# 钛纳米鳞片-有机无机杂化耐酸涂层制备及性能研究

徐慧强[1],于 洋[2],孙建华[3],杨政清[2],孙 文[2*]
(1.中国船舶集团有限公司第七〇三研究所,黑龙江 哈尔滨 150078;
2.大连理工大学化工学院,辽宁 大连 116024;
3.中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院大庆化工研究中心,黑龙江 大庆 163714)

**摘要**:通过高能球磨法制备了钛纳米鳞片材料,并利用SEM、XPS、FT-IR和TGA对材料进行测试表征。结果表明,钛由微米级的球状变为纳米级的片状,且钛表面上接枝了有机树脂,证实了钛纳米鳞片的制备。将钛纳米鳞片作为涂层填料,通过改变填料含量实现钛纳米鳞片对涂层耐酸性腐蚀性能的强化。结果表明,钛含量为1%时涂层具有最好的耐酸性、耐腐蚀性、耐介质渗透性能;与添加未改性钛的涂层相比,添加了钛纳米鳞片的涂层的低频模值为$10^{15}\ \Omega\cdot cm^2$,比前者高出半个数量级;涂层与基材之间的结合力没有受到影响,涂层的耐温性、耐磨性、耐盐雾性能也得到了提高。

**关键词**:钛纳米鳞片;耐酸涂层;有机无机杂化涂层
**中图分类号**:TQ632.3 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2025)07-0229-07
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.036

## Preparation and performance study of titanium nanoflakes/organic-inorganic hybrid acid-resistant coating

*XU Hui-qiang*[1], *YU Yang*[2], *SUN Jian-hua*[3], *YANG Zheng-qing*[2], *SUN Wen*[2*]
(1.The 703rd Research Institute, China State Shipbuilding Corporation Limited, Harbin 150078, China;
2.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3.Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Daqing 163714, China)

**Abstract**:Titanium nano scale-like flakes are prepared through high-energy ball milling method, and characterized by means of SEM, XPS, FT-IR and TGA measurements. The results show that titanium material changes from micron-sized spheres to nano-flakes, and the surface of titanium is grafted with organic resin, which confirms the preparation of titanium nanoflakes. Taking titanium nanoflakes prepared as coating fillers, the enhancement of the acid and corrosion resistance of the coating is realized through changing the content of nanoflakes filler. The results show that the coating that contains 1 % of titanium has the best resistance to the penetration of acidic corrosive medium. The low-frequency modulus value of the coating added with titanium nanoflakes is $10^{15}\ \Omega\cdot cm^2$, which is half an order of magnitude higher than that of the coating added with the unmodified titanium. The adhesion between the coating and the substrate is not affected, and the temperature resistance, abrasion resistance, and salt spray resistance of the coating are also improved.

**Key words**: titanium nanoflakes; acid-resistant coating; organic-inorganic hybrid coating

近年来,随着工业环境的日益复杂多变,尤其是在工业烟囱内壁等极端工况下的防腐需求急剧上升,传统的单一防腐涂层已难以满足严苛的防护要求[1-2]。为此,科研人员积极探索创新路径,尝试在树脂基体中融入氧化石墨烯(GO)、六方氮化硼(BN)以及Mxene等先进纳米填料,以期提升涂层的综合性能[3-4]。然而,尽管这些新型材料展现出了广谱应用潜力与性能优势,但它们高昂的价格以及复杂的制备工艺却成为了其在烟囱内壁防腐领域广泛应用的重大阻碍[5-6]。因此,开发一种价格低廉且生产工艺简单的耐酸、耐磨损涂层势在必行[1,7]。

目前,市场上普遍使用$SiO_2$-$TiO_2$涂层等有机无机杂化涂层(OIH)作为耐酸材料[8-9],这类涂层巧妙融合了无机材料的优良性能——包括高强度、出色的耐高低温能力、稳定的机械性能以及长久的使用寿命,与有机材料的优势——如良好的韧性、轻质特性及优异的粘附性,在纳米级乃至分子层面上实现了有机物与无机物的紧密互融,形成了性能显

**收稿日期**:2024-09-29;**修回日期**:2025-05-14
**作者简介**:徐慧强(1989-),男,博士,高级工程师,xuhuiqiangheu@163.com;孙文(1988-),男,博士,副教授,研究方向为金属腐蚀与防护,通讯联系人,sunw@dlut.edu.cn。

著提升的复合涂层[10-12]。Sun 等[13]通过溶胶-凝胶法调控分子结构制备环氧-二氧化硅有机无机杂化涂层,提高了涂层的耐温、耐温变、附着力性能,为应用在酸性重防腐环境下的防腐涂层提供了新的研究路径。在此基础上,一些研究表明金属纳米鳞片填料在防腐涂层领域有巨大潜力[14],其中的钛纳米鳞片因其优异的耐酸性、耐温性和耐磨性等特性,在工业烟囱内壁防腐等领域中展现出了巨大的优势[15-16]。

根据机械化学原理,对钛纳米鳞片提高有机无机杂化涂层耐酸性进行研究,利用合适的工艺参数来制备金属钛纳米填料,并对制得的材料进行 SEM、XPS、FT-IR 和 TGA 等分析表征。随后将填料与有机无机杂化涂层复合,对新得到的复合涂层进行耐酸、耐盐雾、耐冷热冲击、耐磨性等测试,讨论其耐酸性腐蚀性介质的耐蚀机理。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

工业钛粉(TAI)购自佛山铖丰材料科技有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS)购自国药化学试剂有限公司;γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)均购自济南星飞龙化工有限公司;环氧树脂(EP)和固化剂购自上海奥腾化工科技有限公司,EP 的环氧值为 0.51 mol/100 g;三聚氰胺甲醛树脂(MF)购自惠州中诚塑化有限公司;消泡剂(BYK-A 501)和流平剂(BYK-354)购自德国 BYK-Chemie GmbH;盐酸(36.5%)、硫酸(98%)均购自天津柯马化学试剂有限公司;二甲苯(AR)、正丁醇(AR)、丙酮(AR)均购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 钛纳米鳞片-复合涂层的制备

