

改性氧化石墨烯基环氧富锌涂层的防腐蚀性能

崔淦^{1a,2}, 张楚楚^{1a,2}, 毕真啸^{1a,2}, 王炳英^{1b}, 李自力^{1a,2},
杨峰³, 李守钦³, 刘建国^{1a,2}

(1.中国石油大学(华东) a.储运与建筑工程学院 b.材料科学与工程学院,
山东 青岛 266580; 2.山东省油气储运安全重点实验室, 山东 青岛 266580;
3.山东省东营市东营区胜利油田东辛采油厂, 山东 东营 257094)

摘要: **目的** 通过添加改性氧化石墨烯, 提高环氧富锌涂层的防腐性能。**方法** 采用对氨基苯磺酸重氮盐、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以及磺化碳纳米管(SMCNT)作为改性剂, 分别对氧化石墨烯(GO)进行改性处理, 并制备改性氧化石墨烯基环氧富锌涂层。采用 X-射线衍射谱、傅里叶红外转换光谱和扫描电镜, 分析了 GO 改性前后的结构变化和在涂层中的分散效果。选择改性效果最佳的氧化石墨烯基环氧富锌涂层, 并通过电化学交流阻抗谱、盐雾试验、扫描电镜和开路电位等手段分析涂层在腐蚀环境中的腐蚀行为, 测试其耐腐蚀性能。**结果** 三种改性 GO 被成功制备, 片层分散效果均得到提升, 其中经 SMCNT 改性后, GO 的片层间距由 0.83 nm 变为 0.88 nm, 且在涂层中的分散效果最佳, 形成的涂层致密无孔隙。加入改性氧化石墨烯后, 环氧富锌涂层的阴极保护时间得到延长, 物理屏蔽作用得以增强。在盐雾试验 1680 h 后, 涂层表面完整无起泡现象, 金属基底腐蚀坑的最大坑深由 42.31 μm 降至 16.09 μm 。涂层在电解质溶液的浸泡过程中均表现出比纯环氧富锌涂层更高的阻抗模量, 且在浸泡 72 d 后, 涂层的低频阻抗值由 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提升到 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 耐蚀性能优于纯环氧富锌涂层。**结论** 环氧富锌涂层中添加改性石墨烯后, 防腐性能提升了 62.4%。

关键词: 氧化石墨烯; 改性; 分散性; 环氧富锌涂层; 防腐

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)02-0310-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.033

Anti-corrosion Performance of Modified Graphene Oxide-based Epoxy Zinc-rich Coating

CUI Gan^{1a,2}, ZHANG Chu-chu^{1a,2}, BI Zhen-xiao^{1a,2}, WANG Bing-ying^{1b},
LI Zi-li^{1a,2}, YANG Feng³, LI Shou-qin³, LIU Jian-guo^{1a,2}

收稿日期: 2020-05-17; 修订日期: 2020-07-05

Received: 2020-05-17; Revised: 2020-07-05

基金项目: 中国石油科技创新基金项目(2019D-5007-0505); 山东省自然科学基金(ZR2019MEE108); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(18CX05002A)

Fund: Supported by PetroChina Innovation Foundation (2019D-5007-0505), Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2019MEE108), Fundamental Research Funds for the Central Universities (18CX05002A)

作者简介: 崔淦(1989—), 男, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事油气储运系统安全工程方向的研究工作。

Biography: CUI Gan (1989—), Male, Doctor, Associate professor, Graduate supervisor, Research focus: safety engineering of oil and gas storage and transportation system.

通讯作者: 刘建国(1983—), 男, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事油气储运系统安全工程方向的研究工作。邮箱: 735228815@qq.com

Corresponding author: LIU Jian-guo (1983—), Male, Doctor, Associate professor, Graduate supervisor, Research focus: safety engineering of oil and gas storage and transportation system. E-mail: 735228815@qq.com

引文格式: 崔淦, 张楚楚, 毕真啸, 等. 改性氧化石墨烯基环氧富锌涂层的防腐蚀性能[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 310-320.

CUI Gan, ZHANG Chu-chu, BI Zhen-xiao, et al. Anti-corrosion performance of modified graphene oxide-based epoxy zinc-rich coating[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 310-320.

(1.a.College of Pipeline and Civil Engineering, b.School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2.Shandong Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Safety, Qingdao 266580, China; 3.Dongxin Oil Production Plant, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257094, China)

ABSTRACT: Aiming to improve the anti-corrosion performance of epoxy zinc-rich coating by adding modified graphene oxide, this paper modifies the graphene oxide (GO) by p-aminobenzenesulfonic acid diazo salt, polyvinylpyrrolidone (PVP) and sulfonated carbon nanotube (SMWCNT), prepares the modified graphene oxide-based epoxy zinc-rich coating, analyzes the structure change and the dispersion effect in the coating of modified GO by X-ray diffraction spectrum, Fourier transform infrared spectrum and scanning electron microscope, and discusses the corrosion behavior of the coating in corrosion environment and tests its corrosion resistance by electrochemical impedance spectroscopy, salt spray test, scanning electron microscope and open-circuit potential for graphene oxide epoxy zinc-rich coating with the best modification effect. The results showed that three kinds of modified GO were successfully prepared, and the dispersion effects were all improved. After SMWCNT modification, the lamellar spacing of GO changed from 0.83 nm to 0.88 nm, the dispersion effect was the best in the coating, and the coating formed was dense without pores. With the addition of modified graphene oxide, the cathodic protection time of zinc-rich epoxy coating was prolonged and the physical shielding effect was enhanced. After 1680 hours of salt spray test, there was no blistering on the surface of the coating. The maximum depth of corrosion pits on metal substrate is reduced from 42.31 μm to 16.09 μm . In the process of immersion in electrolyte solution, the impedance modulus of the coating is higher than that of the pure epoxy zinc-rich coating, and after 72 days, the low-frequency impedance of the coating increases from $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the corrosion resistance is much stronger than that of the pure epoxy zinc-rich coating. It can be concluded that with the addition of modified graphene oxide, the anti-corrosion performance is improved by 62.4%.

KEY WORDS: graphene oxide; modification; dispersibility; epoxy zinc-rich coating; anti-corrosion

富锌涂层的抗腐蚀能力主要来源于锌粒的牺牲阳极作用、锌腐蚀产物的屏蔽作用和涂层自身的物理阻隔作用^[1-2]。其中,牺牲阳极作用的发挥需要锌颗粒与金属基底之间建立有效的电子通道^[3-4],但涂层中的粘合剂往往都是不导电的,这导致涂层中出现很多被隔离的锌,无法与金属基底连接形成一条电子流动的通道,使涂层的防腐效果大大降低^[5]。在涂层中添加石墨烯可以起到导通锌粉颗粒和加强物理阻隔的作用,从而提高对金属基底的防护作用^[6-10]。但是,石墨烯具有极高的比表面积,在片层间存在 π - π 键和强烈的范德华力作用,容易在水溶液或者有机物中发生团聚现象,使得到的涂层极易形成孔洞,这将导致水分子、氧气、氯离子等腐蚀介质进入涂层,加速金属的腐蚀。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的化学氧化产物,不仅具有和石墨烯相当的阻隔性能,而且表面携带具有亲水性的含氧基团。这些含氧基团的接入改善了石墨烯的分散效果,为石墨烯进一步功能化提供了可能。但是,GO本身不具备导电性,而且在涂层中也存在一定的团聚风险。因此,需要通过对GO改性来提高其分散性,并接枝导电性功能基团或纳米颗粒来改善其导电效果,以提高涂层的耐腐蚀性能。然而,目前国内外对于提高GO在富锌涂层中分散性的研究较少^[11-13],成为了制约氧化石墨烯基环氧富锌涂层制备及应用的关键因素。

