

石墨烯重防腐涂层在国网输电铁塔防护的应用研究

刘 栓^{1,2}, 周开河³, 方云辉³, 徐孝忠³, 江 炯³,
郭小平², 蒲吉斌¹, 王立平¹

(1. 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、
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

(2. 芜湖春风新材料有限公司, 安徽 芜湖 241000)

(3. 国网浙江省电力公司宁波供电公司, 浙江 宁波 315201)



蒲吉斌

摘 要: 石墨烯是一种新型二维层状结构的碳材料, 具有高长径比、优异的阻隔水汽、导电、导热和化学稳定性能, 使其在重防腐涂料领域具有广泛的市场应用前景。目前国家电网输电铁塔基材主要采用碳钢基底, 表面通过镀锌对基材进行防护, 取得良好防腐效果。近年来随着大气污染加重, 特别是工业大气腐蚀区和沿海海洋大气腐蚀区, 由于酸雨(主要成分是氮氧化物和硫氧化物)和腐蚀性氯离子的耦合作用, 镀锌层腐蚀失效和脱落严重, 甚至出现腐蚀穿孔现象, 严重影响国家电网安全稳定输电。主要介绍中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室功能涂料研究团队在石墨烯基重防腐涂料的防腐机理与现场示范工程应用, 并分享了涂料开发与施工经验。王立平研究员领导的功能涂料团队在石墨烯高效物理分散技术、石墨烯防腐阻隔机理和石墨烯基重防腐涂料环境适应性评价方面取得重要研究成果, 通过实验室小试、工厂扩试和国网浙江省电力公司宁波供电公司示范工程应用结合的方式, 首次将石墨烯新材料应用到国家电网输电铁塔防腐实践中, 并取得良好的防护效果。

关键词: 石墨烯; 重防腐涂层; 输电铁塔; 镀锌钢; 失效; 腐蚀机理

中图分类号: TG174.4⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2017)06-0442-06

Research on the Graphene Based Heavy Coating in Protection of Transmission Power Tower

LIU Shuan^{1,2}, ZHOU Kaihe³, FANG Yunhui³, XU Xiaozhong³,
JIANG Jiong³, GUO Xiaoping², PU Jibin¹, WANG Liping¹

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technologies and Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(2. Wuhu Spring New Material Co., Ltd, Wuhu 241000, China)

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

Abstract: Graphene (G) is a new type of two-dimensional layered structure carbon material, which has high aspect ratio, good thermal conductivity, excellent hydrophobic property, electrical conductivity and chemical stability, so it has a

wide application prospect in anti-corrosion coatings. The transmission tower usually uses galvanized steel as base material and achieved good anti-corrosion effect. In recent years, with the increase of air pollution, especially in the industrial atmospheric corrosion zone and the coastal marine atmospheric corrosion zone, galvanized corrosion failure and even corrosion perforation phenomenon have a serious impact on transmission security and stability of national power grid due to the coupling effect of acid rain (the main component is nitrogen oxide and sulfur oxides) and corrosive chloride ion. The author mainly introduced

收稿日期: 2016-11-24

基金项目: 中国科学院先导专项项目(XDA13040601); 国家自然科学基金(41506098); 中国博士后基金和第九批特等资助(2015M580528); 浙江省博士后科研项目择优资助(BSH1502160); 宁波市自然科学基金(2016A610261)

第一作者: 刘 栓, 男, 1986 年生, 博士, 助理研究员

通讯作者: 蒲吉斌, 男, 1979 年生, 博士, 研究员, Email:

pujibin@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.06.07

the corrosion protection mechanism reported by the functional coatings research team of the key laboratory of marine new materials and applied technology. We are also glad to share the construction experience of coating. The marine functional materials team guided by professor Wang has achieved important research findings on G based heavy duty coatings, including the efficient physical dispersion technology of G, the corrosion barrier mechanism of G, and the environmental adaptability evaluation of G coating. Through laboratory test and factory test, the new material, G, has been first applied to the corrosion prevention of the transmission tower in the national power grid. We obtained good protective effect on transmission tower.