钛纳米鳞片主要是由工业钛粉与助磨剂和研磨剂在行星式球磨机内进行高速球磨得到[15]。首先将 20 g 工业钛粉超声分散在分散剂中,分散剂的主要构成为二甲苯∶丙酮∶正丁醇=2∶2∶1。然后将分散后的溶液与助磨剂和研磨球一起放入研磨罐中,助磨剂的主要成分是三聚氰胺甲醛树脂、环氧树脂 E51 和硅烷偶联剂 KH550。检查研磨罐密封情况,装机,设置转速为 500 r/min,研磨 12 h,然后将粉末放入真空干燥箱中烘干溶剂,得到钛纳米鳞片。

以 TEOS、GPTMS 等为原料,参考溶胶-凝胶法制备环氧-二氧化硅涂层过程[13],得到具有 8% Si—O—Si 网络结构的有机无机杂化树脂,简称 $OIH_8$。随后将制备好的钛纳米鳞片放入该树脂中,超声分散 2 h 后搅拌至填料均匀分散,样品记作 $Ti_x$-$OIH_8$,其中 $x$ 为钛纳米鳞片在涂层中的质量分数,分别为 0.5%、0.8%、1、3%和 5%。最后,将制备好的涂层涂敷在碳钢基材上,控制干膜厚度为 100 μm±10 μm。涂层在室温下固化 24 h,然后放入 60℃的烘箱中固化 24 h 得到实验样品。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 材料表征

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB250Xi,赛默飞世尔)对样品进行结构表征并对样品进行元素组成分析;用红外光谱仪(Nicolet IS50,赛默飞世尔)对钛纳米鳞片进行分析测试以验证材料的制备,测试波长范围为 500~4 000 $cm^{-1}$;通过热重分析仪(TGA,Q500,美国 TA 公司)对钛纳米鳞片和复合涂层的热稳定性进行评估,测试参数为:样品量 5~10 mg,氧化铝坩埚,测试温度范围为 25~500℃,氩气持续通量为 70 mL/min,升温速率为 10℃/min。

#### 1.3.2 复合涂层耐腐蚀性能测试

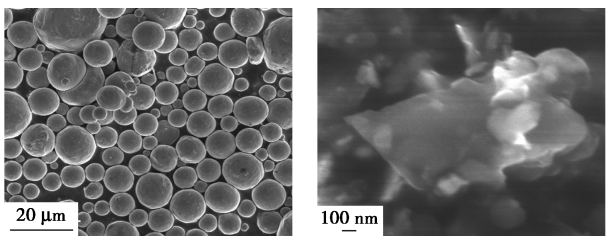
电化学测试采用常用的三电极体系。将涂层浸泡在 10% $H_2SO_4$ 水溶液中,工作电极为涂有涂层的碳钢,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为 DSA 电极。用电化学工作站(SP300,法国 Bio-Logic)进行交流阻抗测试。电化学交流阻抗(EIS)测试在开路电位下进行,数据记录频率范围为 10 mHz~100 kHz,干扰振幅为 10 mV。同时用盐雾试验箱(LRSH-108-RY,上海林频仪器股份有限公司)进行中性盐雾腐蚀试来验测试涂层防腐性能,盐雾为 5% NaCl,盐雾试验箱温度设置在 35℃。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 钛纳米鳞片表征结果及分析

#### 2.1.1 SEM 表征

通过扫描电镜对工业钛粉(TAI)和利用 TAI 制备的钛纳米鳞片进行了扫描电镜测试,如图 1 所示。图 1(a)为 TAI 的微观形貌,可以看出其呈现均匀的球形,粒径分布在 5~15 μm 之间;在经过高能球磨



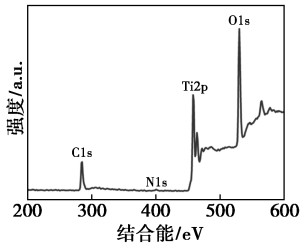

(a)工业钛粉 (b)钛纳米鳞片

图 1 工业钛粉与钛纳米鳞片 SEM 图

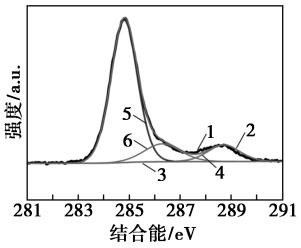
后,球状钛变为了如图 1(b)所示的鳞片状钛,且尺寸大约在 500~800 nm 之间,具有较大的比表面积,可以更好地与聚合物结合,并且钛片表面可以明显观察到聚合物的存在。

2.1.2　XPS 表征

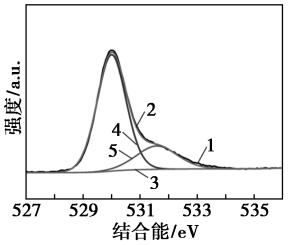
图 2 为 TAI 的 X 射线光电子能谱。从图 2(a)中可以看到球状钛粉主要含有 C、O、Ti 元素,其中 O 元素是 Ti 在空气中不可避免地被氧化产生的。利用 Avantage 软件对上述 3 种元素进行特征峰拟合,结果如图 2(b)~(d)所示。图 2(d)是 Ti 元素的特征峰,其中最主要的 3 个特征峰是位于结合能为 453.7、458.5 eV 和 464.3 eV 的 $Ti2p_{3/2}$-Ti、$Ti2p_{3/2}$-$Ti_xO_y$ 和 $Ti2p_{1/2}$-$Ti_xO_y$,其中 $Ti2p_{3/2}$-$Ti_xO_y$ 和 $Ti2p_{1/2}$-$Ti_xO_y$ 代表 $TiO_2$ 的特征峰。当 Ti 谱图中生成有 $TiO_2$ 时,2 个特征峰之间的结合能差值应为 5.7 eV,而次结合能差值要大于 5.7 eV,因此可以判断此时生成的是 Ti 与 O 的简单化合物[15]。



