

湿固化型石墨烯改性重防腐涂料的性能研究

孙阔腾¹, 蔡玮辰¹, 周经中¹, 钟万才¹, 韦扬志¹,
赵忠贤², 赵远涛², 李文戈²

(1.中国南方电网有限责任公司 超高压输电公司柳州局, 广西 柳州 545006;
2.上海海事大学 商船学院, 上海 201306)

摘要: 目的 为延长如输电塔架等金属构件的服役期限, 制备一种湿固化型石墨烯改性重防腐涂料, 并测试表征和分析漆膜的防腐性能和作用机制。方法 以湿气固化型聚氨酯树脂为主要成膜物, 铝鳞片代替传统锌粉为主要防腐填料, 石墨烯为改性剂搭配形成复合导电填料体系, 借助定位排列剂等助剂制备了湿固化型石墨烯改性重防腐涂料。通过沉降测试、结合强度测试、水接触角测试、电化学测试、扫描电镜 (SEM) 分析、耐中性盐雾实验等手段, 对涂层的常规理化性能、防腐蚀性能及微观形貌进行了表征分析, 并探讨了石墨烯-铝鳞片复合填料防护体系的防腐蚀作用机理。结果 定位剂有助于提高涂料的分散性和稳定性, 经过石墨烯改性后, 重防腐涂层的结合强度、耐盐水性、耐候性等常规理化性能明显提升, 固含超过 70%, 达到高固含的环保要求; 水接触角增至 115°, 涂层疏水性有效改善; 中性耐盐雾试验进行 1000 h 时涂层划痕处有明显的腐蚀迹象, 但表面未发生起泡、剥落等缺陷, 单边扩蚀小于 2 mm, 石墨烯质量分数为 0.8% 的涂层性能达到最佳, 耐盐雾时间达 5000 h 以上, 此时涂层湿结合强度仍达到 8.3 MPa, 电化学腐蚀速率仅为 0.011 673 mm/a, 耐腐蚀性能优异。结论 石墨烯-铝鳞片复合防护体系的力学性能、机械封闭和阴极保护功能优异, 属于一种底面合一的涂料, 适用于湿热工业-海洋大气环境的腐蚀防护工作。

关键词: 金属构件; 铝鳞片; 石墨烯; 重防腐; 环保; 阴极保护; 湿热工业-海洋大气

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0339-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.039

Properties of Moisture Curing Graphene Modified Marine Anticorrosive Coatings

SUN Kuo-teng¹, CAI Wei-chen¹, ZHOU Jing-zhong¹, ZHONG Wan-cai¹, WEI Yang-zhi¹,
ZHAO Zhong-xian², ZHAO Yuan-tao², LI Wen-ge²

(1.Liuzhou Bureau of EHV Transmission Company of China Southern Power Grid Co. Ltd, Liuzhou 545006, China;

收稿日期: 2020-02-25; 修订日期: 2020-04-21

Received: 2020-02-25; Revised: 2020-04-21

基金项目: 中国南方电网有限责任公司超高压输电公司科技项目资助 (CGYKJXM20170390)

Fund: Supported by the Foundation of China Southern Power Grid Co., Ltd. Liuzhou Bureau of EHV Transmission Company (CGYKJXM-20170390)

作者简介: 孙阔腾 (1992—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向超高压线路运维、电网材料。

Biography: SUN Kuo-teng (1992—), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: ultra high voltage line operation and maintenance, power grid materials.

通讯作者: 李文戈 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为船舶与海洋结构物腐蚀、污损与防护。邮箱: wgli@shmtu.edu.cn

Corresponding author: LI Wen-ge (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion, fouling and protection of ships and marine structures. E-mail: wgli@shmtu.edu.cn

引文格式: 孙阔腾, 蔡玮辰, 周经中, 等. 湿固化型石墨烯改性重防腐涂料的性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 339-347.

SUN Kuo-teng, CAI Wei-chen, ZHOU Jing-zhong, et al. Properties of moisture curing graphene modified marine anticorrosive coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 339-347.

2.School of Merchant Marine Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a moisture curing graphene modified marine anticorrosive coating to prolong the service life of metal components such as transmission tower and test, characterize and analyze the corrosion resistance and action mechanism of film. Moisture-curable polyurethane resin was used as film-forming material aluminum flake as conductive filler instead of traditional zinc powder and graphene as a modifier to form a composite conductive filler system and prepare the moisture curing graphene modified marine anticorrosive coating with positioning agent and other additives. The conventional physicochemical properties, corrosion resistance and micro-morphology of coating were characterized and analyzed by settlement test, water contact angle, electrochemical test, scanning electron microscope (SEM) and neutral salt spray test, and its anti-corrosion mechanism of graphene-aluminum flake composite protection system was discussed. Positioning agents were conducive to improving the dispersion and stability of coatings. After graphene modification, the conventional physicochemical properties such as bonding strength, saltwater resistance, and weather resistance of the marine anticorrosive coating were significantly improved, and the solid content exceeded 70%, achieving high solid environmental protection requirements, the water contact angle increased to 115° , the hydrophobicity of the coating was effectively improved, and there were obvious signs of corrosion at the scratches of the coating when the neutral salt spray test was performed for 1000 h, but the surface did not have defects such as blistering, peeling, and unilateral corrosion less than 2 mm on one side. When the graphene content was 0.8%, the coating performance was the best, and the salt spray resistance time was more than 5000 h and the wet bonding strength of the coating still reached 8.3 MPa, the electrochemical corrosion rate was only 0.011 673 mm/a, and the corrosion resistance was excellent. Graphene-aluminum flake composite protection system with excellent mechanical properties, mechanical closure and cathodic protection is a kind of bottom-in-one paint and suitable for anti-corrosion work of damp heat industries and marine atmospheric environment.