基于环氧富锌涂层对填料导电性和相容性的特殊要求,本文在总结GO改性方法的基础上提出下述改性手段。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种亲水性表面改性剂,可通过非共价键结合在GO表面,使GO纳米片层均匀分散^[14]。Zhou等人^[15]利用PVP改性GO并制备环氧树脂基纳米复合涂层,结果表明,经PVP改性后,GO片层结构展开,复合纳米涂层的电导率提升了7个数量级。涂层腐蚀速率降低,防腐性能得到提升。磺化即通过一系列化学反应将亲水性磺酸基团结合到GO片层上,以提高GO的分散性能,同时还可以改善GO的质子传导能力^[16-17]。Wu等人^[16]制备了磺化石墨烯/磷酸锌复合材料(SG-ZP),并将其作为防腐填料掺入水性聚氨酯树脂中。石墨烯片材与磷酸盐晶体结合形成三维网状结构,提高了涂层的抗渗透性,并且磺酸基团的存在大大减少了SG在基质中的团聚。涂层的动电位极化曲线和EIS分析表明,SG-ZP的加入显著提高了涂层电荷转移电阻,使其达到 $10.937 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,将涂层保护效率提高到95.9%以上。多壁碳纳米管(MWCNTs)具有和GO相似的碳结构组成,两者可通过非共价作用结合,在保证GO结构完整性的基础上改善其分散性能。Hu等人^[18]用3-氨基苯氧基邻苯二甲腈对氧化石墨烯和碳纳米管(CNTs)进行改性,得到腈基化的氧化石墨烯氧化物(GO-CN)和碳纳米管(CNTs-CN),以此研究GO和CNTs在环氧树脂中的协同作用。涂层

的 EIS 结果表明, GO-CN 和 CNTs-CN 杂化材料在提高环氧涂层防腐性能方面表现出明显的优势。但是, MWCNTs 存在强烈的分子间作用力, 团聚现象严重。因此, 通常会选择一些活性官能团等对其进行表面改性, 以提高其溶解性^[19]。由于环氧富锌涂层对改性颗粒导电性能的要求, 本文选择 $-\text{SO}_3$ 作为活性基团来改性 MWCNTs。

上述方法得到的改性 GO 的分散性都得到提高, 同时含有改性 GO 的环氧涂层防腐性能都得到增强。但是目前研究中缺乏对比不同改性 GO 在环氧富锌涂层中的分散性以及其对环氧富锌涂层防腐性能的改善程度。因此, 本文选择磺化改性、PVP 改性以及 SMWCNT 改性三种改性手段分别改性 GO, 对比改性后的 GO 的层间距大小和在环氧富锌基质中的分散情况, 选择最优的改性方案, 并以此为基础, 制备改性 GO 基环氧富锌涂层, 通过电化学交流阻抗(EIS)、盐雾试验、电子扫描电镜(SEM)以及开路电位(OCP)等测试手段, 研究改性 GO 对环氧富锌涂层防腐性能的提升。

1 实验

1.1 GO 的制备及改性

1.1.1 GO 的制备

本实验采用改进的 Hummers 方法来制备氧化石墨烯^[20]。石墨粉(325目, 99.95%)购买自阿拉丁化学试剂。使用的高锰酸钾(KMnO_4 , 99.5%)、浓硫酸(H_2SO_4 , 质量分数 98%)、硝酸钠(NaNO_3 , 分析纯)和过氧化氢(H_2O_2 , 30%)由国药集团化学试剂有限公司提供。称取 2 g 石墨粉和 1 g NaNO_3 加入至 80 mL 的 H_2SO_4 中, 并搅拌 2 h, 在此过程中逐步加入 12 g KMnO_4 , 温度控制在 10 °C 以下。再置于 35 °C 恒温水浴中, 搅拌 30 min 后, 转移至常温水浴搅拌 15 min, 过程中加入 160 mL 去离子水。向产物中加入 500 mL 去离子水(75 °C)和 30 mL H_2O_2 , 在 75 °C 恒温水浴中搅拌 4 h。将得到的混合物先后进行酸洗和水洗, 洗至中性后, 水浴超声并离心得到氧化石墨烯溶液, 冷冻干燥 24 h 后, 得到干燥的 GO 纳米片层。

1.1.2 改性 GO 的制备

1) 磺化改性。本实验采用重氮盐法制备磺化氧化石墨烯^[17]。对氨基苯磺酸(99.5%)购买自阿拉丁化学试剂。亚硝酸钠(NaNO_2 , 分析纯)、氢氧化钠(NaOH , 分析纯)和盐酸(HCl , 质量分数 36%)购买自国药集团化学试剂有限公司。将 0.05 g 的对氨基苯磺酸和 1 g 的 NaNO_2 溶解于质量分数为 2 % 的 NaOH 水溶液(5 mL)中, 并在 50 °C 下加热混合物。冷却至室温后向溶液中缓慢加入 10 mL HCl , 水浴搅

拌 15 min, 制得对氨基苯磺酸重氮盐。配制 50 mL 的 GO 水溶液(1 g/L), 将其缓慢地倒入上述溶液中, 水浴搅拌 4 h。将得到的混合物离心, 水洗至中性, 并在 80 °C 下真空干燥, 得到磺化氧化石墨烯粉末(SGO)。

2) PVP 改性。配制 50 mL 的 GO 水溶液(2.5 g/L), 将 12.5 mg PVP 和 25 mg 抗坏血酸(L-AA)同时加入到溶液中, 室温搅拌 10 min, 在 80 °C 下搅拌 4 h。其中, L-AA(99%)和 PVP(K29-32)均购买自阿拉丁化学试剂。将制得的悬浮液离心并水洗, 以去除多余的 PVP 和 L-AA, 冷冻干燥后, 制得 PVP 接枝改性后的氧化石墨烯粉末(GO-PVP)^[14]。

3) 磺化碳纳米管改性。量取 0.5 g MWCNTs, 加入至 100 mL $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (V:V=1:3)混合液, 室温超声 2 h。取出溶液加入 100 mL 去离子水, 在 100 °C 下搅拌 2 h。其中, 多壁碳纳米管(MWCNTs, >95%, 内径 3~5 nm, 外径 8~15 nm)购买自阿拉丁化学试剂。另外, 实验中采用的化学试剂浓硫酸(H_2SO_4 , 质量分数 98%)和浓硝酸(HNO_3 , 质量分数 70%)由国药集团化学试剂有限公司提供。静置 24 h 冷却至室温后, 将得到的混合物离心, 水洗至中性, 冷冻干燥 24 h 后制得磺化碳纳米管粉末(SMWCNT)。称取质量比为 2:8 的 GO 和 SMWCNT 粉末, 将其加入到 100 mL 去离子水中, 室温超声处理 1 h, 冷冻干燥后制得磺化碳纳米管改性后的氧化石墨烯粉末, 记作 GO-SMWCNT。

1.2 改性 GO 基-环氧富锌涂层的制备

本实验以不锈钢标准腐蚀试片作为基材, 用丙酮、酒精、去离子水依次冲洗后, 依次采用 400#、800#和 1200#砂纸抛光。量取 100 g 环氧富锌涂料(ZRC)于烧杯中, 并加入 10 g 固化剂和 10 g 稀释剂充分搅拌 15 min。实验中采用的丙酮(质量分数 99%)和无水乙醇(75%)由国药集团化学试剂有限公司提供。涂层使用的 Kua602 环氧富锌树脂和 Kua603 固化剂来自中国上海国际涂料有限公司。将 GO、SGO、GO-PVP 及 GO-SMWCNT 粉末(质量分数为 0.3%的环氧富锌涂层)分别加入到上述配制好的涂层中, 缓慢搅拌均匀, 并分别记作 GO/ZRC、SGO/ZRC、GO-PVP/ZR、GO-SMWCNT/ZRC。将上述制备好的环氧富锌涂层均匀涂刷于基材表面, 放置在真空干燥箱干燥 24 h。