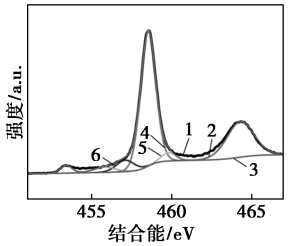

(a)钛粉全谱图




1—数据;2—拟合结果;
3—背景;4—O—C—O;
5—C—C;6—C—O
(b)C 1s 谱图



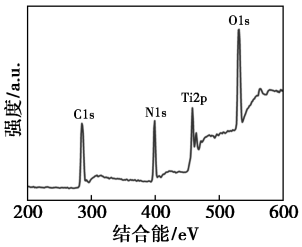

1—数据;2—拟合结果;
3—背景;4—OH;5—Ti—C
(c)O 1s 谱图



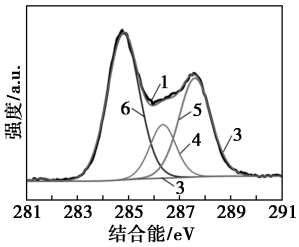

1—数据;2—拟合结果;
3—背景;4—$Ti2p_{3/2}$-$TiO_2$;
5—$Ti2p_{1/2}$-$TiO_2$;6—$Ti2p_{3/2}$-Ti
(d)Ti2p 谱图

图 2　TAI 的 XPS 谱图

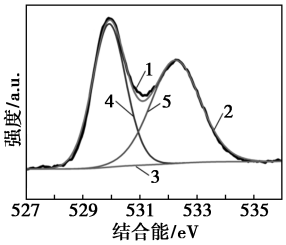
图 3 所示为钛纳米鳞片的 X 射线光电子能谱。从图 3(a)中可以看到,相比于未处理的 TAI,除了 C、O、Ti 元素,钛纳米鳞片的 XPS 全谱图中明显多出 1 个 N 元素的吸收峰,该 N 元素来自助磨剂中的 MF 和 KH550。利用 Avantage 软件对 C、O、Ti 元素进行特征峰拟合,结果如图 3(b)~(d)所示。在图 3(d)中,在 453.7、458.4 eV 和 464.1 eV 处的特征峰分别为 $Ti2p_{3/2}$-Ti、$Ti2p_{3/2}$-$Ti_xO_y$ 和 $Ti2p_{1/2}$-$Ti_xO_y$,其中 $Ti2p_{3/2}$-$Ti_xO_y$ 和 $Ti2p_{1/2}$-$Ti_xO_y$ 特征峰之间的结合能差值为 5.7 eV,证明此时生成了 $TiO_2$,说明钛已经进行了反应。在 O 1s 的特征吸收谱图中,在 531.5 eV 和 532.7 eV 处分别出现了代表助磨剂中环氧树脂的环氧基团断裂与 Ti 生成的 Ti-O 吸收峰和脂肪族 O 吸收峰。这证明在高能球磨过程中,钛元素一部分氧化生成 $TiO_2$,一部分与有机高分子环氧树脂发生接枝反应。在 C 1s 谱的 292.4 eV 处发现了 C-Ti 的吸收峰,表明钛在环氧基团断裂处与之结合,与上述分析结果保持一致。



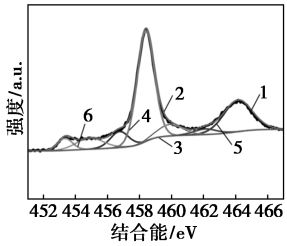

(a)钛纳米鳞片全谱图




1—数据;2—拟合结果;
3—背景;4—C—O;
5—C═O/C—N;6—C—C
(b)C 1s 谱图




1—数据;2—拟合结果;
3—背景;4—OH;5—Ti—O
(c)O 1s 谱图




1—数据;2—拟合结果;
3—背景;4—$Ti2p_{3/2}$-$TiO_2$;
5—$Ti2p_{1/2}$-$TiO_2$;6—$Ti2p_{3/2}$-Ti
(d)Ti2p 谱图

图 3　钛纳米鳞片的 XPS 谱图

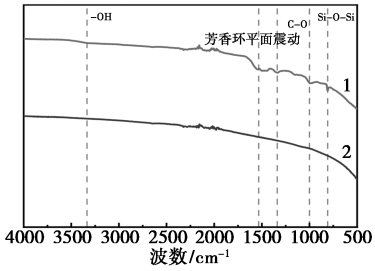
同时,在表 1 中列出了工业钛粉与制备的钛纳米鳞片所含的元素占比,可以直观地看出钛纳米鳞片具有更高的 C、N 元素含量和更低的 O、Ti 元素含量,这是因为在制备过程中钛的表面接枝了高分子树脂,因此表面附着有更多的 C、N 元素。

**表 1　工业钛粉与钛纳米鳞片各元素含量对比**

| 样品名称 | C 元素含量/% | O 元素含量/% | N 元素含量/% | Ti 元素含量/% |
|---|---|---|---|---|
| 工业钛粉 | 31.51 | 49.60 | 0.89 | 18.00 |
| 钛纳米鳞片 | 41.05 | 27.04 | 23.19 | 8.72 |

2.1.3 IR 表征

图 4 所示为 TAI 与钛纳米鳞片的红外光谱图。从图中可以看出 TAI 原料上并不存在吸收峰,而在钛纳米鳞片的红外吸收峰上出现了不同官能团的吸收峰,这是由于一部分助磨剂接枝到钛表面上的结果。在 3 462、1 520、1 350、1 000 $cm^{-1}$和 885 $cm^{-1}$处发现了吸收峰,分别对应—OH 伸缩振动、芳香环平面振动、烷基 C—O 伸缩振动和 Si—O—Si 伸缩振动。这些吸收峰的出现证明 TAI 与助磨剂发生了反应,钛纳米鳞片已成功制备。

