

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210530001

# 苛刻海洋大气腐蚀环境下石墨烯改性重防腐涂料 在输电铁塔表面的服役性能评价\*

陈志宇<sup>1,2</sup> 郭小平<sup>2</sup> 水晓雪<sup>2</sup> 江炯<sup>3</sup> 周开河<sup>3</sup> 刘栓<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室 北京 100029;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 宁波 315201;

3. 国家电网国网宁波供电公司 宁波 315201)

**摘要:** 目前国家电网输电铁塔普遍采用镀锌钢进行施工建设, 钢材表面镀锌层可以抑制基体腐蚀, 保障输电铁塔长期安全服役。但在沿海地区的苛刻海洋工业大气腐蚀环境中, 输电铁塔表面镀锌层易发生快速腐蚀失效。研制一种低表面处理石墨烯改性重防腐涂料体系, 包括低表面处理石墨烯防腐底漆、环氧石墨烯阻隔中间漆和聚氨酯耐候面漆。通过实验室性能测试、环境考核试验和示范工程涂装, 对其服役性能进行综合评价。结果表明: 研制的石墨烯改性重防腐涂料具有良好的隔水性和低表面处理施工性能, 复合涂层耐盐雾性能超过 5 000 h, 耐循环老化 4 200 h 后漆膜完整。在国网宁波供电公司北坞 2321 线 10 级输电铁塔示范涂装 54 个月, 石墨烯改性重防腐涂层光泽度降低, 漆膜变色 1 级, 百格附着力在 0~1 级, 拉拔附着力 8.56~11.37 MPa。根据室内模拟加速试验和实际工程服役性能测试结果, 研制的石墨烯改性重防腐涂料对输电铁塔在苛刻海洋大气腐蚀环境下的综合防护寿命可达 10 年以上。研究了石墨烯改性重防腐涂料体系的实际服役性能, 实现在苛刻海洋大气腐蚀环境中对输电铁塔的长效腐蚀防护, 为电网设施的长期腐蚀防护提供可靠途径。

**关键词:** 海洋工业大气腐蚀环境; 镀锌输电铁塔; 防护机理; 石墨烯改性重防腐涂料; 服役寿命

**中图分类号:** TG174; TB37

## Service Performance Evaluation of Graphene Modified Heavy Anticorrosive Coating on the Surface of Transmission Tower under Harsh Marine Atmosphere Corrosive Environment

CHEN Zhiyu<sup>1,2</sup> GUO Xiaoping<sup>2</sup> SHUI Xiaoxue<sup>2</sup> JIANG Jiong<sup>3</sup> ZHOU Kaihe<sup>3</sup> LIU Shuan<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

3. State Grid Zhejiang Electric Power Corporation Ningbo Power Supply Company, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** The transmission tower of the State Grid are usually constructed of galvanized steel. The galvanized layer can inhibit the corrosion of the substrate and ensure the long-term safe service of the transmission tower. However, in the harsh marine industrial atmospheric corrosion environment in coastal areas, the galvanized layer on the surface of the transmission tower is prone to rapid corrosion failure. Therefore, a surface-tolerant graphene modified heavy-duty anticorrosion coating system is developed for corrosion protection, including surface-tolerant graphene anticorrosion primer, epoxy graphene barrier intermediate coating, and polyurethane weather-resistant top coating. The comprehensive performance of coatings is investigated by laboratory performance Coating performance, environmental assessment tests, and application in actual projects. Test results show that the prepared graphene

\* 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室开放课题资助项目 (2018K04)。

Fund: Supported by Open Project of the Key Laboratory of Marine New Materials and Applied Technology of the Chinese Academy of Sciences (2018K04).  
20210530 收到初稿, 20220113 收到修稿

modified heavy-duty anticorrosion coating has a good barrier property to water penetration, surface-resistant construction performance, salt spray resistance for more than 5 000 h, and remains intact after 4 200 h of cyclic aging test. After coated on the 10 levels transmission tower (North 2321 Line, State Grid Ningbo Power Supply Company) for 54 months, the gloss of composite coating has been reduced, the color of the paint film is 1 grade, the adhesion obtained by the hundred-grid method is between 0 grade and 1 grade, and the pull-off adhesion is between 8.56 MPa and 11.37 MPa. The graphene modified heavy-duty anticorrosion coating is expected to have a comprehensive protection life of more than 10 years for transmission towers in harsh marine atmospheric corrosion environments. This paper studies the actual service performance of the graphene modified heavy-duty anticorrosive coating system, which realizes the long-term corrosion protection of the transmission tower in the harsh marine atmospheric corrosion environment, and provides a reliable way for the long-term corrosion protection of power grid facilities.

**Keywords:** marine industrial atmosphere corrosion environment; galvanized transmission tower; protection mechanism; graphene modified heavy-duty anticorrosion coating; service life

## 0 前言

金属腐蚀是金属在服役过程中, 与周围腐蚀介质发生化学或电化学反应而失效的过程<sup>[1-2]</sup>。我国国家工程院侯保荣院士在“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目报告指出, 我国腐蚀成本约占我国 GDP 的 3.34%, 由金属腐蚀带来的直接和间接经济损失远远大于由火灾、旱灾、地震、台风和水灾等其他自然灾害的总和。其中海洋环境是最为严酷的自然腐蚀环境, 海洋腐蚀损失约占总腐蚀损失的 1/3 左右。

大气腐蚀环境是金属材料接触最多的环境介质, 约有 80% 的金属构件在大气环境中服役<sup>[3-4]</sup>。我国有 1.8 万多 km 的海岸线, 金属材料多处于海洋大气腐蚀环境中, 潮湿水汽和腐蚀性介质会吸附在金属表面并形成一层薄液膜, 这层薄液膜是金属发生电化学腐蚀反应的必要条件。而海洋大气中的气象因素直接影响着金属在大气区的腐蚀速率, 主要包括含盐粒子量、相对湿度、温度、日照时间和腐蚀性气体等因素<sup>[5-6]</sup>。其中含盐粒子量和腐蚀性气体对金属在海洋大气成分中的腐蚀影响最大。具体而言, 各种因素的作用如下:

