

输电铁塔塔脚防护用无溶剂环氧涂料的研制 及其防腐性能研究

胡家元¹, 李延伟¹, 刘 栓^{1,2}, 陈科锋², 孙立三², 戚浩金³,
方云辉³, 周开河³, 张 鸿⁴

(1. 国网浙江省电力有限公司电力科学研究院, 浙江 杭州 310014)

(2. 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
中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

(3. 国网浙江省电力有限公司宁波供电公司, 浙江 宁波 315201)

(4. 中交第二航务工程勘察设计院有限公司, 湖北 武汉 430071)

摘 要: 输电线路塔脚腐蚀影响线路的安全运行, 环境污染和铁塔保护帽积水易造成铁塔主材与保护帽连接处发生锈蚀失效。开发了一种输电铁塔塔脚防护用无溶剂环氧防腐涂料, 该涂料具有粘度低、流平性好和施工方便等优点。采用电化学测试技术和盐雾实验研究无溶剂涂料的防腐性能, 并考察了硅烷偶联剂对涂层防腐性能和附着力的影响。结果表明: 制备的无溶剂环氧防腐涂料具有良好的渗透性能和防腐性能, 并可对铁塔保护帽进行带锈施工, 无溶剂涂层/混凝土体系在盐雾试验箱中试验 2000 h 后, 涂层完整, 没有起泡或剥落现象。硅烷偶联剂 KH560 不仅将涂层附着力从 5.6 提高到 8.9 MPa, 还能有效增强涂层的柔韧性和耐水性能。

关键词: 输电铁塔; 保护帽; 腐蚀; 无溶剂涂料; 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)07-0705-05

Development of Solvent-Free Epoxy Coating for Protection of Transmission Tower Foot and Study on Its Anticorrosion Performance

HU Jiayuan¹, LI Yanwei¹, LIU Shuan^{1,2}, CHEN Kefeng², SUN Lisan²,
QI Haojin³, FANG Yunhui³, ZHOU Kaihe³, ZHANG Hong⁴

(1. Zhejiang Electric Power Corporation Research Institute, Hangzhou 310014, China)

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

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

(4. The Second Investigation and Design Institute of China Transportation Engineering, Wuhan 430071, China)

Abstract: The corrosion of transmission tower foot affected the safe running of the transmission line. The joint between main materials of the steel tower and the protective cap was easily corroded due to the environmental pollution and sedimentary water deposited from the protection cap. A kind of solvent-free anti-corrosive epoxy coatings used for transmission tower

foot protection was developed. These coatings owned the advantages of low viscosity, good leveling, and convenient construction. The corrosion performance of the solvent-free coating was investigated by electrochemical test and salt spray test. The effect of silane coupling agent on the corrosion resistance and adhesion of the coating was also studied. Results indicated that the prepared solvent-free anticorrosive epoxy coating exhibited good permeability and anticorrosion properties, and could be constructed in the presence of rust. When the solvent-free coating/concrete system was tested in a salt spray chamber for 2000 h, the coating was complete without foaming or peeling. The silane cou-

收稿日期: 2018-02-23 修回日期: 2018-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41506098); 国网浙江省电力公司科学技术项目(5211DS16001N, 5211NB16000F)

第一作者: 胡家元, 男, 1986 年生, 高级工程师

通讯作者: 刘 栓, 男, 1986 年生, 高级工程师,

Email: liushuan@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201802006

pling agent KH560 not only improved the adhesion of the coating from 5.6 to 8.6 MPa but also effectively enhanced the flexibility and water resistance of the coating.