1.3 表征方法

1.3.1 GO、GO-PVP、SMWCNT-GO 的表征

使用布鲁克(北京)科技有限公司的 VERTEX 型傅里叶变换红外光谱仪, 表征样品表面化学官能团的变化情况。测试扫描范围为 600~4000 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。使用荷兰帕纳科公司的 X Pert Pro

MPD 型 X-射线衍射分析仪, 表征样品的内部结构, 计算片层间距。实验采用 Cu 靶辐射 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 管压为 45 kV, 管流为 50 mA, 以 8 cm/s 的扫描速度在 $4^\circ\sim 60^\circ$ 范围内进行扫描。使用日本日立公司的 SU3500 型场发射扫描电镜, 观察涂层的表面形貌, 在测试前, 需对试样表面进行喷金处理, 以保证样品的导电性。

1.3.2 腐蚀性能测试

使用 PARSTAT 2273 电化学工作站测试涂层的电化学性能。实验过程中构建三电极系统, 选用饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 铂电极作为辅助电极, 在 3.5%NaCl 溶液中, 对工作电极进行开路电位和阻抗测试。交流阻抗测试的频率范围和幅度正弦电压分别为 10 kHz~0.01 Hz 和 10 mV。在盐雾试验机中对样品 ($2 \text{ mm}\times 25 \text{ mm}\times 50 \text{ mm}$) 进行盐雾试验测试。对涂层样品表面进行划叉处理, 切口深至金属基体。随后将样品暴露于 5%NaCl 盐雾中, 盐雾箱内保持 35°C 的恒定温度, pH 值为 6.5~7.2。根据 ISO 4628—2005 标准, 对涂层样品进行耐盐雾效果的评估。盐雾实验结束后, 将涂层剥离, 采用 3D 共聚焦显微镜 (Zeiss Axio Imager A2m) 对金属基体的三维形貌进行观察, 以表征金属基体的腐蚀情况。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的分散性表征

图 1 为 GO 的 FT-IR 和 XRD 测试结果。FTIR 图中特征峰的位置和强度取决于样品中化学键的种类及振动行为。除了 1627 cm^{-1} 处由 sp^2 杂化的 $\text{C}=\text{C}$ (未氧化的石墨域) 引起的特征峰, GO 在 3125 、 1723 、和 1402 cm^{-1} 处出现的特征峰分别对应于羟基中 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动、羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动和环氧基中 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动 (图 1a), 证明 GO 被成功制备, 并且片层上存在羟基、羧基和环氧基等含氧基团^[21]。XRD 图 (图 1b) 反映了 GO 分子的内部晶体结构。图 1b 中, GO 的衍射峰出现在 10.59° 处, 而石墨的衍射峰通常会在 25° 附近出现^[20]。因此, GO 中的衍射峰左移, 表明了羟基、羧基等含氧基团成功接枝到石墨片层间, 使对应的层间距得以增大^[22]。

水作为改性产物的溶剂, 提高在水溶液中的溶解度, 意味着改性产物在环氧富锌基质中的分散性也得到改善。图 2 为石墨烯和 GO 在水中的分散效果。在静置一周后, 石墨烯水溶液出现明显的分层现象, 而 GO 水溶液分散均匀。这是因为 GO 中亲水性的含氧基团连接到石墨烯表面及边缘, 逐步打开石墨烯片层, 增大层间距, 减小片层之间的范德华力, 从而改善了在水中的分散性。这也印证了 FT-IR 和 XRD 的表征结果。

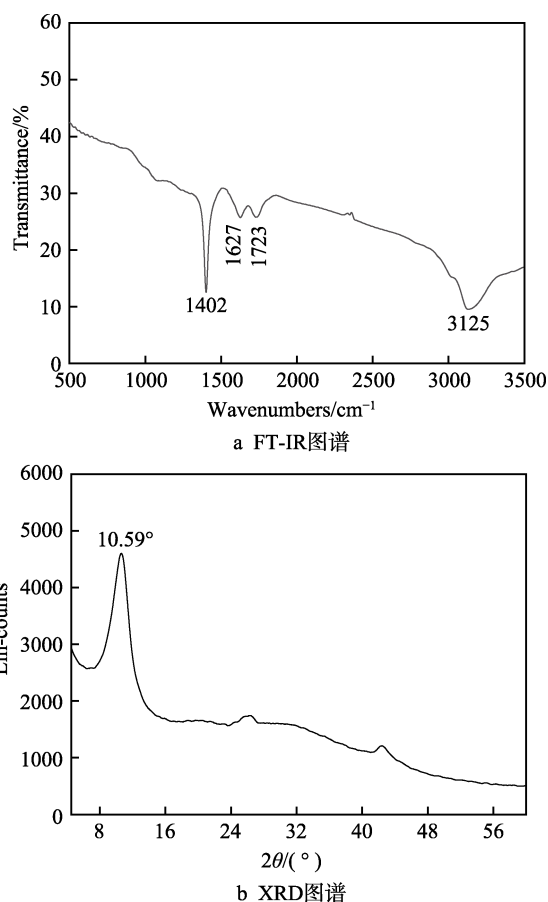


图 1 GO 的 FT-IR 图谱和 XRD 图谱
Fig.1 FT-IR Diagram (a) and XRD Diagram (b) of GO

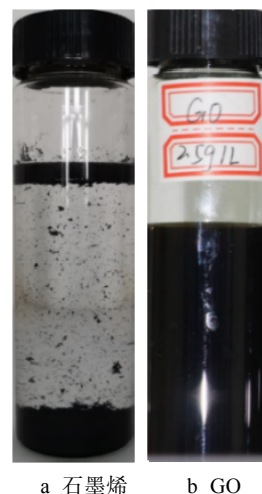


图 2 石墨烯和 GO 在水中的分散效果
Fig.2 Dispersion effect of graphene (a) and GO (b) in water (2.5 g/L)

图 3 为环氧富锌涂层和包含 GO 的环氧富锌涂层的 SEM 表征结果, 图 3 中出现的不规则亮点为锌粒。GO 呈均匀片状结构。图 3 中可以观察到环氧富锌涂层完全地覆盖在钢片表面, 具有少量的孔洞。而含有 GO 的环氧富锌涂层中 GO 发生严重聚集现象, 涂层在钢片表面分散不均匀, 存在较多孔洞。

原因是 GO 在氧化过程中共轭结构受到破坏, 导致与环氧富锌基质之间的粘附性和相容性差, 形成了聚集物。聚集物的产生会在空间上阻碍聚合物流动, 导致缺陷的形成。因此, 本实验需要在 GO 的基础上做进一步的改性处理, 以提高其在环氧富锌涂层中的分散性。