KEY WORDS: metal components; aluminum flake; graphene; marine anticorrosion; environmentally friendly; cathodic protection; damp heat industries and marine atmospheric

由于具有强度高、载荷大、自重小(机械性能好)、加工简单以及成本低等特点, Q235 等型号的碳钢被广泛应用于各领域的建设和装备制造, 如输变电设备的建设、船舶与海洋工程装备的制造等, 但同时其耐腐蚀性能差, 使得防腐蚀要求较高。重防腐涂料是指能在相对苛刻的腐蚀环境中(如海洋、化工等)具有比常规防腐涂料更长保护期的一类防腐涂料, 其具有长效性和厚膜化两个主要特性^[1-2]。重防腐涂料一般需要多层施工, 包括底漆、中间漆和面漆同时配套使用。常规重防腐涂料含有多种重金属(如铅、铬等), 其在防腐蚀领域的应用受到很大限制甚至禁止^[3]。为保证涂料具有长效防腐蚀性能, 通常会增加涂层的厚度和金属填料占比, 如常规富锌重防腐涂料中锌粉的质量分数通常在 70%以上, 然而锌粉含量越高, 漆膜的致密性就越差, 不仅影响涂层性能, 更加重了重防腐涂料对环境 and 人体的危害^[4-6]。

石墨烯属于二维碳纳米结构材料, 比表面积大, 具有优异的导电性能和物理屏蔽性能, 其高的电子迁移率为 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 电阻率只有约 $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ^[7-9]。此外, 石墨烯强度高达 130 GPa, 是目前发现的力学性能最好的材料之一^[10-11]。因此借助石墨烯的优势提升重防腐涂料的耐腐蚀性能已成为该领域研究的重要方向之一。Rui Ding 等^[12]测量了石墨烯改性防腐涂

料的腐蚀电位和阻抗响应, 详细分析了系统阻抗, 并阐明涂层状态的变化以及石墨烯在涂层中的作用。结果表明, 石墨烯在涂层中形成了许多隔离层, 以阻止侵蚀性颗粒(如水和氧气)以及腐蚀产物的扩散, 并在阴极保护阶段后, 石墨烯极佳的导电性可使外层锌能够继续与铁基体构成电流偶合, 延长了涂层的保护作用。郝松松等^[13]将石墨烯与涂料复合制备出石墨烯改性环氧树脂涂料, 其接触角增加 5° , 疏水性明显增强, 盐雾试验达到 1800 h 以上。关迎东等^[3]为降低锌粉填料的添加量, 采用石墨烯代替部分锌粉, 研制的石墨烯改性船舶重防腐涂料具有密度小、封闭性好、结合强度高、防腐蚀效果优异的特点, 耐中性盐雾试验达到 1800 h 以上。上述研究使涂层的各项性能有所提高, 但所使用的锌粉机械屏蔽效果和耐盐雾腐蚀性能一般, 仍存在改进空间以更好地满足湿热工业-海洋大气环境下的长效性要求。

本文采用石墨烯作为改性剂搭配片状铝鳞片代替传统锌粉形成石墨烯-铝鳞片的复合防护体系, 二者的超大径厚比和良好的导电性, 能够在涂层中形成优异的机械屏蔽和阴极保护防腐效果, 而湿固化型聚氨酯作成膜物可以使涂料更好地适应湿热工业-海洋大气环境下的腐蚀防护, 在定位排列剂作用下制备的重防腐涂料可低表面带锈涂装, 优异的耐候性使其具

有底面合一的特性。

1 实验

1.1 主要原材料及仪器

实验主要原料及规格参数：单组分聚氨酯树脂，4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI），凝固点 $\geq 38^\circ\text{C}$ ，相对密度（ $20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C}$ ）为 1.19，沸点 196°C ，闪点 202°C ；非浮型铝银浆，固含成分 63%，平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ ，细度分析（325 MESH） $<1.0\%$ ，溶剂 HA/MS，水分含量 $\leq 0.1\%$ ；石墨烯粉体，SE1132，比表面积为 $80\sim 250\ \text{m}^2/\text{g}$ ，粒径 $<10\ \mu\text{m}$ ，碳质量分数 $\geq 93\%$ ；银粉定向排列剂 XH-09，有效成分为 10%，溶剂为乙酯丁酯，外观呈白色且稍具触变性的液体，密度为 $0.8\sim 0.88\ \text{g}/\text{cm}^3$ ；Q235 钢板规格为 $150\ \text{mm}\times 70\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$ ，马口钢板规格为 $140\ \text{mm}\times 60\ \text{mm}\times 0.28\ \text{mm}$ 。

1.2 重防腐涂料的制备

1) 预分散。将铝鳞片、石墨烯以及分散剂加入分散罐中，按照 $m(\text{铝鳞片}):m(\text{聚氨酯溶剂})=1:1$ 比例加入溶剂后，用高速分散机以 $300\sim 400\ \text{r}/\text{min}$ 的转速搅拌分散约 $10\sim 15\ \text{min}$ ，然后加入分散剂、定位排列剂，提速至 $600\sim 800\ \text{r}/\text{min}$ ，加速分散 $20\sim 25\ \text{min}$ ，最后静置预浸 24 h 后，搅拌均匀制得浆料。

2) 涂料制备。在 $200\sim 300\ \text{r}/\text{min}$ 的转速下搅拌，同时将混合浆料缓慢加入聚氨酯树脂中，持续搅拌 $15\sim 20\ \text{min}$ ，依次加入流平剂和消泡剂等助剂加速至 $800\sim 900\ \text{r}/\text{min}$ ，继续搅拌 $20\sim 30\ \text{min}$ 至均匀分散，用稀释剂或有机膨润土调节至合适黏度后即可过滤出料。

1.3 试板的制备

将调制好的涂料通过空气喷涂的方式分别涂装于表面等级为 Sa2.5 级的 Q235 钢板和磷化处理的马口试板表面，使用丙酮清洗油脂等污染物，喷枪压力为 $0.3\sim 0.4\ \text{MPa}$ ，喷距为 $300\sim 400\ \text{mm}$ ，以空气喷涂的工艺涂装试板，其中 Q235 钢板单道干膜厚度约为 $70\sim 90\ \mu\text{m}$ ，共喷涂两道，干膜厚度约为 $160\sim 180\ \mu\text{m}$ ，马口试板喷涂单道，干膜厚度约为 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ ，将湿膜试板在室温（相对湿度 $\geq 30\%$ ）下干燥成膜，并养护 7 d 后，方可进行性能测试。

1.4 测试与表征

耐中性盐雾试验按照 GB/T1771—2007 实施，通过人工加速模拟盐雾腐蚀环境条件来评价涂层或金属的耐腐蚀性能，喷雾溶液为 5% 的 NaCl 溶液，盐雾箱内温度为 $(35\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

采用 AUT85168 型电化学工作站对涂层进行极化曲线测试。试验采用三电极工作体系，参比电极为

饱和甘汞电极（SCE），辅助电极为铂片，电解质溶液为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液，极化曲线扫描电压范围为 $-1.2\sim -0.6\ \text{V}$ ，扫描速度为 $0.5\ \text{mV}/\text{s}$ 。