Key words: transmission tower; protective cap; corrosion; solvent-free coating; silane coupling agent

1 前言

输电铁塔的安全可靠性直接影响整个输电线路的稳定运行。近年来,由于塔脚保护帽积水 and 环境污染引起保护帽风化,导致部分输电铁塔塔脚发生严重腐蚀,特别是铁塔主材与保护帽连接处^[1,2]。图 1 为 2016 年发现的某 220 kV 线路铁塔塔脚腐蚀损伤照片。该铁塔位于近海化工区,型号为 220Z1,呼高 35.5 m,质量约 8.5 t,材质为镀锌钢材,2001 年 6 月建成投运。由图 1 可知,塔脚镀锌层已腐蚀破坏且钢构件已出现锈蚀缺口,若不采取有效的保护措施,可能造成铁塔倾倒事故。

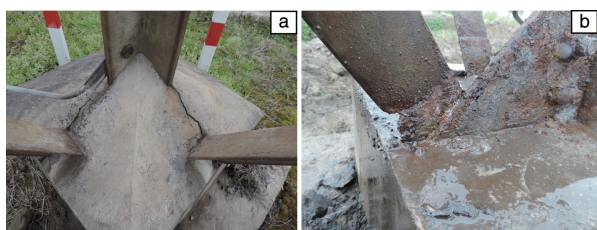


图 1 铁塔塔脚锈蚀形貌:(a)保护帽覆盖,(b)保护帽去除后
Fig. 1 Digital photos of corrosion morphology of transmission tower foot:
(a) covered by cement cap, (b) cement cap removed

国家电网福建省电力有限公司电力科学研究院在实验室模拟塔脚腐蚀环境,探究镀锌层在塔脚保护帽混凝土中的耐蚀性能时发现^[3],由于混凝土的毛细作用,导致其内部处于润湿状态,为塔脚腐蚀提供了条件。铁塔安装时,若未对塔脚和混凝土基础连接部位采取防护措施,在后期服役过程中会发生塔脚局部腐蚀破坏。

中国电力科学研究院^[4]对输电铁塔在不同腐蚀环境的防腐配套给出了具体建议:在一般大气腐蚀环境或轻微污染区域,采用低表面处理底漆 2 道+丙烯酸酯面漆 2 道;而对于化工重污染区和海洋环境区域,采用低表面处理底漆 2 道+环氧云铁中间漆 1 道+氟碳改性丙烯酸酯面漆 2 道,涂层总膜厚要达到 200 μm 以上。针对锈蚀后的铁塔保护帽,目前多采用环氧富锌底漆、环氧煤沥青或防锈底漆^[5]进行腐蚀防护,但由于镀锌层表面能低,富锌涂料在其表面的附着力低,一般涂装 2~3 年后就需要重新涂刷。而环氧煤沥青虽附着力较好,但其综合防腐性能低,耐水性相对较差。一般防锈底漆的 VOC 排放往往达不到排放标准,不适合野外露天施工的环保要求。若对镀锌层表面进行喷砂或者抛丸处理,增加其粗糙度,可以有效提高涂料在镀锌层表面的附着力,但会大大增

加现场施工难度和施工成本。

针对以上问题,本研究制备了一种低粘度强渗透性的无溶剂环氧防腐涂料,只需要对镀锌层基体进行简单打磨处理,就可以进行防腐涂装。同时配方中添加阻隔性强的片状填料、铁锈转化剂和活性稀释剂,以改性胺为固化剂,可以有效提高涂层在镀锌层上的附着力。

2 实验

2.1 主要原材料

无溶剂环氧涂料原材料:环氧树脂 E51 购自南亚环氧树脂(昆山)有限公司;酚醛环氧树脂购自陶氏化学公司;活性稀释剂、分散剂、防沉剂、单宁酸、硫酸钡、滑石粉、腰果酚改性胺类固化剂等为工业品级;助剂:BYK。

2.2 配方

输电铁塔塔脚防护用无溶剂环氧涂料配方见表 1。制备方法如下:按表 1 配比在环氧树脂中依次加入酚醛环氧、分散剂、KH560、磷酸锌、滑石粉、单宁酸、绢云母、硫酸钡、防沉剂等颜填料和助剂(按照先轻后重的顺序),在分散设备中搅拌均匀,然后用砂磨机研磨至细度为 50 μm ,过滤、包装即得输电铁塔塔脚防护用低粘度无溶剂环氧涂料,涂料的粘度为 1500~1600 mPa \cdot s。图 2 为制备涂料添加固化剂后在混凝土块上涂膜后的照片。固化后的漆膜在混凝土表面光滑平整,无明显流挂现象,漆膜向混凝土内部渗透并固化,渗透深度约 2~3 mm。该无溶剂涂料可对塔脚保护帽进行有效防护,漆膜可渗透到保护帽内部,抑制保护帽老化和风化,延长塔脚保护帽的服役寿命。

