文章编号:1007-9629(2023)02-0200-06

海上风电钢管桩石墨烯涂层的防腐性能

李辉*, 赵凯

(浙江华东工程咨询有限公司,浙江杭州 311122)

摘要:研究了常规重防腐涂层(常规涂层)和石墨烯重防腐涂层(石墨烯涂层)的附着力和电化学性能,并利用数值模拟研究了牺牲阳极和石墨烯涂层防护下的海上风电钢管桩的防腐性能.结果表明:石墨烯涂层的附着力明显大于常规涂层;石墨烯涂层的腐蚀电流密度比常规涂层降低了1个数量级,且其腐蚀电位正移,表明石墨烯涂层的防腐效果较好;与常规涂层相比,石墨烯涂层可显著减小钢管桩表面的腐蚀速率,提高涂层的阴极保护作用.

关键词:海上风电;石墨烯涂层;钢管桩;腐蚀

中图分类号:P752

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.02.013

Corrosion Resistance of Graphene Coating for Steel Pipe Pile in Offshore Wind Farm

LI Hui*, ZHAO Kai

(Zhejiang Huadong Engineering Consulting Co., Ltd., Hangzhou 311122, China)

Abstract: The adhesion and electrochemical properties of conventional heavy-duty anti-corrosion coating (conventional coating) and graphene heavy-duty anti-corrosion coating (graphene coating) were studied. The corrosion resistance of steel pipe piles in offshore wind farm protected by sacrificial anode and graphene coating was studied by numerical simulation method. The results show that the adhesion of graphene coating is significantly greater than that of conventional coating. The corrosion current density of graphene coating is reduced by one order of magnitude compared with that of conventional coating, and its corrosion potential rises, indicating that the anti-corrosion effect of graphene coating is better. Compared with the conventional coating, the use of graphene coating can significantly reduce the corrosion rate of steel pipe pile and improve the cathodic protection effect of the coating.

Key words: offshore wind farm; graphene coating; steel pipe pile; corrosion

目前,中国海上风电风机基础多采用大直径单桩基础型式,其承载着风机系统安全运营的重任,因此钢管桩的防腐性能是关系到整个风电工程安全运行的关键^[1-2].有机环氧树脂涂层能良好阻隔外界环境对钢结构材料的腐蚀,被广泛应用于海洋环境^[3-5].但是,环氧树脂在较高温度下承受较强腐蚀介质的能力较差^[6],且钢管桩防腐涂层厚度在水流冲刷作用下会逐渐变薄,削弱涂层对钢管桩的保护作用,使钢管桩极易发生腐蚀.受腐蚀后钢结构的物理、力学性

能均会大幅下降,腐蚀严重时将会直接缩短整个工程结构的使用寿命^[7-9].

实际运营中,防腐涂层的失效来自多方面因素的影响:存在于涂层表面或内部的微观缺陷导致在涂层/金属界面的不同部位形成阴极区和阳极区,从而加速金属基体的腐蚀^[10-11];涂层与金属基体界面附着力的降低,使得涂层与金属基体结合强度降低,进而导致涂层起泡或剥离^[12-14];机械损伤、应力等因素导致的涂层损伤使涂层体系的低频阻抗模值迅速降

低,电容瞬间增大,腐蚀加速[15].由此可见,海上钢管桩在较复杂因素的影响下,其涂层防腐性能会发生改变.石墨烯作为一种sp²杂化的二维网状碳材料,其碳原子严格按照六边形排布,结构非常稳定.分散良好的石墨烯可以在二维片层结构涂料中进行层层堆,从而形成水分子、氧气和氯离子等腐蚀因子很难通过的致密隔绝层,起到优异的物理阻隔作用,达到长效防腐的目的,其应用越来越广泛[16-17].

本文通过试验研究,比较了常规重防腐涂层(常规涂层)和石墨烯重防腐涂层(石墨烯涂层)的附着力和电化学性能,并基于腐蚀电化学原理,利用数值模拟对石墨烯涂层和牺牲阳极下的海上风电钢管桩防腐性能展开了研究.

