

# 石墨烯锌粉涂料的研制及防腐机理探讨

崔定伟

(上海正泰智能科技有限公司, 上海 201600)

**摘要:** 采用氧化石墨烯(RGO)、改性环氧树脂、环氧固化剂、锌粉、长石粉等填料和特殊助剂按着一定比例混合制备出石墨烯锌粉涂料。采用 SEM 对石墨烯锌粉涂料和环氧富锌底漆的形貌进行了表征, 结果表明石墨烯的加入使得涂层形成了致密性的结构。中性盐雾试验(NSS)、附着力试验和动电位极化测试表明石墨烯锌粉涂料比环氧富锌底漆具有更优异的防腐性能。当涂层干膜中  $w(\text{Zn})=60\%$ ,  $w(\text{石墨烯})=0.5\%$  时, 涂层的防腐性能最优。与环氧富锌底漆相比, 耐中性盐雾时间从 800 h 提高至 3 500 h, 拉拔附着力从 8 MPa 提高至 22.8 MPa, 腐蚀电位从 57 mV 提高至 140 mV。并对石墨烯锌粉涂料的防腐机理进行了简单的探讨。

**关键词:** 石墨烯; 环氧树脂; 锌粉; 涂料; 防腐机理

**中图分类号:** TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2025)02-0001-05

## Preparation of Graphene Zinc Coating and Discussion of Anti-corrosion Mechanism

CUI Ding-wei

(Shanghai Chint Intelligent Technology Co., Ltd., Shanghai 201600, China)

**Abstract:** Graphene zinc coating was prepared by mixing graphene, epoxy resin, epoxy curing agent, zinc-based material, feldspar powder and other fillers with special additives in a certain proportion. The SEM was used to describe rgo zinc coating's topography and epoxy zinc rich primer and the results showed that the coating formed a compact structure with the addition of graphene. Neutral salt spray (NSS), adhesion and tafel polarization show that the graphene zinc coating has better anticorrosion performance than epoxy zinc rich primer. The dry film of graphene zinc coating containing 60% Zn and 0.5% graphene (mass fraction) exhibited the best corrosion resistance. Compared with the epoxy zinc rich primer, the neutral salt spray resistance time increased from 800 hours to 3 500 hours, the drawing adhesion increased from 8 MPa to 22.8 MPa, and the corrosion potential increased from 57 mV to 140 mV. The anti-corrosion mechanism of graphene zinc coating was also discussed.

**Key words:** graphene; epoxy resin; zinc powder; coating; anti-corrosion mechanism

### 0 引言

锌粉在防腐涂料中起着非常重要的作用<sup>[1]</sup>, 依据 HG/T 3668—2020《富锌底漆》标准规定, 涂层干膜中金属锌含量只有  $\geq 80\%$  才具有较好的防护性能。但高锌粉含量也会使涂层的致密性、附着力等均受到严重

影响, 甚至涂层体系的最终性能也会受到一定程度上的影响。

富锌底漆由改性环氧树脂、环氧固化剂、锌基料、触变剂及助剂组成。环氧树脂、固化剂主要起黏结作用, 锌粉起牺牲阳极保护阴极作用, 防沉剂和溶剂主要是利于施工。通过改变配方组成来提高涂料的综合性能已无可能, 当下研究主要集中在树脂、锌粉和二维材料等方面。其中二维材料具有来源广泛、制备工艺简单、综合性能优异等优点<sup>[2-3]</sup>。氧化石墨烯作为二维纳米材料中的佼佼者, 自问世以来一直受到人们广泛的

收稿日期: 2024-04-23

作者简介: 崔定伟(1979—), 男, 硕士, 工程师, 长期从事石墨烯涂料、自清洁涂料等特种涂料的研发及推广工作。E-mail: cyx0727@mail.ustc.edu.cn。

关注<sup>[4-6]</sup>。当采用适当的方法对石墨烯进行改性可以显著提高涂层的防腐性能<sup>[7-13]</sup>。

为了解决环氧富锌涂料防腐性能有限、锌粉用量高、施工时易产生锌热病等弊端,利用石墨烯良好的导电性、优异的屏蔽性和小尺寸效应来对环氧富锌涂料进行改性,以期在提高涂层防腐性能的基础上进一步提高拉拔附着力和降低锌粉的使用量,并尝试用微观的方法对石墨烯锌粉涂料的防腐机理进行探讨。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原材料

