

ICS 87.040
G 51

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5573—2019

石墨烯锌粉涂料

Graphene zinc coatings

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会 (SAC/TC5) 归口。

本标准起草单位：常州第六元素材料科技股份有限公司、江苏道蓬科技有限公司、北京碧海舟腐蚀防腐工业股份有限公司、中航百慕新材料技术工程股份有限公司、冶建新材料股份有限公司、中海油常州涂料化工研究院有限公司、信和新材料股份有限公司、海虹老人（中国）管理有限公司、苏州格瑞丰纳米科技有限公司、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、重庆三峡油漆股份有限公司、杭州烯创科技有限公司、江苏金陵特种涂料有限公司、江苏冠军科技集团股份有限公司、河北晨阳工贸集团有限公司、三棵树涂料股份有限公司、上海市涂料研究所有限公司、江苏兰陵高分子材料有限公司、石家庄市油漆厂、湘江涂料科技有限公司、马鞍山采石矾涂料有限公司、宁波飞轮造漆有限责任公司、浙江志强涂料有限公司、浙江飞鲸新材料科技股份有限公司、浙江博星化工涂料有限公司、山东奔腾漆业股份有限公司、宁波新安涂料有限公司、浩力森涂料（上海）有限公司、浙江钱浪涂料科技有限公司、潍坊鼎盛化学工业有限公司、成都虹润制漆有限公司、中国石油天然气集团公司管材研究所、上海建科检验有限公司、江苏国松特种涂料有限公司、深圳天元羲王材料科技有限公司。

本标准主要起草人：陈丰、杨修宝、苏春海、王玉鹏、李跃武、危春阳、赖广森、杨振波、崔定伟、刘立伟、史优良、王立平、李忠杰、沈伟亮、林蛟、李华刚、谢海、董立志、杨泽生、张卫群、盛晔、熊庆人、凌芹、刘寿兵、曹忠富、蓝席建、张丹丹、颜朝明、王君瑞、孟德群、徐金宝、刘薇薇、沈中良、王正、江拥、秦长毅、李剑、周国峰、简先仲。

石墨烯锌粉涂料

1 范围

本标准规定了石墨烯锌粉涂料的术语和定义、产品分类、要求、试验方法、检验规则以及标志、包装和贮存等内容。

本标准适用于由石墨烯材料、锌粉、无机或有机漆基等组成的涂料，产品主要用于 ISO 12944-2: 2017 中定义的大气腐蚀性等级 (C2~C5) 条件下钢铁基材表面的防腐蚀保护。

本标准不适用于不挥发分中金属锌含量低于 30% 的锌粉涂料产品。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 1725—2007 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定
- GB/T 1728—1979 漆膜、腻子膜干燥时间测定法
- GB/T 1732—1993 漆膜耐冲击测定法
- GB/T 1766—2008 色漆和清漆 涂层老化的评级方法
- GB/T 1771—2007 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定
- GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样
- GB/T 5210—2006 色漆和清漆 拉开法附着力试验
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 6750—2007 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 8923.1—2011 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的目视评定 第 1 部分：未涂覆过的钢材表面和全面清除原有涂层后的钢材表面的锈蚀等级和处理等级
- GB/T 9271 色漆和清漆 标准试板
- GB/T 9278 涂料试样状态调节和试验的温湿度
- GB/T 9750 涂料产品包装标志
- GB/T 13288.1—2008 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理后的钢材表面粗糙度特性 第 1 部分：用于评定喷射清理后钢材表面粗糙度的 ISO 表面粗糙度比较样块的技术要求和定义
- GB/T 13452.2—2008 色漆和清漆 漆膜厚度的测定
- GB/T 13491—1992 涂料产品包装通则
- GB/T 13893—2008 色漆和清漆 耐湿性的测定 连续冷凝法
- GB/T 31416—2015 色漆和清漆 多组分涂料体系适用期的测定 样品制备和状态调节及试验指南
- HG/T 3668—2009 富锌底漆
- ASTM D6580-17 锌粉颜料和富锌涂料干漆膜中金属锌含量的测定 (The determination of metallic zinc content in both zinc dust pigment and in cured films of zinc-rich coatings)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨烯 graphene

