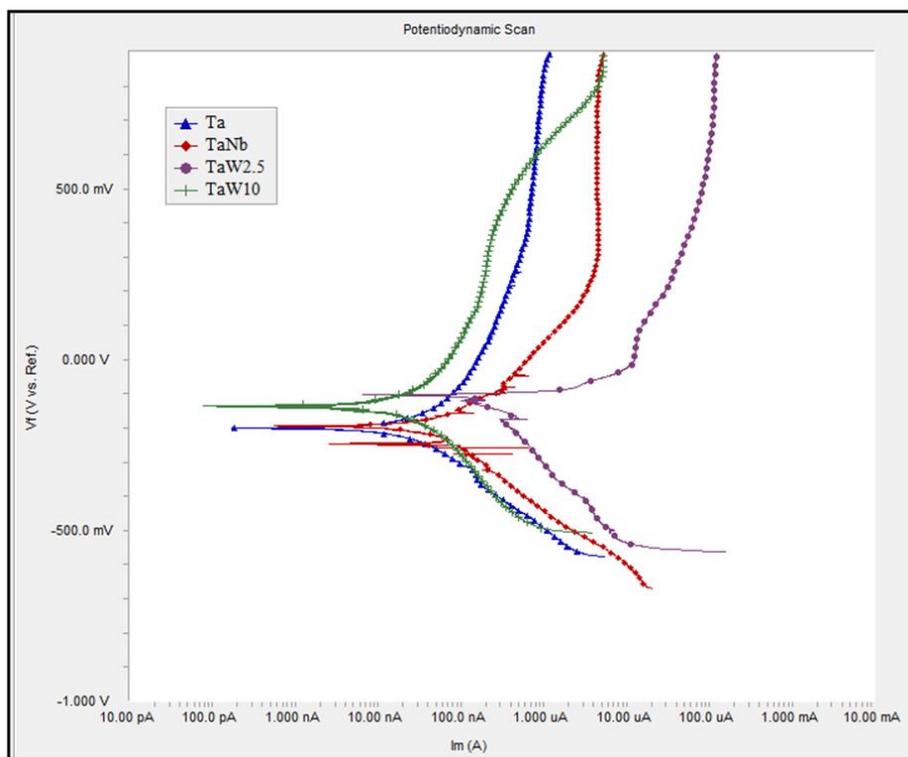
实验分别选取了 0.6% wt 的 HBr 水溶液和 7.14% wt 的 HBvfr 水溶液作为腐蚀环境溶液，对 Ta、TaW2.5、Ta Nb3、TaW10 共 4 种材质进行了极化曲线测试。其中 0.6% wt 的

HBr 溶液是溴化氢在溴化丁基橡胶生产装置所处腐蚀环境中的比例，7.14%wt 的 HBr 溶液是在溴化丁基橡胶生产装置所处腐蚀环境中 HBr 含量与 H₂O 的当量含量，即在真实腐蚀环境下 HBr 与 H₂O 含量的比值。4 种材质在两种溶液环境下的电化学极化曲线如图 3-19 所示，它们在两种环境下的 E_{corr} 和 i_{corr} 如下表 3-11 所示。从图和表中可以看出：4 种材质在 7.14%wt 的 HBr 水溶液中的自腐蚀电位均明显低于它们在 0.6%wt 的 HBr 水溶液的自腐蚀电位，表明材质在 7.14%wt 的 HBr 水溶液中更容易产生腐蚀的倾向；4 种材质在两种不同浓度 HBr 水溶液中的 i_{corr} 均小于 1μA，表明 4 种钽合金在两种溶液环境下的耐蚀性极好，这与本文 3.1.4 中腐蚀挂片实验所得出的结论相一致；由于自腐蚀电流密度的大小反映了腐蚀速率的大小，因此 4 种钽合金在 0.6%wt 的 HBr 水溶液中腐蚀速率由大到小的顺序依次为：TaW2.5>Ta Nb3>Ta>TaW10，在 7.14%wt 的 HBr 水溶液中腐蚀速率向由大到小的顺序依次为：TaW2.5>Ta Nb3>Ta>TaW10，说明 4 种金在两种不同环境下的耐腐蚀能力呈现出相似的规律。

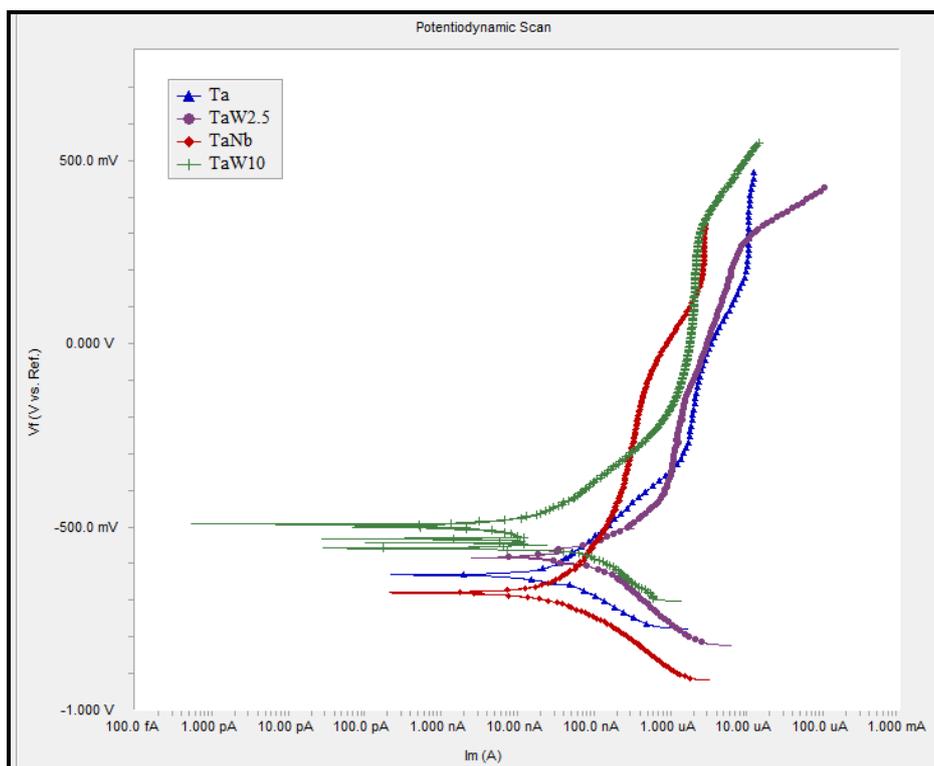
表 3-11 4 种钽合金的自腐蚀电位和自腐蚀腐蚀电流

Table3-14 The corrosion potential and the corrosion current of four kinds of tantalum alloy from current

材质	自腐蚀电位 (V)		自腐蚀电流密度(mA/mm)	
	0.6%wtHBr 溶液	7.14%wtHBr 溶液	0.6%wtHBr 溶液	7.14%wtHBr 溶液
Ta	-2.04E-01	-6.30E-01	4.38E-08	3.42E-08
TaW2.5	-1.33E-01	-5.77E-01	3.55E-07	1.31E-07
Ta Nb3	-2.10E-01	-6.80E-01	9.29E-08	5.82E-08
TaW10	-1.36E-01	-5.29E-01	2.70E-08	1.98E-08



(a)



(b)

图 3-19 4 种钽合金在两种不同环境下的极化曲线
 (a) 0.6%wt 的 HBr 溶液; (b) 7.14%wt 的 HBr 溶液

Fig. 3-19 The polarization curve of four kinds of tantalum alloys under two different conditions
 (a)0.6%wt solution of HBr; (b) 7.14%wt solution of HBr

3.3 钽合金的 SEM 及 EDS 分析

本部分通过利用扫描电子显微镜分析了 4 种钽合金的表面微观腐蚀形貌, 利用 X 射线能谱仪分析了 4 种钽合金的表面元素组成, 更进一步的分析评价了它们的耐腐蚀性能。实验选取的 SEM 及 EDS 实验试样来自本文 3.1 小节 16 组正交腐蚀试验中, 腐蚀情况最严重的 4#实验后的 4 种钽合金试片。

3.3.1 钽合金的 SEM 图像

4 种组分钽合金的 SEM 图片如下图 3-20 所示:

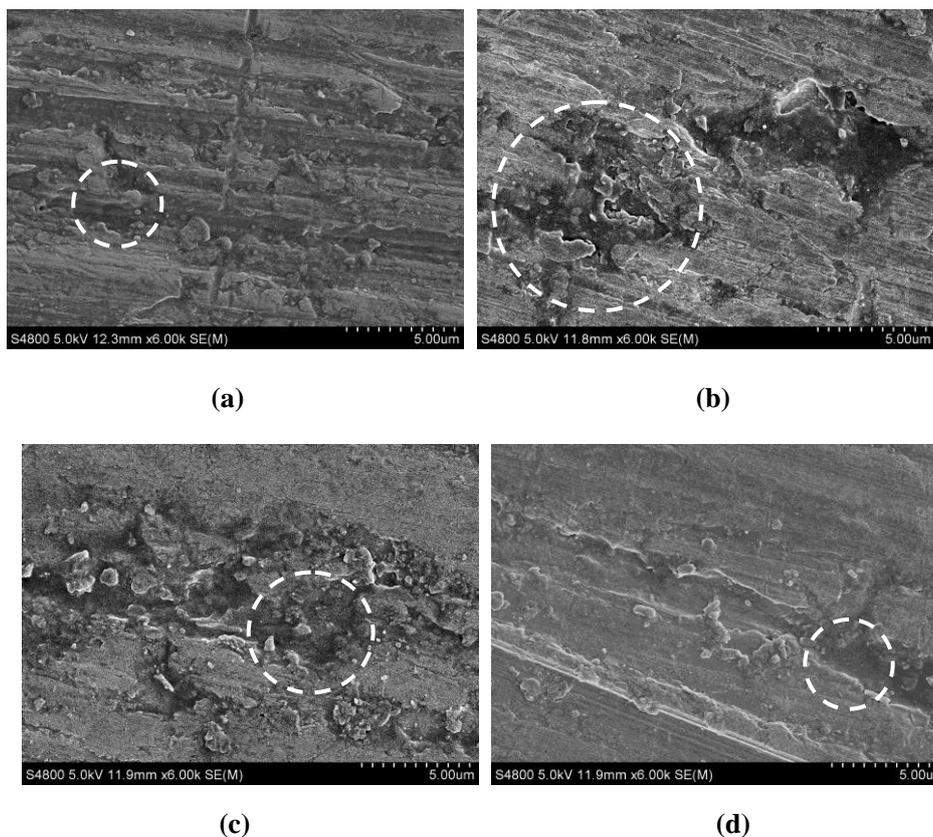


图 3-20 4 种钽合金腐蚀后的扫描电子图像

(a) Ta 表面腐蚀形貌; (b) TaW2.5 表面腐蚀形貌; (c) TaNb3 表面腐蚀形貌; (d) TaW10 表面腐蚀形貌

Fig. 3-20 The scanning electron microscope image on the surface of 4 kinds of Tantalum alloys (a) The Surface corrosion morphology of Ta; (b) The Surface corrosion morphology of TaW2.5; (c) The Surface corrosion morphology of TaNb3;(d) The Surface corrosion morphology of TaW10