环氧树脂:工业级,美国陶氏 DOW;聚酰胺固化剂:工业级,德国赢创;分散剂:工业级,美国 Lubrizol;石墨烯:工业级,片径 8~20 μm,5~10 层,上海新池能源科技有限公司;锌粉:工业级,500 目,优美科富虹湖南锌业有限公司;长石粉:工业级,郑州金源微粉材料有限公司;膨润土:工业级,丰虹新材料股份有限公司;二甲苯和正丁醇:工业级,市售。

### 1.2 主要试验仪器

SFJ-400D/750D 分散机、BGD 241/1 刮板细度计、KU-2 斯托默黏度计、OU3600 涂镀层测厚仪、ZC46A 型高绝缘电阻测量仪、PosiTest AT-M 附着力检测仪、JST-160 盐水喷雾试验箱、Nova Nano SEM 450 扫描电镜、EnergyLab XM 电化学工作站等。

### 1.3 石墨烯锌粉涂料的制备

#### 1.3.1 A 组分的制备

先在反应釜中加入 12.32 kg 环氧树脂、2.05 kg 正丁醇和 6.16 kg 二甲苯,在 500 r/min 的搅拌速度下搅拌均匀,然后在此搅拌速度下一次性加入 0.5 kg 分散剂和 2.4 kg 膨润土分散均匀;再依次加入 0.25 kg 石墨烯、15.09 kg 云母氧化铁和长石粉的混合物、59.55 kg 锌粉和 0.57 kg 正丁醇,然后高速分散至细度<50 μm;采用剩余的 1.11 kg 二甲苯调整黏度和密度,在黏度达到 100~110 KU、密度达到 2.66~2.76 g/mL 后,过滤包装即得石墨烯锌粉涂料 A 组分。

#### 1.3.2 B 组分制备

先在反应釜中加入 74.56 kg 聚酰胺树脂、15.36 kg 丁醇和 8.06 kg 二甲苯,搅拌均匀,采用剩余的 2 kg 二甲苯调整密度,在密度达到 0.89~0.91 g/mL 后,过滤包装即得石墨烯锌粉涂料 B 组分。

### 1.4 石墨烯锌粉涂料的样板制备及性能测试

#### 1.4.1 样板制备

按  $m_A:m_B=14:1$  混合均匀后,喷涂在经过喷砂除锈(除锈等级达到 GB/T 8923 中规定的 Sa2.5 级,表面粗糙度达到 GB/T 13288.1 中规定的中级)的钢板(规格 150 mm×70 mm×3 mm)上。中性盐雾测试涂层干膜

厚度(90±10) μm,附着力测试干膜厚度(75±10) μm。喷涂完毕后立即放置在恒温恒湿室((23±2) °C,相对湿度(50±5)%)中养护 7 d 进行待测。

#### 1.4.2 性能测试

中性盐雾依据 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》中的规定进行测试;拉拔附着力依据 GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》中的规定进行测试,测试 6 组样品,去除异常值然后求平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯加量对石墨烯锌粉涂料耐中性盐雾和附着力性能的影响

石墨烯具有超高的径厚比(3 000:1)、优异的导电性、优异的化学稳定性以及超高的致密性<sup>[14]</sup>。超高的径厚比可以在涂层中形成“迷宫效应”,增加涂层的致密性<sup>[15]</sup>,优异的导电性可以和涂层中的锌粉形成导电回路,提高锌粉的利用率<sup>[16]</sup>。

保持涂层干膜中的锌粉含量( $w(\text{Zn})=60\%$ )和颜料体积浓度( $\text{PVC}=55\%$ )不变,考察石墨烯的加量对涂层防腐性能和附着力的影响。石墨烯加量对石墨烯锌粉涂料防腐性能和附着力影响的高斯拟合见图 1。