采用 JSM-7500F 型场发射扫描电镜（SEM）对石墨烯和涂料的表面及表面形貌进行表征分析，其中 SEM 试板为硅片，喷涂厚度为 $30\sim 35\ \mu\text{m}$ ，观测电压为 $15\ \text{kV}$ 。

2 结果与讨论

2.1 定位排列剂对填料排布分散的影响

在涂料制备中，一方面铝鳞片分散过程中的排列情况是一个自由移动的过程，大部分铝鳞片会自动水平排列，但同时还有少部分会受到分散过程中内力或外力的干预而未能达到理想的排布效果；另一方面，由于涂料固化成膜过程中溶剂挥发会产生贝纳尔涡流，使湿膜中的铝鳞片法发生移动、偏转或杂乱排列，影响涂层性能^[14]。

图 1 为定位排列剂对填料预分散的影响。从图 1a 中可见，未加定向排列剂的填料浆料停止分散后，体系内部填料仍作不定向移动，静置 3 h 后即分层，沉降现象明显；而添加排列剂的浆料体系更快进入稳定状态，且分散效果也更好，静置后的浆料体系只出现轻微沉降，未发生分层现象，说明定向排列剂有助于分散且可有效防止铝鳞片填料的沉降。

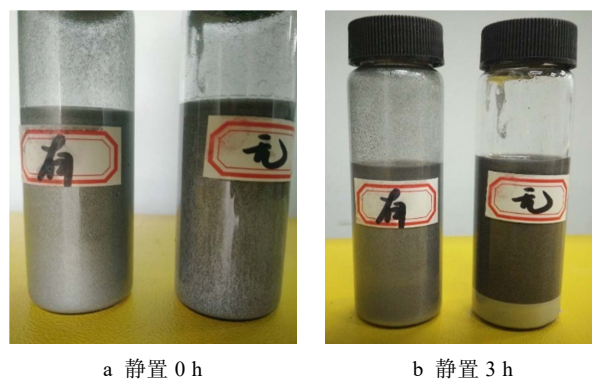


图 1 定位排列剂对填料分散稳定性的影响
Fig.1 Effect of positioning and aligning agents on dispersion stability of filler: a) still for 0 h; b) still for 3 h

图 2 为添加排列定位剂前后涂层截面微观形貌图，从图 2a、b 中可以清晰地观察到，涂料固化后的内部填料排列情况。涂层中的填料明显为搭接片层分布，与图 2a 中的涂层相比，图 2b 涂层中的铝鳞片排列水平更高，铝鳞片分散更均匀，未出现严重的聚集等缺陷，有效起到机械屏蔽和阴极保护的作用。这是因为蜡类定向排列剂具有特殊的氢键结构，可以使体系缔结为三维网状结构，其特殊的立体网状触变结构不仅提高了体系的触变指数，使涂料具有剪切降稠的特点，还对铝鳞片起到很好的防沉降作用。三维网状

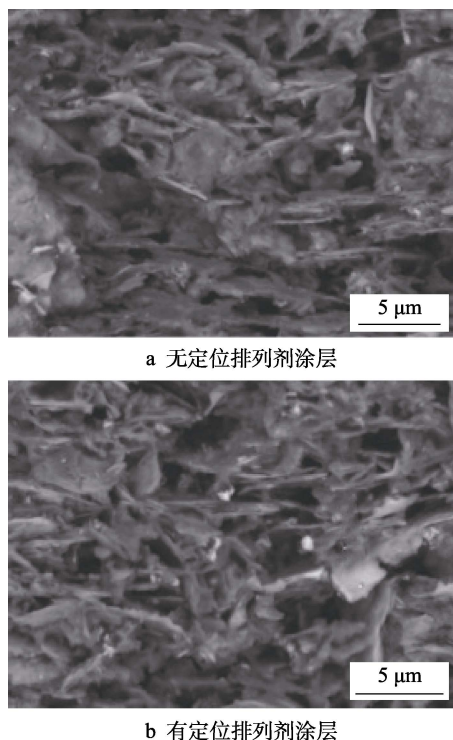


图 2 涂层截面 SEM 图

Fig.2 SEM image of coating section: a) coating without positioning and aligning agents; b) coating with positioning and aligning agents

结构对铝鳞片的固定也起到极大的促进作用,可以有效限制湿膜固化期间铝鳞片的移动和偏转^[15]。

2.2 石墨烯改性重防腐涂层的常规理化性能

石墨烯改性重防腐涂层的常规理化性能如表 1 所示,评价标准:耐油性耐水性耐盐水性试验为 30 d 无起泡、针孔、麻点、变色及发白等现象;人工加速老化试验为 500 h 无黄边、无粉化、无气泡、无裂纹、无脱落等现象;耐中性盐雾试验为涂层表面无起泡、针孔等缺陷或单边扩蚀量 ≤ 2.0 mm。由表 1 可知,随着石墨烯含量的增加,石墨烯改性重防腐涂层的硬度、结合强度、耐盐雾性及耐候性等常规理化性能较未改性重防腐涂层明显提高。一方面,涂层中树脂末端的极性端可以与铝鳞片的活性表面互相结合,生成交联闭合结构,这种结构有助于消除涂层间的应力;另一方面,由石墨烯本身特点可以知道,石墨烯薄纱卷曲片状结构可以与树脂高分子链相互缠绕交叉,减小了树脂成膜过程中产生的内聚力,使树脂形变更接近于填料,而且石墨烯本身强度较高,滑移性较好,其片层共轭结构可以与基材之间产生范德华力^[16],使涂层常规理化性能显著增强。但石墨烯超过 0.8%后,涂层由于石墨烯的分散不均产生团聚,影响了涂层的密闭性,导致部分性能下降。

表 1 石墨烯改性重防腐涂层常规理化性能测试

Tab.1 Physicochemical properties test of graphene modified marine anticorrosive coating

Graphene content	0wt%	0.5wt%	0.8wt%	1.2wt%	Test method standard
Solid content/%	70	70	71	71	GB/T1725—79
Pencil hardness (H)	2	2	3	3	GB/T6739—2006
Bonding strength/MPa	10.08	11.21	12.52	12.14	GB/T5210—2006
Impact resistant/cm	44	51	55	52	GB/T1732—1993
Oil resistant (level)	1	0	0	0	HG/T3343—1985 (2004)
Salt water resistant (level)	2	2	0	1	GB/T10834—2008
Salt spray resistant/h	3000	400	5000	4000	GB/T1771—2007
Weatherability resistant (level)	3	2	1	1	GB/T1865—2009