对比上图 4 种钽合金在 6000 倍下的扫描电子图像, 可以明显看出 Ta 和 TaW10 表面绝大部分为沿打磨方向的划痕, 且划痕深度较浅。两幅图像的白色圆圈处为因腐蚀产

生的点蚀坑，但点蚀现象并不明显，Ta 与 TaW10 的点蚀坑直径均为 3 μm 左右，但 Ta 表面的点蚀坑数量较 TaW10 多一些。TaNb3 和 TaW2.5 均有相对严重的点蚀出现，TaNb3 点蚀坑直径在 6 μm 左右，点蚀坑深 2 μm 左右，TaW2.5 点蚀坑直径在 8 μm 左右，点蚀坑深 3 μm 左右。由此可以大致推测出 4 种钽合金的耐蚀性能由大到小的顺序依次为 TaW10 > Ta > TaNb3 > TaW2.5，这与前文极化曲线所测得的 4 种钽合金的耐腐蚀性能顺序相一致。

3.3.2 钽合金的 EDS 能谱

4 种组分钽合金的 EDS 能谱如下图 3-21 所示：

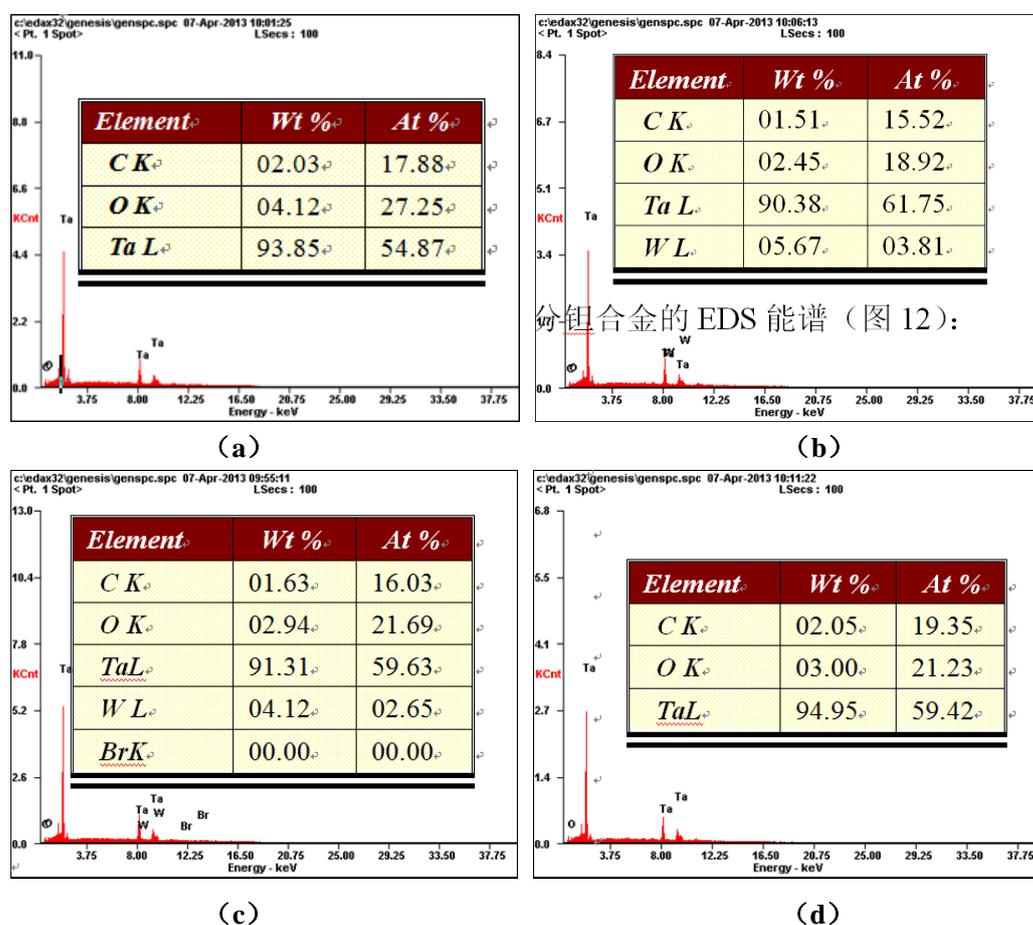


图 3-21 4 种钽合金腐蚀后的 EDS 图像

(a)Ta 表面 X 射线能谱； (b)TaW2.5 表面 X 射线能谱； (c)TaW10 表面 X 射线能谱； (d)TaNb3 表面 X 射线能谱

Fig. 3-21 The EDS image on the surface of 4 kinds of Tantalum alloys

(a) The surface EDS image of Ta; (b) The surface EDS image of TaW2.5; (c) The surface EDS image of TaNb3; (d) The surface EDS image of TaW10

对四种不同组分钽材的 EDS 分析结果显示, 四种钽材表面均形成一层氧化钝化膜, 根据文献调研结果, 这层氧化膜为五氧化二钽, 它具有很强的耐腐蚀性, 是自然界迄今为止已知的最稳定的钝态金属氧化膜。

3.4 本章结论

本章采用耐腐蚀失重实验结合正交试验设计方法, 分析了导致材质发生腐蚀的因素、获取了材质在现场腐蚀环境下的腐蚀速率和表面腐蚀形貌, 评价了 8 种材质在溴化丁基橡胶装置所处腐蚀环境下的耐腐蚀性能优劣。利用极化曲线的方法, 分析了 4 种钽合金的自腐蚀电流密度和自腐蚀电位等电化学特性, 评价了 4 种钽合金在电化学腐蚀环境下的耐蚀性能优劣。采用 SEM 和 EDS 等手段, 分析了 4 种钽合金表面腐蚀形貌, 进一步评价了 4 种钽材质的耐蚀性能优劣。其主要结论如下:

(1) 哈氏合金 C-276 和 3 种不锈钢材质的腐蚀程度受温度、 H_2O 、 Br_2 、HBr 和转速限制, 但 Br_2 的影响最大。

(2) C-276 只有在 H_2O 、 Br_2 、HBr 和转速等 4 种因素同时存在的情况下, 才会产生较为严重的腐蚀, 否则, 腐蚀速率较小。

(3) 4 种钽合金耐蚀性能极好, 远远优于哈氏合金及 3 种不锈钢合金。

(4) C-276、316L、SAF2507、904L、Ta、TaW2.5、TaNb3 和 TaW10 的耐蚀顺序由好到坏为: TaW10> Ta >Ta Nb3>TaW2.5>> C-276>904L>SAF2507>316L。

第四章 混合器耐溴腐蚀涂层制备

4.1 耐蚀涂层材料准备

实验根据前文已有的对腐蚀因素、腐蚀速率的把握，并结合大量的文献资料调研结果，初步确认并购买了3类6种涂层材料。分别是陶瓷涂层——碳化硅（SiC）、碳化钛（TiC）、碳化钨（WC）^[32]和塑料涂层——乙烯三氟氯乙烯（ECTFE）、过氟烷氧基化物（PFA）和金属涂层——钽（Ta）。

4.1.1 陶瓷涂层（SiC、TiC、WC）

SiC 是一种具有非常好的化学稳定性以及很高的硬度的化合物，这是因为碳化硅中 C 与 Si 以共价键结合成类似金刚石的晶胞结构所致，此外，碳化硅还具有很好的抗辐射能力和较好的耐热性能^[33-34]，其中，碳化硅在各种介质中的耐腐蚀性能如下表 4-1 所示。

表4-1 SiC的抗腐蚀质量减少值（mg/cm³ a）

Table4-1 The corrosion weightlessness of SiC (mg/cm³ a)

实验	温度（℃）	无压烧结 SiC
98%硫酸	100	1.8
50%氢氧化钠	100	2.5
53%氢氟酸	25	<0.2
85%磷酸	100	<0.2
70%硝酸	100	<0.2
45%氢氧化钾	100	<0.2
25%盐酸	70	<0.2
10%氢氟酸+57%硝酸	25	<0.2

注：抗腐蚀质量减少值评价标准：>1000 mg/cm³ a，几天内即破坏；100~990 mg/cm³ a，使用期<1个月；50~100 mg/cm³ a；使用期<1a；10~49 mg/cm³ a，小心注意使用；0.3~9.9 mg/cm³ a，可长期使用；<0.2 mg/cm³ a，长期使用，无明显腐蚀。

碳化钛是一种重要的非氧化物陶瓷材料^[35]，它具有很高的熔点（3260℃）、较低的密度（4.93gcm⁻¹）、极高的硬度、很高的抗腐蚀性和抗氧化物能力。目前碳化硅已经在机械工业、微电子工业、新能源行业、医学器材等等很多领域得到了广泛的应用。具体如下表4-2。

表4-3 TiC的力学性能

Table4-3 The mechanical properties of TiC

性能	单位	TiC
弹性模量	GPa	410-460
维氏硬度	GPa	29-34
弯曲强度	MPa	52-60
热导性能	W/MK	16.7
熔点	°C	3067
密度	g/cm ³	409-493

WC陶瓷涂层因其具有很好的耐腐蚀性能、耐磨性能以及很高的上粉率，在材料的耐磨损和耐腐蚀领域得到了广泛的应用。实验中用到的三种涂层材料粉末如下图4-1所示：

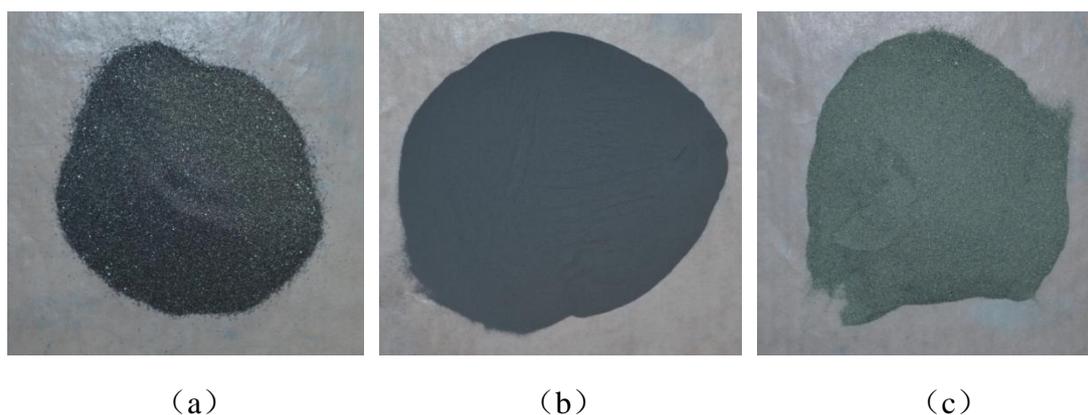


图4-1 陶瓷涂层粉末

(a) TiC粉末; (b) WC粉末; (c) SiC粉末

Fig. 4-1 The powder of Ceramic coating

(a) The powder TiC; (b) The powder WC; (c) The powder SiC

4.1.2 特氟龙涂层 (ECTFE、PFA)