每一个碳原子以 sp^2 杂化与 3 个相邻碳原子键合形成的蜂窝状结构的碳原子单层。

3.2

石墨烯材料 graphene materials; GM

由石墨烯单独或堆垛而成、层数不超过 10 层的碳纳米材料。

注 1：包括对石墨烯材料通过修饰、改性或功能化等方式以实现某些特定功能。

注 2：层数超过 10 层的为石墨。

4 产品分类

本标准将石墨烯锌粉涂料按漆基类型分为 I 型和 II 型：

—— I 型：无机石墨烯锌粉涂料，包括溶剂型无机石墨烯锌粉涂料和水性无机石墨烯锌粉涂料；

—— II 型：有机石墨烯锌粉涂料，包括溶剂型有机石墨烯锌粉涂料和水性有机石墨烯锌粉涂料。

每一种类型按不挥发分中金属锌含量分为含锌涂料和富锌涂料：

——含锌涂料：不挥发分中金属锌含量 $\geq 30\%$ 且 $< 60\%$ ；

——富锌涂料：不挥发分中金属锌含量 $\geq 60\%$ 。

5 要求

产品性能应符合表 1 的要求。

表 1 要求

项 目		技术指标			
		I 型		II 型	
		含锌涂料	富锌涂料	含锌涂料	富锌涂料
在容器中状态		粉料：呈微小的均匀粉末状态； 液料、浆料：搅拌混合后无硬块，呈均匀状态			
不挥发物含量/%		≥ 60			
密度/(g/mL)		商定值±0.10			
不挥发分中金属锌含量/%		≥30且<60	≥60	≥30且<60	≥60
适用期（时间商定）		通过			
石墨烯材料的定性		含有石墨烯材料			
干燥时间/h					
表干		≤ 1		2	
实干		≤ 8		24	
施工性		施工无障碍			
涂膜外观		正常			
耐冲击性/cm		—		50	
附着力（拉开法）/MPa		≥ 3		6	
连续冷凝试验	大气腐蚀性等级 C2~C3	480 h 不起泡、不生锈、不开裂、不剥落			
	大气腐蚀性等级 C4~C5	720 h 不起泡、不生锈、不开裂、不剥落			
中性盐雾试验	大气腐蚀性等级 C2~C3	720 h 划线处单向扩蚀≤1.5 mm， 未划线区不起泡、不生锈、不开裂、不剥落			
	大气腐蚀性等级 C4~C5	1 440 h 划线处单向扩蚀≤1.5 mm， 未划线区不起泡、不生锈、不开裂、不剥落			

6 试验方法

6.1 取样

按 GB/T 3186 的规定取样，也可按商定方法取样。取样量根据检验需要确定。

6.2 试验环境

除非另有规定，I 型中溶剂型石墨烯锌粉涂料的试板在温度为 (30±5)℃、相对湿度为 (80±5)% 的条件下养护 7 d 后进行检验，I 型、II 型中水性石墨烯锌粉涂料的试板在符合 GB/T 9278 规定的条件下养护 14 d 后进行检验，II 型中溶剂型石墨烯锌粉涂料的试板在符合 GB/T 9278 规定的条件下养护 7 d 后进行检验。

除非另有规定，适用期、干燥时间、涂膜外观、耐冲击性和附着力（拉开法）项目的试验环境应符合 GB/T 9278 的规定，其余项目的试验环境按相关检验方法标准的规定进行。

6.3 试验样板的制备

6.3.1 底材及底材处理

除非另有商定，按表 2 的规定选用底材。除非另有商定，试验用马口铁板和钢板的材质和处理应符合 GB/T 9271 的规定。钢板经喷砂清理后，表面清洁度应达到 GB/T 8923.1—2011 中规定的 Sa2½ 级，表面粗糙度应达到 GB/T 13288.1—2008 中规定的“中（G）”级。商定的底材材质类型和底材处理方法应在检验报告中注明。

6.3.2 试样准备

按产品规定的组分配比混合均匀并放置规定的熟化时间后制板。

6.3.3 试验样板的制备

除非另有商定，按表 2 的规定制备试验样板。采用与本标准规定不同的样板制备方法和干膜厚度应在检验报告中注明。

漆膜厚度的测量按 GB/T 13452.2—2008 的规定进行。测量喷砂钢板上的干膜厚度时，从试板的上部、中部和底部各取不少于 2 次读数，读数时距离边缘至少 10 mm，去掉任何异常高或低的读数，取 6 次读数的平均值。