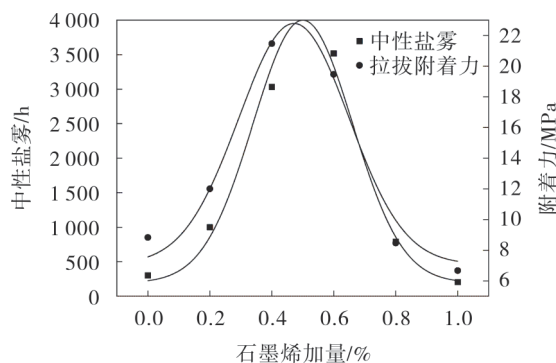


图 1 中性盐雾和附着力的高斯拟合

从图 1 可以看出,在保持涂层干膜中锌粉含量、PVC 不变的情况下,随着石墨烯加量的增加,涂层耐中性盐雾以及附着力均是先逐步升高然后再陡然下降。通过对二者的高斯拟合可以看出,虽然二者的最优值并未出现重合,但石墨烯加量在 0.5% 时二者均出现较优值,因此石墨烯的加量取 0.5%。

### 2.2 锌粉加量对石墨烯锌粉涂料耐中性盐雾和附着力性能的影响

金属颜料加入到涂料中,由于金属颜料的腐蚀电位低于基体金属,当腐蚀介质渗透到涂层/金属界面区时,金属颜料作为阳极被腐蚀,而基体金属作为阴极被保护<sup>[17-18]</sup>,富锌涂料即是这类涂料的典型代表。然而要

达到牺牲阳极保护阴极这一要求,既要求涂层中要有足够多的金属锌,又要求金属锌必须与基材形成导电回路。然而相关研究报告<sup>[19-20]</sup>认为,涂层的防腐蚀性能与金属锌含量的多寡无必然联系,只与锌粉的总利用量相关。保持配方中石墨烯加量( $w(\text{石墨烯})=0.5\%$ ),颜料体积浓度( $\text{PVC}=55\%$ )不变,考察干膜中锌含量对涂层综合性能的影响。石墨烯锌粉涂料干膜中锌粉含量对涂层中性盐雾和附着力影响的高斯拟合见图 2。

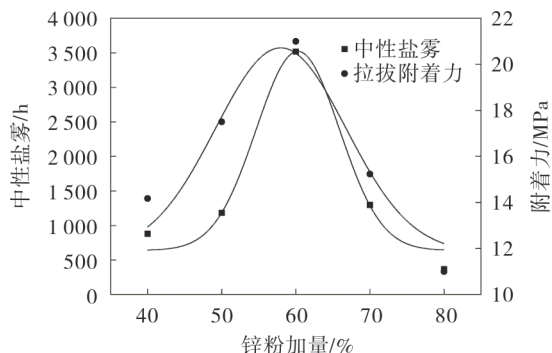


图 2 中性盐雾和附着力的拟合

从图 2 可以看出,在保持石墨烯锌粉涂料中石墨烯加量和 PVC 不变的情况下,随着锌粉加量的增加,涂层中性盐雾以及附着力均是先逐步升高然后再陡然下降。通过对二者的高斯拟合可以看出,虽然二者的最优值并未出现重合,但锌粉加量在 60% 时二者均出现较优值,因此锌粉的加量取 60%。

### 2.3 石墨烯锌粉涂料和环氧富锌涂料防腐性能对比

体现含锌底漆防腐性能的主要技术指标是中性盐雾时间,石墨烯锌粉涂料和环氧富锌底漆不同中性盐雾时间后的平均腐蚀宽度-时间曲线见图 3。

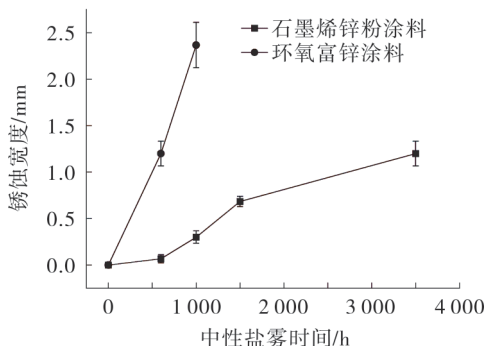


图 3 腐蚀宽度-时间曲线

从图 3 可以看出,按  $w(\text{石墨烯})=0.5\%$ 、 $w(\text{Zn})=60\%$ 、 $\text{PVC}=55\%$  的较优配比,依据 1.3 工艺制备的石墨烯锌粉涂料具有优异的防腐性能,其耐中性盐雾时间