二十世纪三十年代，美国杜邦公司发明了聚四氟乙烯 (PTFE)，由于它具有优异的耐蚀性、不粘性、低摩擦性、不润湿性、耐热性等^[36-37]，这种材料一经推广便在在市场上广受欢迎，被称为“塑料王”，之后杜邦公司在聚四氟乙烯的基础上进行了改性，而得到一系列的氟聚合物，并把这些该型后的产品统称为特氟龙塑料。比较有代表性的氟

聚合物有主要有、氯化乙烯共聚物（FEP）、全氟烷氧基树脂（PFA）、乙烯-四氟乙烯共聚物ETFE等等，他们的一些性质见下表4-4和表4-5，。本文实验中用到的两种塑料涂层材料粉末为PFA和乙烯三氟氯乙烯共聚物（ECTFE），他们的粉末形貌如下图4-2所示：

表4-4 几种特富龙涂层的力学性能

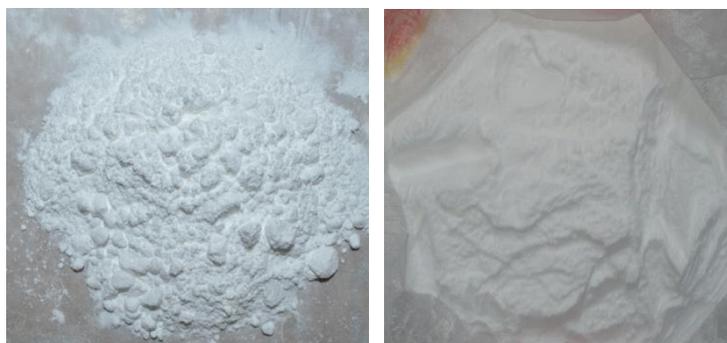
Table4-4 The mechanics performance of several kinds of teflon coatings

特性	ASTM 标准	单位	PTEE	FEP	PFA	ETFE
比重	D792		2.15	2.15	2.15	1.76
拉伸强度	D1457	兆帕	21-35	23	25	40-47
伸长率	D1457	%	300-500	325	300	150-350
弯曲模量	D790	兆帕	500	600	600	1200
耐折度	D2176	(MIT)	>106	5-80×103	10-500×103	10-27×103
冲击强度	D256	J/m	189	无断裂	无断裂	无断裂
硬度	D2240	邵氏硬度	50-65	56	60	72
耐磨性		mg	7.9-9.7	11.1-15.2		13.4
摩擦系数	D1894		0.05-0.10	0.08-0.03	0.2	0.3-0.4

表4-5 几种特富龙涂层的化学性能

Table4-5 The chemical properties of several kinds of teflon coatings

特性	ASTM 标准	单位	PTEE	FEP	PFA	ETFE
耐化学品/溶剂	D543		优异	优异	优异	优异
吸水性, 24h	D570	%	<0.01	<0.01	<0.03	<0.03
耐候性	佛罗里达暴晒	不受影响的年数	20	20	10	15



(a)

(b)

图4-2 特氟龙涂层粉末

Fig. 4-2 The coated powder of Teflon
(a) Powder of ECTFE; (b) Powder of PFA

4.1.3 金属涂层 (Ta)

钽是一种具有非常优异的耐蚀性能金属材料，它在1500℃以下除氢氟酸外的绝大多数腐蚀环境中均能够保持良好的化学稳定性^[38-39]。这是由于钽金属表面能够形成一层氧化膜—— Ta_2O_5 ，这层膜不仅具有很好的化学稳定性而且与Ta基材结合的非常牢固，加上膜层自身非常致密，这些都赋予了钽极好的耐腐蚀性能，钽在几种腐蚀性较强的酸性溶液中的年腐蚀速率见表4-6，本文实验中用到的Ta金属涂涂层材料粉末如下图4-3所示：

表4-6 钽在各种溶剂中的年腐蚀速率

Table4-6 The corrosion rate Ta in various solvents

溶剂	浓度 (%)	温度 (°C)	腐蚀速率
硝酸	35-浓	24-224	0.0000
氢溴酸	浓	0-150	0.0000
氢硅酸	浓	0-150	溶解
氢氟酸	40	20-100	溶解
硫酸	浓	50-300	0.0000-1.368
盐酸	20-浓	19-100	0.0000
磷酸	85-浓	15-250	0.0000-20
苛性酸	5-40	100-110	一般-迅速溶解



图4-3 Ta涂层粉末

Fig. 4-3 The coated powder of Ta

4.2 耐腐蚀涂层制备

4.2.1 涂层制备方式选择

由于6种涂层材料具有不同的物理化学性能，在将他们制备成涂层时应选择适合的喷涂方式，本实验利用静电喷涂的方法备出了ECTFE和PFA两种塑料涂层，利用等离子静电喷涂的方法分别制备出了TiC、SiC和WC三种陶瓷涂层以及金属涂层Ta^[40-41]。6种涂层材料及其对应的制备方式如下表4-7所示。

表4-7 6种涂层材料的喷涂方式

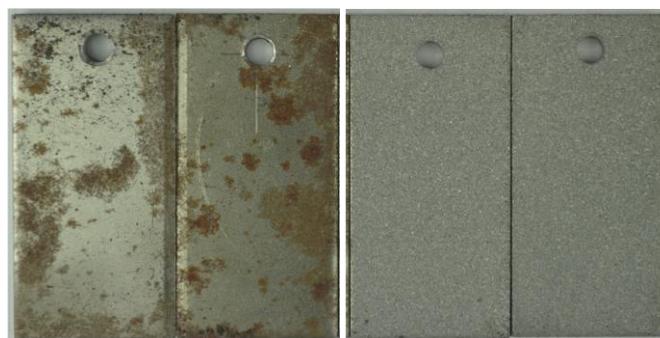
Table4-7 The spraying method of 6 kinds of coating materials

涂层材料	制备方式
TiC	等离子喷涂
SiC	等离子喷涂
WC	等离子喷涂
Ta	等离子喷涂
ECTFE	静电喷涂
PFA	静电喷涂

4.2.2 涂层制备工艺流程

(1) 等离子喷涂

第一步，试样准备。利用线切割技术将20#钢加工成长50mm、宽25mm、厚3mm的试样；利用丙酮和酒精对试样进行除油、清洗，具体步骤见本文3.1.3；利用北京新迪表面技术设备有限公司生产的CMD-600M型喷砂机对试样表面进行喷砂处理，喷砂前后试样图片如图4-4所示，将喷砂后的试片置于干燥箱内，备用。



j (a) 喷砂前

(b) 喷砂后

图4-4喷砂处理前后试样形貌

Fig. 4-4 The sample morphology before and after blasting
(a)Before blasting; (b)After blasting

第二步，设置工艺参数。喷涂参数对制备出来的涂层的各项性能影响较大，以喷涂功率为例，功率过大，会导致涂层粉末材料分解、脱碳、氧化等现象，功率过低又会影响涂层的结合力和涂层上粉率等性质，实验中用到的离子喷涂工艺参数如下表4-8所示，根据表中的数据调整好等离子喷涂的仪器参数。

表4-8 等离子喷涂工艺参数

Fig. 4-8 The parameters table of plasma spraying process

涂层材料	喷涂工艺			
	喷涂电压 (V)	喷涂电流 (A)	送分气流	喷涂距离 (cm)
TiC粉末	65	550	7	10
SiC粉末	70	500	7	15
WC粉末	65	500	7	10
Ta粉末	60	500	7	15

第三步，喷涂涂层。将第一步加工处理好的试样用螺钉固定在支架上，以避免喷涂时喷枪产生的气焰将试样吹走，接下来利用等离子气焰预热待喷涂试片，预热时间根据试样尺寸大小及试样材质来确定，针对本实验中用到的50mm×50mm×3mm的20#钢样，预热时间约10~15s。然后根据喷涂参数调整送粉气流大小，向喷枪内送入涂层粉末，将喷枪朝向无人安全处，等待气焰变长、变色，说明此时火焰中携带了涂层粉末，待气焰稳定1~2s左右，进行喷涂，喷涂时尽量使喷枪匀速移动以便获取均匀的涂层。将喷涂后的涂层，冷却降温，放入密封袋中待用。等离子喷涂制备出的4种涂层的宏观形貌如下图4-5所示。



(a)



(b)



(c)



(d)

图4-5 等离子喷涂制备的4种涂层

(a) TiC涂层; (b) SiC涂层; (c) WC涂层 ; (d) Ta涂层

Fig. 4-5 4 kinds of coatings Prepared by plasma spraying

(a) TiC coatings; (b) SiC coatings; (c) WC coatings; (d) Ta coatings

(2) 静电喷涂

静电喷涂与等离子喷涂的工序相似但较为简单，都包括试片喷砂处理、试片清洗、试片预热、试片喷涂等工艺过程，不同的是，静电喷涂每次喷涂后都要在一定温度下烘烤一定时间，待上一道涂层固化后，进行下一道涂层的喷涂及烘烤流程，ECTFE和PFA两种特氟龙塑料涂层具体的喷涂工序如下表4-8和表4-9所示，实验中制备出的不同厚度的ECTFE和PFA两种塑料涂层的宏观形貌如下图4-6所示。

表4-8 ECTFE涂层的喷涂工艺

Table4-8 The spraying technology of ECTFE coatings

工序号	ECTFE		
	工序	温度 (°C)	时长 (min)
1	工件做前处理	\	
2	预热	320	120
3	喷涂底漆	300	40
4	喷涂面漆一次	280	30
5	喷涂面漆二次	280	30
6	喷涂面漆三次	270	40
7	喷涂面漆四次	260	50

表4-9 PFA涂层的喷涂工艺

Table4-9 The spraying technology of PFA coatings

工序号	PFA		
	工序	温度 (°C)	时长 (min)
1	工件做前处理	\	
2	预热	300	120
3	喷涂底漆	280	60
4	喷涂面漆一次	400	180
5	喷涂面漆二次	380	210
6	喷涂面漆三次	370	210
7	喷涂面漆四次	360	240
8	喷涂面漆五次	350	240~300