表 2 试验样板的制备

检验项目	底材类型	底材尺寸/mm	涂装要求
干燥时间、耐冲击性	马口铁板	120×50×(0.2~0.3)	施涂 1 道，干膜厚度 (23±3) μm。
施工性、涂膜外观、附着力（拉开法）	喷砂钢板	150×70×(3~6)	施涂 1 道，干膜厚度 (75±10) μm。
连续冷凝试验，中性盐雾试验	喷砂钢板	150×70×(3~6)	施涂 1 道~2 道，干膜总厚度 (90±10) μm。

6.4 测试方法

6.4.1 一般规定

除非另有规定，在试验中仅使用确认为化学纯及以上纯度的试剂和符合 GB/T 6682—2008 中三级水要求的蒸馏水或去离子水。试验溶液在试验前预先调整到试验温度。

6.4.2 在容器中状态

粉料：目视观察进行评定。

液料、浆料：打开容器，用调刀或搅拌棒搅拌，允许容器底部有沉淀。若经搅拌易于混合均匀，可评定为“搅拌混合后无硬块，呈均匀状态”。

6.4.3 不挥发物含量

按 GB/T 1725—2007 的规定进行。将产品各组分按生产商规定的比例混合均匀后进行测试。称样量为 (2.5±0.2) g，烘烤温度为 (105±2) °C，烘烤时间为 2 h。

6.4.4 密度

按 GB/T 6750—2007 的规定进行。将产品各组分按生产商规定的比例混合均匀后进行测试。

6.4.5 不挥发分中金属锌含量

6.4.5.1 总则

化学分析法和仪器法并列使用。仲裁检验用化学分析法。

6.4.5.2 化学分析法

按 HG/T 3668—2009 中附录 A 的规定进行。

注：当产品中含有干扰元素（如铝、铁等）时，本方法不适用。

6.4.5.3 仪器法

按 ASTM D6580-17 的规定进行。如果测得的是锌粉颜料中的金属锌含量，则根据液料和粉料的配比及不挥发物含量，按 HG/T 3668—2009 附录 A 中式（A.3）计算出不挥发分中金属锌含量。

6.4.6 适用期

按 GB/T 31416—2015 的规定进行。试验温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，放置商定的时间后，按 6.4.2 和 6.4.10 的要求考察在容器中状态和涂膜外观。如果试验结果符合 6.4.2 和 6.4.10 的要求，同时在制板过程中施涂无障碍，则认为能使用，评为“通过”。

6.4.7 石墨烯材料的定性

按附录 A 的规定进行。石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的扫描电镜图例参见附录 B，易与石墨烯材料混淆的典型物质的扫描电镜图例参见附录 C。

6.4.8 干燥时间

按 GB/T 1728—1979 的规定进行。表干按乙法进行，实干按甲法进行。

6.4.9 施工性

按 6.3 的规定进行施涂。如施涂过程中无困难，则评为“施工无障碍”。

6.4.10 涂膜外观

样板在散射日光下目视观察。如涂膜均匀，无流挂、发花、针孔、开裂和剥落等涂膜病态，则评为“正常”。

6.4.11 耐冲击性

按 GB/T 1732—1993 的规定进行。

6.4.12 附着力（拉开法）

按 GB/T 5210—2006 的规定进行。采用直径为 20 mm 的试柱，上、下两个试柱与试板同轴心对接进行试验。

6.4.13 连续冷凝试验

按 GB/T 13893—2008 的规定进行。试验结束后取出样板观察，如出现起泡、生锈、开裂和剥落等涂膜病态现象，按 GB/T 1766—2008 进行描述。

6.4.14 中性盐雾试验

按 GB/T 1771—2007 的规定进行。在试板上划一道平行于试板长边的划线进行试验。试验结束后取出样板观察，如出现起泡、生锈、开裂和剥落等涂膜病态现象，按 GB/T 1766—2008 进行描述。

7 检验规则

7.1 检验分类

7.1.1 产品检验分为出厂检验和型式检验。

7.1.2 出厂检验项目包括在容器中状态、不挥发物含量、密度和干燥时间。

7.1.3 型式检验项目包括本标准所列的全部技术要求。在正常生产情况下，连续冷凝试验和中性盐雾试验每 2 年至少检验 1 次，其余项目每年至少检验 1 次。

7.2 检验结果的判定

7.2.1 检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中修约值比较法的规定进行。

7.2.2 应检项目的检验结果均达到本标准要求时，该试验样品为符合本标准要求。

8 标志、包装和贮存

8.1 标志

按 GB/T 9750 的规定进行。在包装标志或说明书上注明产品类别。包装标志上应明确组分配比。

8.2 包装

按 GB/T 13491—1992 中一级包装要求的规定进行。

8.3 贮存

产品贮存时应保证通风、干燥，防止日光直接照射，并应隔绝火源、远离热源。产品应根据类型定出贮存期，并在包装标志上明示。

附录 A

(规范性附录)