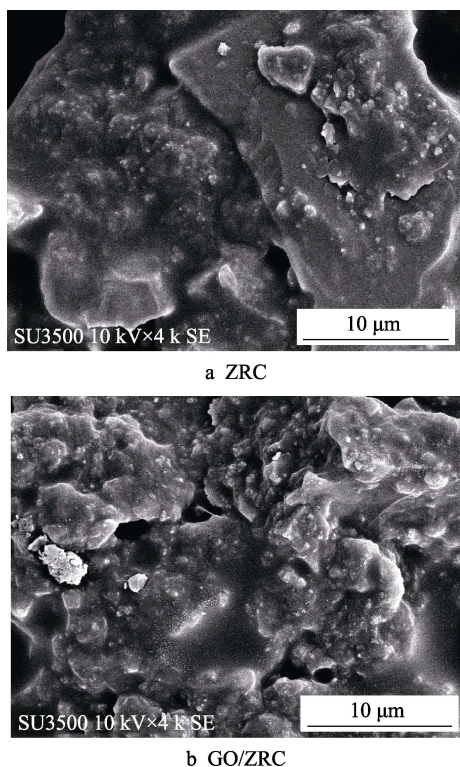


图 3 含 GO 的环氧富锌涂层的 SEM 表征
Fig.3 SEM of epoxy zinc-rich coating containing GO

2.2 改性氧化石墨烯的分散性表征

图 4 为 GO、SGO、GO-PVP 和 GO-SMWCNT 的 FT-IR 表征结果。和 GO 相比, 由于磺酸基团中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称拉伸和 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动, SGO 在 1029 、 1213 cm^{-1} 处产生新峰, 同时由于苯环 (芳香环) 的作用, 在 649 、 763 cm^{-1} 处也产生新峰, 说明 SGO 制备成功。GO-PVP 在 1402 cm^{-1} 处的峰值降低, 表明改性 GO 中的部分环氧基被还原。原因是在 L-AA 的作用下, PVP 中的叔酰胺基团被质子化, 这些活性的叔酰胺基团会与 GO 表面的环氧基反应, 从而被 L-AA 还原。同时, GO-PVP 在 1205 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处产生新峰, 这归结于 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动和吡咯环结构作用。因此, GO-PVP 被成功制备, 且 GO 被部分还原。除了在 667 cm^{-1} 处和 1120 cm^{-1} 处存在来自磺酸基团的特征峰, GO-SMWCNT 特征峰的位置和 GO 基本一致, 说明 SMWCNT 成功改性 GO, 并且除了存在磺酸基团外, SMWCNT 的分子化学结构和 GO 相似。从新特征峰的产生及特征强度的变化中可以看出, 改性氧化石墨烯得以成功制备。

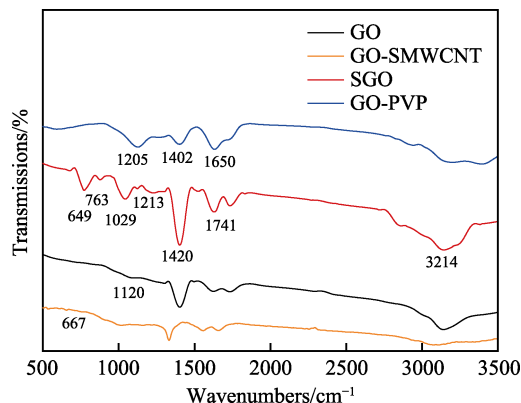
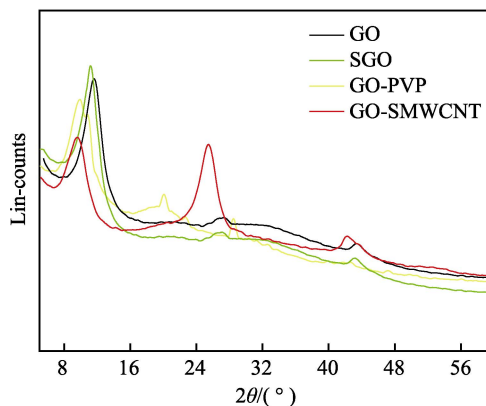


图 4 GO、SGO、GO-PVP 和 GO-SMWCNT 的 FT-IR 图
Fig.4 FT-IR diagram of GO, SGO, GO-PVP and GO-SMWCNT

将 GO 及改性 GO 粉末超声处理, 溶解于水溶液中静置 14 d 后的分散效果如图 5 所示。GO 及改性 GO 水溶液均为分散性良好的黑色液体, 无沉淀。在 XRD 衍射图中, GO、GO-PVP、SGO 和 GO-SMWCNT 的峰值位置从右至左, 换算成层间距^[22]分别为 0.83 、 0.86 、 0.87 、 0.88 nm , 表明三种改性方式均使 GO 片层的层间距变大, 提高了 GO 的分散性。其中, 亲水性磺酸基团的接入对 SGO 在水溶液中分散性的提高会起到一定的辅助作用。在 GO-PVP 中, PVP 分子具有双亲性, 其中的环状结构增加了亲水端的空间位



a 水溶液分散图



b X射线衍射图

图 5 不同方法改性 GO 的水溶液分散图和 X 射线衍射图
Fig.5 Aqueous solution dispersion patterns (a) and X-ray diffraction patterns (b) of GO modified by different methods

阻。另外, PVP 上的叔酰胺基团可增大接枝的氧化石墨烯片层之间的静电斥力, 从而在空间阻力和静电斥力的共同作用下提高 GO 层间距。对于 SMWCNT-GO, 在 SMWCNT 与 GO 之间的 π - π 键作用下, SMWCNT 接入 GO 片层之间, 改变 GO 的层与层之间的堆叠程度, 使层间距变大, 分散性得到改善。另外, GO/SMWCNT 复合物中亲水性的磺酸基团和含氧基团的加入进一步提高了 GO 的分散性。在三种改性方式中, GO-SMWCNT 的层间距最大, 表明磺化碳纳米管改性的 GO 的分散性能最优。

图 6 为 GO 和改性 GO 在环氧富锌涂层中的分散性表征结果。在三种不同的改性方式中, GO 的展开分散情况以及涂层的涂覆情况均有所提高。具体表现为, 改性后 GO 的小面积碎片减少, 基本呈大面积片

状分布; 添加改性 GO 的涂层孔隙减少, 涂层平滑度和覆盖度提高。在 SGO 中, 磺酸基团是负电性基团, 相互之间存在静电排斥力, 增大了 SGO 的层间距, 同时极性的磺酸基团增大了 SGO 在有机环氧涂层中的溶解度, 使得颗粒和环氧富锌基质之间的粘附性更强并且相容性更好。GO-PVP/ZRC 分散性提升的原因一方面是由于空间阻力和静电斥力的存在, 阻止 GO-PVP 分子内部团聚, 另一方面是由于 PVP 特殊的吡咯环结构改善了与外在的涂层基质之间的相容性, 使 GO-PVP 片层在涂层中完整的展开。对于 GO-SMWCNT, 一维的 SMWCNT 一方面可以沿着 GO 表面排列, 形成三维纳米结构, 另一方面柔性 SMWCNT 可以充当螯合臂, 以增强三维 GO/SMWCNT 杂化纳米填料和环氧富锌基质之间的粘附作用。

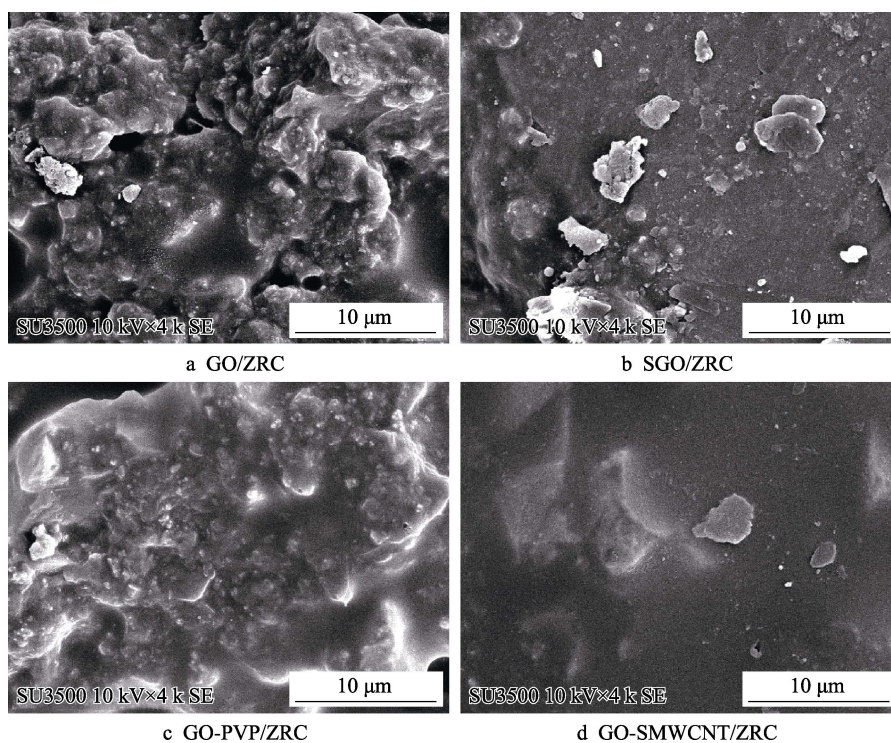


图 6 改性 GO 基环氧富锌涂层的 SEM 图

Fig.6 SEM diagram of epoxy zinc-rich coating with modified GO

一般改性物质不同, 所携带的官能团及拥有的特征功能不同, 因此, 会影响与 GO 之间的作用力以及与涂层之间的交互性。其中, GO-SMWCNT 的环氧富锌涂层在钢片上分布最均匀致密, 涂层的覆盖效果最好, 并且 GO 片层展开最为完整, 无破损和褶皱现象。结合 XRD 表征结果及水溶液分散情况, 本文选择 SMWCNT 作为改性物质, 以研究改性 GO 基环氧富锌涂层的防腐蚀性能。