1 试验

1.1 原材料

常规涂层:底漆环氧富锌及改性环氧中间漆均为佐敦涂料(张家港)有限公司生产的佐敦工业保护漆 Penguard Pro GF;面漆为 Hardtop AX 脂肪族聚氨酯.石墨烯购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司,在常规涂层中加入0.3%(质量分数)石墨烯得到石墨烯涂层.

1.2 涂层的制备

使用无油脂和水分的压缩空气对DH36钢片表面进行喷砂除锈处理,喷砂后的钢片表面不得有铁锈、氧化皮等,粗糙度应达到ISO 8503—1998《喷射清理过的钢材表面粗糙度特征》中规定的G级.采用无气喷涂工艺涂装钢片,喷枪压力为0.34~0.52 MPa,喷距为200~300 mm.涂层厚度控制在(200±10) μm.

1.3 试验方法

用PAT M01液压型仪器,根据ISO 4624—2002《色漆和清漆拉开法附着力试验》,采用拉开法测试涂层附着力.用CHI660E电化学工作站进行电化学测试,采用三电极体系,以Ag/AgCl为参比电极,石墨棒为对比电极,涂膜涂覆的钢片为工作电极,将各涂层试样在3.5%(质量分数)NaCl溶液中浸泡24h后,测定其动电位极化曲线.

2 涂层的性能

2.1 附着力

常规涂层和石墨烯涂层的附着力见表 1. 由表 1 可见:石墨烯涂层的最大附着力达到了 12.70 MPa; 与常规涂层相比,石墨烯涂层的平均附着力提高了近 20%.

表1 常规涂层和石墨烯涂层的附着力

Table 1 Adhesion of conventional coating and graphene coating

No.	Conventional coating	Graphene coating
1	9.12	12. 50
2	10.41	12. 18
3	9.81	12.70
4	10.54	11.89
5	10.89	12. 15
6	10.10	11. 25
Average	10.20	12. 10

2.2 腐蚀电流和腐蚀电位

通过塔菲尔切线外延法可以得到涂层的腐蚀电 流密度 I_{corr} 和腐蚀电位 E_{corr} ,结果见表 2. 由表 2 可见: 与常规涂层相比,石墨烯涂层的腐蚀电流密度降低 了1个数量级,同时其腐蚀电位也逐渐正移,表明石 墨烯涂层的防腐效果较好.研究资料[18]表明,常规涂 层的底漆通过腐蚀锌粉来保护铁基体,其在中性或 微碱性介质环境中容易形成稳定的腐蚀产物阻隔覆 盖层,从而阻挡腐蚀介质的侵蚀,然而随着腐蚀的持 续发生, 锌粉逐渐被氧化成锌盐, 涂层的导电性下 降,并可能阻断电子的传输路径,造成大部分锌粉失 去其原有的保护作用,只起到有限的阻隔作用.石墨 烯的共轭结构[19]使其具有很高的电子迁移能力,其 快速导电特性使得石墨烯在涂层中与锌粉搭接,并 随机堆叠形成导电通路,整个涂层与铁基体形成了 电化学回路体系,从而提高了涂层的阴极保护作用, 减缓了金属基材的电化学腐蚀速率.

表 2 常规涂层和石墨烯涂层的腐蚀电流密度和腐蚀电位
Table 2 Corrosion current density and corrosion potential of conventional coating and graphene coating

No.	Conventional coating		Graphene coating	
	$\frac{I_{\text{corr}} \times 10^5/}{(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})}$	$E_{\rm corr}/{ m V}$	$I_{\text{corr}} \times 10^5 / $ $(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$E_{ m corr}/{ m V}$
1	23.40	-0.58	1.22	-0.21
2	21.20	-0.56	1.25	-0.23
3	26. 20	-0.62	1.19	-0.20
4	20.30	-0.53	1.23	-0.22
5	21.00	-0.54	1.26	-0.21
6	20.50	-0.53	1.26	-0.24

3 数值模拟

前文涂层性能试验的样品均为涂覆涂层的钢片,且样品在NaCl溶液中浸泡的时间也较短.对于大尺度钢管桩的防腐性能的研究,数值模拟可为石

墨烯涂层在实际工程中的防腐性能研究提供便利.