(1) 含盐粒子量。在海洋大气区, 空气中含有大量的卤盐, 当卤盐粒子沉积到金属表面后, 可以吸附大气中的水蒸气形成薄液膜电解液, 卤盐中的阴阳离子可以构成离子通道, 加快金属腐蚀, 同时, 氯离子还可以破坏金属的钝化膜及致密的腐蚀产物膜, 大大降低金属的耐蚀性能。

(2) 相对湿度。金属在海洋大气区的腐蚀反应主要是一种薄液膜下的电化学反应, 大气中水蒸气在金属表面凝聚而生成薄液膜和空气中氧气通过薄液膜变成溶解氧是发生大气腐蚀的两个基本条件。其中, 薄液膜的厚度对金属的腐蚀速率影响最大, 一般情况下, 大气的相对湿度越大, 薄液膜的厚度

越厚。

(3) 日照时间。日照时间的长短可以影响金属表面薄液膜的厚度。日照时间较长时, 薄液膜的厚度降低甚至消失, 使金属腐蚀的总量减少。太阳光中的紫外线也会对碳钢金属腐蚀速率产生一定影响, 紫外辐照强度越大, 碳钢表面锈层厚度增加, 金属表面粗糙度增大, 同时碳钢主要腐蚀产物 FeOOH 的晶型也随着紫外辐照强度的变化而发生变化。

(4) 温度。海洋大气区的温度对金属表面水蒸汽的凝聚、薄液膜的厚度、薄液膜的电阻以及阴极还原过程中溶解氧的含量及变化产生直接影响。此外, 温度还影响着海洋大气区的湿度, 进而决定金属表面薄液膜的厚度及其溶解氧浓度。当相对湿度大于金属的临界相对湿度时, 气温的影响就十分显著, 温度每增加 10 °C, 金属的腐蚀反应速度增大约 2 倍; 当海洋大气相对湿度低于金属临界相对湿度时, 气温对海洋大气腐蚀的影响较小。

(5) 腐蚀性气体。在海洋工业大气腐蚀环境中, 酸性气体 (主要为氮氧化物和硫氧化物) 吸附在金属表面的薄液膜中, 不仅会导致金属发生酸性溶解, 也会破坏金属的钝化膜和腐蚀产物膜, 加快金属的腐蚀速率<sup>[7-10]</sup>。

在沿海地区的输电塔处于苛刻海洋大气腐蚀环境中, 长期经受海洋大气中水汽、氧气和多种复杂盐分的腐蚀。根据 GB/T 19292.1—2018 中对大气腐蚀环境的分类, 滨海地区的大气腐蚀等级可达 C5 级, 对碳钢、锌、铜和铝等金属均具有严重腐蚀作用, 尤其是对碳钢的腐蚀速率可达 80~200 μm/a。在这种苛刻海洋大气腐蚀环境下, 对输电塔进行涂层防护既是延长输电铁塔服役寿命的必要措施, 也能降低腐蚀导致的经济损失和安全隐患。

目前在电力系统中对输电铁塔主要采用单组分冷喷锌防腐涂料。尽管冷喷锌防腐涂料具有施工方便, 成本低等优点, 但其在输电铁塔镀锌层上的附

着力差,也无法进行带锈施工,不能满足输电铁塔高空作业时带锈涂装的要求。

本文针对输电铁塔在苛刻海洋工业大气腐蚀环境下出现镀锌层快速腐蚀失效和铁塔涂装相对困难的难题,研制出一种低表面处理石墨烯改性重防腐涂料体系,具体包括低表面处理石墨烯防腐底漆,环氧石墨烯阻隔中间漆和聚氨酯耐候面漆。通过实验室性能测试、环境考核试验和现场示范工程涂装,并每隔6个月对服役涂层进行防护性能评价。结果表明,研制的石墨烯改性重防腐涂料对输电铁塔在苛刻海洋大气腐蚀环境下的综合防护寿命预计可达10年以上。

## 1 试验部分

### 1.1 涂层研制

**石墨烯防腐底漆研制:**以环氧树脂 E20 作为涂料的主要成膜物质,聚酰胺为固化剂,环氧磷酸酯和多聚磷酸铝为铁锈转化剂。取 25~35 g 环氧树脂 E20 于分散机中,将二甲苯、正丁醇以一定的比例混合并搅拌均匀后作为涂料的稀释剂,加入 15~20 g 稀释剂将树脂充分溶解。将 1 g 石墨烯(GO)、0.02 g 石墨烯分散剂、0.5~1.5 g 消泡剂、5~10 g 环氧磷酸酯和多聚磷酸铝以及 35~55 g 填料(由膨润土、氧化铁红和滑石粉组成)加入至上述已溶解的树脂溶液中,充分搅拌并研磨直至 50 μm 细度,即制得低表面处理石墨烯防腐底漆。

**环氧石墨烯阻隔中间漆:**以环氧树脂 E20 和环氧树脂 E44 作为涂料的主要成膜物质,改性胺为固化剂。取 20~30 g 混合环氧树脂于分散机中,然后将二甲苯、正丁醇以 7:3 质量比混合并搅拌均匀即作为涂料的稀释剂,加入 15~20 g 稀释剂将树脂充分溶解。将 0.5 g 石墨烯、0.01 g 石墨烯分散剂、0.5~1.5 g 流平剂以及 30~60 g 填料(由绢云母、硫酸钡和滑石粉组成)加入至上述已溶解的树脂溶液中,充分搅拌并研磨至 80 μm 细度,即制得环氧石墨烯阻隔中间漆。