2.3 改性氧化石墨烯基环氧富锌涂层的防腐蚀性能研究

2.3.1 OCP 测试

图 7 为 ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 在不同浸泡

时间下的开路电位。涂层 OCP 值随浸泡时间的延长而变化, 这反映了涂层内部保护机制的变化^[23]。当样品的 OCP 大于自腐蚀电位 -0.58 V (vs. SCE) 时, 意味着涂层的阴极保护作用失效并进入物理屏蔽阶段^[24-25]。在浸泡的初始阶段, ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 的 OCP 值均小于 -0.58 V (图 7)。这表明样品在浸泡初始阶段都具有有效的阴极保护能力。随着浸泡时间的增加, ZRC 样品的 OCP 值迅速增加。电解质溶液通过涂层表面的微孔渗透进涂层基质中, 引起了锌颗粒的快速消耗, 产生了大量的 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等腐蚀产物, 导致了锌颗粒间的电子流动通道被切断, 涂层的阴极保护能力下降。浸泡 16 d 后, ZRC 样品的 OCP 值高于 -0.58 V , 表明该涂层丧失了阴极保护能力,

进入到了屏蔽阶段。和 ZRC 相比, GO-SMCNT/ZRC 在第 24 天时才进入屏蔽阶段。这表明添加 SMWCNT 有利于延长涂层的阴极保护时长, 增强保护效果。同时, 在 24 d 以后时段, GO-SMCNT/ZRC 的 OCP 值基本高于 ZRC 的 OCP 值, 即加入 GO-SMCNT 后, 涂层的物理屏蔽效果更强。产生这一现象的原因一方面是由于 GO 片层结构经改性后得以展开, 物理阻隔效果更好; 另一方面则是导电性 SMWCNTs 的加入, 使得锌颗粒的利用率变高, 腐蚀产物增多, 涂层的阻隔性能变强。

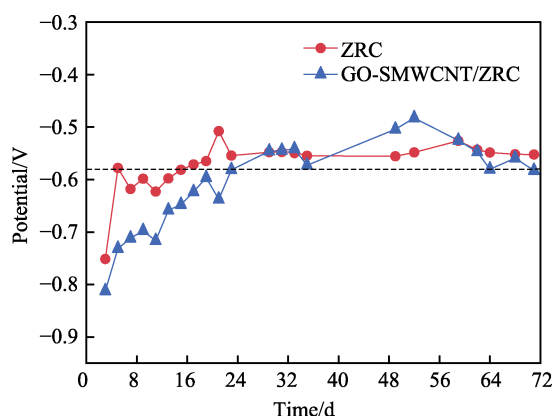


图 7 ZRC 和 GO-SMCNT/ZRC 在不同浸泡时间下的 OCP 值
Fig.7 OCP values of ZRC and GO-SMCNT/ZRC under different soaking time

2.3.2 盐雾试验

图 8 为不同盐雾时间下 ZRC 和 GO-SMCNT/ZRC 涂层的表面情况。在盐雾实验的第一阶段 (360 h),

ZRC 和 GO-SMCNT/ZRC 表面的金属裸露区域 (划线处) 都出现了锈斑。其中 ZRC 样品表面有四分之一以上的区域覆盖了黄色腐蚀产物, 并且出现了小密度的起泡现象。这意味着盐雾实验初期阶段, ZRC 样品就发生了严重的腐蚀。ZRC 样品的缺陷处被电解质溶液浸润, 两侧的锌颗粒被激活, 发生阳极溶解, 对缺陷处裸露的金属提供阴极保护。随着金属/涂层界面处的大部分锌颗粒的氧化, 腐蚀环境的 pH 值升高, 涂层结合力降低并产生起泡现象。同时, 腐蚀产物稀疏堆积于腐蚀界面处, 使锌粉的导电路径被切断, 大大降低了锌粉的利用率。随浸泡时间的延长, 腐蚀介质逐渐向涂层内部渗透, 腐蚀从裸露处的金属表面发展到涂层覆盖下的金属表面, 涂层开始大面积起泡, 甚至脱落, 涂层表面出现了大面积的腐蚀产物。随着盐雾试验的继续进行, ZRC 样品的腐蚀程度进一步加深。盐雾试验 1680 h 后, 样品表面完全被腐蚀产物覆盖。涂层覆盖下的钢体表面存在大小不一的腐蚀坑, 产生了严重的腐蚀。和 ZRC 不同, GO-SMCNT/ZRC 在盐雾试验 1680 h 后仍保持着良好的耐蚀性, 涂层表面完整无起泡现象。这是由于富锌涂层中添加了导电纳米颗粒后, 锌粉的利用率得以提升, 加强了对裸露金属区域的阴极保护作用, 腐蚀得到一定程度的抑制。此外, 改性 GO 的加入使涂层/金属界面的结合力增强, 且腐蚀产物和纳米颗粒共同为金属基体提供了良好的屏蔽作用, 抑制腐蚀性物质在金属/涂层界面处的扩展和积累, 有效避免了起泡现象发生。涂层剥离后可以看出缺陷处有少量腐蚀, 涂层覆盖处钢体表面完整光滑。