Key words: graphene; heavy corrosion coating; transmission tower; galvanized steel; failure; corrosion mechanism

1 沿海地区国家电网输电铁塔的腐蚀与防护现状

输电铁塔是国家电网输电线路工程的重要组成部分,主要起着连接架空导线(主要是钢芯铝绞线),输送电能的作用,由于我国地域辽阔,输电铁塔的服役环境复杂,输电铁塔不仅要承受自重,还要受到冰雪、风沙、酸雨和架空导线相互拉力等的外加载荷,在不同大气腐蚀环境下,还遭受不同腐蚀介质的侵蚀。输电铁塔的安全可靠运行对保障电力输送至关重要^[1]。

热浸镀锌是目前用来减缓输电铁塔大气腐蚀的重要途径。在空气干燥、无大气污染的环境中,热镀锌层具有优异的防护性能,防护时间可达十几年甚至几十年。当输电铁塔处于沿海、城市或重工业污染环境时,大气中存在的氮氧化物、硫氧化物等腐蚀性气体以及强吸湿性 NaCl 和 $MgCl_2$ 等污染物质,在一定的润湿条件下使热镀锌层发生电化学腐蚀溶解,大大缩短镀锌层的服役寿命,若不进行有效防护甚至会危及铁塔安全运行^[2]。中国科学院宁波材料技术与工程研究所功能涂层研究团队与国网浙江省电力公司宁波供电公司浙江沿海输电塔架腐蚀联合调研发现,镀锌铁塔投入运行半年后就失去光泽,表面呈暗灰色,随着运行年限的增长铁塔基体锈迹斑斑,尤其铁塔根部与水泥基础的结合处锈蚀更为严重。其中宁波国家电网输电线路港桥 1237 线 20 号铁塔横担结构甚至出现腐蚀穿孔现象,如图 1。通过对失效横担部件进行 EDS 元素分析发现(如图 2),腐蚀产物中元素最多的是



图 1 输电线路塔架横担结构腐蚀穿孔照片

Fig. 1 Corrosion perforation images of failure location in transmission tower

O, C, Zn 和 Fe, 说明镀锌层已经逐渐腐蚀失效,腐蚀产物中出现 S 元素,说明酸雨(主要是硫酸和亚硫酸)加速镀锌层的腐蚀失效,腐蚀产物中检测到大量 Fe 元素,说明镀锌层不完整,铁基体已开始腐蚀。图 3 是对失效横担部件的电子扫描放大照片,发现有片状腐蚀产物吸附在铁基材表面,表面有腐蚀裂纹,裂纹长度约 20~30 μm ,片状腐蚀产物主要为铁的氧化物。

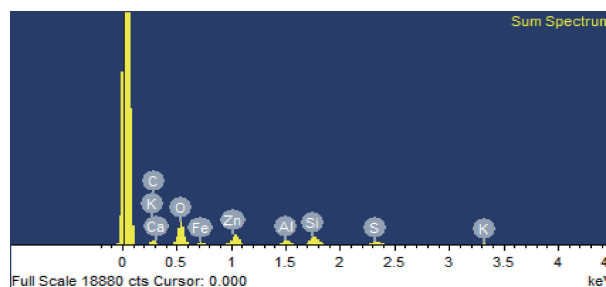


图 2 输电铁塔失效横担部件的 EDS 能谱照片

Fig. 2 EDS image of failure location in transmission tower

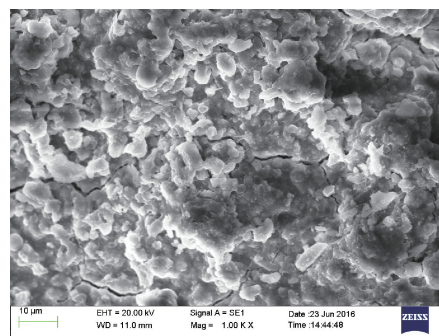


图 3 输电铁塔横担失效部件的电子扫描照片

Fig. 3 SEM image of failure location in transmission tower

2 石墨烯基重防腐涂料的开发应用研究

石墨烯(Graphene,简称G)是单原子层的二维晶体材料,也是结构最为简单的碳材料。常见的石墨材料可以看作由石墨烯层层堆叠而成,因此石墨烯也被视作“单层石墨”。石墨烯被认为有望成为继硅之后的新一代革命性新材料,具有超大的比表面积,是目前已知强