3.1 基本设置

采用牺牲阳极和石墨烯涂层联合对海上风电钢管桩进行防护. 牺牲阳极为 Al-Zn-In-Mg-Ti 合金,将其焊接在集成式套笼结构圈梁处,沉桩完成后,牺牲阳极随集成式套笼结构整体吊放在钢管桩上,部分牺牲阳极沉入泥下区.涂层的作用是使钢结构表面绝缘,并减小阴极保护的面积. 但减少阴极保护面积在数值模拟中较难实现,因此可采用降低交换电流密度的方法在数值模型中体现涂层的保护作用.

数值模型见图1,其圆柱半径为60.0 m,高100.0 m, 钢管桩长 64.0 m, 厚度为 0.70 m, 外径为 2.75 m. 为 节约计算时间,根据对称性取1/4圆柱作为计算域; 海上风电钢管桩穿越大气区、浪溅区、潮差区、全浸 区和海泥区,直接对不同区域的气、液、固体与钢管 桩间的相互作用进行模拟,计算成本及难度较大,不 便于工程应用,因此对于这些区域的模拟可通过设 置不同交换电流密度来实现.为简化计算过程,将与 钢管桩相互作用介质分为3个部分:上部为大气区, 高8.8 m;中间部分为海水区(石墨烯涂层区域),高 10.0 m;下部为海泥区,高81.2 m. 在圆柱体中设置3 组牺牲阳极,分别记为1#、2#、3#,每组6对牺牲阳极 等间距环绕钢管桩. 牺牲阳极长 2.0 m, 初始半径 0.23 m,最终半径为0.05 m.使用"牺牲边阳极"节点 进行建模,电极动力学模型采用线性Butler-Volmer 模型,随着阳极的溶解,阳极的半径减小,当达到最 终半径时,阳极被切断.

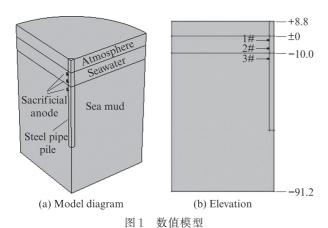


Fig. 1 Numerical model(size: m)

海上风电风机的服役时间 t通常需大于 20 a,本文采用瞬态研究求解 27 a 的结果. 网格划分图见图 2,并对桩周网格进行加密以得到更精确的模拟结果.

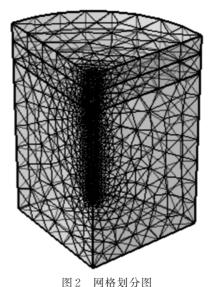


Fig. 2 Diagram of meshing

3.2 控制方程

对于钢结构而言,海水中的含氧量越高,其腐蚀速率就越大.海水是天然的电解质溶液,且溶有一定量的氧,海水的金属腐蚀可以用电化学腐蚀原理来研究,属于氧去极化腐蚀,其反应式如下:

Anode region:
$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (1)

Cathode region: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(2)$ 基于二次电流分布,电解质电位 ϕ_1 为:

$$i_1 = -\sigma_1 \nabla \phi_1 \tag{3}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_1 = 0 \tag{4}$$

式中: i_1 为电解质电流密度矢量; σ_1 为电解质电导率, S/m^2 .

氧还原动力学根据极限电流密度来设定,使用 Tafel方程模拟阳极氧化反应:

$$i_{\text{loc}} = i_0 10^{\eta/A_a}$$
 (5)

$$\eta = \phi_{\rm s} - \phi_{\rm l} - E_{\rm eq, m} \tag{6}$$

式中: i_{loc} 为各电极反应电流密度, A/m^2 ; i_0 为交换电流密度, A/m^2 ; η 为过电位,V; A_a 为 Tafel 斜率,mV; ϕ_s 为电极电位,V; $E_{eq,m}$ 为氧化平衡电位,V.

牺牲阳极电流分布满足:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \nabla \cdot (-D_{\mathrm{t}} \nabla Q) - i_{\mathrm{edge}} \tag{7}$$

式中:Q为电荷密度;C/m;D,为切向扩散系数, m^2/s ; i_{edge} 为牺牲阳极的电流密度, A/m^2 .

牺牲阳极半径 r为:

$$r = \sqrt{\frac{Q}{Q_0} (r_0^2 - r_{\text{end}}^2) + r_{\text{end}}^2}$$
 (8)

式中: Q_0 为初始电荷密度,C/m; r_0 为牺牲阳级的初始半径,m; r_{end} 为牺牲阳级的最终半径,m.