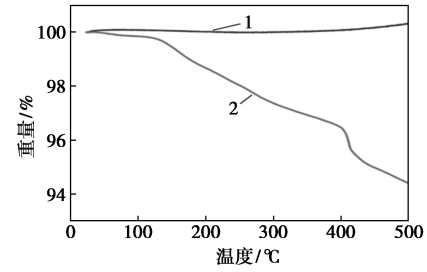



1—工业钛粉;2—钛纳米鳞片

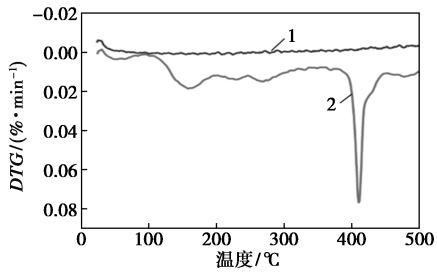
图 4 工业钛粉与钛纳米鳞片红外对比图

2.1.4 TG-DTG 表征

为了探究聚合物对钛纳米鳞片的包覆情况,对 TAI 和钛纳米鳞片进行了热重分析,结果如图 5 所示。可以观察到 TAI 的质量并无明显变化,表明钛粉的热稳定性很好,不会受热分解;而在钛纳米鳞片的 TGA 曲线中,可以观察到 3 个明显的失重阶段:第一阶段在 25~150℃,这一部分样品失重量速度较慢,分析造成这一阶段失重的原因可能是一些吸附在样品表面的溶剂挥发所致;第二阶段在 150~400℃,虽然失重速率较慢但这是最主要的一个失重阶段,分析是由于外层聚合物与内层聚合物之间的化学键断裂,导致外层聚合物持续分解所致;第三阶段在 400~500℃之间,该阶段失重速率最快,是由于钛与内层聚合物之间的化学吸附遭到破坏,导致钛表面的聚合物大量脱离所致[17]。综上,相比于 TAI,钛纳米鳞片上出现了多个失重峰,这证明钛与助磨剂聚合物发生了反应使得聚合物成功接枝在其表面。




(a)TGA 图




(b)DTG 图

1—工业钛粉;2—钛纳米鳞片

图 5 工业钛粉与钛纳米鳞片的 TGA 和 DTG 对比图

## 2.2 复合涂层性能测试

2.2.1 钛纳米鳞片分散性测试

填料与涂层之间的相容性是影响涂层性能的一个重要因素。对钛纳米鳞片进行了分散性测试,分别将 2 g 的 TAI 与钛纳米鳞片放入 20 g 的分散剂中静置,如图 6 所示,可以发现 TAI 的分散性很差,静置仅 2 h 就完全沉降,在涂层内容易沉降、团聚,不

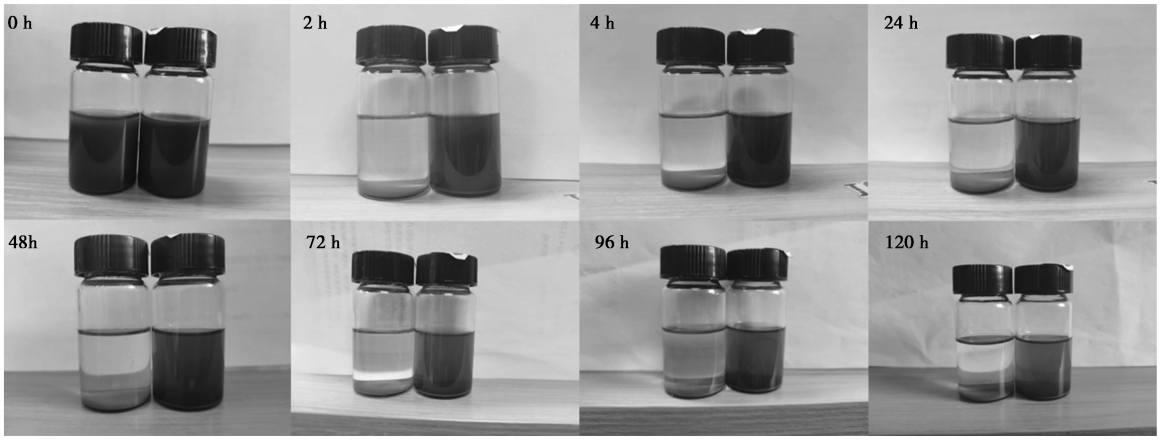



图 6 TAI(左)与钛纳米鳞片(右)在分散剂中的分散性能对比

利于涂层的防腐性能。钛纳米鳞片在静置 120 h 后仍悬浮在分散剂中,说明钛纳米鳞片与有机物质的相容性更好,实现了提升涂层性能的效果。

2.2.2　复合涂层附着力测试

为了验证填料对涂层与基底之间的附着力影响,通过拉拔测试测量了样品与基材之间的附着力,如图 7 所示。与不加填料的 $OIH_8$ 相比,复合涂层的附着力随着钛含量的增加无明显变化,维持在 1.4 MPa 左右,这说明钛纳米鳞片的引入不会破坏涂层与基材之间的结合力。