度最高的材料(达 130 GPa),其载流子迁移率达 $15000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,热导率高达 $5150 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是室温下纯金刚石的 3 倍。从英国曼彻斯特大学的教授 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 在石墨烯领域的研究方面取得了开创性成果而荣获 2010 年诺贝尔物理奖开始,全球范围对石墨烯产业化研究不断升温^[3-7]。

石墨烯层中的碳原子以六元环相互连接成键,其理论比表面积高达 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$,厚度仅 0.335 nm ,是继零维富勒烯、一维碳纳米管之后纳米材料领域的又一重大发现。从化学键的成键方式来说,碳原子与其相邻的三个碳原子通过 σ 键而形成稳定的 C-C 键,石墨烯平面内的每个碳原子均以 sp^2 杂化,并贡献剩余的一个 p 轨道形成离域大 π 键,电子可在离域大 π 键中自由移动,因此石墨烯拥有优异的导电性能。从结构上来说,石墨烯可以看作是石墨、碳纳米管和 C_{60} 的基本组成单元。从形貌上来说,石墨烯沿着某一侧卷起来可以形成碳纳米管,将石墨烯包裹起来则会形成零维的球烯,多层石墨烯堆垛起来则成为石墨(如图 4)。从化学组成上来看,石墨烯还可以看成是一些多环芳香烃除掉氢原子后而成的网络结构。

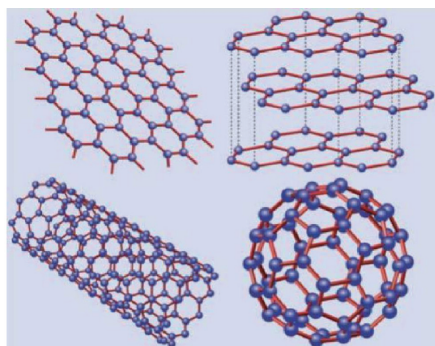


图 4 石墨烯、石墨、碳纳米管和 C_{60} 的基本结构^[8]

Fig. 4 Basic structure of graphene, graphite, carbon nanotubes and C_{60} ^[8]

2.1 课题组石墨烯基重防腐涂料研究工作

王立平研究员带领的功能涂料团队^[9-13]从 2011 年 9 月开始开展石墨烯高效物理分散和海洋环境用石墨烯基重防腐涂料的研发工作,在如何高效应用石墨烯粉体和浆料,石墨烯化学分散和高效物理分散技术研究,石墨烯与树脂兼容性研究,复合涂层失效衍化机制检测等方面进行大量研究工作,2016 年 3 月课题组和芜湖春风新材料有限公司签订合作协议,共建“多功能涂层工程技术研究中心”,在石墨烯基输电铁塔重防腐涂料、防静电涂料领域取得突破性研究进展,共同开发新一代绿色、环保涂料产品。

2.2 石墨烯高效物理分散技术

石墨烯理论厚度只有 0.335 nm ,具有较大长径比,石墨烯粉体极易团聚,在制备干燥过程中往往团聚在一起,若直接加到涂料体系中,通过高速搅拌、超声波分散等方式难于将团聚后石墨烯分散均匀。超声波分散在涂料制备工艺中往往并不采用,若能够采用一种高效分散剂,在涂料溶剂体系中直接通过高速搅拌方式将石墨烯均匀分散,就可以使石墨烯在涂料中有较好兼容性。