**聚氨酯耐候面漆:**以纯丙烯酸树脂为主要成膜物质,异氰酸酯为固化剂。取 30~40 g 纯丙烯酸树

脂和 10~20 g 三甲苯于分散机中,再添加 50~70 g 紫外光吸收助剂(由包膜金红石型钛白粉、沉淀硫酸钡和片状铝粉组成),然后加入 5~10 g 聚酰胺蜡和 0.1 g 分散剂 BYK392,研磨至 50 μm 细度后,添加流平剂和消泡剂,用搅拌机分散均匀,即得聚氨酯耐候面漆。

### 1.2 涂层性能检测和环境暴晒试验

在实验室内按照国标检测方法对漆膜基本性能和防腐性能进行性能检测。其中,对低表面处理石墨烯防腐底漆、环氧石墨烯阻隔中间漆和聚氨酯耐候面漆主要考察以下性能:①施工性能:细度(GB/T 1724)、固含量(GB/T 1725)、干膜时间(GB/T 1728);②物理性能:附着力(GB/T 5210)、柔韧性(GB/T 1731)、抗冲击性(GB/T 1732);③耐化学性能:耐盐水浸泡和耐酸碱浸泡性能(GB/T 1763)。而对石墨烯改性重防腐三层复合涂层体系,主要考察复合涂层体系的服役性能,如附着力(GB/T 5210)、耐水冷凝(GB/T 13893.2)、耐盐雾(GB/T 1771)、耐候性(GB/T 1865)、耐循环老化性能(ISO 12944-9),以及自然环境下的耐久性能。

自然环境下耐久性能采用暴晒试验方法如下:在实验室制备用于暴晒试验的涂层样板,然后将复合涂层放置到位于海南、宁波的大气腐蚀实验站进行外场大气暴晒试验。在一定暴晒周期后取回试样,实验室内实时评价石墨烯改性重防腐涂料的环境服役性能,并根据检测结果指导配方的优化升级。

### 1.3 涂层示范工程应用和服役寿命评价

将定型石墨烯改性重防腐涂料对宁波市北仑区的国网宁波供电公司北坞 2321 线 10 级输电铁塔进行示范涂装,每级输电铁塔质量约 20 t,每级输电铁塔涂装面积约 500 m<sup>2</sup>。宁波市北仑区属于典型的海洋工业大气腐蚀环境,有大型发电厂、石油炼化装置和炼钢厂,输电铁塔服役后表面镀锌层腐蚀明显,部分铁塔甚至出现镀锌层腐蚀穿孔现象<sup>[11]</sup>,涂装重防腐涂料对保障输电铁塔的安全稳定运行尤为重要。输电铁塔防腐施工属于高空作业,无法进行基材喷砂和打磨处理,钢丝刷简单清污后,直接涂装石墨烯防腐底漆。防腐施工工艺详见表 1。

表 1 输电铁塔的防腐施工工艺

Table 1 Construction procedures of anticorrosion coating for transmission tower

Coating type	Coating name	Recoating interval at 25 °C / h	Layers required	Thickness of single-layer coating after drying / μm
Primer	Surface-tolerant epoxy anticorrosion primer	8-120	1	100
Intermediate coating	Epoxy graphene barrier intermediate coating	16-Unlimited	1	100
Top coating	Polyurethane weather-resistant topcoating	16-Unlimited	2	40

采用《ISO 4628 色漆和清漆涂层性能试验后的评级方法》对已经涂装好的输电铁塔进行服役性能检测, 检测间隔时间为 6 个月, 石墨烯改性重防腐涂层的涂层评级包括涂层变色失光、粉化、开裂、起泡、长霉、生锈、剥落等 7 个指标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯重防腐涂层性能评价

研制的低表面处理石墨烯防腐底漆直接喷涂在腐蚀后的镀锌基材上, 进行附着力测试。采用压缩空气喷涂, 底漆干膜厚度为  $80\ \mu\text{m}$ , 拉拔仪为 PosiTest AT-M Adhesion Tester。石墨烯防腐底漆在  $13.15\ \text{MPa}$  压力下从镀锌基材表面剥离 (图 1a), 镀锌基材上仍有环氧涂料 (图 1b), 断裂位于高固体份环氧涂料内部, 说明设计的低表面处理石墨烯防腐底漆与镀锌基材结合良好, 漆膜中添加的环氧磷

酸酯和多聚磷酸铝可与镀锌层表面腐蚀产物发生铁锈转化反应, 并形成一层致密的漆膜<sup>[12-13]</sup>。通过 5 次平行测试, 防腐涂层在镀锌钢板上拉拔附着力为  $11.33\sim 13.79\ \text{MPa}$ 。同时在马口铁上对底漆的漆膜基本性能 (外观、百格附着力、柔韧性、抗冲击) 进行了测试, 底漆漆膜基本性能测试结果见表 2。