石墨烯改性重防腐涂料的固体份高达 70%以上,涂层干燥前后的膜厚变化很小,同时该涂层具有极佳的金属光泽,有效增强了涂层的耐候性,因此可以有效地减少装备建造过程中的漆膜使用种类和涂装施工次数,而且高固份涂料的 VOC 含量较低,减少了其对施工人员的健康和生态环境造成的影响。

2.3 石墨烯改性重防腐涂层的防腐蚀性能

2.3.1 涂层水接触角测试

涂层的疏水性是判断涂层的防腐蚀性能优劣的重要标准之一,涂层的疏水结构可以降低水分子等在涂层表面的附着和渗透能力,有效降低或防止金属基

材电化学腐蚀的发生。涂层的疏水性越好, H_2O 、盐水等溶液腐蚀介质越不易积聚附着,其自清洁性能和耐腐蚀性能越好^[17-19]。

图 3 为清漆、石墨烯改性前后涂层的水接触角测试结果。从图 3a、b、c、d、e、f 可知,水接触角随着石墨烯含量的增加而逐渐增大,重防腐涂层的疏水性都优于清漆本身,而石墨烯改性涂层的接触角最大为 115.496° ,接近超疏水涂层,耐水增强效果明显。分析表明,石墨烯能够充分发挥其超疏水材料的特性,显著降低涂层表面能,增强涂层的疏水性能,从而减少腐蚀介质渗透侵蚀涂层内部和基体,有效提高涂层的耐腐蚀性能和服役稳定性。

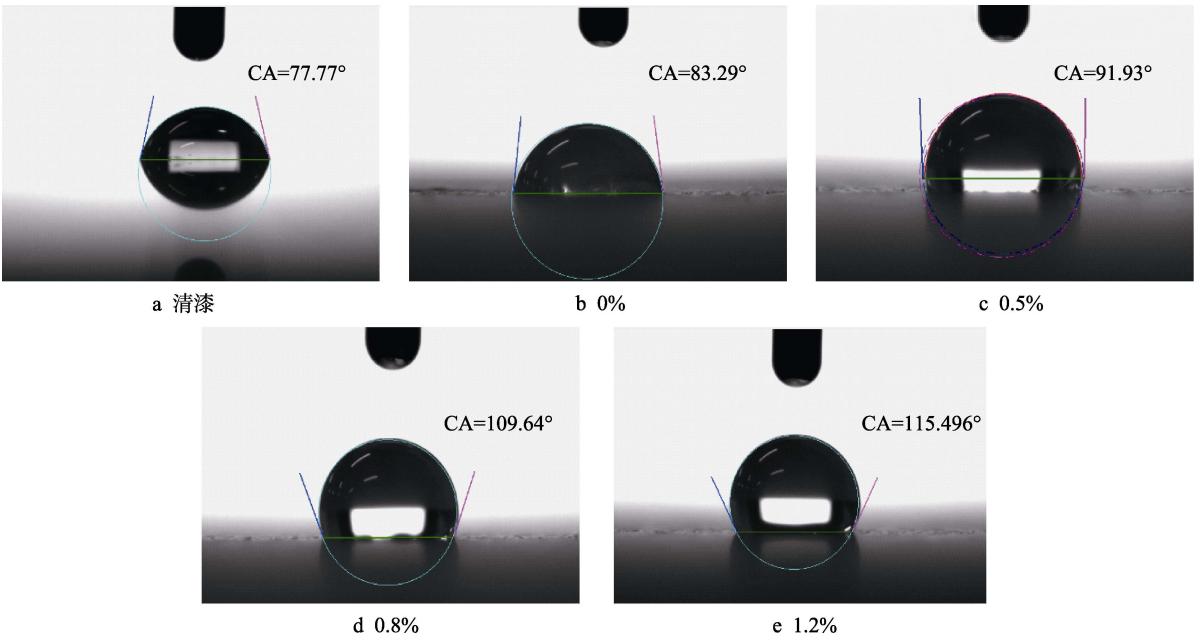


图 3 石墨烯含量对涂层水接触角的影响

Fig.3 Effect of graphene content on water contact angle of coating: a) Varnish; b) 0%; c) 0.5%; d) 0.8%; e) 1.2%

2.3.2 涂层耐中性盐雾试验

图 4 为涂层耐中性盐雾腐蚀试验 1000 h 时的试板形貌。所有涂层划痕处均出现腐蚀锈迹，但表面未出现起泡、针孔或麻点等缺陷，涂层下基材也无明显腐蚀和扩蚀痕迹。未添加石墨烯的涂层，划痕处出现大量锈迹，并且划痕处出现了一定程度的腐蚀扩展和

剥离；石墨烯添加量为 0.5% 的涂层，划痕处也出现了明显的腐蚀现象，但是好于未添加石墨烯涂层；石墨烯添加量为 1.2% 的涂层，划痕交叉处腐蚀较严重，出现了一定的腐蚀扩展；而石墨烯添加量为 0.8% 的涂层，未划痕区域从涂层表面未观察到腐蚀锈迹，同时划痕区域也没有出现明显的腐蚀扩展和剥离。