表 1 无溶剂环氧涂料配方

Table 1 The formula of no solvent epoxy coating ($\omega/\%$)

Component	$\omega/\%$	Component	$\omega/\%$
Epoxy resin E51	40~50	Active diluents AGE	10~12
Novolac epoxy	8~10	KH560	0.5~1.0
Dispersant	0.5~1.0	Sericite	10~15
Tannins	1.5~3.5	Barium sulfate	8.0~10.0
Zinc phosphate	10~15	Anti-settling agent	0.5~1.0
Talcum powder	10~15	Leveling agent	0.2~0.5

2.3 无溶剂涂料/镀锌钢电极制备

将镀锌钢板加工至尺寸为 1 cm \times 1 cm \times 0.3 cm(购自上海宝钢)。取镀锌层面作为工作面,对立面焊接铜导



图2 无溶剂涂料在混凝土块上的成膜照片

Fig. 2 Photos of solvent-free coating coated on concrete blocks

线,其余面在PVC柱形套管中用环氧树脂封装,固化7 d后采用颗粒尺寸 $6.5\ \mu\text{m}$ 的SiC砂纸打磨,蒸馏水冲洗,丙酮浸泡30 min除油,放置真空干燥箱备用。采用线状涂布器在电极上涂装无溶剂涂料,涂料与固化剂的质量比为5:1,干膜厚度为 $(150\pm4)\ \mu\text{m}$ 。

2.4 测试手段

采用CHI660-E电化学工作站,以交流阻抗谱和动电位极化曲线研究制备的无溶剂环氧涂料在质量分数(下同)3.5%的NaCl溶液中浸泡不同时间的防护性能。以无溶剂涂料/镀锌钢为工作电极,带有鲁金毛细管的饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极(工作面积为 $2.0\ \text{cm}^2$)为对电极,在3.5% NaCl溶液中浸泡直至开路电位(OCP)稳定后,在OCP下以正弦波扰动幅值20 mV、频率范围 $10^{-2}\sim 10^5\ \text{Hz}$ 进行EIS扫描。极化曲线测试的电位扫描范围为 $-0.25\sim +0.25\ \text{V}$ (vs. OCP),扫描速率 $0.001\ \text{V/s}$ 。采用CHI660E自带的Special analysis软件在Tafel区拟合,解析电化学腐蚀参数。无溶剂环氧涂料在混凝土上制样参照《色漆和清漆标准试板》(编号为GB/T 9271-2008)进行,盐雾实验依照《色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定》(编号为GB/T 1771-2007)进行。盐雾喷雾盐水为5%的NaCl水溶液,盐雾箱温度为 $35\ ^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 硅烷偶联剂对漆膜性能的影响

硅烷偶联剂是分子链中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物,其经典产物可用通式 YSiX_3 表示, Y 为非水解基团, X 为水解基团。硅烷偶联剂可在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”,将两种性质悬殊的材料连接在一起提高复合材料的性能和粘接强度^[6,7]。本研究中采用的硅烷偶联剂为环氧基官能团硅烷KH560,化学名称为 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷。表2是涂料配方中添加不同质量分数KH560后的