目前报道主要有 3 种方式分散石墨烯^[14-16]。①化学分散法,通过接枝和改性,在石墨烯苯环结构边缘接枝一些极性或者非极性基团,增加石墨烯在溶剂中的溶解能力。化学分散法虽然可以提高石墨烯的溶解度,但会改变石墨烯本征结构,使石墨烯优异物理化学性能发生变化;②物理分散法,主要是基于石墨烯分子中的共轭结构,合成同样具有共轭性质的小分子,通过 π - π 共轭提高石墨烯在溶剂中的溶解度。优点是不破坏石墨烯分子结构,缺点是分散能力不如化学分散法;③溶剂直接分散法,往往采用一些含苯环结构的有机溶剂,利用相似相溶的原理,通过超声方法直接分散石墨烯,此方法优点是不需要加入分散剂,缺点是分散能力不高,溶剂往往有毒。

综合考虑石墨烯的 3 种分散方式,课题组中科院“百人计划”赵海超研究员通过有机合成方式,制备一批石墨烯高效物理分散剂,使石墨烯在丙酮、THF、乙醇、甚至水中的溶解度可提高到 5 mg/L (分散效果示意图见图 5),采用物理分散方式大大提高石墨烯的分散性能,分散效果见图 6。在图 5 瓶中均盛有 0.1 g 石墨

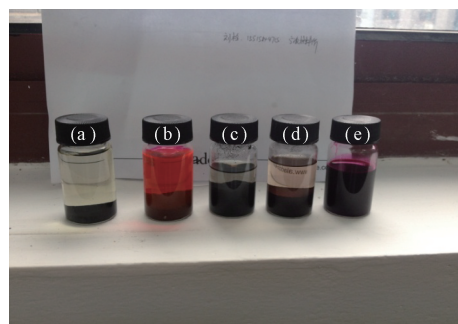


图 5 不同分散剂对石墨烯粉体在乙醇溶液中静置 30 d 后的分散照片,分散剂与石墨烯的质量比为 1 : 5。(a) 石墨烯+乙醇;(b) 石墨烯+分散剂 1+乙醇;(c) 石墨烯+分散剂 2+乙醇;(d) 石墨烯+分散剂 3+乙醇;(e) 石墨烯+分散剂 4+乙醇^[12]

Fig. 5 G powder was dispersed in ethanol solution by different G dispersants after 30 days, the mass ratio of dispersant to G powder was 1 : 5. (a) G+ ethanol; (b) G+dispersant-1+ ethanol; (c) G + dispersant-2 + ethanol; (d) G + dispersant-3+ethanol; (e) G+dispersant-4+ethanol^[12]

烯粉体和 30 mL 乙醇溶剂, 向瓶中添加不同石墨烯分散剂, 探究不同分散剂对石墨烯的分散性能。静置 30 d 后, 不添加分散剂, 石墨烯沉积在瓶底; 添加分散剂 1~3, 分散剂只是简单将石墨烯粉体部分分散, 石墨烯

依然沉底; 而分散剂 4 静置 30 d 后还可以稳定分散石墨烯, 说明其优异的石墨烯分散性能。石墨烯在乙醇溶液中分散后的 SEM 照片见图 6, 层状结构的石墨烯呈透明状, 片径约 40~60 μm 。

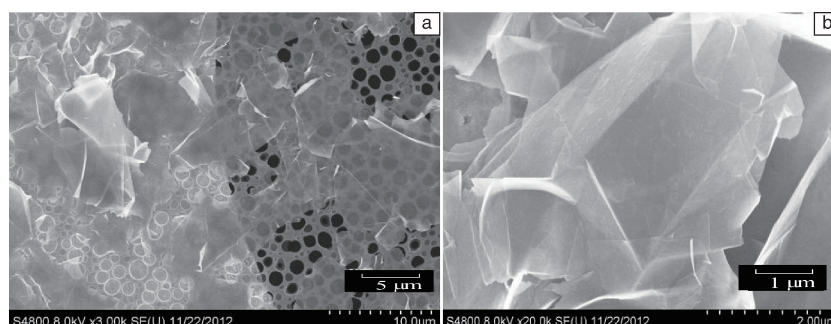


图 6 分散后石墨烯的高倍(a)和低倍(b)SEM 照片^[12]

Fig. 6 SEM images of dispersed G at low magnification (a) and high magnification (b)^[12]