圆柱两侧面采用对称边界条件,而其外表面、 底面及大气区与海水区交界面采用绝缘边界 条件:

$$\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{i}_1 = 0$$

(9)

式中:n为法向矢量,指向域外部.

3.3 参数选取

结合电化学测试结果以及相关工程经验,模型 计算参数见表3.

表 3 模型计算参数 Table 3 Model calculation parameters

Temperature/K	Anode equilibrium potential/V	Steel oxidation equilibrium potential/V	Exchange current density/(A·m ⁻²)	
			Steel	Coated steel
283. 15	-1.050	-0.693	1.00×10^{-3}	1.25×10^{-5}
Tafel slope of steeloxidation/mV	Limiting current density/(A⋅m ⁻²)		Conductivity/(S⋅m ⁻¹)	
	In seawater	In sea mud	Seawater	Sea mud
100	-0.10	-0.02	3. 2	1.3

3.4 结果分析

3.4.1 牺牲阳极半径变化情况

牺牲阳极半径随服役时间的变化见图 3.由图 3 可见:随着服役时间的推移,牺牲阳极半径

逐渐减小,且海泥区的牺牲阳极消耗速率最慢;到 20 a 左右时,海水区的牺牲阳极已消耗殆尽,不再起保护作用,而海泥区仍具有一定的保护效力.

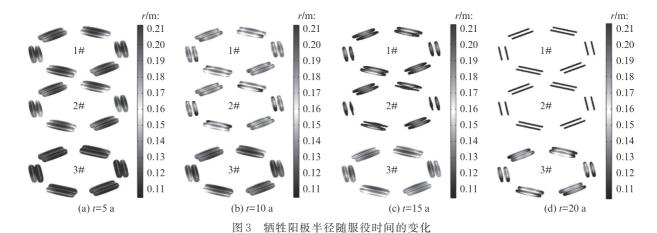


Fig. 3 Variation of sacrificial anode radius with service time

牺牲阳极半径的损耗速率见图 4. 由图 4 可见: 2 # 牺牲阳极,即靠近海泥区的牺牲阳极在 18 a 时已被耗尽; 1 # 牺牲阳极在 21 a 时消耗殆尽; 海泥区牺牲阳极(3 #) 半径在开始阶段变化较缓慢, 当 1 # 和 2 # 牺牲阳极消耗殆尽时,海泥区牺牲阳极半径开始加速

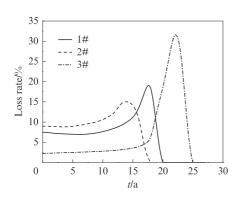


图 4 牺牲阳极半径的损耗速率 Fig. 4 Loss rate of sacrificial anode radius

消耗.

3.4.2 钢管桩表面电位分布

海水区钢管桩的表面电位见图 5. 根据JTS1533—2007《海港工程钢结构防腐蚀技术规范》及工程经验^[20],一般要求钢管桩表面电位位于一0.85~—1.05 V(相对 Cu/CuSO₄参比电极),在此范围内,氧还原既可以保护结构,又可以避免后续的析氢现象.由图5可见:随着服役时间的增加,海水区钢管桩表面电位逐渐正移,这是因为在服役过程中阳极尺寸不断缩小,而阳极的发射电流与其等效半径成反比,随着牺牲阳极半径的减小,发射电流不断增大,阳极的保护效果逐渐降低;接近泥面线(深度为一10.0 m)处电位正移的幅度更大,即对应图 4中靠近泥面线的 2#牺牲阳极损耗更快,这是由于钢管桩在海泥区的长度占比更大,该部分桩体的保护同时依靠海泥区(深度低于—10.0 m)阳极及海水区靠

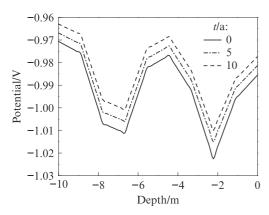
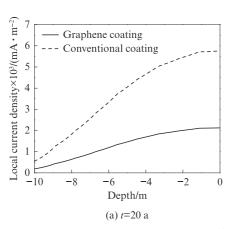