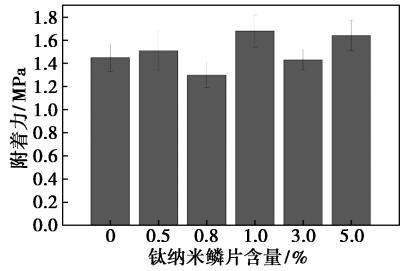
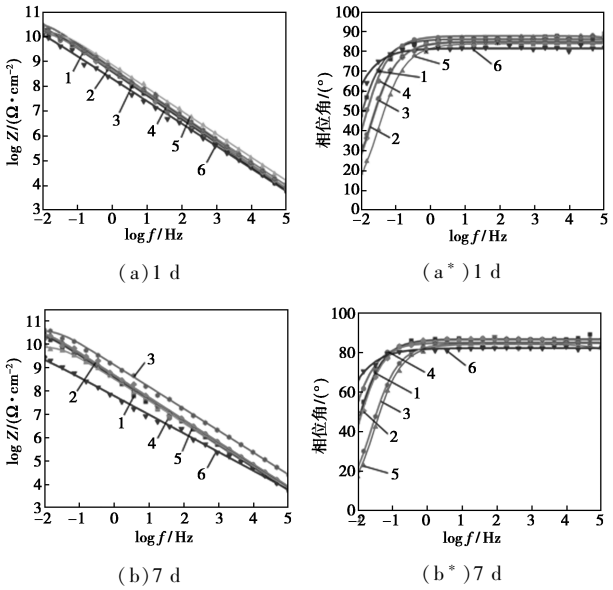
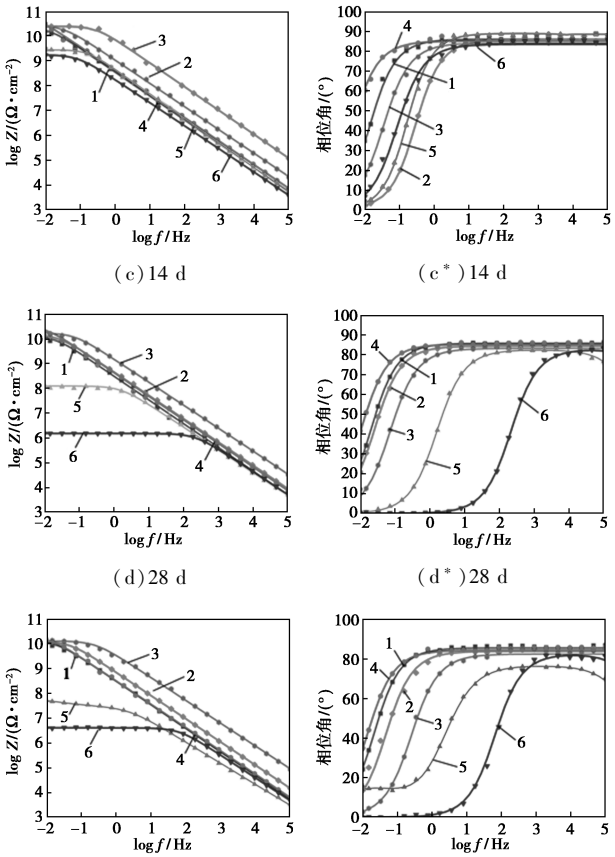



图 7　不同钛纳米鳞片含量的复合涂层与基材之间的附着力

2.2.3　复合涂层耐酸性能测试

测试了不同钛纳米鳞片含量的 $Ti_x$-$OIH_8$ 涂层在 10% $H_2SO_4$ 中浸泡 45 d 过程中的阻抗,如图 8 所示。从图中可以看出,复合涂层的低频模值随着钛纳米鳞片含量的增加呈现先增加后减小的趋势。在钛含量为 1%时达到最佳。$Ti_1$-$OIH_8$ 的阻抗一直维持在 $10^{15}$ Ω·cm$^2$左右,比未添加填料的 $OIH_8$ 多出至少半个数量级。分析原因:首先钛本身耐酸腐蚀,钛纳米鳞片的加入可以减缓酸性腐蚀性介质对涂层的破坏;另一方面片状的钛均匀分布在涂层内部,延长了腐蚀性介质的扩散路径,形成了“迷宫效应”[18]。而随着钛含量的继续增加,钛会沉积到涂层底部并发生团聚,破坏了涂层的致密性,导致复合涂层耐酸性能下降。

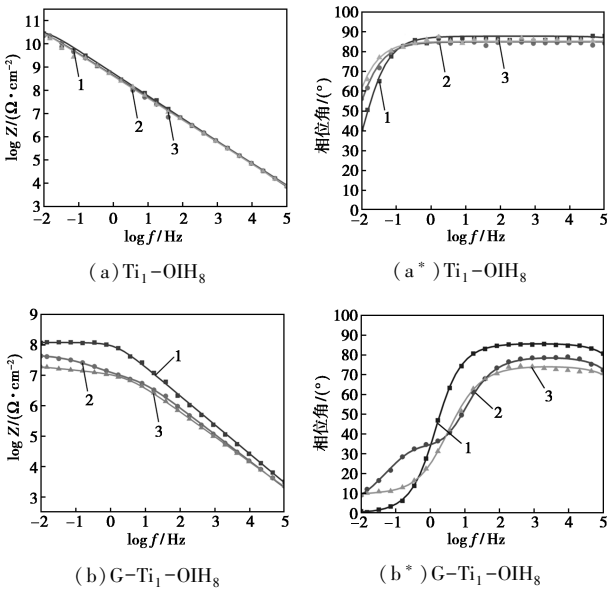



1—$OIH_8$;2—$Ti_{0.5}$-$OIH_8$;3—$Ti_{0.8}$-$OIH_8$;4—$Ti_1$-$OIH_8$;5—$Ti_3$-$OIH_8$;6—$Ti_5$-$OIH_8$

图 8　在不同时间下 $Ti_x$-$OIH_8$ 涂层在 10% $H_2SO_4$ 溶液中的 EIS 图

将工业钛粉和钛纳米鳞片分别以 1%的含量加入到 $OIH_8$ 涂层中并在 10% $H_2SO_4$ 中进行浸泡实验,分别命名为 G-$Ti_1$-$OIH_8$ 和 $Ti_1$-$OIH_8$。得到的 EIS 测试实验结果如图 9 所示。对比图 9(a)和图 9(b)可以发现 $Ti_1$-$OIH_8$ 的阻抗一直维持在 $10^{15}$ Ω·cm$^2$左右,而 G-$Ti_1$-$OIH_8$ 的阻抗初始值只有 $10^8$ Ω·cm$^2$,且随时间的延长而逐渐降低。这说明直接将工业球状钛粉加入到涂层中不能增强涂层的阻隔性能,而且会降低涂层对酸性腐蚀性介质的阻隔性能。这是因为球状的钛粉体积大,与涂层相容性差,加入到涂层之中会破坏其分子结构,增加涂层的缺陷。因此,将球状工业钛粉转换为钛纳米鳞片是十分有必要的。