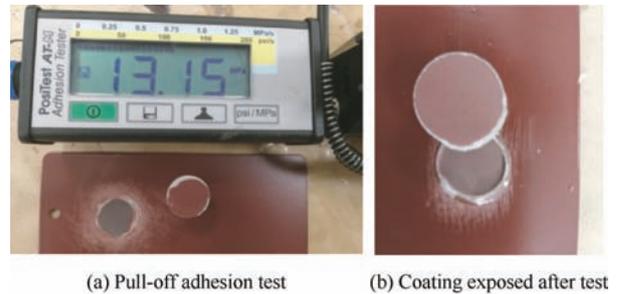


图 1 石墨烯防腐底漆拉拔附着力测试  
Fig. 1 Pull-off adhesion test of graphene primer

表 2 低表面处理石墨烯防腐底漆性能参数

Table 2 Performance parameters of surface-tolerant graphene anticorrosion primer

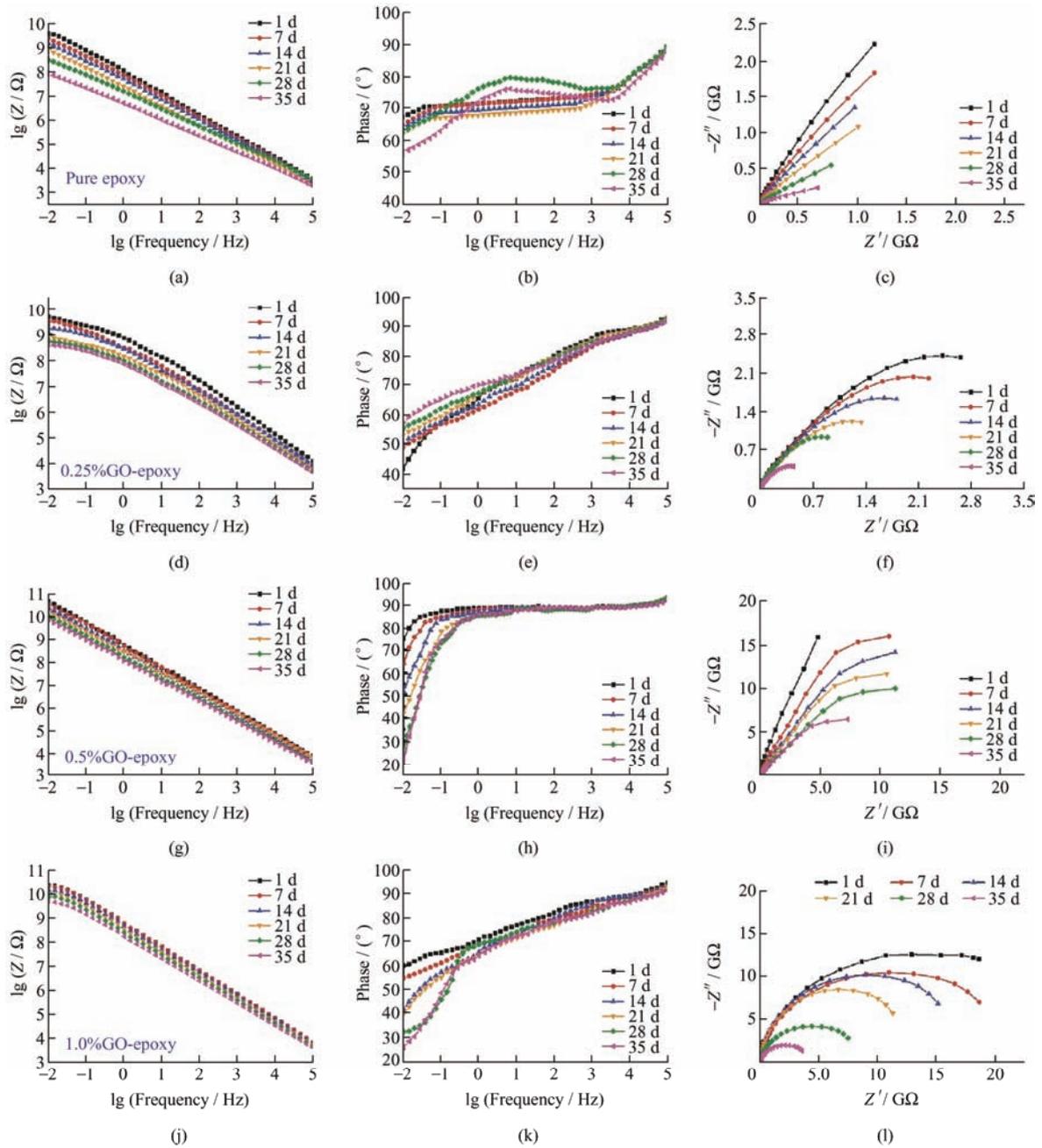
No.	Coating performance	Test standard	Test results
1	Appearance	Visual	Flat
2	Fineness / $\mu\text{m}$	GB / T 1724—Part 4	45
3	Solid content / %	GB / T 1725—Part 6	55
4	Drying time at $25\ ^\circ\text{C}$ / h	GB / T 1728—Part 2, Part 3	Surface drying—2; complete drying—24
5	Pull-off adhesion / MPa	GB / T 5210—Part 9	13.15
6	Flexibility / mm	GB / T 1731—Part 8	2
7	Impact resistance / ( $\text{kg} \cdot \text{cm}$ )	GB / T 1732—Part 7	50
8	Resistance to 3% NaCl solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 3	No blistering or spalling
9	Resistance to 5% NaOH solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 4	No blistering or spalling
10	Resistance to 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 4	No blistering or spalling

关于石墨烯改性防腐涂层的研究表明, 均匀分散在环氧中间漆中的二维层状石墨烯可以提高漆膜的致密性和耐水性能。为了评估不同含量石墨烯对复合涂层耐腐蚀性能及其抗腐蚀性介质渗透性能的影响, 将涂层浸入质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行电化学测试, 研究不同浸泡时间下涂层腐蚀性能和抗渗透能力的变化<sup>[14]</sup>。石墨烯复合涂层的 Bode、Bode-Phase 和 Nyquist 曲线如图 2 所示。显然, 石墨烯能显著增强涂层的防腐性能。但在石墨烯质量分数为 1.00% 时, 由于涂层内部石墨烯 (GO) 与环氧基质 (EP) 之间存在界面相容性问题, 耐腐蚀性能反而降低。进一步通过 ZSimpWin 软件对涂层电化学结果进行拟合, R(QR)型电路可作为腐蚀介质到达基体之前的拟合电路模