(a)



(b)

图4-6 等离子喷涂制备的2种涂层

(a) ECTFE涂层; (b) PFA涂层

Fig. 4-5 4 kinds of coatings Prepared by plasma spraying

(a) ECTFE coatings; (b) PFA coatings

4.3 耐腐蚀涂层性能评价

本部分工作主要是对已经制备出的塑料涂层和陶瓷涂层进行耐腐蚀性能和力学性能测试，以检验涂层能不能满足溴化丁基橡胶混合装置的腐蚀环境条件对涂层耐蚀性能的要求，以及装置运行时对涂层力学性能的要求。其中对于涂层耐腐蚀性能测试，主要通过涂层的挂片腐蚀试验，对比实验前后涂层表面形貌的变化（如起泡、脱落、粉化、颜色变化和光泽度变化等）来评价涂层耐蚀性能及失效程度。对于涂层力学性能测试，由于前文整合的调研材料里面已经给出了几种涂层相关的硬度、耐磨性等参数，加上溴化丁基橡胶混合装置所处的介质环境为正己烷、水、橡胶、液溴等液体环境介质，对材料的硬度、耐磨性、抗冲击性能要求不高，故这里主要通过涂层的结合力考察其力学性能。另外，对于材料本身具有很好耐蚀性的涂层，厚度和孔隙率的对其耐蚀性能影响很大，故本文首先测量并分析了涂层的厚度和正、截面的SEM形貌。

4.3.1 涂层上粉率

涂层的上粉率反映了制备涂层的难易程度，不同涂层材料的上粉率差异很大，上粉率高的涂层材料在进行涂层制备时效率高、材料利用率高且能够方便的制备出较厚的涂层，以满足对材料利用率、涂层耐蚀性能及涂层制备成本的要求。通过测量不同涂层材料在统一的时间内所制备涂层厚度^[42-43]，可以分析并评价出各涂层材料上粉率的高低。实验利用型涂层测厚仪对制备出的TiC、SiC、WC、Ta、ECTFE和PFA六种涂层的厚度进行了测量。分别从6组涂层试样中各取出3个试片，在每个试片上选取a、b、c、d、e

共5个测量点记录涂层厚度，5个测量点的分布位置如图4-7所示，并将测量所得的涂层厚度列于下表4-9和表4-10。



图4-7 试片厚度测量位置

Fig. 4-7 position for thickness measuring

表4-9 等离子喷涂涂层厚度

Table4-9 The thickness of plasma spraying coatings

涂层	测量位点					平均厚度 (μm)	厚度范围 (μm)
	a	B	c	d	e		
TiC	1#	27.7	24.0	25.4	19.9	27.5	
	2#	46.3	46.7	32.0	25.7	28.8	17.4~46.7
	3#	22.2	43.2	17.4	24.6	35.0	
SiC	1#	28.1	31.1	27.7	21.7	27.4	
	2#	25.4	24.9	17.9	15.7	19.2	11.2~40.2
	3#	22.3	40.2	18.0	14.2	11.2	
WC	1#	492	426	695	414	725	
	2#	291	319	427	254	463	291~725
	3#	325	334	360	437	459	
Ta	1#	305	352	393	405	418	
	2#	276	232	274	266	265	266~418
	3#	293	305	353	347	341	

(1) 等离子喷涂涂层

从表中可以看出：三个喷有TiC涂层的试样中，各试样的平均厚度分别为24.9 μm 、35.9 μm 和28.5 μm ，涂层最小厚度为17.4 μm ，最大厚度仅为46.7 μm ，参考工业环境下GBT 9793-1997 《金属和其他无机覆盖层热喷涂锌铝及其合金中针对涂层厚度的建议》，涂

层最小厚度至少应该大于100 μm ，因此，TiC涂层材料的上粉率较低，在合理的时间难以制备出厚度合适的涂层，此外，与塑料涂层相比，陶瓷材料所制备出的涂层普遍存在较大的孔隙尺寸和较高的孔隙率，因此利用等离子喷涂制备出的TiC涂层不适在合本文所述的腐蚀环境下对涂层基材进行耐蚀保护；三个喷有SiC涂层的试样中，各试样的平均厚度分别为27.2 μm 、20.6 μm 和21.8 μm ，涂层最小厚度为11.2 μm ，最大厚度为40.2 μm ，说明SiC涂层亦不适合作为本文所述的腐蚀环境下的防腐蚀保护措施；三个喷有WC涂层的试样中，各试样的平均厚度分别为351 μm 、383 μm 和375 μm ，涂层最小厚度为291 μm ，最大厚度为725 μm ，三个喷有Ta涂层的试样中，各试样的平均厚度分别为375 μm 、263 μm 和328 μm ，涂层最小厚度为266 μm ，最大厚度为418 μm ，说明Ta涂层材料和WC涂层材料的上粉率远大于TiC涂层和SiC涂层，能够较方便的制备出满足工业腐蚀环境对涂层厚度要求的涂层，且涂层粉末利用率高。

(2) 静电喷涂涂层

静电喷涂涂层是利用基材与粉末之间的相异的静电作用力将粉末吸附在基材上，经烘箱加热固化而成。这种涂层制备工艺能够方便的根据需要制备出厚度从100 μm 到1000 μm 不等的涂层，一次性上粉率可达85%~90%^[45]，且粉末可再回收利用。表4-10中为ECTFE和PFA两种塑料涂层的厚度值。

表4-10 ECTFE和PFA涂层厚度

Table4-10 The thickness of ECTFE and PFA coatings

涂层	测量位点					平均厚度 (μm)	厚度范围 (μm)
	a	b	c	d	e		
ECTFE	1#	186	164	199	207	227	197
	2#	550	535	572	548	520	545
	3#	832	818	846	800	827	824.6
PFA	1#	224	243	251	233	255	241
	2#	496	447	473	455	439	462
	3#	773	752	714	768	735	748

6种不同涂层材料所制备出的涂层厚度相差较大，利用静电喷涂的方法制备ECTFE、和PFA两种涂层时，涂层上粉率高、粉末可再次回收利用且能够制备出理想厚度的涂层。利用等离子喷涂的方法制备TiC、SiC、WC、Ta涂层时，不同涂层材料之间的上粉率差

异较大，WC、Ta两种涂层材料上粉率较佳，TiC、SiC两种涂层材料的上粉率较差。受涂层厚度和涂层上粉率的限制，TiC、SiC两种材料不宜作为耐溴腐蚀的涂层。

4.3.2 涂层微观形貌分析

通过分析涂层的微观形貌不仅可以直观的观察涂层的厚度在不同截面位置的分布情况，还可以分析涂层与基材表面的结合情况以及涂层自身的结合情况并对比分析几种涂层的孔隙率大小等信息^[44]。本实验首先利用尼康D5100型单反照相机并辅以可以拍摄微距的反接镜头，记录了由等离子喷涂方法制备的WC涂层、Ta涂层和由静电喷涂方法制备出的ECTFE涂层、PFA涂层的微观形貌，如下图4-8所示。然后利用扫描电子显微镜记录了WC、Ta、ECTFE和PFA 4种涂层的截面SEM形貌，如下图4-9所示，最后根据图像灰度的原理，利用ImageJ软件将图4-8中的表面形貌处理成黑白的颜色，其中黑色代表孔隙、白色代表涂层，如下图4-10所示。

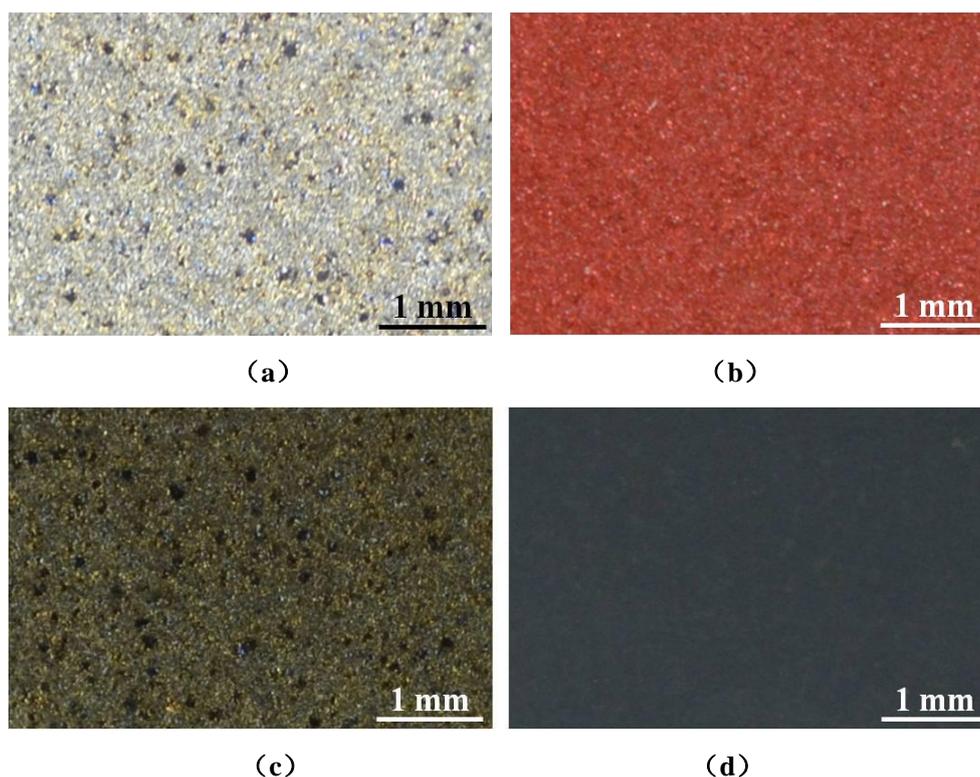
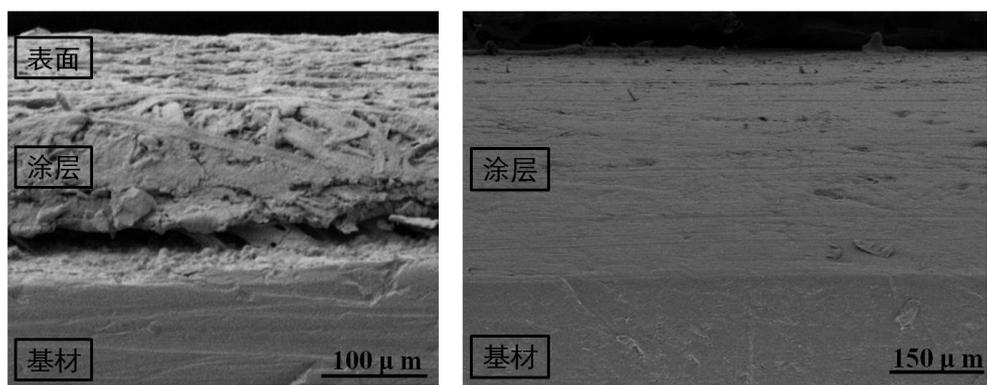