2.3 石墨烯基重防腐涂层制备技术

分散好的石墨烯, 通过高速搅拌方式可直接分散到树脂或者固化剂体系中。在工艺制备中, 需要考虑分散剂与树脂、或者分散剂是否会参加反应, 比如环氧树脂涂层体系, 一方面, 石墨烯是惰性二维片层材料, 但分散剂所含基团可能会与环氧树脂发生开环反应, 而降低对石墨烯的分散能力; 另一方面, 分散剂可能会与固化剂(如腰果酚、聚酰胺等)发生反应。石墨烯分散剂会直接影响涂料的储存稳定性。另外, 涂层体系的粘度对石墨烯在树脂中的稳定分散也有很大关系, 粘度过大, 石墨烯不会沉底或者浮色, 但对涂料施工性能产生影响。

2.4 石墨烯基重防腐涂层的防护机理

目前重防腐涂料的成膜物质 80% 以上采用环氧树脂体系。对于纯环氧树脂, 石墨烯可以提高复合涂层对金属基底的防护能力, 但石墨烯的分散状态和含量直接影响复合涂层的服役寿命。图 7 是不同石墨烯环氧涂层体系在 NaCl 溶液中浸泡后的交流阻抗谱图, 各涂层的厚度均为 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ 。对于纯环氧涂层(如图 7a), 浸泡 4 d 后在 Bode 图中低频区出现新的时间常数, 浸泡 12 d 后, 其低频 $|Z| 0.01\text{Hz}$ 为 $3.16 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 相比于纯环氧体系, 添加分散剂后涂层体系(如图 7b)低频模值在浸泡 12 d 后明显增大, 说明分散剂有助于提高涂层的防护效果。图 7c 是未经分散石墨烯粉体直接加到环氧涂层中的阻抗谱图, Bode 图中浸泡 2 d 后就出现 2 个时间常数, 说明腐蚀介质已经湿透过涂层与碳钢基底接触, 主要是因为未经分散的石墨烯粉体在涂层中极易团聚, 团聚后的石墨烯容易形成水汽通道, 导致涂层的致

密性大大降低。图 7d 是分散后的石墨烯复合环氧涂层体系阻抗谱图, 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 28 d 后, 涂层任然呈单容抗弧特征, 说明的石墨烯复合环氧涂层优异的物理阻隔性能, 浸泡 35 d 后复合涂层 $|Z| 0.01\text{Hz}$ 高达 $3.98 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明分散后的石墨烯环氧涂层有望作为中间漆, 服务于海洋重防腐涂层体系中。

2.5 石墨烯基重防腐涂料在国家电网输电铁塔示范工程应用

中国科学院宁波材料技术与工程研究所与国网浙江省电力公司宁波供电公司, 通过对沿海区域输电塔架进行联合腐蚀调研和施工方案讨论后, 首次确定将石墨烯基重防腐涂层应用到输电铁塔的防腐示范工程中, 并取得优异的防腐效果。通过前期现场调研, 针对输电塔架的特殊工况, 设计了封闭底漆、石墨烯阻隔中间漆和石墨烯耐候面漆三层涂装体系, 考虑到铁塔涂装施工难度和施工安全, 只需要通过钢丝刷对铁塔进行简单除锈后(主要是除浮锈), 设计的封闭底漆可以对铁塔进行带锈涂装, 涂料可与铁锈进行反应, 底漆与基材, 中间漆与底漆、面漆与中间漆的层间附着力都为 0 级, 对铁架的防护寿命预计可达到 8 年以上。涂装的现场照片见图 8。在施工过程中, 钢丝刷除锈 2 h 内进行底漆涂刷, 由于塔架较高, 施工工人上下比较困难, 涂装涂料的粘度要合适, 稀释剂用量可以偏多, 但对涂膜厚度产生一定影响。设计的封闭底漆涂装 2 h 后可进行石墨烯中间漆涂装; 石墨烯中间漆常温固化 24 h 后可进行面漆涂装。通过现场涂膜测厚仪测试, 涂装体系的底漆为 15~25 μm , 中间漆的膜厚为 80~100 μm , 石墨烯面漆的膜厚为 50~60 μm 。