型, R(QR)(QR)型电路可作为腐蚀介质到达基体后的拟合电路模型<sup>[15]</sup>。在浸泡 35 d 后各涂层体系的电化学拟合结果如表 3 所示, 其中  $R_C$  为涂层电容,  $Q_C$  为涂层电阻,  $R_{ct}$  为基体电荷转移电阻,  $Q_{dl}$  为基体电荷转移产生的双电层电容。根据拟合结果可知, 纯环氧涂层和石墨烯质量分数为 0.25% 的环氧涂层在质量分数为 3.50% 的 NaCl 溶液中浸泡 35 d 后已被 NaCl 溶液完全渗透, 使得两者的电化学阻抗谱中出现了代表基体腐蚀的第二个时间常数及对应的  $R_{ct}$  和  $Q_{dl}$  值。而石墨烯质量分数为 0.50% 和 1.00% 的环氧涂层即使经过 35 d 浸泡后仍然具有良好的阻隔作用, 阻抗谱中只有一个容抗弧, 并且石墨烯质量分数为 0.50% 的环氧涂层在浸泡 35 d 后涂层电阻  $R_C$  值达到  $4.26\ \text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,

相比于石墨烯质量分数为 1.00%的环氧涂层  $R_c$  值 ( $1.36 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 提高了约 3 倍, 表明加入石墨烯质

量分数在 0.50%时对环氧涂层阻隔性能和防腐效果具有更明显的提升。



(a)-(c) pure epoxy; (d)-(f) epoxy with 0.25 % graphene; (g)-(i) epoxy with 0.50 % graphene; (j)-(l) epoxy with 1.00% graphene

图 2 涂层在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学测试结果<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Test results of electrochemical test for coatings immersed in 3.5% NaCl solution for different times

表 3 涂层在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡 35 d 后的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of each coating immersed in 3.5% NaCl solution for 35 days.

	$R_c /$ ( $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_c /$ ( $\eta\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct} /$ ( $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_{dl} /$ ( $\eta\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )
Pure epoxy	0.63	3.32	0.14	0.16
0.25% GO-epoxy	0.82	6.42	0.11	0.10
0.50% GO-epoxy	4.26	2.46	-	-
1.00% GO-epoxy	1.31	10.10	-	-

根据 Brasher-Kingsbury 公式 (式(1)) 可计算涂层在不同浸泡阶段的吸水率大小 (图 3)。

$$X_v \% = \frac{\lg \frac{C_c(t)}{C_c(0)}}{\lg 80} \times 100 \quad (1)$$

式中,  $X_v(\%)$ 代表涂层中水的体积分数,  $C_c(0)$ 和  $C_c(t)$ 分别代表涂层在初始时间和浸泡时间达  $t$  时的电容。在腐蚀性介质中浸泡 35 d 后, 加入石墨烯质量分数为 0.25%、0.50%和 1.00%的各环氧涂层吸水率大小

分别为  $4.98 \pm 0.10$ 、 $2.60 \pm 0.08$  和  $3.31 \pm 0.09$ , 较纯环氧涂层( $6.42 \pm 0.19$ )分别降低 22.4%、59.5% 和 48.4%。结果表明, 添加均匀分散的石墨烯能显著增强涂层的抗腐蚀性介质渗透能力。这归因于涂层中高纵横比纳米片的平行排列, 充分发挥了纳米片的阻隔作用, 显著延长了腐蚀性介质的扩散路径<sup>[16]</sup>。而且, 随着均匀分散的石墨烯含量的增加, 涂层抗腐蚀性介质的渗透能力越强。但过多石墨烯片的添加容易引起界面相容性问题发生, 使得涂层阻隔作用减弱, 抗渗透能力反而降低。因此, 添加 0.5% 质量分数平行排列石墨烯的复合涂层展现出优异的物理屏蔽效果和抗腐蚀性介质渗透能力<sup>[17-18]</sup>, 所制备的中间漆膜基本性能测试结果见表 4。

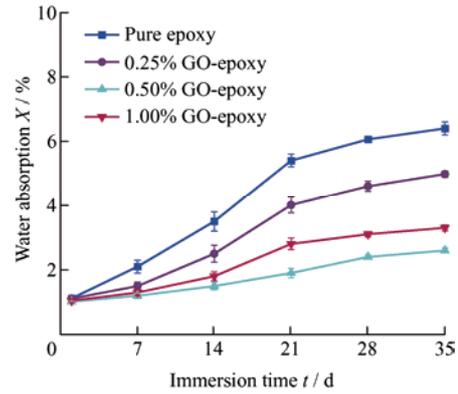


图 3 石墨烯复合涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的吸水率<sup>[14]</sup>  
Fig. 3 Water absorption of graphene composite coating immersed in 3.5% NaCl solution<sup>[14]</sup>

表 4 环氧石墨烯阻隔中间漆性能参数

Table 4 Performance parameters of epoxy graphene barrier intermediate coating

No.	Coating performance	Test standard	Test results
1	Appearance	Visual	Flat
2	Solid content / %	GB / T 1725—Part 6	78
3	Drying time at 25 °C / h	GB / T 1728—Part 2, Part 3	Surface drying—1.5; complete drying—24
4	Pull-off adhesion / MPa	GB / T 5210—Part 9	10
5	Flexibility / mm	GB / T 1731—Part 8	2
6	Impact resistance / (kg · cm)	GB / T 1732—Part 7	50
7	Resistance to 3% NaCl solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 3	No blistering or spalling
8	Resistance to 5% NaOH solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 4	No blistering or spalling
9	Resistance to 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 4	No blistering or spalling

聚氨酯耐候面漆主要起屏蔽和颜色美观功能, 因此主要考察其耐老化性能。通过 GB / T 1865 《色漆和清漆人工气候老化和人工辐射暴露》试验对面

漆进行人工加速耐老化测试, 面漆老化 1 440 h 后, 漆膜无起泡、锈蚀、开裂和脱落现象, 漆膜变色 1 级, 失光 1 级。面漆漆膜基本性能测试结果见表 5。

表 5 聚氨酯耐候面漆性能参数

Table 5 Performance parameters of polyurethane weather-resistant topcoating.