图4-8 WC、PFA、Ta和ECTFE涂层的表面形貌

(a) WC涂层; (b) PFA涂层; (c) Ta涂层; (d) ECTFE涂层

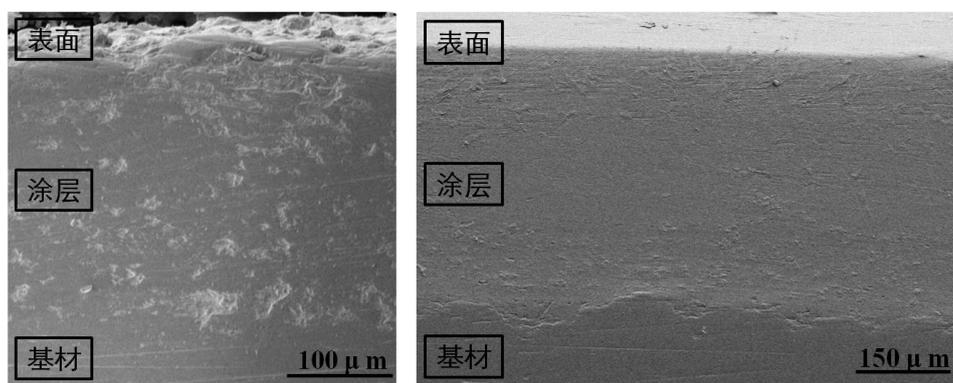
Fig. 4-8 The surface morphology of WC, PFA, Ta and ECTFE coatings

(a) WC coating; (b) PFA coating; (c) Ta coating; (d) ECTFE coating



(a)

(b)



(c)

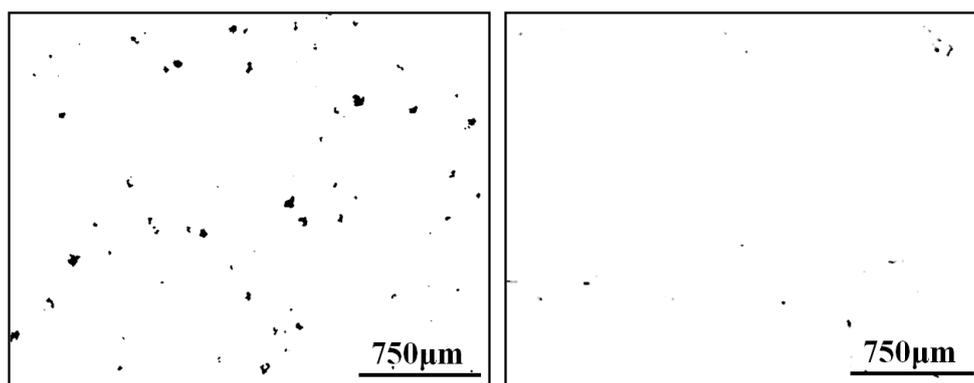
(d)

图4-9 WC、PFA、Ta和ECTFE涂层的截面SEM形貌

(a) Ta涂层; (b) WC涂层; (c) 涂层; ECTFE (d) PFA涂层

Fig. 4-9 The Cross section SEM morphology of WC, PFA, Ta and ECTFE coatings

(a) WC coating; (b) PFA coating; (c) Ta coating; (d) ECTFE coating



(a)

(b)

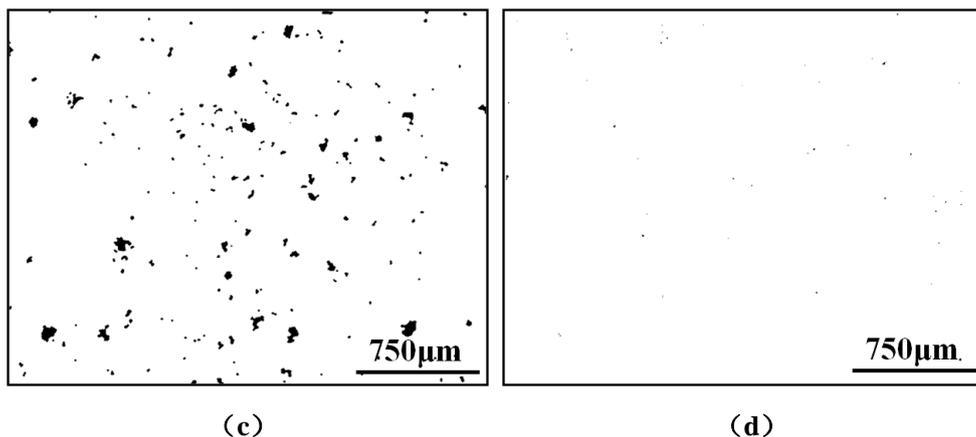


图4-10 WC、Ta、ECTFE和PFA涂层的表面孔隙

(a) Ta涂层; (b) PFA涂层; (c) WC涂层; (d) ECTFE涂层

Fig. 4-10 The surface pore of WC, Ta, ECTFE and PFA coatings

(a) WC coating; (b) PFA coating; (c) Ta coating; (d) ECTFE coating

由图4-8中WC、Ta、ECTFE和PFA等4种涂层的表面微观形貌和图4-10中WC、Ta、ECTFE和PFA等4种涂层的表面孔隙可以看到：Ta涂层和WC涂层表面均存在较多的孔隙，且在相同面积上Ta涂层的孔隙数量多于WC涂层，ECTFE涂层和PFA涂层表面致密无孔，但PFA涂层表面较ECTFE表面粗糙。这是由于等离子喷涂是利用高速气流将被熔融的涂层粉末材料喷在涂层基材上，涂层材料之间通过塑性变形进行相互连接形成涂层，在这个过程中高速气流对涂层粉末产生的作用力以及涂层材料之间不均匀的变形直接导致了并促进了等离子喷涂制备出涂层的孔隙产生与增加，而静电喷涂是利用喷枪尖端的极针使得涂层材料感应出负电，涂层材料通过自身与带正电的基材之间静电场产生的静电作用力而被吸附到基材表面，喷枪中的气流对涂层材料的影响较小，且涂层材料由于彼此间异性相斥的静电作用力而其在基材表面上能够均匀分布，最终经过烘烤相互交联而形成致密无孔的涂层，因此ECTFE涂层和PFA涂层表面的孔隙率远远低于Ta涂层和WC涂层。另外，不同的涂层材料具有不同的物理和化学性能，如Ta和WC两种涂层材料在利用等离子火焰加热并喷涂时，熔融与半熔融的状态不同，材料加热后的塑性变形能力也不同，产生的孔隙也不同，这是Ta涂层的孔隙数量多于WC涂层；ECTFE和PFA两种涂层材料在通过静电喷枪时的带电能力不同，涂层材料自身的极性不同，制备出的涂层表面也就存在差异了，这是ECTFE涂层表面较PFA表面更加致密的原因。

由上图4-9 WC、Ta、ECTFE和PFA等4种涂层的截面微观SEM形貌可以看到：利用等离子喷涂制备的Ta涂层与基材结合极好，基本上分辨不出涂层与基材间的涂层界限，

但涂层截面存在较多的缺陷，会降低涂层的耐蚀性能；利用等离子喷涂制备的WC涂层截面疏密不一，腐蚀介质容易通过疏松的涂层部位渗入，进而与基材接触产生腐蚀现象，影响了涂层的耐蚀性能，且WC涂层与基材之间出现了明显的分层现象，涂层底部与基材结合部分孔隙较大，仅有少量的WC涂层材料粘连在基材上，这严重影响了涂层与基材之间的结合力；利用静电喷涂制备的ECTFE涂层与基材结合良好，ECTFE材料在涂层界限处填充充分，没有空隙、分层等缺陷，涂层材料在截面上分布均匀整齐，涂层内部致密无孔，涂层材料之间结合良好；静电喷涂制备的PFA涂层与基材结合良好，材料在涂层基材上填充充分，涂层与基材结合处及涂层之间致密无孔，但涂层内部出现层状结构，这会影响涂层之间的结合力。

综合分析WC涂层、Ta涂层、ECTFE涂层和PFA涂层的表面和截面微观SEM形貌可以发现：相比利用等离子喷涂制备出的Ta和WC涂层，利用静电喷涂制备出的ECTFE和PFA两种塑料涂层较为均匀、致密、光滑。这一方面与涂层粉末形成涂层时的工艺过程有关，另一方面也与涂层材料的相关物理和化学性能有关，ECTFE和PFA两种塑料粉末较金属Ta粉末和陶瓷WC粉末具有较低的熔点、较好的热加工性能。

4.3.3 涂层结合力测试

涂层材料与基材之间结合力的强弱是涂层能否最终应用在实际生产环境的一项关键指标，结合力较好的涂层体系能够保证涂层整体功能的完整性，避免涂层因外界机械环境变化而脱落，是保证制备出的涂层能够具有一定使用寿命的必要条件。实验分别利用拉开发测量了Ta涂层、WC涂层、ECTFE涂层和PFA涂层的结合力，并利用划格法进一步评价了ECTFE涂层和PFA涂层的结合力等级。

(1) 拉开发

利用英国易高Elcometer108 digital adhesion型液压附着力测试仪对4种涂层的结合力进行测试时，首先将双组份慢干胶液用聚四氟乙烯搅拌棒混合均匀，将胶液均匀的涂抹在Elcometer108 digital adhesion测试仪的拉拔接头表面和涂层表面，注意拉拔接头中间开孔位置不要有胶，拉拔接头胶结在涂层表面，置于平稳处，静置24小时以上，然后将拉拔接头安装在拉拔器上，向后轻旋拉拔器上的旋紧手柄直至转不动为止，调整拉拔器上的参数，长按清零按钮约三秒左右，使拉拔器显示器上MAX和PIN的读数为零，然后缓慢均匀的旋进手柄，直至拉拔接头与涂层表面分离，此时记录下显示屏上MAX的读数，单位为psi（磅/平方英寸），将其换算成MPa（兆帕）的单位， $1\text{psi}=0.006895\text{MPa}$ ，并用