可达 3 500 h(平均锈蚀宽度 1.5 mm)。环氧富锌涂料在中性盐雾 600 h 时性能尚可,1 000 h 时板面开始明显起泡(平均锈蚀宽度 2.4 mm),1 500 h 时板面严重起泡。同时对二者的拉拔附着力进行了测试,石墨烯锌粉涂料为 22.8 MPa,环氧富锌底漆为 7.8 MPa。

### 2.4 石墨烯锌粉涂料的防腐机理

#### 2.4.1 屏蔽效应

涂层的防护性能与涂层的致密程度密切相关,石墨烯具有非常高的“径厚比”,可以极大程度上延缓腐蚀介质到达基材的时间。扫描电子显微镜电镜是认识微观世界的众多工具之一。石墨烯锌粉涂料和富锌底漆中性盐雾测试前涂层表面扫描电子显微镜照片见图 4~5。

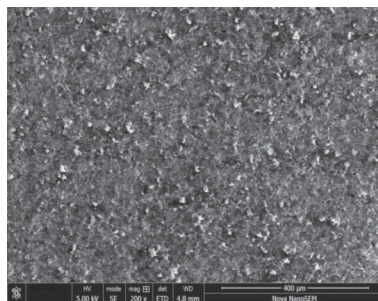


图 4 石墨烯锌粉涂料

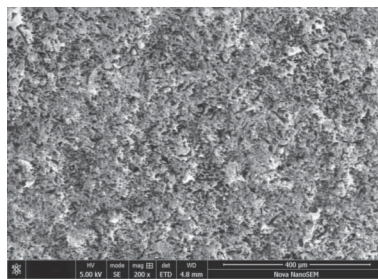


图 5 富锌底漆

对比图 4~5 可以看出,石墨烯锌粉涂料的涂层表面非常致密,而富锌底漆的表面非常多孔。出现这种现象的原因可能是:由于锌粉是球形的,要想达到较好“牺牲”阳极保护阴极就需要锌粉与锌粉之间点与点接触才能形成较好的导电回路,而此时的 PVC 也接近 CPVC,涂层中树脂不足以填充锌粉之间的空隙,就使得涂层表面非常多孔。而添加了石墨烯的锌粉涂料由于石墨烯的片层结构和石墨烯数量众多(涂层中含有 1% 的石墨烯时,石墨烯的数量理论计算约在 1 011 片),使得石墨烯足以填充锌粉之间空隙甚至基材表面的凹陷。

#### 2.4.2 电化学效应

当腐蚀进行的时候,在金属表面存在很多电极反

应<sup>[21]</sup>,两个或两个以上的耦合系统组成了整个电极系统,因此电化学方法为研究金属的腐蚀情况提供了可能<sup>[22]</sup>。石墨烯锌粉涂料和富锌底漆中性盐雾前后的极化曲线见图6。二者在经过不同中性盐雾时间后的腐蚀电位随时间变化曲线见图7。