石墨烯材料的定性 (扫描电镜能谱法)

A.1 范围

本方法适用于石墨烯材料含量不低于 1% 的石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的定性测定。

A.2 原理

选用合适的溶剂稀释试样,经高速离心分离,去除清液,提取离心剩余物的上层物质。在扫描电镜下观察该提取物中是否含有具备石墨烯材料典型二维形貌特征的物质,并用能谱仪对该二维材料进行元素分析。经扫描电镜能谱仪分析,具备石墨烯材料典型形貌特征的二维碳材料即认为是石墨烯材料。

注:建议对操作人员进行形貌特征识别的专业培训,以得到可靠的结果。

A.3 试剂和材料

A.3.1 除非另有规定,在试验中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂。

A.3.2 离心分离用混合溶剂:按二甲苯:丙酮=1:1的体积比混合,或其他合适的溶剂。

A.3.3 离心管:容量 7 mL,或根据实际离心效果确定合适的容量。

A.4 仪器设备

A.4.1 离心机:转速 2 000 r/min~15 000 r/min。

A.4.2 扫描电镜能谱仪:扫描电镜分辨率 $\leq 1\ \mu\text{m}$,能谱仪至少能准确分辨碳元素。

A.5 试验步骤

A.5.1 平行试验

平行进行两次试验。

A.5.2 离心

A.5.2.1 取待试涂料产品的液态基料组分,搅拌均匀后,取适量样品放入离心管(见 A.3.3)至离心管容量的 1/4 处,然后加入混合溶剂(见 A.3.2)至离心管容量的 2/3 处,搅拌混合均匀。

A.5.2.2 将离心管放入离心机(见 A.4.1)中,以 11 000 r/min 的转速高速离心 20 min,离心完成后倒去上层清液,保留离心剩余物。

A.5.2.3 在离心剩余物中再次加入混合溶剂(见 A.3.2),按 A.5.2.1、A.5.2.2 的规定再次进行

离心分离，共离心 3 次。

注：离心转速、离心时间及离心次数可根据实际离心分离效果进行调整。

A.5.3 样品制备

取 3 次离心后的离心剩余物，将其上层物质均匀分散在铜胶带上，放入扫描电镜能谱仪（见 A.4.2）中观察该提取物中各类材料的形貌，并用能谱仪对观察到的片状二维材料进行元素分析。