单反相机记录下涂层拉开后的形貌，Ta涂层、WC涂层、ECTFE涂层和PFA涂层的结合力测量结果和实验结果形貌分别列于下表4-11和图4-11，从表中可以看出：①在进行Ta涂层的结合力测试时，发生了胶体与涂层表面脱离，而涂层与基材仍完好无损的现象，表明Ta涂层与基材结合力大于1416 psi \approx 9.76MPa，而超过了胶的结合强度，致使附着力测试仪在尚未将涂层从基材上拉开前，涂层与拉拔器接头间的胶体由于粘结强度不够而被拉开。ISO 12944中规定，防腐涂层的结合力一般应大于5MPa，根据这一标准，Ta涂层在基材上的附着力能够很好的满足溴化丁基橡胶装置的使用要求；②在进行WC涂层的结合力测试时，涂层被粘在其表面的胶拉开，拉开始的结合力为572 psi \approx 3.94MPa，表明制备出的WC涂层不能满足防腐涂层对结合力的要求；③在进行ECTFE涂层的结合力测试时，出现了与Ta涂层相似的情况——涂层完好而胶体被拉开，但是ECTFE涂层在结合力为921 psi \approx 6.35MPa时，胶体便被拉开，这是因为ECTFE涂层材料分子中氟-碳键的分子作用力低，这在宏观上会表现出很好的不粘性，导致胶体被拉开，但拉开时的结合力为6.35MPa > 5MPa，同样可以说明ECTFE涂层能够满足防腐涂层对结合力的要求；④同理，PFA涂层表现出与ECTFE涂层相同的性能——涂层尚未被拉开但胶脱落，另外，与ECTFE涂层相比，PFA涂层胶体脱落时的结合力略小，为853psi \approx 5.89MPa > 5MPa，这是由于PFA为全氟烷氧基树脂碳原子周围有4个氟原子，而ECTFE为乙烯三氟氯乙烯共聚物，碳原子周围只有三个氟原子，PFA分子间作用力低于ECTFE所致。

表 4-11 WC、Ta、ECTFE 和 PFA 涂层的表面孔隙

Table4-11 The adhesion of WC, Ta, ECTFE and PFA coatings

涂层	结合力		备注
	单位 (psi)	单位 (MPa)	
Ta涂层	>1416	>9.76	大于号代表涂层未脱落，但胶被拉开。
WC涂层	572	3.94	
ECTFE涂层	>921	>6.35	大于号代表涂层未脱落，但胶被拉开。
PFA	>853	>5.89	大于号代表涂层未脱落，但胶被拉开。

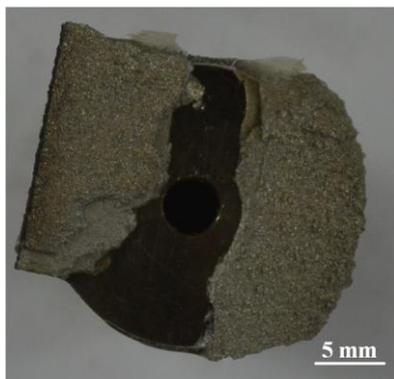


图4-11 WC涂层拉开形貌

(2) 划格法

由上一步结果可知，Ta涂层结合强度为远大于5MPa，能够很好的满足要求，而ECTFE涂层和PFA涂层结合力虽然大于5MPa，但胶体被拉开时的结合力相对较低，因此为了进一步明确两种塑料涂层的结合强度以完善对涂层结合力的评价，实验参照GBGB/T9286~1998色漆和清漆漆膜的划格试验标准的方法与步骤，利用单刃切割刀具进行涂层结合力的划格试验，然后将划格法试验结果用单反相机记录形貌，如图4-12所示，并对比划格法实验结果分级对照表，如表4-12所示，对两种塑料涂层的结合力等级进行评定。从表和图中可以看出ECTFE和PFA两种涂层被单刃刀片切割后，除横竖交叉的十字花切痕外，涂层保持完整，且涂层沿着切割线的边缘无一格脱落情况，由切割线相交形成的交叉口处也没有涂层脱落现象发生，根据表中的评级标准，ECTFE涂层和PFA涂层均属于最好的0级，表明两种特富龙涂层均具有极好的结合力。另外，对于等离子喷涂Ta涂层，虽然没有确定出Ta涂层的结合力大小，但Ta涂层的结合力已经满足实验研究所需要的条件，因此这里不再对Ta涂层结合力h的大小进行进一步的研究。

表4-12 划格法试验结果分级对照表

Tble4-12 The classification of lattice method for binding force

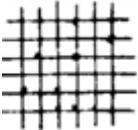
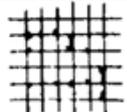
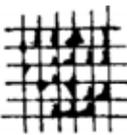
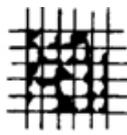
分级	说明	发生脱落的十字交叉切割区的表面外观
0	切割边缘完全平滑，无一个格脱落	—
1	在切口交叉处有少许涂层脱落，但交叉切割面积受影响不能明显大于5%	

表4-12 划格法试验结果分级对照表 (续)

Tble4-12 The classification of lattice method for binding force

分级	说明	发生脱落的十字交叉切割区的表面外观
2	在切口交叉处和/或沿切口边缘有涂层脱落，受影响的交叉切割面积明显大于5%但不能明显大于15%	
3	涂层沿着切割边缘部分或全部以大碎片脱落，和/或在各自不同部位上部分或全部脱落，受影响的交叉切割面积明显大于15%，但不能明显大于35%	
4	涂层沿着切割边缘大碎片脱落，和/或一些方格部分或全部脱落，受影响的交叉切割面积明显大于15%，但不能明显大于35%	
5	剥落层度超过4级	

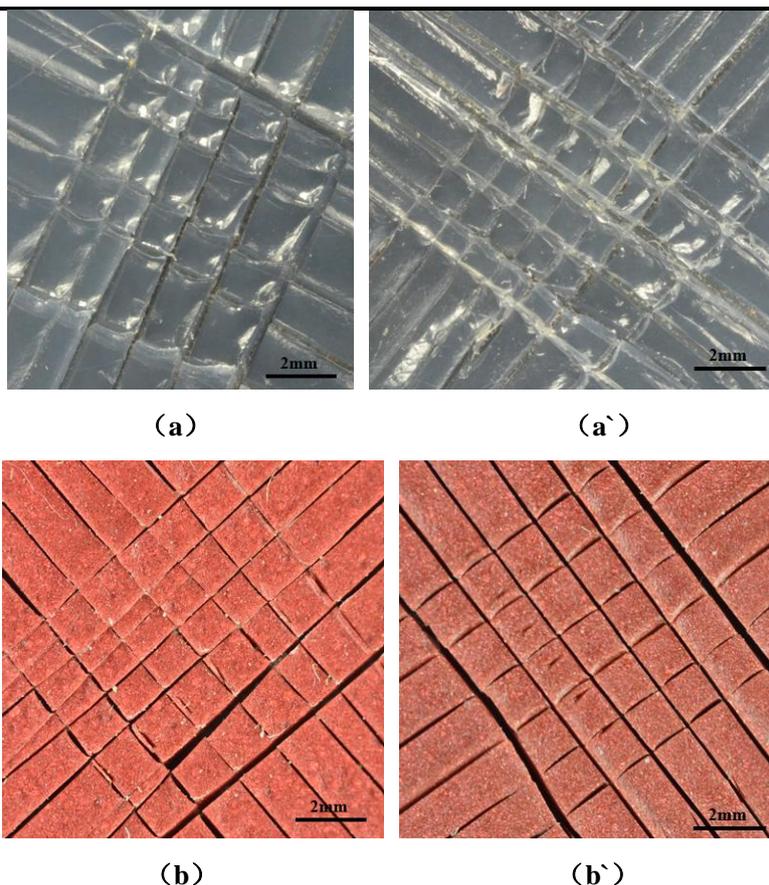


图 4-12 ECTFE 和 PFA 涂层结合力测试形貌

(a) ECTFE 划格试验表面 1#; (a`) ECTFE 涂层划格试验表面 2#; (b) 不锈钢基 PFA 划格试验表面 1# (b`); 铁基 PFA 涂层划格试验表面 2#

Fig. 4-12 coating adhesion morphology of ECTFE and PFA

(a)Surface of ECTFE 1#; (a`)Surface of ECTFE 2#; (b)Surface of PFA 1#; (b`)Surface of PFA 2#

表 4-13 ECTFE 和 PFA 涂层的结合力等级

Table4-13 The adhesion level of ECTFE and PFA coatings

涂层材料	涂层基材	结合力等级	结合力等级说明
ECTFE	1#	0	切割边缘完整平滑、无一格脱落
ECTFE	2#	0	切割边缘完整平滑、无一格脱落
PFA	1#	0	切割边缘完整平滑、无一格脱落
PFA	2#	0	切割边缘完整平滑、无一格脱落

注：ECTFE 划格试片形貌中的亮点为塑料涂层反光所致，非涂层损伤。

4.3.4 涂层耐腐蚀涂层耐腐蚀室内模拟实验

利用动态腐蚀仪，在实验室内模拟溴化丁基橡胶装置所处的现场腐蚀介质及运行环境进行耐腐蚀试验，能够直接方便的评价出涂层能否满足其耐腐蚀性能要求，并对多种涂层方案进行耐腐蚀性能对比。根据本文3.1.4的实验结果，在温度、转速、HBr、Br₂和水含量5种腐蚀因素组合成的16组正交实验中，8种合金受腐蚀破坏层度最大的一个组合为第4#正交试验，其参数如下表4-14所示，本次实验选取了这组实验组合，对制备出的涂层进行耐腐蚀挂片试验，实验周期为24h。由上节的结论可知WC涂层结合力太低，不能满足化工设备的涂装要求，因此这里不在对其进行耐腐蚀性能测试。另外由于等离子喷涂的Ta涂层是单面涂层，利用绝缘性能良好的A/B胶，将Ta片的4个侧面及底面进行密封，并利用万用表测量密封部位的电阻率，以确定涂层是否密封完全，若密封部位导电说明密封有孔隙、有裸露的金属，需要继续涂抹多A/B胶来隔绝金属部分与环境介质的接触，直到密封部位完全绝缘为止。实验具体实验步骤参考本文3.1.3这里不再赘述。实验后，利用单反相机记录下腐蚀前后的形貌，如下图4-13所示，从图中可以看出腐蚀前后ECTFE和PFA两种塑料涂层无论从形状上还是颜色上几乎没有任何变化，而Ta涂层的形状发生变化，有鼓包产生。利用钢锯将涂层试样沿着截面位置切开，并记录其截面形貌，如图4-14所示。