漆膜性能参数,添加质量分数2%的KH560后,漆膜的附着力从5.6提高到8.9 MPa,漆膜抗冲击也从2级提高到1级。这是因为KH560中含有甲氧基硅烷,在成膜过程中甲氧基硅烷水解为 SiOH , SiOH 与基材表面的羟基($-\text{OH}$)形成氢键,并伴随脱水反应而与基材形成共价键;同时KH560中的环氧基团可与固化剂交联反应,提高有机涂层中无机填料的分散性和黏合性。综合成本因素,建议硅烷偶联剂的添加量在1%~2%。KH560的沸点为 $290\ ^\circ\text{C}$,导致漆膜的表干和实干时间延长,冬天施工时,建议添加量降低。

表2 硅烷偶联剂KH560对漆膜物理性能的影响

Table 2 Effect of silane coupling agent KH560 on the physical properties of coating

KH560 content /wt%	Adhesion /MPa	Flexibility /cm	Surface drying time/h	Hard drying time/h
No addition	5.6	2	2	24
0.5	6.9	1	2.5	26
1.0	8.6	1	2.5	28
2.0	8.9	1	3.0	30

3.2 EIS曲线评价涂层的防腐性能

涂层的耐渗水性是评价有机涂层防护性能的一个重要指标,在全浸实验中由于水分子的渗入,有机涂层的电阻和电容变化显著^[8,9]。为了探究输电铁塔塔脚防护用无溶剂环氧涂料的防腐性能,在实验室进行涂层/镀锌钢体系在3.5% NaCl溶液浸泡实验。以镀锌钢为基底,涂覆所制无溶剂涂料,室温固化7 d后进行电化学测试,控制干膜厚度为 $(150\pm4)\ \mu\text{m}$ 。图3是所制涂层/镀锌钢在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的交流阻抗谱图,在浸泡35 d内,涂层/镀锌钢体系在 $10^{-2}\sim 10^5\ \text{Hz}$ 频率只出现1个容抗弧,对应于涂层电容和涂层电阻,说明所制无溶剂涂层拥有良好的物理阻隔性能,可以有效抑制水分子在涂层中的渗透^[10]。涂层/镀锌钢体系在3.5% NaCl溶液中浸泡35 d后,水分子没有渗透到达镀锌钢基底。采用等效电路 $R_s(Q_cR_c)$ 对不同浸泡时间的交流阻抗谱进行拟合。在等效电路中, R_s 为溶液电阻, Q_c 代表涂层电容, R_c 为涂层电阻^[11,12],发现涂层/镀锌钢体系的涂层电阻从浸泡初期的 $1.89\times 10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 下降到浸泡35 d后的 $8.96\times 10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$,说明所制无溶剂涂层电阻逐渐降低,耐蚀性能有所下降。从交流阻抗谱图可以看出,所制无溶剂涂料可以抑制腐蚀介质与镀锌层接触,对输电铁塔塔脚进行有效保护。

3.3 动电位极化曲线评价涂层的防腐性能

为了对比制备涂料对镀锌钢在3.5% NaCl溶液的防

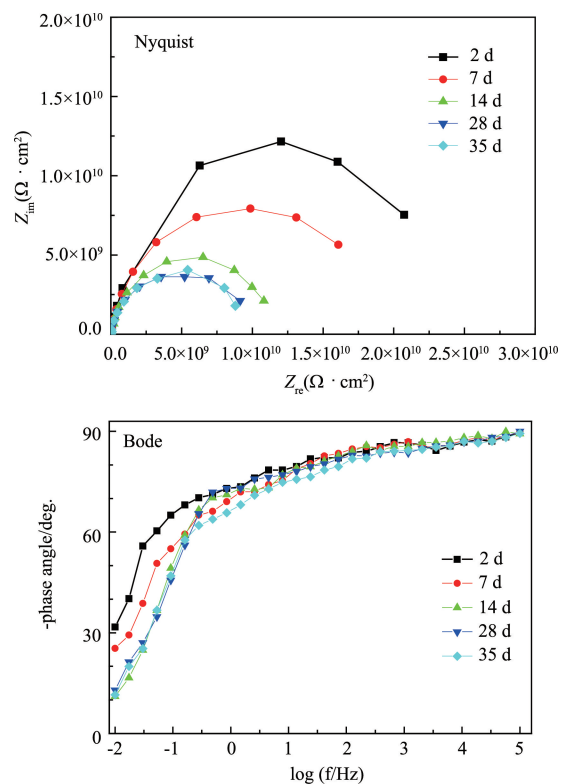


图 3 涂层/镀锌钢在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的交流阻抗谱

Fig. 3 EIS curves of coating/galvanized steel immersed in 3.5% NaCl solution after different immersion times