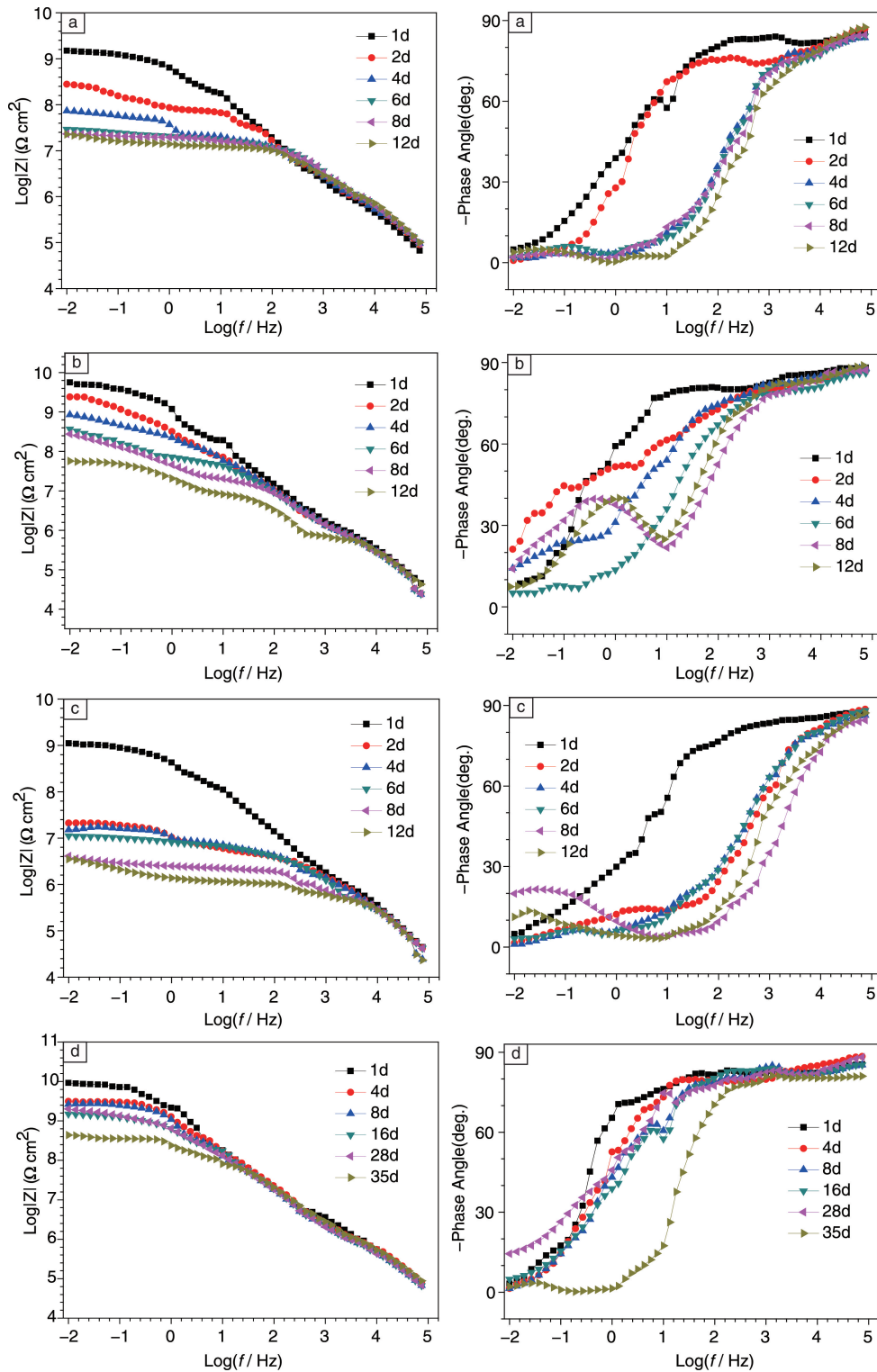


图 7 不同环氧涂层/Q235 碳钢体系在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Bode 图^[12]: (a) 纯环氧; (b) 环氧/分散剂 4; (c) 环氧/石墨烯; (d) 环氧/分散剂 4/石墨烯