表4-14 耐腐蚀挂片实验参数表

Table4-14 The parameter of corrosion experiment

腐蚀因素	温度 (°C)	转速 (r/min)	HBr (%wt)	Br ₂ (%wt)	H ₂ O (%wt)
参数	20	180	0.8	1.4	6

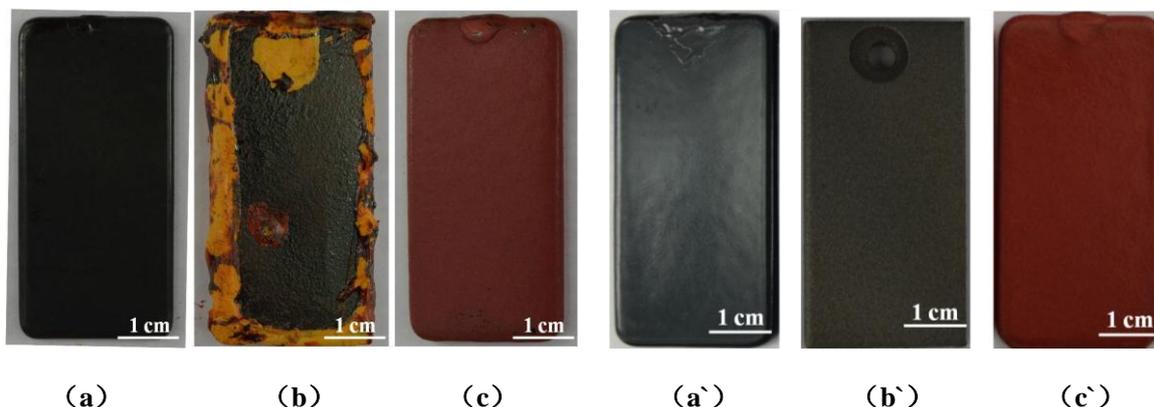


图4-13 Ta、ECTFE、PFA涂层腐蚀前后表面形貌

(a) 实验前ECTFE涂层表面形貌；(b) 实验前Ta涂层表面形貌；(c) 实验前PFA涂层表面形貌；
(a`) 实验后ECETFE涂层表面；(b`) 试验后Ta涂层表面；(c`) 试验后PFA涂层表面

Fig. 4-13 The surface morphology of Ta, ECTFE, PFA coatings before and after corrosion

(a)The surface morphology of ECTFE before corrosion; (b) The surface morphology of Ta before corrosion;(c) The surface morphology of PFA before corrosion;(a`) The surface morphology of ECTFE after corrosion;(b`) The surface morphology of Ta after corrosion; (c`) The surface morphology of PFA after corrosion



图4-14 Ta涂层侧面腐蚀形貌

Fig. 4-14 The corrosion morphology of Ta coatings

从图中可以看出，Ta涂层与基材已经脱离，涂层与基材之间留有一定的腐蚀产物，发生了层下腐蚀现象。表明虽然钽本身是一种很好的耐腐蚀材质，但是由于等离子喷涂制备出来的钽涂层的孔隙率太大，导致溶液渗透到涂层底部对基材进行腐蚀，因此本文所制备的Ta涂层不适合作为溴化丁基橡胶混合器的耐溴腐蚀涂层。

为了进一步评价ECTFE和PFA涂层的耐腐蚀性能，实验继续利用动态腐蚀仪对两种涂层试样进行为期30天的腐蚀挂片实验。用单反相机记录下两种涂层腐蚀前后形貌，如图4-15所示，然后对比实验前后涂层变化，对涂层的耐蚀性能进行评价分析。

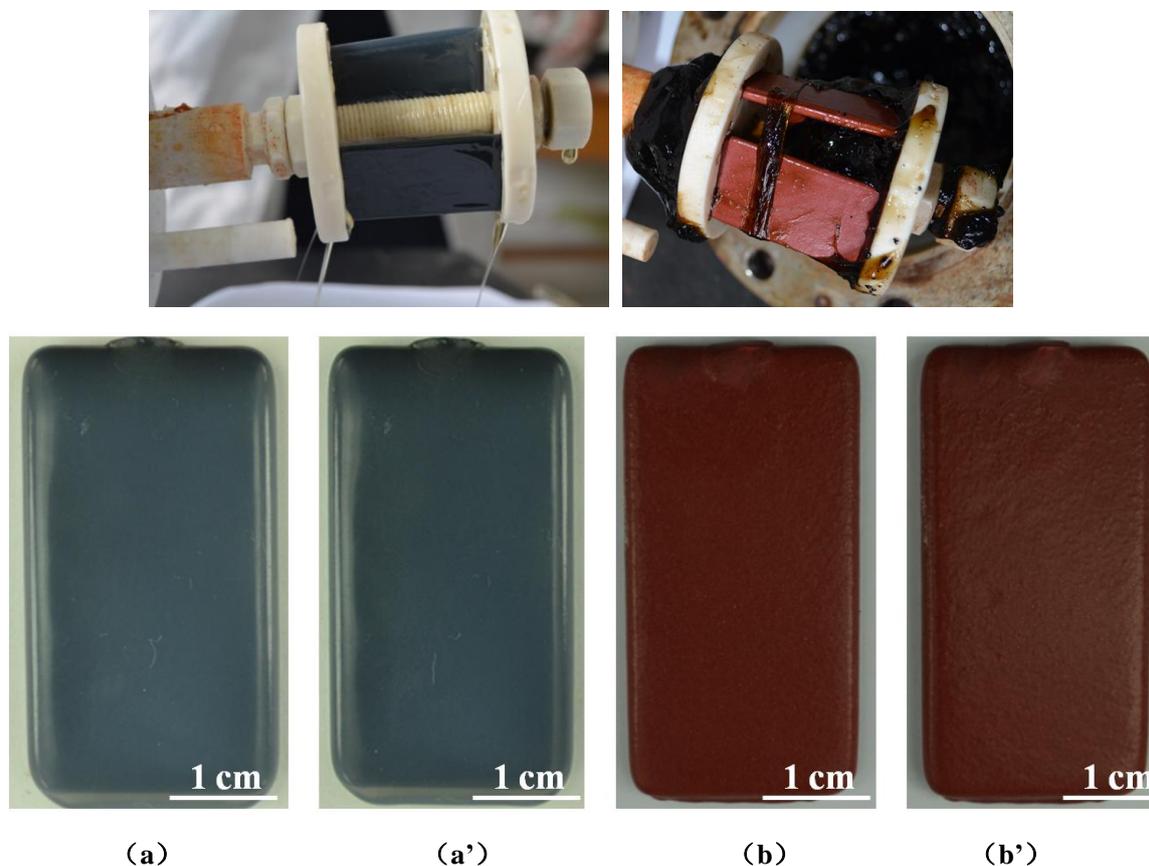


图4-15 ECTFE和PFA涂层腐蚀前后表面形貌

(a) ECTFE涂层腐蚀前形貌； (a') ECTFE涂层腐蚀后形貌； (b) PFA涂层腐蚀前形貌； (b') 涂层腐蚀后形貌

Fig. 4-13 The surface morphology of ECTFE, PFA coatings before and after corrosion

(a)The surface morphology of ECTFE before corrosion; (b) The surface morphology of PFA before corrosion;(a`) The surface morphology of ECTFE after corrosion; (b`) The surface morphology of PFA after corrosion;

通过对比ECTFE和PFA两种涂层腐蚀挂片腐蚀前后表面形貌（上图4-15）可以看出：两种涂层均未产生起泡、起皱、脱落现象，甚至挂片前后涂层表面颜色亦未发生变化，表明涂层具有很好的耐含溴己烷胶液介质的腐蚀性，能够满足溴化丁基橡胶混合装置所处腐蚀环境对涂层耐蚀性的要求。

4.4 本章结论

本章利用等离子喷涂和静电喷涂的方法分别制备了SiC、TiC、WC Ta、ECTFE和PFA共6种涂层，分别对他们的厚度、结合力等力学性能和耐腐蚀性能以及涂层微观表面截面形貌进行了分析，最终评价并优选出了可靠的能够用于溴化丁基橡胶生产装置的涂层。其主要结论如下：

(1) 等离子喷涂制备出的SiC和TiC涂层上粉率较低，不能达到工业生产环境下对耐腐蚀涂层的厚度要求。

(2) 等离子喷涂制备出的WC涂层结合力过低且孔隙率较大，不能满足溴化丁基橡胶生产装置所处腐蚀环境的力学性能要求。

(3) 等离子喷涂制备的Ta涂层，由于孔隙率太大，导致其发生层下的剥落腐蚀。

(4) 利用静电喷涂制备的ECTFE涂层和PFA涂层，同时具有合适的厚度、很好的结合力、极低的孔隙率和优异的耐腐蚀性能，是制备溴化丁基橡胶生产装置耐腐蚀涂层较好的选择。

结论与展望

结论

文章首先利用正交试验设计了对不同因子水平的温度、 H_2O 、 Br_2 、 HBr 和转速等5种腐蚀因素的腐蚀挂片实验，研究了这几种因素溴化丁基橡胶混合器的腐蚀影响情况；其次结合电化学极化曲线SEM等手段分析评价了8种耐蚀材质的耐蚀性能；然后利用等离子喷涂和静电喷涂的方法制备出了6种耐腐蚀涂层，并对它们的力学性能和耐腐蚀性能进行了分析评价，最终获取了耐蚀性能较好的涂层。其主要结论如下：

(1) C-276、316L、SAF2507、904L、Ta、TaW2.5、Ta Nb3和TaW10八种耐蚀材质的腐蚀因素分析结果表明：哈氏合金C-276和3种不锈钢材质的腐蚀程度受温度、 H_2O 、 Br_2 、 HBr 和转速限制，但 Br_2 的影响最大，特别的，C-276只有在 H_2O 、 Br_2 、 HBr 和转速等4种因素同时存在的条件下，才会产生较为严重的腐蚀，否则，腐蚀速率较小。

(2) C-276、316L、SAF2507、904L、Ta、TaW2.5、Ta Nb3和TaW10八种耐蚀材质的耐腐蚀评价结果表明：4种钽合金耐蚀性能极好，远远优于哈氏合金及3种不锈钢合金，在溴化丁基橡胶生产装置的腐蚀环境下几乎不发生腐蚀，4种钽合金均可以作为橡胶生产装置的材料。同样腐蚀环境下C-276及3种不锈钢的耐蚀性能表现极差，腐蚀速率均远远超过0.076mm/a的石油行业标准，故不适合作为橡胶生产装置的材料。八种材质在实验环境下的耐蚀性能由好到坏的顺序依次为：TaW10> Ta >Ta Nb3>TaW2.5>> C-276>904L>SAF2507>316L。

(3) 对等离子喷涂和静电喷涂制备出的6种涂层材料的力学性能分析结果表明：SiC和TiC涂层由于上粉率较低，不能达到工业生产环境下对耐腐蚀涂层的厚度要求；TiC涂层结合力过低且孔隙率较大，不能满足溴化丁基橡胶生产装置所处腐蚀环境的力学性能要求。