护效果,分别测试镀锌钢(镀锌钢已在空气中放置 2 年,表面镀锌层被空气氧化)和涂层/镀锌钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 35 d 后的动电位极化曲线,见图 4。由图 4 可知,涂层/镀锌钢体系的自腐蚀电位正移,说明镀锌钢腐蚀倾向小;与纯镀锌钢电极相比,涂覆涂层后镀锌钢的阳极极化曲线斜率从 168.2 增大到 254.3 mV/dec,阴极极

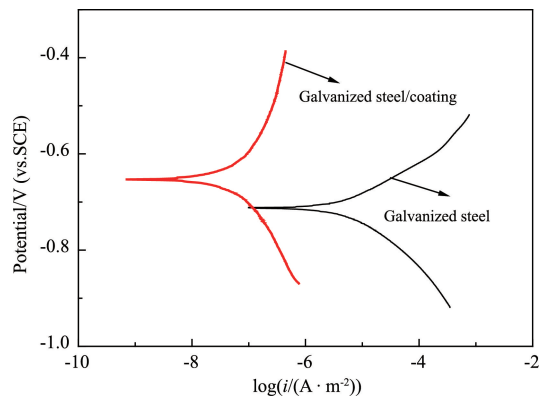


图 4 镀锌钢和涂层/镀锌钢在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 35 d 后的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of galvanized steel and coating/galvanized steel system immersed in 3.5% NaCl solution after 35 d

化曲线斜率绝对值从 136.4 增大到 252.7 mV/dec,说明无溶剂涂料能同时抑制镀锌层阳极反应和阴极反应^[13, 14]。在 Tafel 区进行拟合,得到的电化学腐蚀参数见表 3。镀锌钢和涂层/镀锌钢在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 35 d 后的自腐蚀电流密度分别为 74.4 和 0.213 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明无溶剂涂料将镀锌钢在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀速率降低了约 350 倍,所制无溶剂涂料可以有效抑制镀锌钢的腐蚀,与 EIS 结果一致。

表 3 镀锌钢和涂层/镀锌钢在质量分数 3.5% NaCl 溶液中浸泡 35 d 后的电化学腐蚀参数

Table 3 Fitted corrosion parameters of galvanized steel and coating/galvanized steel system immersed in 3.5wt% NaCl solution after 35 d

	E_{corr} /V (vs.SCE)	i_{corr} /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	β_a /(mV · dec ⁻¹)	β_c /(mV · dec ⁻¹)
Galvanized steel	-0.713	74.4	168.2	-136.4
Galvanized steel /coating	-0.653	0.213	254.3	-252.7

3.4 盐雾实验

盐雾实验喷雾盐水为 5% 的 NaCl 水溶液,盐雾箱的温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。参照《色漆和清漆标准试板》(编号为 GB/T 9271-2008)进行涂层制样,采用涂刷方式对长方体混凝土块进行涂装,干膜厚度为 $(300 \pm 20) \mu\text{m}$,图 5 是无溶剂涂层/混凝土体系在盐雾试验箱中试验 2000 h 的盐雾照片,涂层完整,没有起泡或剥落现象。试样表面擦拭后进行拉拔实验,涂层与基材的附着力为 7.0 MPa,说明制备无溶剂涂层体系与混凝土之间具有良好的湿附着力。