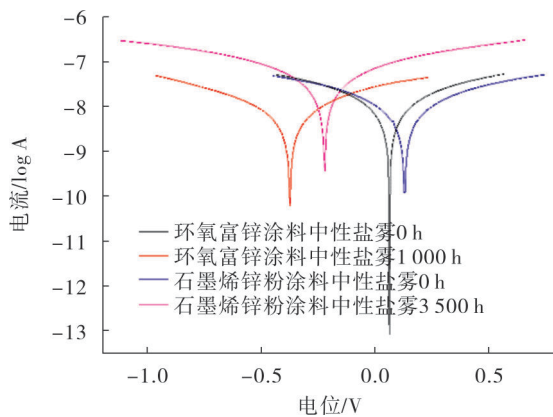


图6 中性盐雾前后的极化曲线

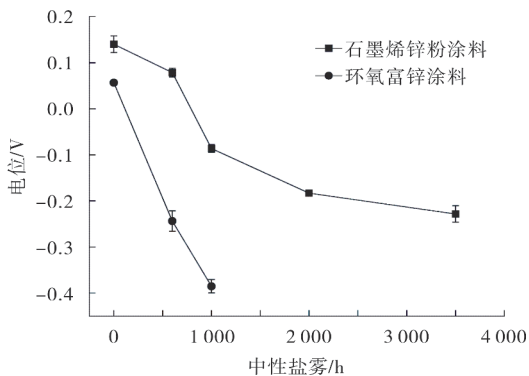


图7 腐蚀电位随中性盐雾时间变化曲线

从图6~7可以看出,随着中性盐雾时间的延长无论是石墨烯锌粉涂料还是富锌底漆的腐蚀电位均是逐渐降低的。富锌底漆在中性盐雾进行到1000h时其腐蚀电位已接近-400mV,而石墨烯锌粉涂料在中性盐雾进行到3500h时其腐蚀电位也仅仅只有-230mV。这和2.3中中性盐雾后的涂层性能优劣的照片以及2.4.1中的扫描电子显微镜观察到的结果是一致的。这些结果从侧面证实了石墨烯锌粉涂料较富锌底漆具有优异的防腐性能。此外从图9~10也可以看出,无论是在中性盐雾测试前还是测试后石墨烯锌粉涂料的腐蚀电位相对于富锌底漆都表现得为正。出现这种现象的原因可能是中性盐雾的前期由于腐蚀介质还没有渗透到基材表面,此时防腐的形式主要是依靠涂层的屏蔽性起作用。在石墨烯锌粉涂料中由于石墨烯的加入,虽然干膜中金属锌含量低于富锌底漆中的金属锌含

量,但石墨烯的导电性可以激活涂层中锌粉,使锌粉的总体利用量远大于富锌底漆,再加上石墨烯优异的屏蔽性使得涂层的综合性能出现大幅度的提升。而富锌底漆当最底层的锌粉被消耗后,涂层由半导体变成绝缘体或接近绝缘体,致使绝大部分的锌粉被浪费,锌粉的总体利用量较低;再加上涂层的孔洞较多,致使富锌底漆的综合性能较差。

在中性盐雾试验过程中金属锌会随着试验的进行逐渐生成 $ZnO$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnCO_3$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 等腐蚀产物,并逐渐从涂层中析出。而涂层中碳元素的含量几乎是不变的,因此可以用中性盐雾试验前、后涂层中上、中、下3个部位锌元素和碳元素的质量比间接说明涂层中金属锌大体的利用率。石墨烯锌粉涂料和富锌底漆在中性盐雾前、后涂层表面、中间、底部3个部位锌元素和碳元素的比值见图8。

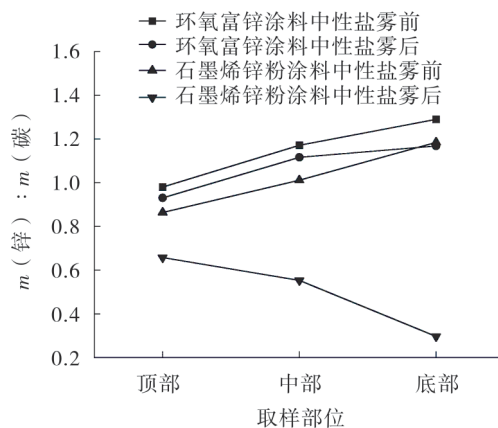


图8 锌元素和碳元素的质量比变化

从图8中可以看出,石墨烯锌粉涂料中金属锌的利用率远高于富锌底漆。这是因为在富锌底漆中当底层的锌粉被消耗后,整个涂层由半导体(电阻约 $10^{10}\Omega$ )变成绝缘体(电阻 $10^{13}\Omega$ )或接近绝缘体(电阻 $10^{12}\Omega$ ),而使整个涂层中锌粉的利用率较低。在石墨烯锌粉涂料中当底层的锌粉被消耗后由于石墨烯的导电性整个涂层依然是半导体(电阻 $10^{11}\Omega$ ),这就使涂层中锌粉的利用率大大提高。富锌底漆和石墨烯锌粉涂料的锌粉消耗示意图9~10。

### 3 结语

1)采用石墨烯制备的石墨烯锌粉涂料无论是在耐中性盐雾性能还是拉拔附着力均较传统富锌底漆有较大的提升。

2)在 $w(\text{石墨烯})=0.5\%$ 、 $w(\text{Zn})=60\%$ 时涂层防腐性能最优,中性盐雾时间3500h,附着力22.8MPa。