A.6 结果判定

两次平行试验中有一次试验发现扫描电镜视野中存在同时满足下列两个条件的物质，即认为“含有石墨烯材料”：

- 存在符合图 A.1 或图 A.2 典型石墨烯材料二维形貌特征的物质；
- 该物质以碳元素为其主体元素。

注：氧化还原法制备的石墨烯材料以及对石墨烯材料进行修饰、改性或功能化等处理会使其含有少量的氮、氧等元素。

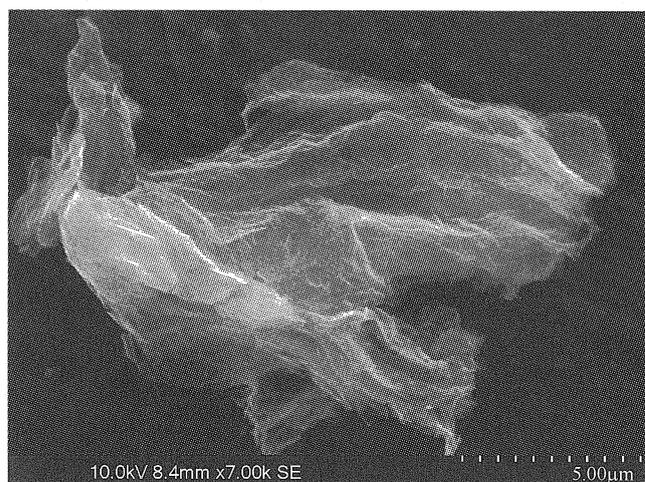


图 A.1 氧化还原法制备的石墨烯材料扫描电镜形貌图

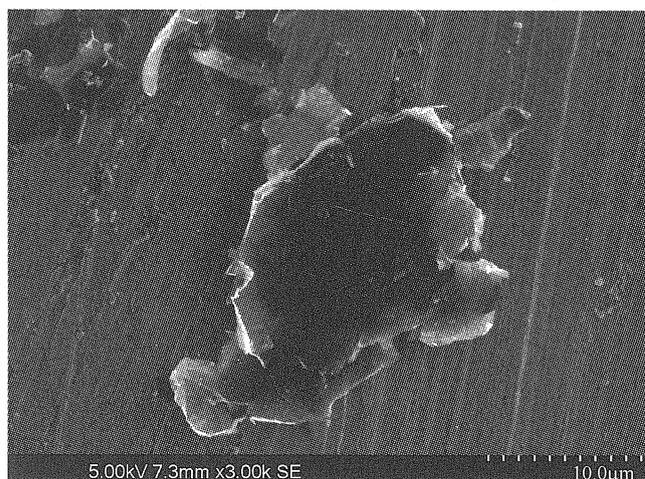


图 A.2 物理法制备的石墨烯材料扫描电镜形貌图

附录 B

(资料性附录)

石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的扫描电镜图例

石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的扫描电镜图例见图 B.1~图 B.4。

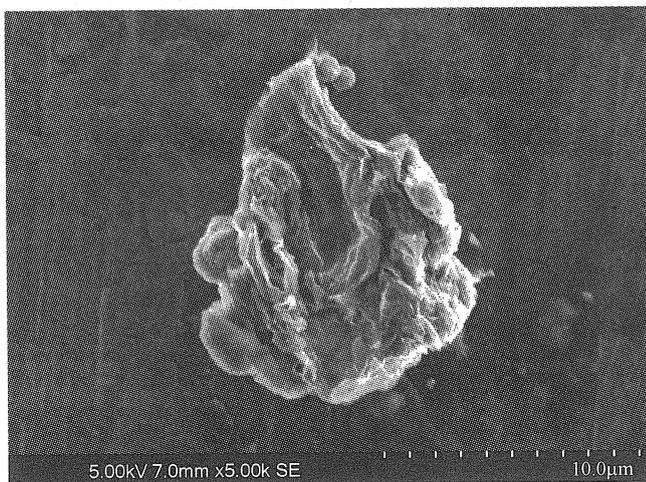


图 B.1 石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图 (氧化还原法)

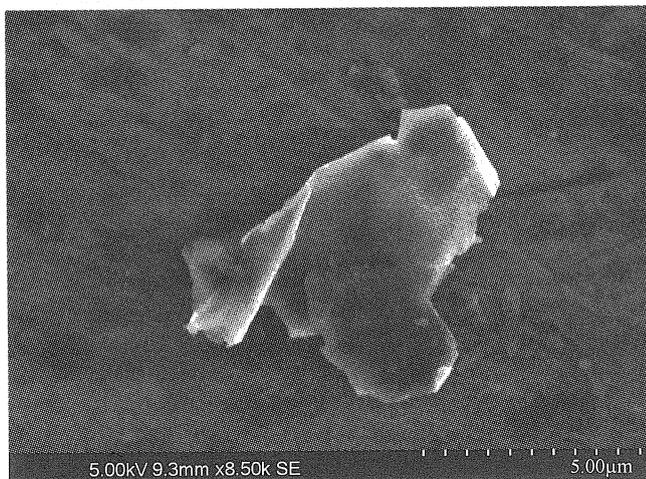


图 B.2 石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图 (物理法)

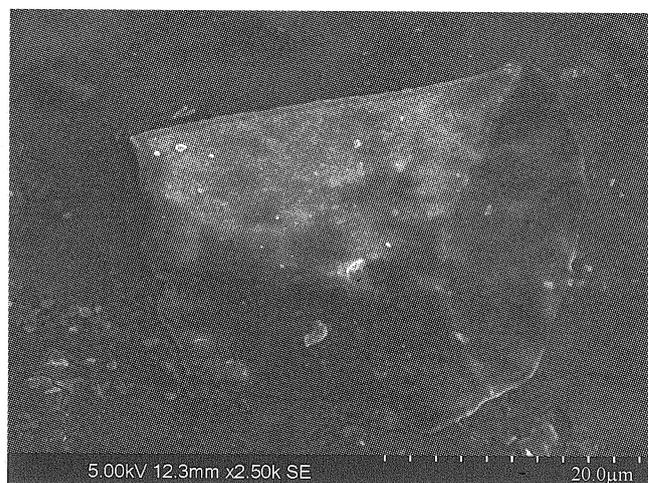


图 B.3 石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图 (改性石墨烯-1)