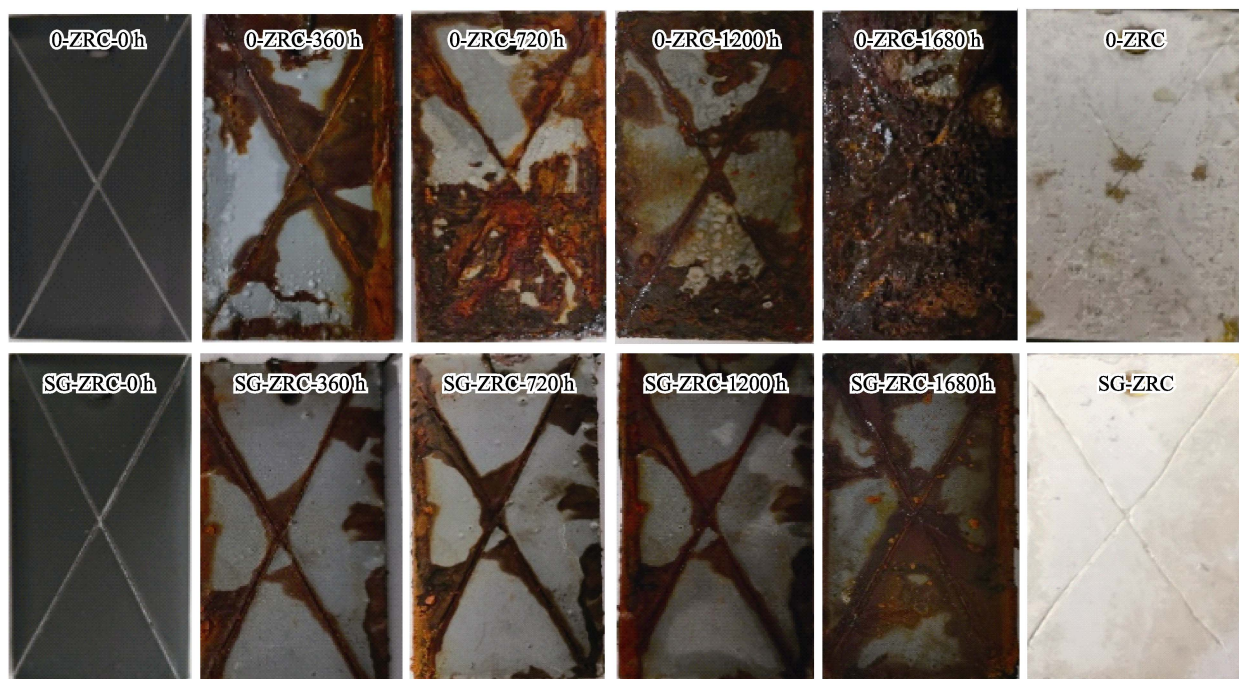


图 8 不同盐雾时间下 ZRC 和 GO-SMCNT/ZRC 样品表面情况及其暴露 1680 h 后剥离涂层的钢片表面情况
Fig.8 Surface of ZRC and GO-SMCNT/ZRC samples after exposure to salt spray for different time, and surface of stripped coated steel sheet after 1680 h exposure

盐雾实验 1680 h 后将涂层剥落, 采用 3D 共聚焦显微镜观察金属基底的表面腐蚀形貌, 如图 9 所示。ZRC 样品表面有密集且不规则的腐蚀凹坑, 而 GO-SMWCNT/ZRC 表面仅观察到微小的腐蚀坑(方形标记处)。金属基底的微观 3D 形貌图通过颜色表征其表面高度, 其中红色代表金属表面最高位置, 蓝色代表金属表面最低位置。在微观 3D 形貌图中, ZRC 样品的钢片表面腐蚀坑形状不规则, 坑深较大, 而

GO-SMWCNT/ZRC 样品表面则呈现出规则的阶梯状。对比两者的腐蚀坑深, 发现富锌涂层中加入 GO-SMWCNT 之后, 金属基底的最高腐蚀坑深由 $42.31\ \mu\text{m}$ 降至 $16.09\ \mu\text{m}$ 。腐蚀速率由 $0.221\ \text{mm/a}$ 下降至 $0.083\ \text{mm/a}$, GO-SMWCNT/ZRC 样品的防腐性能相对于 ZRC 样品提高了 62.4%。综上所述, GO-SMWCNT/ZRC 为金属基底提供了有效的腐蚀防护作用, 加强了富锌涂层的防腐性能。

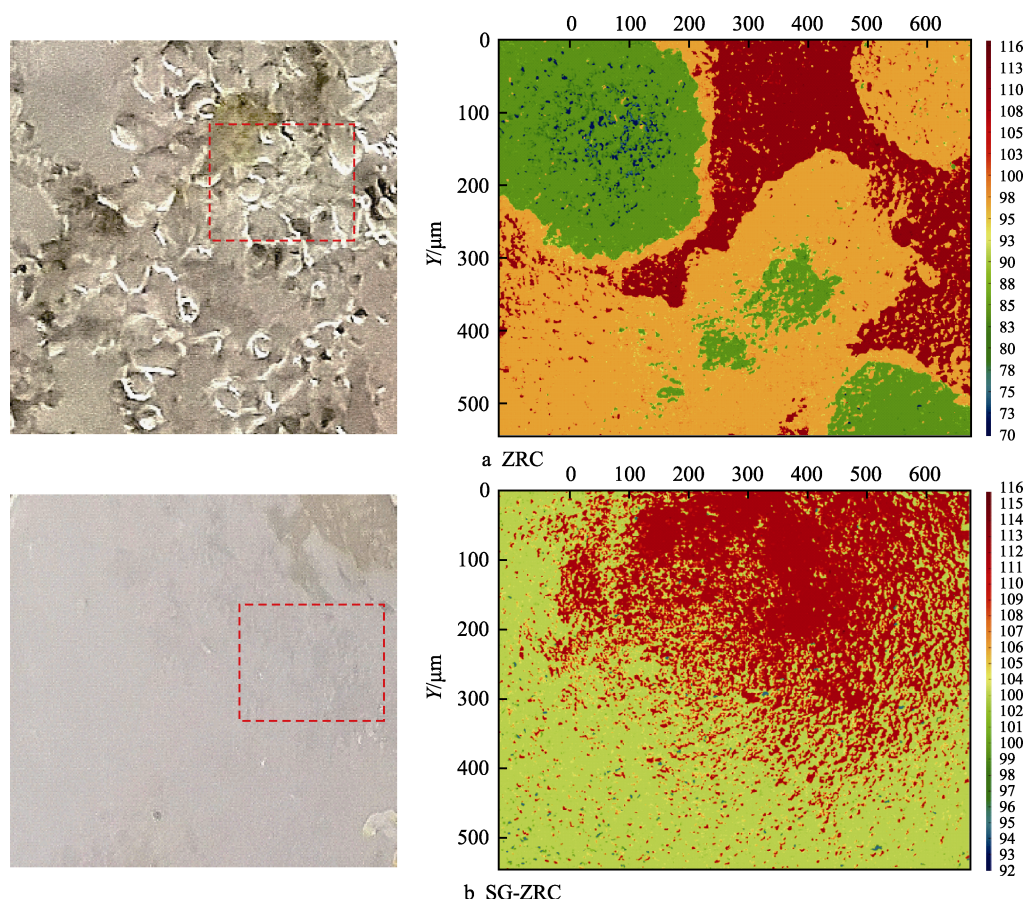


图 9 ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 金属基底的宏观形貌以及微观 3D 形貌

Fig.9 Macro-morphology and micro-3D morphology of ZRC and GO-SMWCNT/ZRC metal substrates

2.3.3 SEM 分析

通过 SEM 分析了不同盐雾时长条件下 ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 样品的表面微观形态(图 10)。盐雾试验 0 h 时, ZRC 样品表面存在微孔, 而 GO-SMWCNT/ZRC 样品表面的孔隙率较低。盐雾试验 360 h 后, ZRC 表面堆积了大量疏松结构的腐蚀产物, 而 GO-SMWCNT/ZRC 样品表面只生成少量的腐蚀产物。这是由于环氧树脂阻断了锌颗粒间电子交流通道, 使大量锌颗粒被隔离。表面锌颗粒承担起阴极保护功能, 在涂层表面堆积了大量腐蚀产物。而均匀分散的导电纳米颗粒 GO-SMWCNT 将涂层内部大量的锌颗粒连接成一张巨大的导电网络, 整个导电网络内的锌颗粒发生了均匀腐蚀, 因此, 涂层表面的腐蚀

产物堆积不多。盐雾试验 720 h 后, ZRC 样品表面的腐蚀程度进一步加深, 直至盐雾试验 1200 h 后, ZRC 样品表面的腐蚀产物结构松散, 无法对金属基底形成致密的保护层。而 GO-SMWCNT/ZRC 样品在 1200 h 前, 表面仅存在少量腐蚀产物, 这说明 GO-SMWCNT/ZRC 的阴极保护作用持续超过 1200 h, 大大提升了涂层的保护时间。在 1200 h 后, GO-SMWCNT/ZRC 表面开始大面积腐蚀, 堆积了致密的腐蚀产物, 直至 1680 h, GO-SMWCNT/ZRC 的表面腐蚀情况仍较 ZRC 更为致密均匀。这说明加入 GO-SMWCNT 后, 由于纳米颗粒优越的导电性能和阻隔性能, 使得富锌涂层的阴极保护性能及物理阻隔性能都得到了提升。