(a) $Ti_1$-$OIH_8$　(a*) $Ti_1$-$OIH_8$

(b) G-$Ti_1$-$OIH_8$　(b*) G-$Ti_1$-$OIH_8$

1—1 d;2—7 d;3—14 d

图 9　涂层在 10% $H_2SO_4$ 溶液中浸泡 EIS 图

为了进一步验证上述结论,对上述实验所用到的样品用去离子水冲洗,吹干备用,通过金相显微镜观察如图 10 所示。可以发现 $Ti_1$-$OIH_8$ 样品金属基材形貌最完好,没有发生明显的腐蚀,这与上述实验结果保持一致[19]。

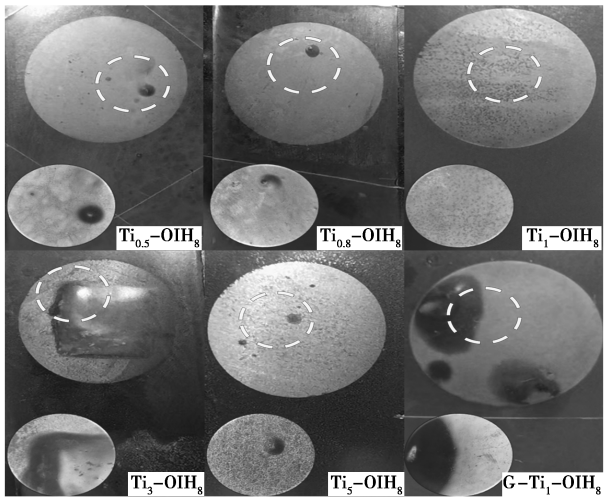



图 10　不同钛含量样品在 10% $H_2SO_4$ 溶液中浸泡 45 d 后的形貌

### 2.2.4　复合涂层耐盐雾测试

将不同 $Ti_x$-$OIH_8$ 涂层划伤样品进行 20 d 中性盐雾试验,图 11 显示了所有样品在 20 d 后划伤附近的起泡和腐蚀产物积累情况。对于 $Ti_1$-$OIH_8$ 样品,在划伤附近的涂层下并没有观察到明显的涂层剥落现象,且划伤处的腐蚀产物积聚也比其他样品明显减少。这是因为钛纳米鳞片均匀排布在涂层内部,延长了腐蚀性介质的扩散路径提高了涂层的耐腐蚀性介质渗透的结果。

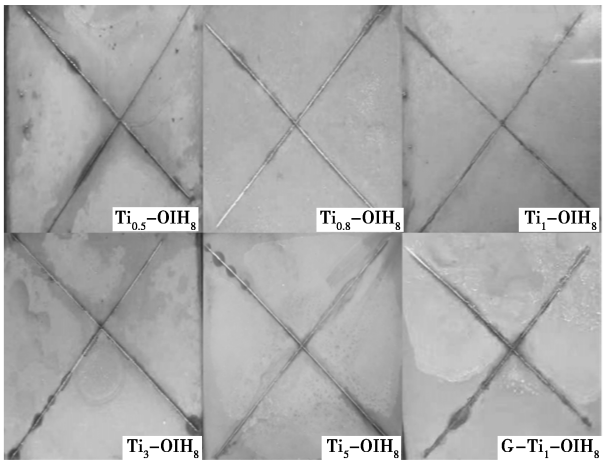
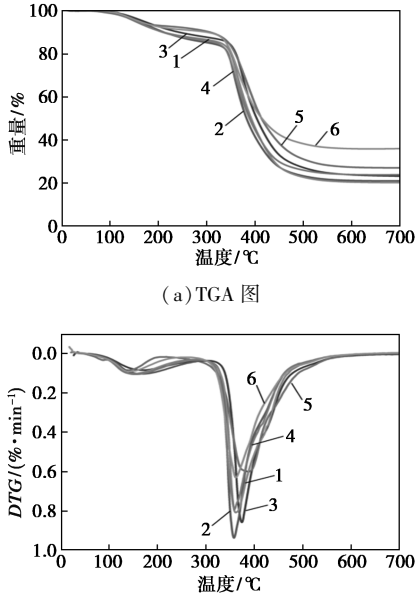



图 11　经过 20 d 盐雾测试后不同复合涂层样品的宏观形貌

### 2.2.5　复合涂层耐温性能测试

在氮气环境下,通过热重分析研究了复合涂层的耐热特性。如图 12 所示,复合涂层随着温度的升高而逐渐分解,所有样品都有两个明显的失重阶段,第一个阶段在 150~250℃,主要是涂层内不稳定的含氧官能团(如羟基和环氧基)的降解;第二个失重峰开始于 300℃,并在 550℃左右趋于稳定。而随着钛含量的增加,涂层的残重率逐渐增加,这是因为钛




(a) TGA 图

(b) DTG 图

1—$OIH_8$;2—$Ti_{0.5}$-$OIH_8$;3—$Ti_{0.8}$-$OIH_8$;4—$Ti_1$-$OIH_8$;5—$Ti_3$-$OIH_8$;6—$Ti_5$-$OIH_8$

图 12　复合涂层的 TGA 和 DTG 对比图

本身属于无机相金属,本身的耐温性能极佳,所以将其引入有机无机杂化涂层中可以进一步提升涂层的耐高温分解性能。

2.2.6　复合涂层耐冷热冲击性能测试

对制备的 5 种涂层分别进行 30 次冷热冲击实验,观察涂层宏观形貌发现涂层样品表面均轻微变色,且在经过 30 次剧烈的冷热冲击后涂层没有明显的脱落现象,证明该涂层具有良好的耐冷热冲击性能。

2.2.7　复合涂层耐磨性能测试

应用在烟气环境下的防腐涂层应具备很好的耐磨效果,采用往复摩擦测试对复合涂层进行评估[20],记录测试前后的涂层样品重量变化,得到实验结果如图 13 所示。从图中可以看出,随着钛纳米鳞片含量的增加,复合涂层的耐磨性能逐渐变好,这是因为钛本身属于耐磨的无机金属材料,涂层的耐磨性能随着钛纳米鳞片含量增加而逐步增强。