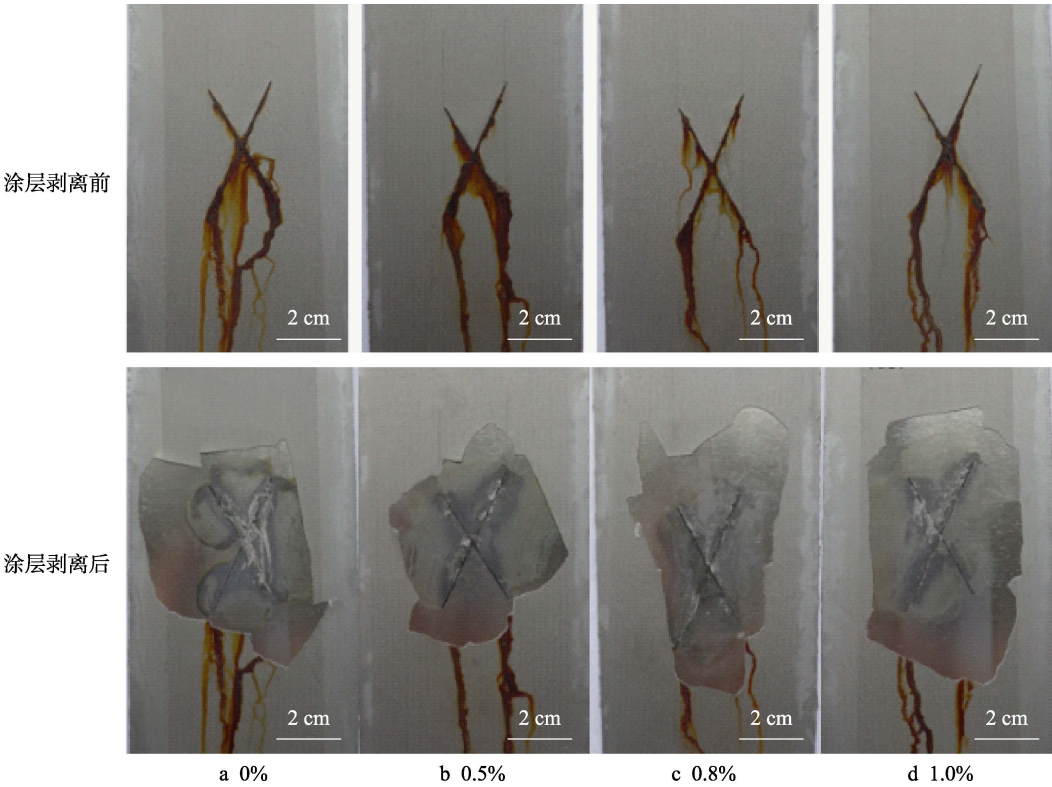


图 4 1000 h 耐中性盐雾试验涂层腐蚀情况

Fig.4 Coating corrosion in neutral salt spray experiment for 1000 h

将所有涂层剥离并清洗,可以看到划痕处均出现不同程度的腐蚀。未添加石墨烯的涂层腐蚀最严重,腐蚀蔓延较明显;石墨烯含量为 0.5%的涂层和石墨烯含量为 1.2%的涂层,其腐蚀情况相似,涂层下方均出现了腐蚀。石墨烯含量较少时,在涂料中不足以形成屏障以阻挡腐蚀介质的扩散和渗透,随着石墨烯的增加,石墨烯-铝鳞片体系中由于石墨烯的存在,可以在铝鳞片部分消耗后依然形成有效导电通路和屏蔽层,增强涂层的防护长效性。当石墨烯增加到 1.2%时,涂层的耐腐蚀性能降低,分析其原因是随着石墨烯含量的增加,部分分子间发生了团聚现象,使得涂料黏度增大,导致搅拌不均匀,影响了涂层的成膜性能,降低了涂层的耐蚀性。

图 5 为各涂层盐雾腐蚀试验过程中划痕区单边扩蚀量的变化情况。清漆在划叉后,因自身脆性,涂层发生明显脆断和剥离,此时附着力几乎为零,无任何防护效果。实验进行到 2000 h 时出现第一个拐点,未改性涂层因屏蔽性不足导致扩蚀量开始出现突增,并一直保持快速扩蚀,4000 h 后涂层单边扩蚀量超过 2 mm,涂层失效。而添加石墨烯改性的涂层的扩蚀速度明显较慢,其中石墨烯含量为 0.5%和 1.2%的涂层在 3000 h 出现加速扩蚀,并在 5000 h 时失效,而石墨烯含量为 0.8%的涂层在 4000 h 时出现加速扩蚀,但由于较好的阴极保护作用使涂层在 6000 h 后失效。

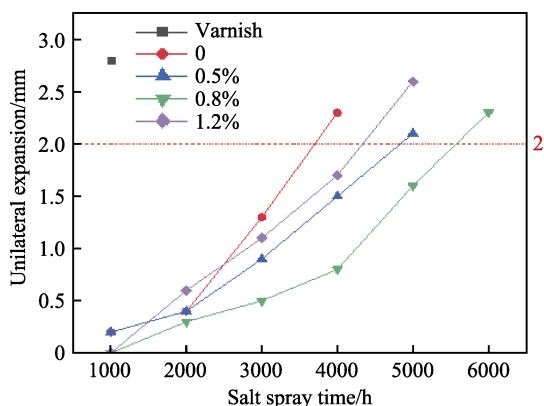


图 5 涂层划痕区单边扩蚀量的变化

Fig.5 Variation of unilateral erosion in the scratch area of coating

耐盐雾实验前后石墨烯含量为 0.8%的重防腐涂层与基材间的结合强度测试结果变化情况如图 6 所示。盐雾实验前,涂层与基材间的结合强度为 12.52 MPa,而且涂层并未发生任何脱离基材界面的行为,说明涂层对基材有着极强的结合强度;盐雾实验 5000 h 后,涂层的结合强度为 8.30 MPa,下降约 34%,同时涂层部分撕裂,但未发生脱离基材的行为。结果表明,盐雾环境使涂层的性能产生较为明显的影响,但涂层仍具有较好的结合强度,可以满足继续服役的要求。

2.3.3 涂层电化学分析

图 7 为石墨烯改性复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中

浸泡 2 h 后的 Q235 钢的极化曲线,表 2 为涂层的极化曲线拟合参数。通常,基材的自腐蚀电位越高,腐蚀电流越小,腐蚀速率越慢^[20]。从极化曲线图谱和拟合参数中可以看出,清漆由于保护作用较差,使涂层在盐水中的腐蚀电流密度最大,腐蚀速率最快。重防腐涂层试样随着石墨烯含量的增加,腐蚀电流较清漆明显减小,涂层具有较好的防腐蚀作用,这是由于铝鳞片层层搭叠后形成低电阻的微电路,使涂层可以对基材提供有效的阴极保护功能。石墨烯改性防腐蚀体系使涂层的腐蚀电流大幅度降低,对基体的防护效果进一步增强,这是因为石墨烯可以有效地与铝鳞片搭接互补,且电阻更小,涂层阴极保护功能显著增强,有效地降低基材的腐蚀速率。但石墨烯过量后会产生

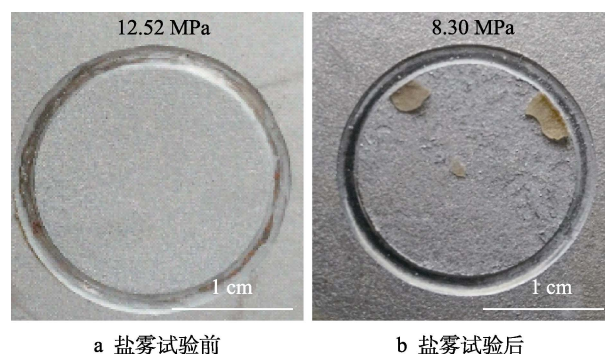


图 6 盐雾试验对涂层结合强度的影响

Fig.6 Effect of salt spray test on coating bond strength: a) before salt spray experiment; b) after salt spray experiment