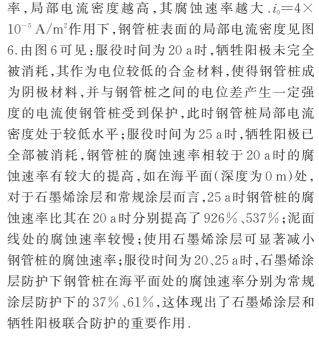
图 5 海水区钢管桩的表面电位

Fig. 5 Potential on the surface of steel pipe pile in seawater

近泥面的阳极,因此海水区的阳极距离泥面线越近, 其半径消耗速率越快.

3.4.3 石墨烯涂层和牺牲阳极联合防护效果分析 用钢管桩的局部电流密度来间接表征其腐蚀速





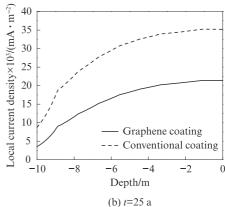


图 6 钢管桩表面的局部电流密度

Fig. 6 Local current density on the surface of steel pipe pile

4 结论

- (1)石墨烯涂层的附着力明显大于常规涂层的附着力,其平均附着力提升了近20%.
- (2)石墨烯涂层的腐蚀电流相比常规涂层的腐蚀电流密度降低了1个数量级,同时其腐蚀电位也逐渐正移,表明石墨烯涂层的防腐效果更好.
- (3)海泥区牺牲阳极消耗速率慢于海水区,海泥区的牺牲阳极半径在开始阶段变化较缓慢,当海水区中的牺牲阳极消耗殆尽时,海水区中靠近海泥区的牺牲阳极无法参与海泥区的电极反应,海泥区牺牲阳极半径开始加速消耗.
- (4)与常规涂层相比,使用石墨烯涂层可显著减小钢管桩表面的腐蚀速率,在服役时间为20、25 a时,石墨烯涂层防护钢管桩在海平面处的腐蚀速率分别为常规涂层的37%、61%.

参考文献:

- [1] 王国粹, 王伟, 杨敏. 3.6 MW海上风机单桩基础设计与分析[J]. 岩土工程学报, 2011, 33(增刊2): 95-100.
 - WANG Guocui, WANG Wei, YANG Min. Design and analysis of monopile foundation for 3.6 MW offshore wind turbine [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2011, 33(Suppl 2): 95-100. (in Chinese)
- [2] 周龙.砂土中海上风电超大直径钢管桩桩土相互作用研究[D]. 天津:天津大学,2014.
 - ZHOU Long. Research on the interaction between pile and soil of super-large diameter steel pipe piles for offshore wind farm in sand [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014. (in Chinese)
- [3] 侯保荣,张盾,王鹏.海洋腐蚀防护的现状与未来[J].中国科学院院刊,2016,31(12):1326-1331.
 - HOU Baorong, ZHANG Dun, WANG Peng. Marine corrosion and protection: Current status and prospect[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2016, 31(12):1326-1331. (in Chinese)

(in Chinese)

- [4] 张贤慧, 方大庆, 高波, 等. 海洋钢结构用环氧玻璃鳞片涂料的开发[J]. 材料开发与应用, 2015, 30(1):15-19.

 ZHANG Xianhui, FANG Daqing, GAO Bo, et al. Development of epoxy glass flakes coatings for off-shore steel structures[J].

 Development and Application of Materials, 2015, 30(1):15-19.
- [5] 黄一杰,李晓蔚,张锡成,等.环氧涂层钢筋与海水珊瑚混凝土的黏结性能[J].建筑材料学报,2020,23(5):1086-1092. HUANG Yijie, LI Xiaowei, ZHANG Xicheng, et al. Bond properties of epoxy-coated reinforcement to seawater coral concrete [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5): 1086-1092. (in Chinese)
- [6] 丁纪恒. 水性环氧树脂的制备及其防腐性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2016.
 DING Jiheng. The study on preparation of waterborne epoxy resin and its anti-corrosion property[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [7] 刘斌, 李瑛, 林海潮, 等. 防腐蚀涂层失效行为研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5):305-307.