Fig. 7 Bode plots of pure epoxy (a), Dispersant 4/epoxy (b), G/epoxy (c), and G- Dispersant 4/epoxy (d) coated Q235 steel electrodes immersed in 3.5% NaCl solution after different times^[12]



图8 石墨烯基重防腐涂料现场施工照片, 施工时间为2016年7月

Fig. 8 Construction photos of Graphene based heavy-duty anticorrosion coating on transmission tower, construction time is July 2016

3 结 语

石墨烯重防腐涂层体系对已经服役的输电铁架进行修复和防护, 需要综合考虑涂料的施工性能。由于铁塔涂装的特殊工况, 目前只能采用人工刷涂方式, 每道漆的成膜厚度需要在配方设计上综合考虑。石墨烯涂料体需具有良好的遮盖力和附着力, 同时涂料粘度必须适中, 抗流挂性能要好。同时, 注意涂装时间间隔对层间附着力的影响。通过本次对宁波地区输电铁塔的涂装,

根据现场涂装过程中情况, 本课题组在涂料配方上进行了如下优化:

(1) 石墨烯的含量进行优化, 石墨烯吸油量大, 含量增多会出现假稠现象, 同时增加颜填料含量, 提高涂料的遮盖力;

(2) 选择快干和慢干溶剂进行搭配, 提高涂料的施工性能;

(3) 选择良好的稀释剂, 对现场稀释剂含量进行严格控制, 防止流挂现象。

参考文献 References

- [1] Liu Shuang(刘 爽), Hu Xinfang(胡新芳), Gao Seng(高 森), et al. *Corrosion and Protection* (腐蚀与防护) [J], 2013, 34(11): 1026-1030.
- [2] Chen Junjun(陈军君), Li Ming(李 明), Hu Jianui(胡加瑞), et al. *East China Electric Power* (华东电力) [J], 2013, 41(5): 1037-1041.
- [3] Subramaniyan R, Jae H J, Eunhyea C, et al. *Carbon* [J], 2014, 70: 179-189.
- [4] Cao J, Tian X D, Luo Y C, et al. *Colloids and Surfaces A: Physico-chem Eng Aspects* [J], 2017, 522: 621-627.
- [5] Dun Y C, Zuo Y. *Applied Surface Science* [J], 2017, 416: 492-502.
- [6] Wen C L, Zhan X Z, Huang X G, et al. *Surface & Coatings Technology* [J], 2017, 317: 125-133.
- [7] Li F, Qu C B, Hu Y, et al. *Carbon* [J], 2017, 119: 339-349.
- [8] Ye X H, Lin Z, Zhang H J, et al. *Carbon* [J], 2015, 94: 326-334.
- [9] Liu S, Gu L, Zhao H C, et al. *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2016, 32: 425-431.
- [10] Liu Shuan(刘 栓), Jiang Xin(姜 欣), Zhao Haichao(赵海超), et al. *Tribology* (摩擦学学报) [J], 2015, 35(5): 598-605.
- [11] Gu L, Liu S, Zhao H C, et al. *ACS Applied Materials and Interfaces* [J], 2015, 7: 17641-17648.
- [12] Liu S. *Advances in Carbon Nanostructures, Chapter 11* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016: 211-223.
- [13] Wang Yuqiong(王玉琼), Liu Shuan(刘 栓), Liu Zhaoping(刘兆平), et al. *Electroplating and Finishing* (电镀与涂饰) [J], 2016, 34(6): 314-320.
- [14] Kong S Y, Cheng K, Tian O Y, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2017, 226: 29-39.
- [15] Matthew J H, Kyler S R, Fahmida I, et al. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2016, 466: 425-431.
- [16] Attia N F, Abd El-Aal N S, Hassan M A. *Polymer Degradation and Stability* [J], 2016, 126: 65-74.

(本文为本刊约稿, 编辑 吴 琛)