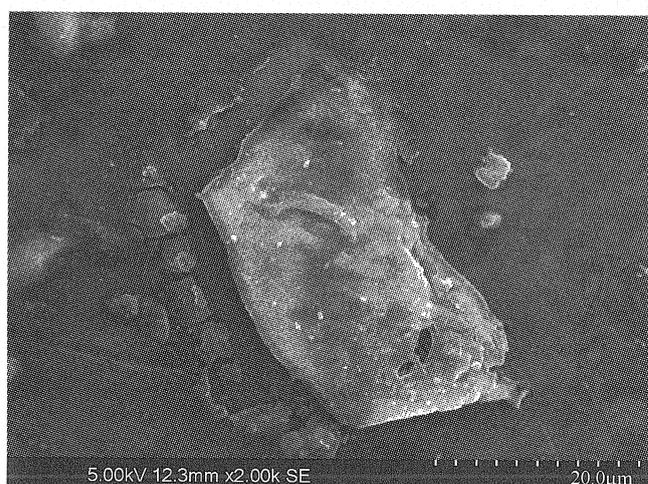


图 B.4 石墨烯锌粉涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图 (改性石墨烯-2)

附录 C

(资料性附录)

易与石墨烯材料混淆的典型物质的扫描电镜图例

易与石墨烯材料混淆的典型物质的扫描电镜图例见图 C.1~图 C.6。

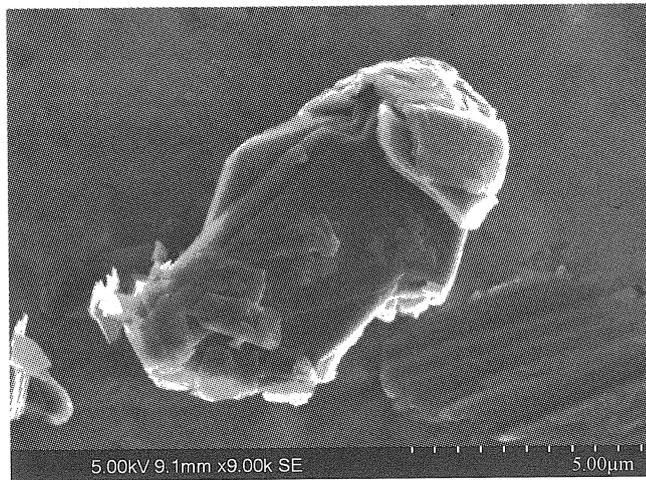


图 C.1 石墨的扫描电镜形貌图

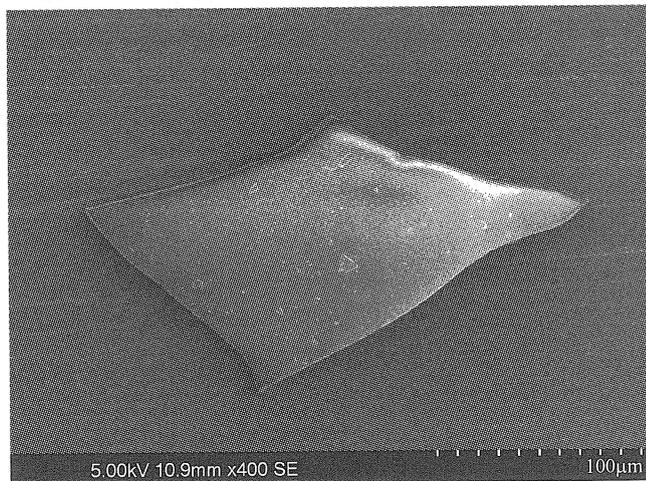


图 C.2 玻璃鳞片的扫描电镜形貌图

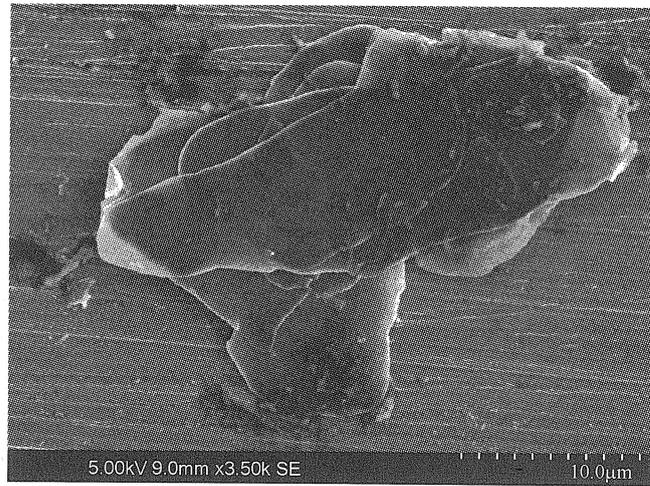