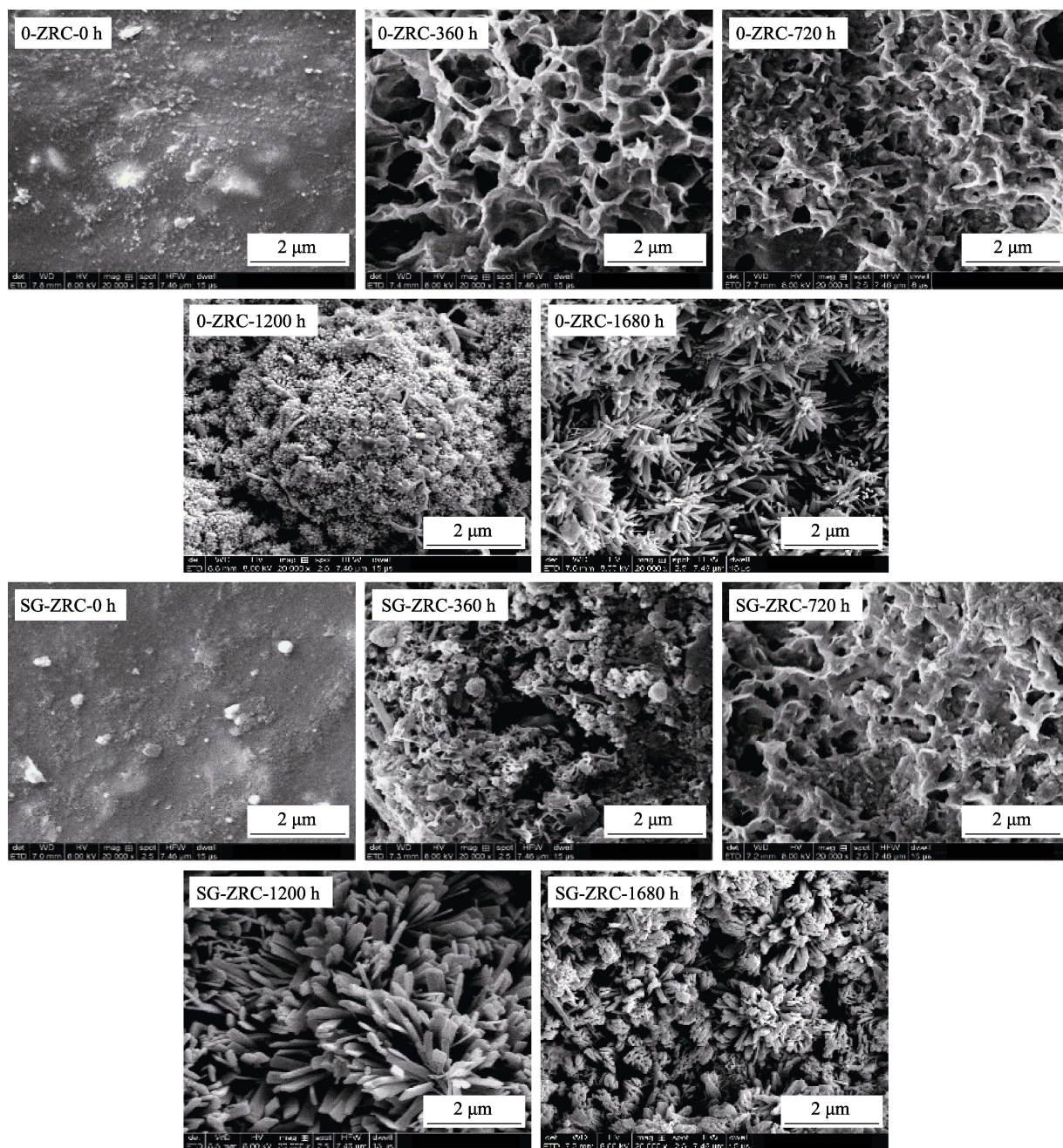


图 10 ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 在不同盐雾时间下的 SEM 显微照片
Fig.10 SEM micrographs of ZRC and GO-SMWCNT/ZRC exposed to salt spray test for different time

2.3.4 EIS 测试

图 11 为 ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的交流阻抗测试结果。Nyquist 图中容抗弧半径可以最直观地反映体系的耐蚀性能。可以发现, ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 的容抗弧半径随浸泡时间的延长都表现出不同程度的缩小, 说明涂层的耐蚀性能下降。而 GO-SMWCNT/ZRC 的容抗弧半径相比 ZRC 大, 说明 GO-SMWCNT/ZRC 在涂层中形成很好的屏蔽作用, 抑制了腐蚀产物的扩散过程, 使富锌涂层的耐蚀性能得到提升。

Bode 图中最低频率 ($|Z|$ 0.01 Hz) 的阻抗模量

可作为涂层的不可渗透性的指标。如图 11b 所示, 样品的阻抗模量均随着浸泡时间的延长而降低, 这是由于电解质溶液在涂层中逐步渗透导致的。ZRC 样品在电解质溶液中浸泡 15 d 后, 低频阻抗模值为 $3.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 浸泡 30、72 d 后则分别下降至 $1.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $4.2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。GO-SMWCNT/ZRC 样品在任意一个阶段都表现出比 ZRC 样品更高的阻抗模量, 并且其阻抗值的变化幅度小。这是由于在改性 GO 纳米颗粒优越的阻隔性能和 SMWCNT 的导电性能作用下, 锌粉利用率得以提高, 同时不溶性锌腐蚀产物和纳米片层, 共同作用增强了涂层的屏蔽性能。