(4) 对等离子喷涂和静电喷涂制备出的6种涂层材料的耐腐蚀分析结果表明：等离子喷涂制备的Ta涂层，由于孔隙率太大，导致其进行耐腐蚀评价试验时发生层下的剥落腐蚀现象，不能达到工业生产环境下对涂层耐腐蚀性能的要求；利用静电喷涂制备的ECTFE涂层和PFA涂层，同时具有合适的厚度、很好的结合力、极低的孔隙率和优异的耐腐蚀性能，是制备溴化丁基橡胶生产装置耐腐蚀涂层较好的选择，此外，针对两种有机氟涂层的SEM截面形貌分析及孔隙度测试结果表明ECTFE涂层的力学性能略优于PFA涂层。

创新点

本文是直接针对溴化丁基橡胶的生产装置所处的液溴及溴离子腐蚀环境进行防腐蚀技术研究，这方面的研究在国内外鲜有报道。

建议

由于本文是直接针对溴化丁基橡胶生产装置所处的腐蚀环境进行腐蚀防护技术研究，研究的侧重点较多的集中在寻求出一种或几种能够避免装置发生腐蚀的保护办法上，以至于对耐蚀材质以及耐蚀涂层的耐蚀机理研究的涉及相对较少，在防腐蚀机理方面还有很大的研究空间，基于目前课题组的研究工作，下一步努力的方向是：

(1) 腐蚀因素分析方面，分别研究C-276的腐蚀速率随着温度、 H_2O 、 Br_2 、 HBr 和转速等因素变化的腐蚀规律，以揭示腐蚀发生发展的趋势。

(2) 耐蚀机理方面，采用分子动力学方法，通过计算机模拟，可研究涂层物质与表面间的相互作用，同时计算腐蚀性粒子在涂层中的扩散行为，从而比较不同涂层材料的耐蚀性。

参考文献

- [1] 崔小明.溴化丁基橡胶的加工应用研究进展.世界橡胶工业[J], 2010, 37 (6) :30~38.
- [2] 高云芝, 田恒水, 张新军, 等. 溴化丁基橡胶的应用研究及市场分析[J]. 橡胶科技市场, 2007, 2
- [3] 单保涛.溴化丁基橡胶的合成与结构性能表征[D].北京: 北京化工大学, 2010
- [4] 杨晓波. 溴化丁基橡胶装置的腐蚀及防腐蚀措施[J].2013, 30 (3)
- [5] C. D. Taylor, R. G. Kelly, M. Neurock. A first-principles analysis of the chemisorption of hydroxide on copper under electrochemical conditions: A probe of the electronic interactions that control chemisorption at the electrochemical interface [J]. J Electroanal Chem, 2007, 607(2): 167-174
- [6] Vassiliki-Alexandra Glezakou, Liem X. Dang, B. Peter. McGrail. Spontaneous activation of CO₂ and possible corrosion pathways on the low-index iron surface Fe(100) [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 3691-3696
- [7] 李金桂, 吴再思.防腐蚀表面工程技术[M].北京:化学工业出版社, 2003:1
- [8] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社,2003: 236-249.
- [9] T. Takahashi, K. Tanno, H. Yashiro, et al. The corrosion of carbon steel in Lithium bromide solution at moderate temperatures [J]. Corrosion Science, 1993, 34(9): 1441-1451
- [10] Meguid E, AAbd EI, Pitting Corrosion Behavior of Type 904L Stainless Steel in Sodium Bromide Solutions [J]. Corrosion, 1997,53 (8):623
- [11] 王成原, 周钢.304L 不锈钢在溴离子作用下的点蚀行为[J]. 南京化工大学学报. 1999, 21(6): 26-30
- [12] 刘国强, 韩恩厚.不锈钢在含有溴离子的醋酸溶液中的腐蚀.中国腐蚀与防护学报. 2001, 21(3): 167-171
- [13] 王明娥, 朱健, 李爱民. 不锈钢 304L、316L、SAF2205、SAF2507 及钛材 TiGi₂ 在溴离子作用下腐蚀性能的比较. 中国化工装备. 1999, 3: 38-44
- [14] 朱自勇, 柯伟. 不锈钢和镍基合金在含溴醋酸中的腐蚀行为. 腐蚀科学与防护技术. 2000, 12(5): 296-299
- [15] TAKASHI GOTO, CHEN-YAN GUO, HAJIME-TAKEYA, et al. Coating of titanium

- carbide films on stainless steel by chemical vapour deposition and their corrosion behaviour in a Br₂-O₂-Ar atmosphere[J]. Journal of Materials Science. 1992, 27: 233-239
- [16]Makoto Sasaki, Toshio Hirai. Corrosion Resistance of Ceramic-coated Stainless Steel in a Br₂-O₂-Ar Atmosphere[J]. Journal of the European Ceramic Society .1995,15:329-335
- [17]梁治齐, 陈溥. 氟表面活性剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- [18]E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinoshita, et al, Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings[J]. Progress in Organic Coatings. 2004, 49: 69-73
- [19]中国科学院.正交试验法[M].北京:中国科学院, 1975
- [20]蔡强. 正交试验法对异形弹簧加工工艺参数的改进[D].上海: 上海交通大学, 2012
- [21]孙明.电化实验中金属材料腐蚀速率的确定方法研究[J].化学工程与装备, 2012, 10
- [22]袁国良.扫描电镜-X 射线能谱法在镀层分析中的应用[J].电镀与环保, 2013, 33(1):34-35
- [23]王英姿, 侯宪钦.带能谱分析的扫描电子显微镜在材料分析中的应用[J].制造技术与机床, 2007, (9):80-83
- [24]余泳昌, 王保华.静电喷雾技术综述[J]. 农业与技术. 2004(04)
- [25]王家青,汪朝晖,胡迎锋.静电喷涂技术及其应用探讨[J]. 机械工程师. 2006(01): 136-137
- [26]李行志.等离子喷涂涂层的工艺、组织与性能研究[D].武汉: 武汉科技大学, 2004
- [27]Cosach T. Thermal barrier coatings on turbine blades by plasma spraying with improved cooling. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power.1994,116:272-277
- [28]郝丽敏, 李 宁, 黎德育.哈氏 C-276 合金与 16MnR 钢在盐酸中的电偶腐蚀行为[J]. 材料保护.2011, 44 (1): 49-51
- [29]马力, 阎永贵, 李小亚. Cl⁻浓度对 Cr Co Mo 不锈钢耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术.2005, 17 (3): 172-174
- [30]曾洪涛, 向嵩, 刘松林, 等. 904L 不锈钢在氢氟酸和浓硫酸混合液中的腐蚀行为 [J].2013, 33 (3) :182-187
- [31]朱玉斌, 李中奎, 周廉.稀有金属的耐蚀性及其在化工领域的应用[J].稀有金属快报.2004, 23 (1): 25-29
- [32]田保红, 徐滨士, 马世宁. 热喷涂 FeCrAl/ WC 涂层的组织和高温冲蚀行为.焊接学

- 报.2004, 25 (3): 75-78
- [33]李缨, 黄凤萍, 梁振海.碳化硅陶瓷的性能与应用[J].陶瓷.2007, 5
- [34]鞠治成. 碳化硅和碳化钽纳米材料的制备与表征[D].山东: 山东大学
- [35]森维, 徐宝强, 杨斌. 碳化钛粉末制备方法的研究进展[J].轻金属.2010, 12
- [36]饶厚曾, 李国华.有机氟塑料的研究[J].涂料工业.1996, 2
- [37]翁子懋. ECTFE 氟塑料的应用进展[J]. 腐蚀与防护.2001, 1:44-47
- [38]尹大宇, 朱庆生, 段永宏, 等. 钽涂层对 Ti-6Al-4V 合金抗腐蚀性能的影响[J].科学与技术.2010, 10 (36): 9048-9051
- [39]Fatbing T W. Application o f titanium and titanium alloy Ti and Ti Alloys .Science and Technology Fifth Conference. New York ,1984:39-54
- [40]蒋驰, 周晋林, 张鹏程, 等.等离子喷涂参数对钽涂层组织及性能的影响.材料保护.2002, 35 (8): 27-31
- [41]Tang P T, Nielsen G B. A review o f chromate -free passivation treatments for zinc and zinc alloys [J]. Trans IMF, 1997, 75(4): B140
- [42]王群. 热喷涂（焊）金属 WC 涂层组织、性能及抗磨粒磨损行为研究[D].湖南: 湖南大学, 2011
- [43]魏恒远, 王晓梅.粉末静电喷涂工艺探讨.上海涂料[J].47 (9) :41-44
- [44]丁新更, 陈远, 吴春春, 等. KH570 改性 SiO₂ 复合耐腐蚀涂层结构及性能.材料工程[J].2010, 12
- [45]刘伟.静电粉末喷涂中一次性上粉率浅析.现代涂料与涂装[J].2000:19-20

致 谢

时光荏苒，转眼间我的研究生生涯就走进了尾声，回想自己这三年来在中国石油大学（华东）腐蚀与防护课题组过日子，心里有太多的留恋与不舍。因为，这里有我敬爱的老师，有我亲密的同学，有我可爱的师弟师妹，有我不断的成长的痕迹，有我最美好的时光！

在这里我遇到了我敬爱的导师张军教授。他睿智大气又以理服人，常常教育我只有更高思维才有更大的平台，只有将个人的能力融入到对社会的责任，才能最终获取成就并实现个人的自我价值，这话犹如击打我内心的重锤，使我重新认识自己，开始拥有并坚定了理想；他言传身教且一丝不苟，老师以身作则，真正做到了认真、负责、努力、进取，是激励我不断学习不断进步的榜样。

同时很幸运能遇到胡松青教授，胡老师不拘一格、待人以诚，老师不仅在工作上给予我莫大的肯定与支持，还亲自带我见识了外面更高更大的平台，这极大的开阔了我的视野，增长了见识。

感谢燕友果副教授、孙霜青老师、王秀民老师以及在论文阶段给予我帮助的课题组老师。他们为人随和又关怀备至，不管科研任务有多重、工作有多繁琐，他们总是及时给予我帮助和指导，更给予了我关怀。

感谢我的师兄陈升辉博士、王攀博士和已经毕业的提阳师兄，是他们对课题组的认真与负责，保障了我们良好的学习氛围；感谢我的同学王磊、田力、钟杰、范成成、王润、仲为为、王晓、王文杰、曹旭辉，他们给予了我浓浓的同学情谊，在这美好的三年中陪伴着我、见证着我的成长；感谢可爱的师弟李文、马云飞、刘亮、廉兵杰、王培、吕强等等课题组所有师弟师妹在实验上给予的支持、帮助和建议，从他们身上，我收获了很多。

三年的时光，我经历了许多，学会了许多，在从知道到懂得的日子里，有太多的人给了我帮助和鼓励，给了我关心和支持，很幸运能在这样的环境里成长，心里满是感动与感激，也祝福你们未来的日子里工作顺心、身体健康，一切安好！