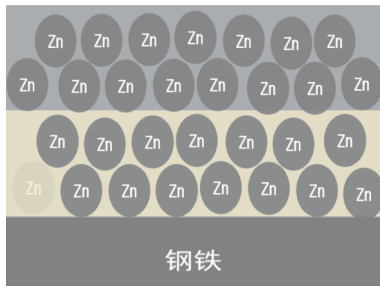


图9 富锌底漆锌粉消耗示意

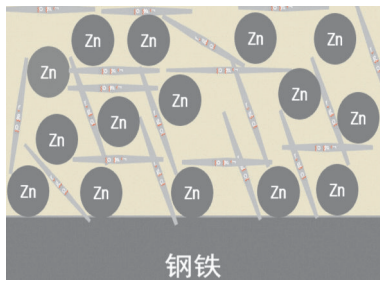


图10 石墨烯锌粉涂料锌粉消耗示意

3)推测了石墨烯锌粉涂料可能的防腐机理:石墨烯的导电性、片层结构和小尺寸使得石墨烯锌粉涂料的致密性以及锌粉的利用率得到了极大地提高,从而使涂层具备了优异的防腐性能。

#### 参考文献:

- [1] 李国菜,张慰盛,管从胜.重防腐涂料[M].北京:化学工业出版社,1999:12-13.
- [2] Levy A V, Wang B Q. Erosion of hard material coating system [J].Wear,1988,121:325-346.
- [3] 曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [4] Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films[J].Science,2004,306(5696):666-669.
- [5] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets [J].Nano Letters, 2008,8(8):2458-2462.
- [6] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Water on graphene: hydrophobicity and dipole moment using density functional theory[J].Physical Review B,2009,79(23):230445.
- [7] Cheng Chen,S Qiu,M Cui, et al. Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coating via incorporation of noncovalent functionalized graphene [J].Carbon, 2017,114:356-366.
- [8] M Rajabi, G R Rashed, D Zaarei. Assessment of graphene oxide/epoxy nanocomposite as corrosion resistant coating on carbon steel[J]. British Corrosion Journal,2014,50(7):509-516.

- [9] Wang P, Yao T, Sun B, et al. A cost-effective method for preparing mechanically stable anti-corrosive super hydrophobic coating based on electrochemically exfoliated graphene[J]. Colloids and Surfaces A,2017(513):396-401.
- [10] Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, et al. Graphene-based polymer nanocomposites[J].Polymer,2011,52(1):5-25.
- [11] Compton O C, Kim S, Pierre C, et al. Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers[J]. Advanced Materials,2010,22(42):4759-4763.
- [12] Chang K C, Hsu M H, Lu H I, et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel[J].Carbon,2014(66):144-153.
- [13] Liu S, Gu L, Zhao H C, et al. Corrosion resistance of graphene-resinforced waterborne epoxy coatings [J].Journal of Materials Science &Technology,2015,32(6):1223-1230.
- [14] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J].Nature Materials,2007,6(3):183-191.
- [15] Su Y, Kravets V G, Wong S L, et al. Impermeable barrier films and protective coating based on reduced graphene oxide[J]. Nature Communications,2014(5):4843.
- [16] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science,2008,321(5887):385-388.
- [17] Kalendov A A. Effects of particle size and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings [J].Progress in Organic Coatings,2003,46(4):324-332.
- [18] Ramezanzadeh B, Mohamadzadeh Moghadam M H, Shohani N, et al. Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of zinc-rich epoxy coating [J].Chemical Engineering Journal,2017,320:363-375.
- [19] 尹建军,石振华,马想生,等.几种涂料的防腐蚀性能研究(II)——环氧富锌底漆锌基组成的研究与发展[J].涂料工业,2008(8):5-8.
- [20] Shreepathi S, Bajaj P, Mallik B P. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings role of Zn content on corrosion protection mechanism [J].Electrochimica Acta,2010,55(18):5129-5134.
- [21] R A Armas, C A Gervasi, A Di Sarli, et al. Zinc-rich paints on steels in artificial seawater by electrochemical impedance spectroscopy [J].Corrosion,1992,48(5):379-383.
- [22] C A Gervasi, A R Disarli, E Cavalcanti, et al. Corrosion protection of steel in seawater using zinc-rich alkyd paints. An assessment of the pigment-content effect by EIS [J].Corrosion Science,1994,36(12):1963-1972.