No.	Coating performance	Test standard	Test results
1	Appearance	Visual	Flat and smooth
2	Solid content / (%)	GB / T 1725—Part 6	55
3	Drying time at 25 °C / h	GB / T 1728—Part 2, Part 3	Surface drying—0.5; complete drying—20
4	Flexibility / mm	GB / T 1731—Part 8	2
5	Wear resistance / (500 r / 500 g)	GB / T 1768—Part 8	0.05
6	Impact resistance / (kg · cm)	GB / T 1732—Part 6	50
7	Resistance to 3% NaCl solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 3	No blistering or spalling
8	Resistance to 5% NaOH solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 4	No blistering or spalling
9	Resistance to 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution immersion for 7 d	GB / T 1763—Part 4	No blistering or spalling
10	Resistance to artificial accelerated aging for 1 440 h	GB / T 1865—Part 9	No rust, blistering, spalling, cracking, and chalking; only discoloration (level 1) and gloss reduction (level 1-2).

同时, 根据 ISO 9223 中 C5 级大气腐蚀环境特

征, 对底漆、中间漆和面漆复合涂层的综合防护性

能进行测试,测试项目包括附着力、耐水凝性、耐盐雾、耐老化和耐盐雾循环老化。其中耐盐雾循环老化的测试照片见图4,复合涂层在划线处有锈迹,但划线处腐蚀扩展小于2 mm,未划线处涂层完整,

没有发生明显腐蚀迹象。复合涂层的其他性能测试结果见表6。测试结果表明,研制的石墨烯改性重防腐涂料体系满足C5级涂料要求,可用于苛刻海洋大气腐蚀环境的涂装。



图4 石墨烯改性重防腐涂料的耐盐雾循环老化的测试照片

Fig. 4 Images for the salt spray cyclic aging test of graphene modified heavy-duty anticorrosion coatings

表6 石墨烯改性重防腐复合涂层性能参数

Table 6 Performance parameters of graphene modified heavy-duty anticorrosion composite coating

No.	Coating performance	Test standard	Test results
1	Pull-off adhesion	GB / T 5210—Part 9	12.5 MPa
2	Water condensation resistance	GB / T 13893.2—Part 8	No blistering, corrosion, cracking or shedding of the paint film after 720 h
3	Neutral salt spray resistance	GB / T 1771—Part 8	After 1 440 h, at the unscratched part, there was no blistering, rusting, cracking, or peeling off, and corrosion appeared at the scratched part spread $\leq 1$ mm in one direction
4	Weathering resistance	GB / T 1865—Part 9	After 1 440 h, the top coating has no blistering, rusting, cracking and shedding. Only level 1 discoloration and level 1 gloss reduction
5	Resistance to cyclic aging	ISO 12944-9—Part 9	After 4 200 h, at the unscratched part there was no blistering, rusting, cracking, or peeling off, Corrosion appeared at the scratched part spread $\leq 3$ mm in one direction

## 2.2 石墨烯重防腐涂层外场大气曝晒试验

对研制的石墨烯改性重防腐涂料分别在典型热带海洋大气腐蚀环境和海洋工业大气腐蚀环境进行环境考核试验,试验地点位于文昌某基地和浙江宁波北仑区的电网材料大气土壤腐蚀实验站,截至目

前涂层已经挂样5年,详见图5。通过ISO 4682《色漆和清漆涂层老化的评级方法》每隔6个月对涂层的防护性能进行评价,发现大气曝晒5年后,位于文昌和宁波的两个大气曝晒试验站的石墨烯改性重防腐涂料的变色、粉化、开裂、起泡、长霉、生锈、

剥落情况见表7, 石墨烯改性重防腐涂料在海洋工业大气腐蚀环境曝晒 5 年后, 面漆出现轻微变色现象, 涂层的综合防护等级为最高级 0 级; 在热带海洋大气腐蚀环境中曝晒 5 年后, 出现变色和粉化现象,

涂层的综合防护等级为 1 级, 说明在强紫外辐照区域, 聚氨酯面漆的耐老化性能有待提高, 建议采用耐候性强的氟碳面漆。



(a) Corrosion experiment station at Wenchang Base



(b) Corrosion experiment station in Beilun District, Ningbo

图 5 环境曝晒试验基地

Fig. 5 Environmental exposure experimental Base

表 7 石墨烯改性重防腐涂层大气曝晒试验结果

Table 7 Test results of exposing Coating performance for graphene modified heavy-duty anticorrosion coating system

Location and exposing time	Discoloration	Chalking	Cracking	Blistering	Mildew	Rust	Spalling	Comprehensive grade
Wenchang, 1 year	0	0	0	0	0	0	0	0
Wenchang, 3 years	1	1	0	0	0	0	0	0
Wenchang, 5 years	3	1	0	0	0	0	0	1
Ningbo, 1 year	0	0	0	0	0	0	0	0
Ningbo, 3 years	1	0	0	0	0	0	0	0
Ningbo, 5 years	1	0	0	0	0	0	0	0

### 2.3 石墨烯重防腐涂层示范涂装

对研制好的石墨烯重防腐涂层在国网宁波供电公司北坞 2321 线 10 级输电铁塔示范涂装, 涂装铁塔总质量约 150 t, 采用四道施工工艺, 即涂第一道石墨烯防腐底漆, 涂第二道石墨烯中间漆, 涂第三道耐候面漆, 涂第四道耐候面漆, 总膜厚不低于 260  $\mu\text{m}$ , 具体工艺要求如下。