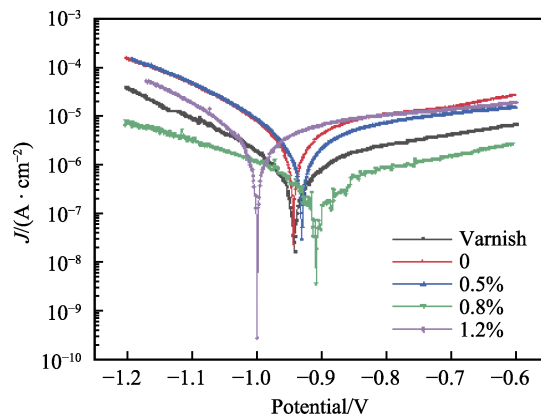


图 7 塔菲尔曲线图

Fig.7 Tafel graph

表 2 涂层的极化曲线拟合参数

Tab.2 Polarization curve fitting parameters of coatings

Sample	Corrosion current density $/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Corrosion potential /V	Polarization resistance /kΩ	Corrosion rate $/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
Varnish	9.339 30	-0.831	7.981 00	0.108 520
0%	5.285 90	-0.819	8.986 70	0.061 422
0.5%	1.754 30	-0.555	92.553 00	0.020 385
0.8%	1.004 60	-0.565	100.050 00	0.011 673
1.2%	10.52 90	-0.641	8.524 20	0.181 610

团聚作用并形成纯石墨烯导电通路,由于石墨烯导电性极佳,涂层部分区域的腐蚀电流密度增加,反而促进原电池腐蚀的发生,腐蚀速率大幅增加,涂层失去防护作用。

图 8 为不同石墨烯含量涂层在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗测试 Nyquist 图。未添加任何功能填料的清漆涂层的容抗弧半径最小,表明在盐溶液环境下,清漆对基材的腐蚀防护作用效果较差,易发生腐蚀。石墨烯改性后的重防腐涂层的容抗弧明显增大,其中石墨烯含量为 0.8%的涂层的容抗弧最大,且远大于 0.5%和 1.2%石墨烯含量的涂层,此时涂层的耐腐蚀性能最佳。这是由于 0.5%的石墨烯涂层内部不能形成连续致密的阻隔层,影响对腐蚀介质渗透的延缓效果,而 1.2%的石墨烯由于团聚效应给涂层表面与基

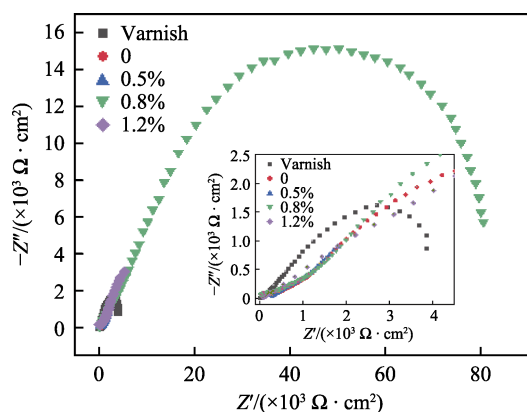


图 8 涂层在 3.5%盐溶液中浸泡 24 h 的 Nyquist 图
Fig.8 Nyquist diagram of coating immersed in 3.5% saline solution for 24 h

材之间形成有效导电通路提供可能,使涂层的容抗值降低,并且降低涂层的密闭性,部分腐蚀介质可以较快渗透至基材,引起腐蚀。

2.3.4 涂层微观形貌分析

石墨烯改性前后重防腐涂层的表面微观形貌表征结果如图 9 所示。铝鳞片和石墨烯在涂层中的分散性良好,片状表面与树脂间界面结合状态较好,界面无明显孔洞、缝隙或者剥离等缺陷。图 9a 中铝鳞片填料在涂层中的分布比较均匀,未出现明显团聚现象,但鳞片相互搭接处出现明显裂纹,涂层致密性降低,这是因为铝鳞片的滑移性一般,未能降低树脂固化过程中产生的内聚力,而石墨烯-铝鳞片体系的多层片状结构在涂料成膜过程中形成了相互平行叠加的错层厚膜,并且石墨烯的滑移性优异,石墨烯与铝鳞片之间的堆叠和搭接较为均匀,裂纹等缺陷相较图 9a 大幅减少甚至消失。但图 9b 仍可以看到微弱的团聚或块状填料,分散状况有待进一步提高。图 9c 中填料的分散和排列水平则较为优异,无明显团聚、堆积或未分散现象。而 9d 中部分区域颜色较深,说明该区域石墨烯分散不佳,甚至形成纯石墨烯搭接堆聚效应,导致电化学测试中导电率大幅升高。SEM 分析结果认为,石墨烯-铝鳞片体系在聚氨酯树脂中的分散性和排列水平较高,并在固化过程中排列水平保持良好,石墨烯改性可以增强填料的分散性和滑移性,可有效弥补常规铝鳞片型涂料片层间隙和孔洞等缺陷,但过量则会引发团聚等效应,严重影响涂层的耐腐蚀性能。