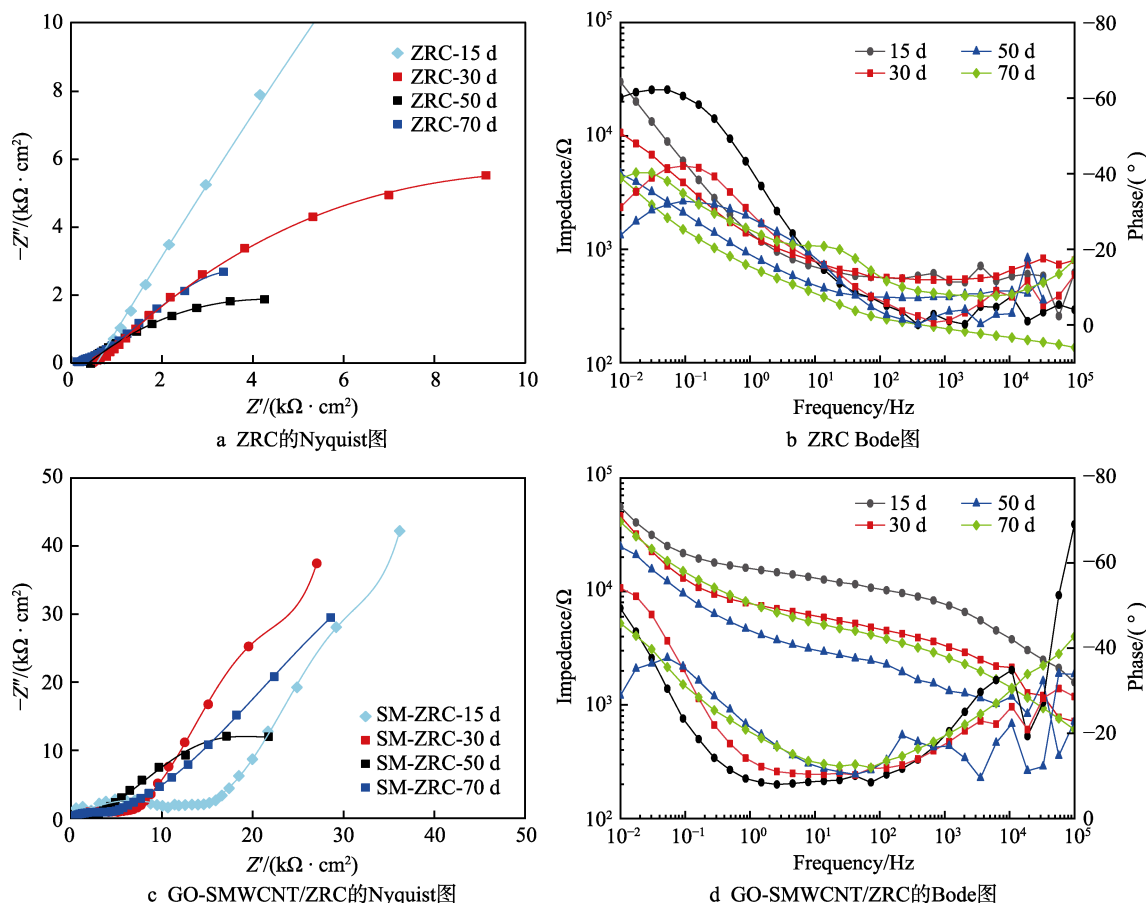


图 11 ZRC 和 GO-SMWCNT/ZRC 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.11 Nyquist (a, c) and Bode diagrams (b, d) of ZRC and GO-SMWCNT/ZRC after soaking in 3.5wt%NaCl solution for different time

2.3.5 防腐机理分析

纯的环氧富锌涂层的整个服役周期可以分成 3 个阶段: 阴极保护阶段、屏蔽阶段、失效阶段。简单而言, 这 3 个阶段分别代表锌颗粒在涂层中的激活阶段、锌颗粒腐蚀产物和涂层共同作用的屏蔽阶段, 以及腐蚀物质全面渗透的涂层失效阶段。而 GO-SMWCNT/ZRC 中由于纳米颗粒的存在, 涂层的整个服役周期可以划分为 4 个阶段: 初始屏蔽阶段、阴极保护阶段、屏蔽阶段和失效阶段。在初始屏蔽阶段, 改性后 GO 在涂层中形成了隔离层, 阻止了水、氧等腐蚀性颗粒的扩散, 从而起到屏蔽保护作用。在阴极保护阶段, 由于 SMWCNT 具有导电性, 将涂层内的锌颗粒组织成一张导电网络, 增加了活化锌的比例, 提高了锌颗粒的利用率, 延长了涂层的阴极保护时间。在屏蔽阶段, GO-SMWCNT 和锌腐蚀产物共同为金属基底提供屏蔽作用, 延长涂层的屏蔽保护时间。综上, GO-SMWCNT 的添加大大延长了环氧富锌涂层对金属的保护时长。

3 结论

1) 磺化改性、PVP 接枝改性和 SMWCNT 改性

均可增大 GO 片层的层间距, 提高 GO 在环氧富锌涂层中的分散性能。相比其他 2 种改性方式, 采用 SMWCNT 改性得到的 GO 片层间距最大 (0.88 nm), 且在环氧富锌涂层中 GO 片层展开最为完整, 分散性最好。

2) GO-SMWCNT 的加入提高了富锌涂层的阻抗模量, 提高了锌粉的利用效率, 延长了涂层的阴极保护时间, 增强了涂层的屏蔽效果, 防腐性能提升了 62.4%。因此, 在制备改性 GO 基环氧富锌涂层时, 推荐采用 SMWCNT 的改性方式。

参考文献:

- [1] MARCHEBOIS H, SAVALL C, BERNARD J, et al. Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water[J]. *Electrochimica acta*, 2004, 49(17): 2945-2954.
- [2] ZHOU S, WU Y, ZHAO W, et al. Designing reduced graphene oxide/zinc rich epoxy composite coatings for improving the anticorrosion performance of carbon steel substrate[J]. *Materials & design*, 2019, 169: 107694.
- [3] TENG S, GAO Y, CAO F, et al. Zinc-reduced graphene

- oxide for enhanced corrosion protection of zinc-rich epoxy coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 123: 185-189.
- [4] SHIREHJINI F T, DANAEE I, ESKANDARI H, et al. Effect of nano clay on corrosion protection of zinc-rich epoxy coatings on steel[J]. *Journal of materials science & technology*, 2016, 32(11): 1152-1160.
- [5] DING R, ZHENG Y, YU H, et al. Study of water permeation dynamics and anti-corrosion mechanism of graphene/zinc coatings[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 748: 481-495.
- [6] LUO X, YIN H, REN J, et al. Enhanced mixing of binary droplets induced by capillary pressure[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2019, 545: 35-42.
- [7] BERRY V. Impermeability of graphene and its applications[J]. *Carbon*, 2013, 62: 1-10.
- [8] KOWALCZYK K, SPYCHAJ T. Zinc-free varnishes and zinc-rich paints modified with ionic liquids[J]. *Corrosion science*, 2014, 78: 111-120.
- [9] CAO X, HUANG F, HUANG C, et al. Preparation of graphene nanoplate added zinc-rich epoxy coatings for enhanced sacrificial anode-based corrosion protection[J]. *Corrosion science*, 2019, 159: 108120.
- [10] HAYATDAVOUDI H, RAHSEPAR M. A mechanistic study of the enhanced cathodic protection performance of graphene-reinforced zinc rich nanocomposite coating for corrosion protection of carbon steel substrate[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 727: 1148-1156.
- [11] DING R, WANG X, JIANG J, 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*, 2017, 26: 3319-3335.
- [12] DING R, LI W, WANG X, et al. A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 764: 1039-1055.
- [13] CHENG L, LIU C, HAN D, et al. Effect of graphene on corrosion resistance of waterborne inorganic zinc-rich coatings[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 774: 255-264.
- [14] WU X, FIELD R W, WU J J, et al. Polyvinylpyrrolidone modified graphene oxide as a modifier for thin film composite forward osmosis membranes[J]. *Journal of membrane science*, 2017, 540: 251-260.
- [15] ZHOU Y, MA Y, LI X, et al. Tunable RGO network in polymer coating for enhancing barrier property[J]. *Materials research bulletin*, 2020, 122: 110648.
- [16] WU Y, WEN S, CHEN K, et al. Enhanced corrosion resistance of waterborne polyurethane containing sulfonated graphene/zinc phosphate composites[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 132: 409-416.
- [17] KUMAR R, MAMLOUK M, SCOTT K. Sulfonated polyether ether Ketone-Sulfonated graphene oxide composite membranes for polymer electrolyte fuel cells[J]. *RSC advances*, 2014, 4: 617.
- [18] SINGH N P, GUPTA V K, SINGH A P. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review[J]. *Polymer*, 2019, 180: 121724.
- [19] HU H, HE Y, LONG Z, et al. Synergistic effect of functional carbon nanotubes and graphene oxide on the anti-corrosion performance of epoxy coating[J]. *Polymers for advanced technologies*, 2016, 28.
- [20] YU H T, ZHANG B, BU L C, et al. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 36143.
- [21] SAHA V, SABUJ M, RAHMAN S, et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide reinforced polymer matrix composite[J]. *IOP conference series: Materials science and engineering*, 2018, 438: 12008.
- [22] LEE D C, YANG H N, PARK S H, et al. Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Journal of membrane science*, 2014, 452: 20-28.
- [23] BHASKARAN, PANCHARATNA P D, LATA S, et al. Imidazolium based ionic liquid as an efficient and green corrosion constraint for mild steel at acidic pH levels[J]. *Journal of molecular liquids*, 2019, 278: 467-476.
- [24] RAMEZANZADEH B, MOHAMADZADEH M M H, SHOHANI N, et al. Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 320: 363-375.
- [25] CUI G, BI Z, ZHANG R, et al. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 373: 104-121.