(1) 对铁塔进行手工钢丝刷清除表面附着物, 主要为尘土和树枝等。

(2) 采用石墨烯底漆 (1 道, 涂膜厚度约 80  $\mu\text{m}$ ) + 石墨烯中间漆 (1 道, 涂膜厚度约 100  $\mu\text{m}$ ) + 耐候面漆 (2 道, 每道涂膜厚度约 40  $\mu\text{m}$ ) 体系; 涂层总厚度  $\geq 280 \mu\text{m}$ , 检测每道漆膜的干膜厚度和附着力, 检测合格后进行下一道工序。

(3) 每道涂料的涂装间隔不能小于 8 h, 一般 24 h 后再涂覆下一道漆。

(4) 湿度大于 RH85, 温度低于 5  $^{\circ}\text{C}$  时, 停止施工, 雨天禁止施工。

由于铁塔构造特殊性和高空施工作业, 涂装工人需有高空作业证, 并有严格安全防护措施, 铁塔施工目前还是采用人工刷涂方式, 涂装效果见图 6。



(a) Photo of coating process



(b) Photo of finished coating

图 6 石墨烯重防腐涂料在输电铁塔上涂装效果图  
Fig. 6 Construction images of graphene heavy-duty anticorrosion coating on the transmission tower

## 2.4 石墨烯重防腐涂层服役性能评价

石墨烯改性重防腐涂料在铁塔上涂装竣工时间为2016年8月,后续每隔6个月对漆膜的防护性能进行评价,评价指标主要包括漆膜光色、色差和附着力,由于采用人工刷涂方式,漆膜膜厚不均匀,总体膜厚都达到施工设计要求,漆膜各项指标检测结果见表8。其中2021年3月对北坞2321线06级铁塔表面涂层的附着力现场测试照片见图7。涂层

服役54个月后,漆膜的光泽度逐渐降低,色差 $\Delta E$ 逐渐增大,说明面漆涂层逐渐老化。铁塔整体没有出现漆膜脱落、长霉和鼓泡现象,但出现轻微变色现象,变色为1级,部分铁塔的潮湿底部,漆膜表面出现长青苔现象。但复合涂层的百格附着力在0~1级,拉拔附着力8.56~11.37 MPa,说明设计的石墨烯改性重防腐涂层对输电铁塔的综合防护性能良好。

表8 石墨烯改性重防腐涂层在6#和8#铁塔上性能测试结果

Table 8 Coating performance test results of graphene modified heavy-duty anticorrosion coating coated on the 6 # and 8 # towers

Iron towers used for coating performance	Testing time	Color difference value $\Delta E$	Gloss / (°)	Adhesion in the hundred-grid test (level 0-5)	Adhesion in the pull-off test / MPa
6 # tower in North line 2321, State Grid Ningbo	After 6 months	0.36-0.79	28.9-35.6	0	-
	After 12 months	0.68-0.89	27.9-33.5	0	-
	After 24 months	0.62-0.98	25.9-30.2	0	-
	After 36 months	0.70-1.23	21.9-25.9	0	9.56-12.32
	After 48 months	0.89-1.59	18.9-26.6	0-1	9.32-11.79
	After 54 months	0.78-1.86	15.9-25.6	0-1	8.68-11.37
8 # tower in North line 2321, State Grid Ningbo	After 6 months	0.59-0.81	27.9-34.9	0	-
	After 12 months	0.68-0.92	26.9-33.9	0	-
	After 24 months	0.78-1.08	23.9-31.8	0	-
	After 36 months	0.76-1.35	22.6-29.6	0	9.79-13.02
	After 48 months	0.83-1.49	17.1-28.7	0-1	8.98-12.39
	After 54 months	0.88-1.98	14.8-25.4	0-1	8.56-10.85



图7 国网宁波北坞2321线06级铁塔漆膜现场测试照片(检测时间:2021年3月)

Fig. 7 Testing records of coating on the iron tower (6#, North line 2321, State Grid Ningbo, test time: March 2021)

根据 ISO 12944《色漆和清漆 钢结构防腐涂层保护体系》规定的腐蚀环境,膜厚和服役寿命的关系(在海洋大气腐蚀环境 C5-M 下,长效防护涂层服役寿命达到 10 年以上,其总膜厚 $\geq 280 \mu\text{m}$ ),以及 JT/T 722《公路桥梁钢结构防腐涂装技术条件》对漆膜防护年限与漆膜耐老化性能的要求(复合涂层耐盐雾和耐老化 $\geq 3000 \text{ h}$ ),并结合大气曝晒试验和铁塔涂层现场检测结果<sup>[19]</sup>,预计研制的石墨烯改性重防腐涂料对输电铁塔在苛刻海洋大气腐蚀环境下的综合防护寿命可达 10 年以上<sup>[20-21]</sup>。

### 3 结论

(1) 研制了一种石墨烯改性重防腐涂层体系,包括低表面处理石墨烯防腐底漆、环氧石墨烯阻隔中间漆和聚氨酯耐候面漆,在实验室性能测试中表现出良好的耐久性能。

(2) 石墨烯改性重防腐涂层体系的实际服役性能与实验室耐久性能加速测试的结果相符,在输电铁塔上的防护寿命可达 10 年以上,具有优异的长效防护能力。

(3) 石墨烯改性重防腐涂层体系中聚氨酯面漆在曝晒和实际服役过程中表现出变色和光泽度降低,需要进一步提升其耐老化性。

### 参 考 文 献

[1] 魏宝明. 金属腐蚀理论及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.  
WEI Baoming. Theory and application of metal corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. (in Chinese)