 LIU Bin, LI Ying, LIN Haichao, et al. Progress in study on degradation of anti-corrosion coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(5):305-307. (in Chinese)
- [8] 方志刚, 黄一. 有机涂层在深海环境中的失效行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(6): 518-520.

 FANG Zhigang, HUANG Yi. Degradation behavior of organic coatings in a simulated deep sea environment [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(6): 518-520. (in Chinese)
- [9] 侯保荣. 海洋钢结构浪花飞溅区腐蚀控制技术[M]. 北京:科学 出版社, 2011:2-4. HOU Baorong. Corrosion control technology in spray splash zone of offshore steel structure[M]. Beijing: Science Press, 2011:2-4. (in Chinese)
- [10] 李荣俊. 重防腐涂料与涂装[M]. 北京:化学工业出版社, 2013:7-9. LI Rongjun. Heavy-duty coatings and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013:7-9. (in Chinese)
- [11] 张晏清. 钢筋表面防腐蚀涂层的性能[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(5):577-579.

 ZHANG Yanqing. Study of corrosion resistance coatings for steel bar[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(5):577-579. (in Chinese)
- [12] 商怀帅, 王玮钊, 刘孝华, 等. 石墨烯/环氧涂层钢筋与混凝土的黏结性能[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(2):348-354.
 SHANG Huaishuai, WANG Weizhao, LIU Xiaohua, et al. Bond properties of graphene/epoxy coated steel bars and concrete[J].

- Journal of Building Materials, 2021, 24(2): 348-354. (in Chinese)
- [13] 丁新艳, 刘新群, 谭帅霞, 等. 涂膜附着力测试的探讨与建议 [J]. 涂料工业, 2014, 44(2):60-63.

 DING Xinyan, LIU Xinqun, TAN Shuaixia, et al. Discussion and suggestions on film adhesion test[J]. Paint and Coatings Industry, 2014, 44(2):60-63. (in Chinese)
- [14] 张瑞珠,严大考,刘晓东,等.风电用环氧玻璃鳞片涂层防腐性能的电化学研究[J].建筑材料学报,2017,20(1):135-138. ZHANG Ruizhu, YAN Dakao, LIU Xiaodong, et al. Electrochemical performance of epoxy glass flake coating for marine wind power[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20 (1):135-138. (in Chinese)
- [15] 吴丽蓉, 胡学文, 许崇武. 用 EIS 快速评估有机涂层防护性能的方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(3):182-184. WU Lirong, HU Xuewen, XU Chongwu. Methods for evaluating the performance of protective coatings with EIS [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(3):182-184. (in Chinese)
- [16] 孙垚垚, 宋家乐, 郑斌, 等. 石墨烯防腐涂层研究进展[J]. 无机 盐工业, 2021, 53(11):30-35. SUN Yaoyao, SONG Jiale, ZHENG Bin, et al. Research progress of graphene anticorrosive coating [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(11):30-35. (in Chinese)
- [17] 周楠, 陈浩, 丁纪恒, 等. 石墨烯的分散及其在防腐涂层中的应用[J]. 中国涂料, 2017, 32(2):6-10.

 ZHOU Nan, CHEN Hao, DING Jiheng, et al. Efficient dispersion of graphene and its application in anticorrosion coatings [J]. China Coatings, 2017, 32(2):6-10. (in Chinese)
- [18] 谢于辉. 氧化石墨烯在金属防腐蚀涂层中的应用及分散机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.

 XIE Yuhui. Applications of graphene oxide in anti-corrosion coatings for metals and its dispersion mechanism[D]. Guangzhou:

 South China University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [19] 张双红,杨波,孔纲,等.石墨烯防腐蚀涂料在海洋工程中的应用研究[J]. 材料保护,2017,50(10):65-69.

 ZHANG Shuanghong, YANG Bo, KONG Gang, et al.
 Application research on graphene anticorrosive coatings in ocean engineering [J]. Materials Protection, 2017, 50(10):65-69. (in Chinese)
- [20] 赵煜. 钢管桩滨海码头防腐蚀体系的二次修复[J]. 材料开发与应用,2004,19(6):26-29.

 ZHAO Yu. Renovation of the anti-corrosion system on wharf steel pillings[J]. Development and Application of Materials, 2004, 19 (6):26-29. (in Chinese)