

# 金属表面 防腐蚀工艺

陈克忠 编著



JINSHU BIAOMIAN  
FANGFUSHI GONGYI



化学工业出版社

# 金属表面 防腐蚀工艺

陈克忠 编著

著录(CIP)数据

中 国  
装 订  
160mm × 230mm

2010年8月北京第1版第1次印刷

化学工业出版社 010-649-0100 (发行) 010-649-0100 (编辑) 010-649-0100 (印刷)  
网 址: <http://www.cip.com.cn>



化学工业出版社

定价: 28.00元

· 北京 ·

本书针对金属制品的表面防护,就表面除油、除锈、磷化等防腐蚀前处理工艺,表面带锈涂料、常用防腐蚀涂料以及缓蚀剂防腐蚀等工艺及应用要点进行了介绍。

本书凝结了作者几十年来的工艺开发和工程实践经验。可供化工、冶金、机电、军工、建筑等部门防腐蚀设计和现场技术人员、防腐蚀用品的开发研制及生产技术人员阅读参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

金属表面防腐蚀工艺/陈克忠编著. —北京:化学工业出版社, 2010.3

ISBN 978-7-122-07732-5

I. 金… II. 陈… III. 金属表面防腐蚀—研究 IV. TG172.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第023375号

---

责任编辑:段志兵  
责任校对:宋 玮

文字编辑:孙凤英  
装帧设计:关 飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张7½ 字数174千字

2010年6月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

## 前言

在金属腐蚀的领域中，大气腐蚀可以说是数量最多、覆盖面最广的一种腐蚀，高大的钢铁支架，建筑物中的钢铁组体，通信及运输工具，庞大的石油罐，以及各式各样的机械、电工设备等，无论在室内、室外，绝大部分都与大气接触，大气腐蚀给金属材料及装备造成的损失是十分惊人的。

金属的大气腐蚀过程是一种电化学反应过程，但它的电化学反应过程不是像电镀、电解那样，在大量的电解液中进行，而是在薄薄的水膜下进行。由于雨水、露水、冰雪、潮湿大气等，都可以在金属表面形成一层薄薄的水膜，而这些水膜如果再吸收大气中的有害杂质，就会使金属表面产生许许多多的微电池，于是电化学腐蚀就产生了。

即使在洁净的大气中，空气中的氧溶解于水到达金属表面上，也会造成金属腐蚀，而这种腐蚀的速度比之金属全部浸在水中还要快得多。

在防止金属引起腐蚀的措施中，应用最方便、最广的，首推“表面保护方法”，它包括：涂装防护，电镀层防护，缓蚀剂防护等。而在进行这些防护措施之前，首先，必须把要保护金属的表面进行一番“洁净”处理，也就是一般常说的除油、除锈，即前处理工艺；而在这些处理以后，又必须紧接着进行让金属表面的活性降低的钝化处理或磷化处理，经过钝化或磷化处理后的金属可以使覆盖在其上的防腐层提高防腐效果，以及增加对基体金属的附着力。

因此，本书在介绍到钢铁表面保护时，首先对它的前处理工艺相应地予以了叙述。多年来，人们早就意识到，前处理工艺是影响整个表面防腐质量的主要因素之一，而且该技术也是随着涂装、电镀工艺的发展而不断地改进和更新。例如，在 20 世纪 60 年代，碱性除油都要在加热至  $70\sim 80^{\circ}\text{C}$  下进行。而现在，同样严重的油污一般都可在常温下处理。这样，就节约了能源，减少了大气污染。又如：在 20 世纪初，用盐酸除重锈、厚氧化皮时，都要用气味刺鼻、浓烟滚滚的浓盐酸，既污染了大气，又伤害了人身，而现在，我们把浓盐酸进行了改性处理，使之除锈、除氧化皮能力仍然不变，但其难闻气味与散发出来的烟雾却明显地少了许多。

而在介绍到涂装防腐时，本书不仅仅是介绍某种涂料的名称及其性能，而是尽可能从化学结构式开始，通过显示其化学官能基来分析其具有某种性能的原因，然后引入到如何经过改性以发挥其优点，改进其缺点。例如，众所周知，过氯乙烯树脂漆，由于过氯乙烯树脂含有亚甲基共价键，不易分解，所以它具有良好的抗化学介质的侵袭与抗光老化能力，但由于它缺乏极性官能基，所以出现了附着力不牢的缺点，而在溶剂中溶解度又很低，所以固体含量少，涂刷后漆膜很薄，必须比一般涂料多加一倍左右的层次，才能使其孔隙度减少而达到防腐要求的水平，这样，就使得成本提高、施工进度缓慢。为此，用醇酸改性丙烯酸树脂把它进行改性，其结果十分理想，它的良好抗大气、抗化工腐蚀性能并未逊色，而附着力与涂刷层次可以做到与一般油性漆完全一样。

在介绍到电镀层防腐工艺时，本书除了一般地介绍在不同大气环境中，不同金属电镀层的品种及厚度的选择外，还推荐了编著者自己的研究成果，如何用化学镀镍层经过特殊配套处理后作为在化工大气中应用，它比不锈钢成本低，防腐效果好，且易于