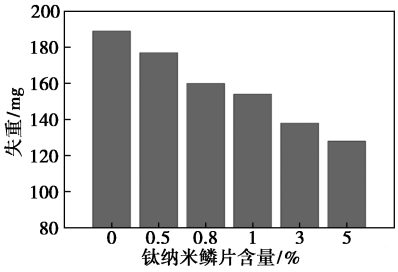
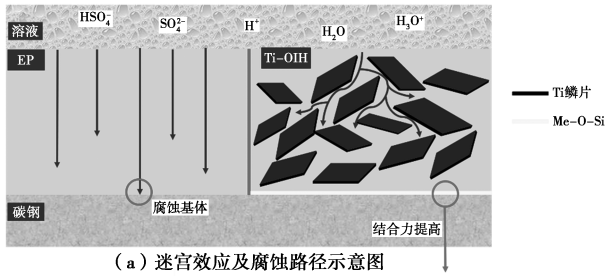


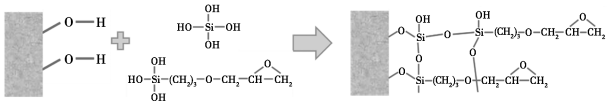

图 13　复合涂层耐磨性能测试

## 2.3　复合涂层耐蚀机理研究

单纯的有机无机杂化涂层致密性不足,并且在酸性环境下腐蚀性介质也会对涂层主体进行破坏,久而久之腐蚀性介质就会沿着孔隙和缺陷到达基材致使其被腐蚀[13]。如图 14(a)所示,在有机无机杂化涂层中添加钛纳米填料后,由于钛纳米片粒径小、比表面积大和其优异的耐酸破坏性能,弥补了涂层的缺陷,并且可以延长腐蚀性介质的渗透路径形成“迷宫效应”[18]。因此 $Ti_1$-$OIH_8$ 涂层比有机无机杂化涂层有更好的酸性性能。除此之外,由于金属基材表面上含有游离羟基,可以与 $Ti_1$-$OIH_8$ 涂层中的 Si—OH 脱水缩合形成 Me—O—Si 键增强涂层与基材之间的结合力,如图 14(b)所示。




(a) 迷宫效应及腐蚀路径示意图



(b) 增强界面结合的分子机理

图 14　钛纳米鳞片复合涂层防腐机理图

## 3　结论

(1)通过高能球磨法成功制备了具有优异耐酸性能的钛纳米鳞片,运用 SEM、XPS、FT-IR 和 TGA 等表征手段证明了钛成功地由球状变为片状并在其表面接枝了有机聚合物。

(2)将钛纳米鳞片作为填料加入涂层中,EIS 结果表明在钛纳米鳞片含量为 1%时,涂层的耐酸性能最好,实验表明钛纳米鳞片可以有效提升涂层耐酸性能,并且也显著提高了涂层的耐酸性、耐高温和耐盐雾的综合性能。

(3)钛纳米鳞片在树脂中分散均匀,延长了腐蚀性介质的扩散路径,形成“迷宫效应”;同时钛本身耐酸,可以抵御酸性腐蚀性介质对涂层的破坏作用[21],表明 $Ti_1$-$OIH_8$ 在在工业烟囱内壁防腐领域中具有应用前景。

## 参考文献

[1] Krakowiak S, Darowicki K. Degradation of protective coatings in steel chimneys of flue gas desulfurisation systems[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 117: 141-145.

[2] 韩腾飞,邱金凯,车成军,等.湿法脱硫烟囱的腐蚀现状与检测技术:“2020 年工业建筑学术交流会”论文集[C].2020.

[3] 刘开信,孙文,王立达,等.石墨烯胺基改性调控及其对涂层防腐性能的影响[J].现代化工,2023,43(11):85-91.

[4] 王安苓.燃煤发电厂湿烟囱防腐耐磨涂层研究[D].合肥:合肥工业大学,2014.

[5] 冯亚娟,蒋东辉.基于价值工程的火电厂烟囱防腐方案遴选[J].电镀与涂饰,2018,37(24):1147-1150.

[6] 白学利,郑晓永,张瑾.湿法脱硫烟囱腐蚀现状及防腐方案的选择[J].热力发电,2011,40(2):84-87.

[7] Xiong G, Kang P, Zhang J C, *et al*. Improved adhesion, heat resistance, anticorrosion properties of epoxy resins/POSS/methyl phenyl silicone coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135: 454-464.

[8] 王曙光.钛合金在电厂烟囱酸雾条件下的腐蚀特征研究[D].青岛:中国海洋大学,2014.

[9] Brusciotti F, Snihirova D V, Xue H B, *et al*. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 82-90.

[10] 程秋月,魏铭,沈建强,等.氟化硅溶胶和超疏水涂层的制备及性能[J].现代化工,2023,43(1):219-225.

(下转第 242 页)