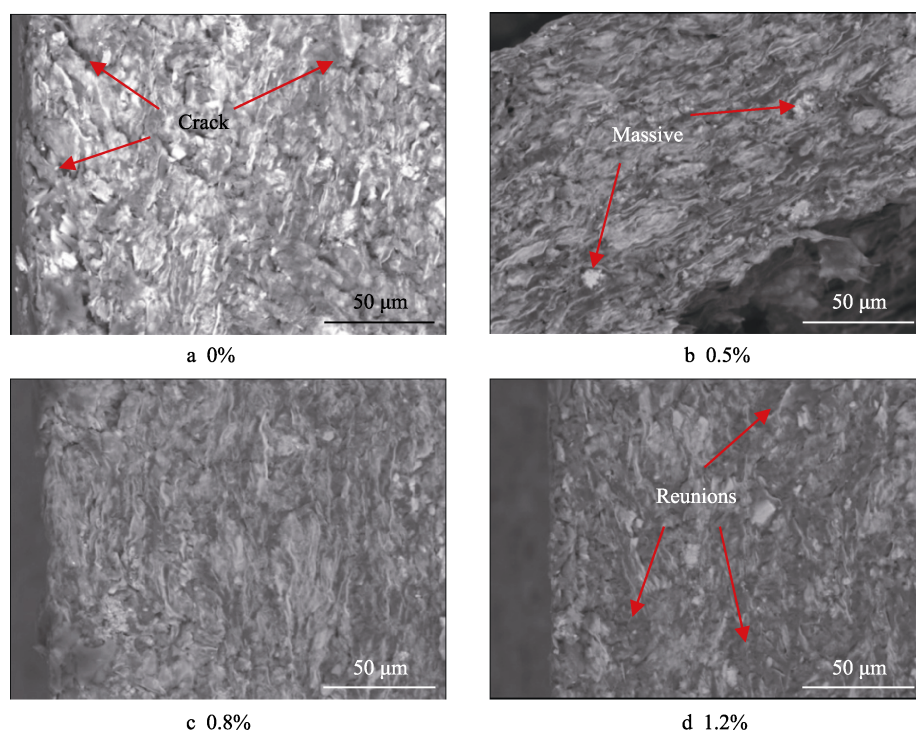


图 9 涂层截面的微观形貌
Fig.9 Cross-section micromorphology of coating

2.4 石墨烯改性重防腐涂料的防护机理分析

上述测试与表征结果分析表明,湿固化型石墨烯改性重防腐涂料通过实现良好的机械屏蔽和阴极保护的双重保护作用,得以展现出优异的重防腐性能。

如图 10 所示,石墨烯和铝鳞片皆为超薄超细片状结构,故二者可以通过更多层数的堆叠搭接在树脂基体中形成致密的网络结构,延长了水蒸气、氧气等腐蚀介质透过涂层到达基材的路径^[21],产生良好的“搭接互锁-迷宫”效应,有效地减少了腐蚀介质的渗透以及针孔的产生^[22]。

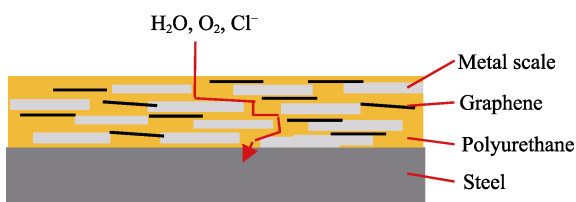


图 10 石墨烯-铝鳞片复合物理屏蔽机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of physical shielding mechanism of graphene and aluminum flake composite

牺牲阳极的阴极保护法是应对金属腐蚀最常用且最有效的方法之一,主要是采用较原微电池体系中阳极金属更活泼的金属来代替原阳极金属发生反应,而原阳极此时成为电化学腐蚀体系中的阴极,不参与反应,从而起到牺牲阳极保护阴极的作用。如图 11 所示,在电化学腐蚀发生时,铝鳞片与金属基体形成电偶对,由于其化学活泼性强于铁而作为阳极,相互搭接的铝鳞片构成顺畅的电路,使其首先被腐蚀,从而达到保护金属基材的阴极保护作用^[23-24]。随着腐蚀的进行,涂层中的铝鳞片逐渐被消耗,此时石墨烯以优异的导电性在铝鳞片之间起到导电桥梁的作用,保证铝鳞片断搭时阴极保护的有效进行,从而提高了导电填料的利用率,延长涂层的使用寿命。

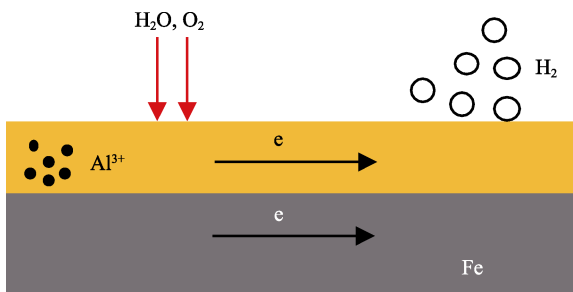
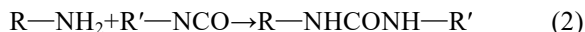


图 11 涂层阴极保护示意图

Fig.11 Schematic diagram for cathodic protection of coatings

石墨烯改性重防腐涂料以单组分聚氨酯树脂为成膜物,其成膜机制为异氰酸酯(NCO)与水(H₂O)的反应,即湿气固化特性^[25]。首先,NCO基团和H₂O生成NH₂和CO₂,然后NH₂与NCO基团反应形成尿素,反应过程为:



而油性树脂的粘附性较低且渗透性较好,可渗入锈层深处生成脂肪酸铁并形成覆盖层^[26]。因此,当树脂透过锈层表面疏松的多孔结构与基材表面接触后,聚氨酯中游离的NCO基团首先与铁锈中的H₂O发生反应,致使铁锈脱去水分子,使铁锈可以与树脂固化在一起并形成封闭的涂层,有效减少了涂装前基材表面处理,使涂料具有一定的低表面处理能力,极大地降低甚至阻止H₂O及O₂等腐蚀介质侵入基材导致基材表面腐蚀的发生,这一特性使该涂料更好地适用于湿热工业-海洋大气环境。

3 结论

1) 石墨烯-铝鳞片体系可以在基体树脂中均匀分散,而定向排列剂有助于提高填料的分散稳定性,同时微观形貌表明固化过程中石墨烯-铝鳞片体系保持了良好的排列水平,更好地形成“搭接互锁-迷宫”效应。

2) 石墨烯改性重防腐涂料的固体份含量在70%以上,但填料含量仅为26%左右,属于一种低VOC环保型重防腐涂料。涂层的常规理化性能明显增强,结合强度达到12.52 MPa,硬度为3H,石墨烯-铝鳞片复合填料体系使水接触角从清漆的77.77°增加至115.496°,有效提高了疏水性能,减弱腐蚀介质在涂层内的渗透。

3) 石墨烯含量为0.8%的湿固化石墨烯改性防腐涂层的性能最佳,其中耐盐雾时长达5000 h以上,此时的结合强度仍有8.3 MPa,单边扩蚀量小于2 mm,有明显锈蚀现象,但表面无明显缺陷。电化学测试表明耐腐蚀性能优异,腐蚀速率仅为0.011 673 mm/a。石墨烯-铝鳞片复合防护体系可以有效提高涂层的导电性能和屏蔽性能,而且由于成膜物的湿固化成膜机制,使涂层具有低表面处理能力和广泛的适用性。

参考文献:

- [1] SU Man-rong, HUANG Fu-chuan, TANG Xing-zhong, et al. A composite scales heavy anti-corrosion coatings use in the marine structural facilities[J]. Advanced materials research, 2013, 718-720: 1861-1866.
- [2] 刘仁志. 海洋环境与表面处理[J]. 表面工程与再制造, 2018, 18(4): 15-18.
LIU Ren-zhi. Marine environment and surface treatment[J]. Surface engineering & remanufacturing, 2018, 18(4): 15-18.
- [3] 关迎东, 候晓燕, 孙春龙. 石墨烯改性船舶重防腐涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2017, 20(5): 1-4.
GUAN Ying-dong, HOU Xiao-yan, SUN Chun-long. Study on marine coating modified by graphene[J]. Modern paint

- & finishing, 2017, 20(5): 1-4.
- [4] 沈希. 无溶剂重防腐涂料[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(3): 8-17.
SHEN Xi. Non-solvent heavy-duty coating[J]. Total corrosion control, 2019, 33(3): 8-17.
- [5] ZHAO Xu-hao, LAI Edward. Titania and zinc oxide nanoparticles: Coating with polydopamine and encapsulation within lecithin liposomes—Water treatment analysis by gel filtration chromatography with fluorescence detection[J]. Separations, 2018, 5(1): 13.
- [6] 瞿研, 崔定伟. 烯锌重防腐底漆的研制及多体系配套设计[J]. 涂层与防护, 2017, 38(9): 17-21.
ZHAI Yan, CUI Ding-wei. Preparation and application of graphene modified zinc-rich heavy-duty anticorrosive primer[J]. Coating and protection, 2017, 38(9): 17-21.
- [7] XU Tiao, CHEN Qing, WANG Shen. Progress in the chemistry of materials based on graphene[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2011, 28(1): 1-9.
- [8] LI Yao, LIU Li, HU Jin-shan, et al. Progress of graphene materials on adsorption and purification[J]. Journal of functional materials, 2015, 46: 11-16.
- [9] 窦培松. 石墨烯在功能涂料中的应用综述[J]. 山东化工, 2017, 46(4): 63-64.
DOU Pei-song. Review of the application of graphene in functional coatings[J]. Shandong chemical industry, 2017, 46(4): 63-64.
- [10] LEE Chang-gu, WEI Xiao-ding, KYSAR Jeffery, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [11] WANG Fu-zhong, DRZAL Lawrence, QIN Yan, et al. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites[J]. Journal of materials science, 2015, 50(3): 1082-1093.
- [12] DING Rui, WANG Xiao, JIANG Jian-ming, et al. Study on evolution of coating state and role of graphene in graphene-modified low-zinc waterborne epoxy anticorrosion coating by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of materials engineering and performance, 2015, 50(3): 1082-1093.
- [13] 郝松松, 孙晓峰, 宋巍, 等. 石墨烯改性环氧树脂涂层的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 108-115.
HAO Song-song, SUN Xiao-feng, SONG Wei, et al. Preparation and properties of graphene modified epoxy resin coating[J]. China surface engineering, 2018, 31(3): 108-115.
- [14] 商培, 董立志, 刘宝勇, 等. 水性铝粉烤漆的研制与应用[J]. 中国涂料, 2012, 27(8): 63-68.
SHANG Pei, DONG Li-zhi, LIU Bao-yong, et al. Preparation and use of water-borne aluminium powder baking varnish[J]. China coatings, 2012, 27(8): 63-68.
- [15] 刘成楼. 单组分水性金属闪光铝粉底漆的研制[J]. 上海涂料, 2013, 51(7): 1-6.
LIU Cheng-lou. Development of one component water-borne aluminumlic aluminum primer[J]. Shanghai coatings, 2013, 51(7): 1-6.
- [16] XIAO Jian-liang, LYU Wei-xiang, ZHOU Xie, et al. Environmentally friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes via π - π interaction[J]. Journal of materials chemistry A, 2016, 4(31): 548.
- [17] 张伟钢, 卢敏. 石墨烯对聚氨酯/Al 复合涂层耐盐水性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 163-167.
ZHANG Wei-gang, LU Min. Effect of graphene on salt-water resistance of polyurethane/Al composite coating[J]. Surface technology, 2019, 48(3): 163-167.
- [18] 王卓, 任鹏刚, 任芳, 等. 石墨烯及复合材料的吸附作用与研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(13): 10-19.
WANG Zhuo, REN Peng-gang, REN Fang, et al. Adsorption and research progress of graphene and composites[J]. Packaging engineering, 2017, 38(13): 10-19.
- [19] 王九华, 郑大江, 宋光铃. 钢铁表面超疏水复合涂层的制备及其耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 165-171.
WANG Jiu-hua, ZHENG Da-jiang, SONG Guang-ling. Preparation and corrosion resistance of superhydrophobic composite coating on steel surface[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 165-171.
- [20] 田振宇, 李志刚, 瞿研. 烯锌重防腐涂料的发展现状与应用前景[J]. 涂层与防护, 2015, 36(9): 30-34.
TIAN Zhen-yu, LI Zhi-gang, ZHAI Yan. Application of zinc/graphene composite heavy duty anticorrosive coatings[J]. Coating and protection, 2015, 36(9): 30-34.
- [21] 陈科锋, 方云辉, 周开河. 石墨烯导电防腐涂料的制备和性能评价研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 246-254.
CHEN Ke-feng, FANG Yun-hui, ZHOU Kai-he, et al. Preparation and performance evaluation of graphene based conductive anti-corrosive coatings[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 246-254.
- [22] 南峰, 刘栓, 蒲吉斌, 等. 导静电防腐涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 69-76.
NAN Feng, LIU Shuan, PU Ji-bin, et al. Research progress of static conductive anti-corrosive paints[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 69-76.
- [23] HAUGLAND E, MARTIN G, HAARBERG G M, et al. The behaviour of phosphorus impurities in aluminium electrolysis cells[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [24] 周文娟. 水性铝粉防腐涂层的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
ZHOU Wen-juan. Study on water-based zinc-aluminum powder anticorrosive coatings[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007.
- [25] 李和平. 胶黏剂生产原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
LI He-ping. Adhesive production principle and technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [26] 王智娟, 胡裕龙. 带锈涂料的分类及研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 113-121.
WANG Zhi-qiao, HU Yu-long. Classification and research status of residual rust coating[J]. Surface technology, 2018, 47(5): 113-121.