[2] 刘雨薇. 碳钢在南沙大气环境中的腐蚀行为与机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.  
LIU Yuwei. Corrosion behavior and mechanism of carbon steel in Nansha atmosphere[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020. (in Chinese)

[3] 陈新彦, 陈大明, 陈旭, 等. 热带海洋大气环境中耐候钢腐蚀特征与机理的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(2): 149-155.  
CHEN Xinyan, CHEN Daming, CHEN Xu, et al. Research on corrosion characteristics and mechanism of weathering steel in tropical ocean atmospheric environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 30(2): 149-155. (in Chinese)

[4] LIU shuan, SUN Huyuan, SUN Lijuan, et al. Effects of pH and  $\text{Cl}^-$  concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 520-527

[5] 刘栓, 周开河, 方云辉, 等. 环境因素对纯 Zn 在饱和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶液中腐蚀行为的影响 I— $\text{Cl}^-$  浓度和 pH 值[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 522-528.  
LIU Shuan, ZHOU Kaihe, FANG Yunhui, et al. Influence of environmental factors on the corrosion behavior of pure Zn in saturated  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  solution I— $\text{Cl}^-$  concentration and pH value[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2016, 36(6): 522-528. (in Chinese)

[6] 周开河, 方云辉, 徐孝忠, 等. 环境因素对纯 Zn 在饱和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶液中腐蚀行为的影响 II——温度和溶解氧浓度[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 529-534.  
ZHOU Kaihe, FANG Yunhui, XU Xiaozhong, et al. The influence of environmental factors on the corrosion behavior of pure Zn in saturated  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  solution II—temperature and dissolved oxygen concentration[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2016, 36(6): 529-534. (in Chinese)

[7] LIU Z J, WANG W, WANGJ, et al. Study of corrosion behavior of carbon steel under seawater film using the wire beam electrode method[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 523-527.

[8] XIN S S, LI M C. Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater[J]. Corrosion Science, 2014, 81: 96-101.

[9] LIU W M, ZHOU Q J, LI L S, et al. Effect of alloy element on corrosion behavior of the huge crude oil storage tank steel in seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 598: 198-204.

[10] YUAN S J, LIANG B, ZHAO Y, et al. Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 353-366.

[11] 刘栓, 周开河, 方云辉, 等. 石墨烯重防腐涂层在国网输电铁塔防护的应用研究[J]. 中国材料进展[J], 2017, 36(6): 442-447.  
LIU Shuan, ZHOU Kaihe, FANG Yunhui, et al. Research on the application of graphene heavy-duty anticorrosive coating in the protection of transmission towers of the State Grid[J]. Progress in Chinese Materials[J], 2017, 36(6): 442-447. (in Chinese)

- [12] 刘栓, 周开河, 吴跃斌, 等. 石墨烯改性重防腐涂料在世界最高输电铁塔的防腐应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(1): 114-120.  
LIU Shuan ZHOU Kaihe, WU Yuebin, et al. Anti-corrosion application of graphene modified heavy-duty anti-corrosion coating in the world's tallest transmission tower[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(1): 114-120. (in Chinese)
- [13] 丁纪恒, 刘栓, 顾林, 等. 环氧磷酸酯 / 水性环氧涂层的耐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 126-131.  
DING Jiheng, LIU Shuan, GU Lin, et al. Corrosion resistance of epoxy phosphate / waterborne epoxy coating[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 126-131. (in Chinese)
- [14] ZHU X B, YAN Q Q, LI C C, et al. Self-alignment of cationic graphene oxide nanosheets for anticorrosive reinforcement of epoxy coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124435.
- [15] ZHU X B, ZHAOHC, WANGLP, et al. Bioinspired ultrathin graphene nanosheets sandwiched between epoxy layers for high performance of anticorrosion coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128301.
- [16] 王玉琼, 刘栓, 刘兆平, 等. 石墨烯掺杂水性环氧树脂的隔水和防护性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(6): 314-320.  
WANG Yuqiong, LIU Shuan, LIU Zhaoping, et al. Water barrier and protective properties of graphene-doped waterborne epoxy resin[J]. Plating & Finishing, 2015, 34(6): 314-320. (in Chinese)
- [17] LIU S, GU L, ZHAO H C, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32: 425-431.
- [18] GU L, LIU S, ZHAO H C, et al. Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by carboxylated oligoanilines and their anticorrosion coatings[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7: 17641-17648.
- [19] 张晓东, 赵钺, 郭燕芬, 等. FEVE 涂层的老化与服役寿命预测研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(5): 62-65.  
ZHANG Xiaodong, ZHAO Yue, GUO Yanfen, et al. Aging and service life prediction research of FEVE Coating[J]. Paint Industry, 2013, 43(5): 62-65. (in Chinese)
- [20] 陈群志, 康献海, 刘健光, 等. 军用飞机腐蚀防护与日历寿命研究[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 1-6  
CHEN Qunzhi, KANG Xianhai, LIU Jianguang, et al. Research on corrosion protection and calendar life of military aircraft[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(4): 1-6. (in Chinese)
- [21] 关瑞辰. 船舶涂层服役性能评价及管理系统的设计与开发[M]. 北京: 北京化工大学, 2009.  
GUAN Rruichen. Design and development of service performance evaluation and management system of ship coating[M]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009. (in Chinese)

---

作者简介: 陈志宇, 男, 1998年出生, 硕士研究生。主要研究方向为海洋重防腐涂料。

E-mail: chenzyu@nimte.ac.cn

刘栓(通信作者), 男, 1986年出生, 博士, 高级工程师, 硕士研究生导师。主要研究方向为海洋重防腐涂料和功能涂料。

E-mail: shuanliu312@163.com