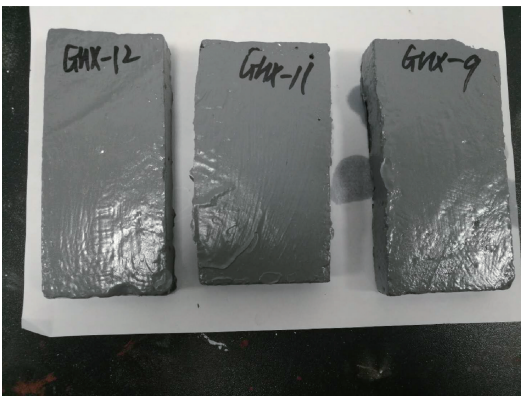


图 5 涂层/混凝土体系盐雾 2000 h 的照片,涂层厚度为 300 μm

Fig. 5 Digital photo of the solvent-free coating/concrete system in salt spray chamber for 2000 h, coating thickness was 300 μm

4 结 论

(1) 制备了一种渗透性良好的输电铁塔塔脚防护用

无溶剂环氧防腐涂料, 该涂料具有粘度低、流平性好和施工方便等优点。添加质量分数 1%~2% 的 KH560, 可以明显提高漆膜的附着力和柔韧性。

(2) 无溶剂涂层对镀锌钢在 3.5% NaCl 溶液中具有较好的防护性能, 随着浸泡时间延长, 涂层电阻逐渐减小。

(3) 无溶剂涂层/混凝土体系具有良好的耐盐雾性能, 盐雾 2000 h 后, 涂层仍具有良好湿附着力。

参考文献 References

- [1] 刘栓, 蒲吉斌, 王立平, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(6): 442-447.
LIU S, PU J B, WANG L P, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(6): 442-447.
- [2] 方玉群, 周海飞, 邢哲鸣, 等. 浙江电力[J], 2017, 36(6): 64-68.
FANG YQ, ZHOU H F, XIN Z M, *et al.* Zhejiang Electric Power[J], 2017, 36(6): 64-68.
- [3] 陈彤, 庄建烟, 黄伟林, 等. 中国电力[J], 2015, 48(5): 139-143.
CHEN T, ZHUANG J Y, HUANG W L, *et al.* Electric Power[J], 2015, 48(5): 139-143.
- [4] 刘爽, 胡新芳, 高森, 等. 腐蚀与防护[J], 2013, 34(11): 1026-1030.
LIU S, HU X F, GAO S, *et al.* Corrosion and Protection[J], 2013, 34(11): 1026-1030.
- [5] 黄建良. 建材技术与应用[J], 2003(4): 10-11.
HUANG J L. Research & Application of Building Materials[J], 2003(4): 10-11.
- [6] DUN Y C, ZUO Y. Applied Surface Science[J], 2017, 416: 492-502.
- [7] LI B, LI S M, LIU J H, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 315: 241-246.
- [8] GU L, LIU S, ZHAO H C, *et al.* ACS Applied Materials and Interfaces[J], 2015, 7: 17641-17648.
- [9] GU L, LIU S, ZHAO H C, *et al.* RSC Advance[J], 2015, 5: 56011-56019.
- [10] LIU S, GU L, ZHAO H C, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2016, 32: 425-431.
- [11] 刘栓, 姜欣, 赵海超, 等. 摩擦学学报[J], 2015, 35(5): 598-605.
LIU S, JIANG X, ZHAO H C, *et al.* Tribology[J], 2015, 35(5): 598-605.
- [12] 程红红, 刘栓, 王立平, 等. 表面技术[J], 2017, 46(11): 83-89.
CHENG H H, LIU S, WANG L P, *et al.* Surface Technology[J], 2017, 46(11): 83-89.
- [13] 王玉琼, 刘栓, 刘兆平, 等. 电镀与涂饰[J], 2015, 34(6): 314-320.
WANG Y Q, LIU S, LIU Z P, *et al.* Electroplating and Finishing[J], 2015, 34(6): 314-320.
- [14] 刘栓, 赵霞, 赵海超, 等. 中国材料进展[J], 2016, 35(8): 629-635.
LIU S, ZHAO X, ZHAO H C, *et al.* Materials China[J], 2016, 35(8): 629-635.

(编辑 张雨明)