proppant detection[C].Woodlands:SPE,2016.
[3] Luo H,Li H,Tan Y,*et al*.A novel inversion approach for fracture parameters and inflow rates diagnosis in multistage fractured horizontal wells[J].Journal of Petroleum Science and Engineering,2020,184(6):106-185.
[4] 高兴军,徐薇薇,余义常,等.智能化学示踪剂技术及其在油藏监测中的应用[J].地球科学进展,2018,33(5):532-543.
[5] Jon E,Arash D.Modeling Simultaneous growth of multiple hydraulic fractures and their interaction with natural fractures[C].Woodlands:Society of Petroleum Engineers Hydraulic Fracturing Technology Conference,2009.
[6] Romero Z,Kantzas A.Pore level displacement mechanisms during foam flooding[C].Woodlands:Canadian International Petroleum Conference,2003.
[7] 赵永强,王秀鹏,史田,等.放射性同位素示踪剂技术研究油水井间高渗透层[J].断块油气田,2002,9(2):77-80.
[8] 杨林,袁光喜,李新华,等.化学示踪剂在河南稀油田的应用研究[J].石油天然气学报,2005,27(4):470-471.
[9] 王先荣.微量物质井间示踪技术在油田监测中的应用[J].小型油气藏,2005,10(3):33-35.
[10] Denney D.Fundamental reservoir-engineering principles used to explain lenses of shoreline residual oil 20 years after the exxon valdez oil spill[J].Journal of Petroleum Technology.2011,63(8):79-81.
[11] 姚传进,雷光伦,薛世峰,等.一种识别储层非均质性的双示踪剂方法[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(1):108-115.
[12] Montes A,Nyhavn F,Oftedal G,*et al*.Application of inflow well tracers for permanent reservoir monitoring in north amethyst subsea tieback ICD wells in Canada[C].Dubai:Intelligent Energy International Conference,2013.
[13] Li L,Jiang H,Wu K,*et al*.An analysis of tracer flowback profiles to reduce uncertainty in fracture-network geometries[J].Journal of Petroleum Science and Engineering,2019,173(2):246-257.
[14] Park J,Luo G,Geoffrey M,*et al*.Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications[J].Nature Materials,2009,8(4):331-336.
[15] Intartaglia R,Bagga K,Scotto M,*et al*.Luminescent silicon nanoparticles prepared by ultra short pulsed laser ablation in liquid for imaging applications[J].Optical Materials Express,2012,2(5):510-518.
[16] Franco C,Candela C,Gallego J,*et al*.Easy and rapid synthesis of carbon quantum dots from mortiño (vaccinium meridionale swartz) extract for use as green tracers in the oil and gas industry:Lab-to-field trial development in colombia[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2020,59(25):11359-11369.
[17] Tian W,Wu X,Shen T.Improved method of moment to determine mobile-phase saturations using a single-well chemical-tracer test[J].SPE Reservoir Evaluation & Engineering,2018,22(2):612-627.
[18] Mah J.A study of the effect of fracture walls on tracer transport[J].SPE Journal,2018,23(1):157-171.
[19] Liu J,Jiang L,Tao L,*et al*.Modeling tracer flowback behaviour for a fractured vertical well in a tight formation by coupling fluid flow and geomechanical dynamics[J].Journal of Natural Gas Science and Engineering,2020,84(8):356-387.
[20] 孟令韬,鲍文辉,郭布民,等.示踪剂技术在压裂效果评价中的研究进展[J].石油化工应用,2022,41(3):14-23.
[21] 常青,刘音,卢伟,等.微量物质示踪剂对页岩油水平井压后排液诊断技术[J].油气井测试,2021,30(3):32-38.
[22] 陈前,张锋,张泉滢,等.基于热中子探测评价裂缝的示踪剂特性研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2020,44(2):52-57.
[23] 谢建勇,王旭,石彦,等.示踪剂在致密油水平井中的应用[J].新疆石油天然气,2015,11(3):63-64.
[24] 邹信芳,巩继海,胡仲敏,等.松辽盆地北部中浅层压裂返排液示踪监测技术[J].大庆石油地质与开发,2013,32(4):86-96.
[25] 景成,蒲春生,何延龙,等.单一裂缝条带示踪剂产出模型及其参数敏感性分析[J].测井技术,2016,40(4):408-412.
[26] Li L,Pin V,Meng F,*et al*.Fracture network evaluation using tracer flowback:A case study[C].SPE Symposium:Production Enhancement and Cost Optimisation,2017.
[27] Li L,Jiang H,Tao J,*et al*.Modeling tracer flowback in tight oil reservoirs with complex fracture networks[J].Journal of Petroleum Science and Engineering,2017,157(4):1007-1020.
[28] 李林凯,姜汉桥,李俊键,等.基于示踪剂返排的致密油压裂缝网评价方法[J].特种油气藏,2017,24(5):102-106.
[29] 王杰.多段压裂水平井示踪剂返排解释方法研究[D].成都:西南石油大学,2018.■

(上接第 235 页)

[11] 王博.钛纳米聚合物防腐功能涂层制备及防护机理研究[D].重庆:重庆大学,2017.
[12] Braz Á G,Pulcinelli S H,Santilli C V.Glycerol-based polyurethane-silica organic-inorganic hybrid as an anticorrosive coating[J].Progress in Organic Coatings,2022,169:106939.
[13] Sun J H,Sun W,Wang L D,*et al*.Boosting the acid penetration barrier of epoxy-silica organic-inorganic hybrid coating via adjusting its molecular structures:Experimental and molecular dynamics simulation study[J].Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2024,688:133634.
[14] 掌继锋.纳米钛改性聚合物的制备及其在防腐涂料中的应用[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
[15] 张巨生,高雪田,刘志刚,等.聚合物-金属钛纳米鳞片的制备与表征[J].材料科学与工艺,2008(4):498-501.
[16] Che C,Zhao X,Zuo Y,*et al*.Comparative corrosion behavior of three titanium alloy base materials and their welds in a simulated chimney environment[J].Heliyon,2024,10(16):e36022.
[17] 李伟.聚合物/氢化钛制备纳米鳞片与复合涂膜防腐性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
[18] Verma C,Dubey S,Barsoum I,*et al*.Hexagonal boron nitride as a cutting-edge 2D material for additive application in anticorrosive coatings:Recent progress,challenges and opportunities[J].Materials Today Communications,2023,35:106367.
[19] 薛瑞婷,宋现旺,尹衍升,等.不锈钢表面有机-无机复合膜的制备及其抗海水腐蚀性能[J].现代化工,2011,31(6):51-54.
[20] 刘旺衢.Ni-Co-Fe-P 基多元合金化学镀工艺及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2023.
[21] 周键,关文学,王三反,等.Ti/$IrO_2$+$MnO_2$ 电极在酸性溶液中的电化学活性表面积[J].化工进展,2019,38(8):3782-3787.■