图 C.3 铝粉的扫描电镜形貌图

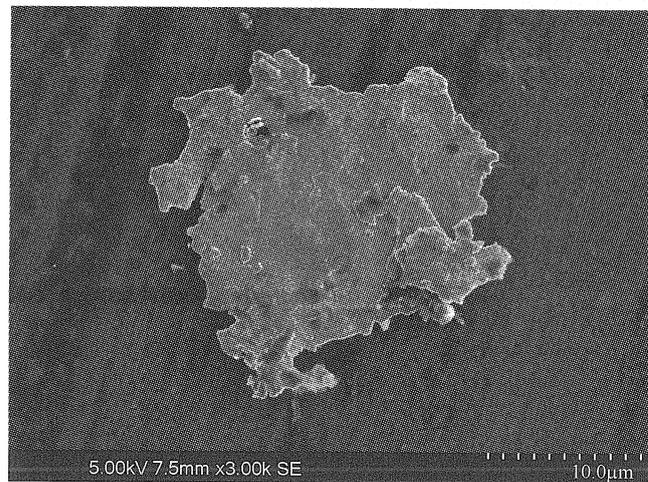


图 C.4 片状锌粉的扫描电镜形貌图

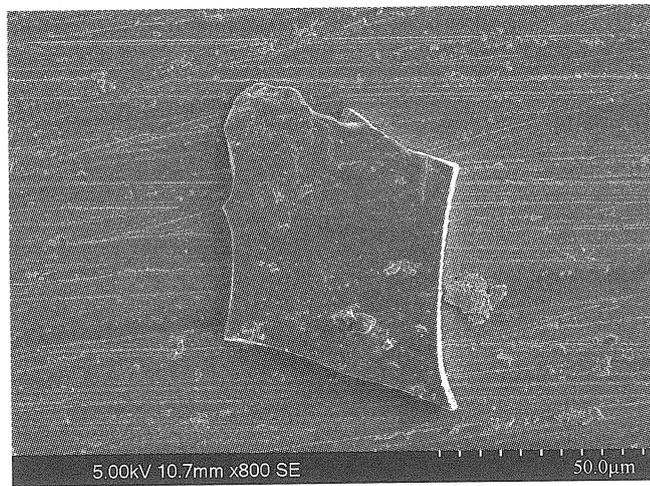


图 C.5 云母氧化铁的扫描电镜形貌图

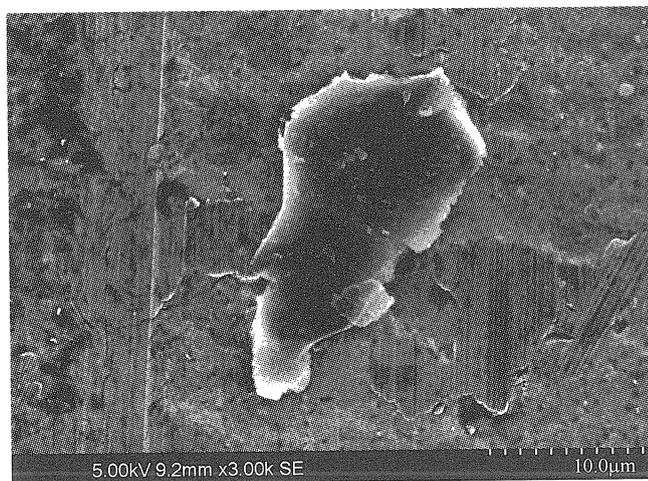


图 C.6 云母的扫描电镜形貌图

参 考 文 献

- [1] ISO 12944-2:2017 Paints and varnishes—Corrosion protection of steel structures by protective paint systems—Part 2: Classification of environments
-