加工。

此外，本书还用了较大的篇幅来介绍带锈涂料（包括溶剂型带锈涂料及水基带锈涂料）。带锈涂料是介于钢铁表面防腐工艺的前处理工艺与涂料防腐工艺之间，是一种兼具有前处理与底漆的两种作用。自从20世纪70年代，编著者在国内外首先发明了单包装的带锈涂料（把极性的能化锈的酸性物质与非极性的高分子物质经化学反应后制成一种单相的澄清清漆，它既有化锈的作用，又具有成膜的作用）。这种带锈涂料问世后，引起国内专家的普遍兴趣与关注，于是在以后的日子里，以带锈涂料为名称的涂料如雨后春笋遍地开花，但是大家应该理解带锈涂料是一种应用技术。仅仅显示一下配方和性能是不可能用好它的。因为它含有大量酸（40%以上），也就是一般所谓转化型带锈涂料。但它在施工时，也存在如下不足之处，如：在未干固前遇雨冲刷将会出现泛白现象；涂刷在完全没有铁锈表面上时会有气泡发生；对化锈后残余酸的影响必须有适当的配套漆加以处理。但上述的这些现象，目前已有了改进方法，本书在有关章节中都会一一予以说明。另外，本书对在试验、研究钢铁表面防腐过程中必须进行的有些工作，如：大气曝晒试验方法与大气曝晒站建立问题，人工加速腐蚀试验与大气腐蚀试验的变换系数的求法与计算方法的问题，也在附录中予以简要的介绍。

总之，希望人们阅读本书之后对钢铁金属结构件的表面防腐工艺的试验研究及其应用方法能有实际的参考价值。同时，书中如有谬误之处，尚希望读者、专家予以指正，则不胜感谢。

**陈克忠**

**2010年春于广州**

# 目录

<b>第 1 章 除油前处理工艺</b> .....	1
<b>1.1 概述</b> .....	2
1.1.1 工业油污的来源 .....	2
1.1.2 工业油污对涂装层的危害性 .....	2
1.1.3 除油方法分类 .....	4
<b>1.2 碱性除油</b> .....	5
<b>1.3 三氯乙烯除油</b> .....	6
<b>1.4 表面活性剂除油</b> .....	8
1.4.1 表面活性剂的除油原理 .....	9
1.4.2 各种表面活性剂的物理化学性能对除油 能力的影响 .....	11
1.4.3 表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC) .....	14
<b>1.5 杂多酸除油</b> .....	17
<b>1.6 含有表面活性剂的碱性除油配方</b> .....	18
<b>第 2 章 多元化除锈工艺</b> .....	20
<b>2.1 以磷酸为基的除锈工艺</b> .....	21
2.1.1 代表性的磷酸除锈 .....	22
2.1.2 除锈、除油二合一 .....	22
2.1.3 除油、除锈、磷化三合一 .....	22
<b>2.2 以硫酸为基的除锈工艺</b> .....	23

2.2.1	以硫酸为基的除油、除锈二合一	23
2.2.2	以硫酸为基的除特殊厚重的油污	23
2.2.3	以硫酸为基的清除残渣处理液	24
<b>2.3</b>	<b>以盐酸为基的除锈工艺</b>	<b>24</b>
2.3.1	盐酸除锈工艺应用概述	24
2.3.2	改性盐酸的除锈工艺	25
2.3.3	改性盐酸与未改性盐酸性能对比	26
2.3.4	改性盐酸的技术指标	28
<b>第3章</b>	<b>磷化处理工艺</b>	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>概述</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>常温灰色磷化</b>	<b>33</b>
3.2.1	灰色磷化的基本原理	33
3.2.2	常温灰色磷化的工艺	34
<b>3.3</b>	<b>低钼彩色磷化</b>	<b>37</b>
<b>3.4</b>	<b>铋盐磷化</b>	<b>38</b>
<b>3.5</b>	<b>乳液磷化</b>	<b>39</b>
<b>3.6</b>	<b>除油、除锈、磷化三合一</b>	<b>39</b>
<b>3.7</b>	<b>灰色磷化液中有关组分的测定</b>	<b>40</b>
3.7.1	亚铁离子含量	40
3.7.2	锌含量	41
3.7.3	游离酸度及总酸度	43
3.7.4	亚硝酸钠含量	44
<b>第4章</b>	<b>涂装防腐蚀工艺</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>影响涂装层抗大气腐蚀效果的主要因素</b>	<b>48</b>
4.1.1	涂装前处理工艺	48
4.1.2	成膜物质	48



4.1.3	防锈颜料	49
4.1.4	涂装层厚度	49
4.1.5	底漆与面漆的配套	49
4.1.6	固化时间	50
<b>4.2</b>	<b>各种防腐蚀涂料及其应用方法</b>	<b>50</b>
4.2.1	醇酸树脂涂料	50
4.2.2	环氧树脂涂料	52
4.2.3	过氯乙烯树脂涂料	55
4.2.4	氯乙烯与醋酸乙烯共聚体树脂涂料	56
4.2.5	聚氨酯树脂涂料	57
4.2.6	聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯树脂涂料	58
4.2.7	油性涂料	60
4.2.8	酚醛树脂涂料	62
<b>4.3</b>	<b>防锈颜料的选择</b>	<b>64</b>
<b>4.4</b>	<b>溶剂</b>	<b>68</b>
<b>4.5</b>	<b>辅助材料</b>	<b>70</b>
<b>第5章</b>	<b>带锈涂料及其应用</b>	<b>74</b>
<b>5.1</b>	<b>概述</b>	<b>75</b>
5.1.1	带锈涂料的产生	75
5.1.2	带锈涂料的作用和性能	76
5.1.3	带锈涂料的分类	78
<b>5.2</b>	<b>溶剂型带锈涂料</b>	<b>79</b>
5.2.1	70型带锈涂料	79
5.2.2	70-1型带锈涂料	85
5.2.3	70-3型带锈涂料配套涂料	85
<b>5.3</b>	<b>水基带锈涂料</b>	<b>86</b>
5.3.1	水基带锈涂料的基本要求和应用特征	86

5.3.2	常用的水基带锈涂料	87
5.3.3	水基带锈涂料的应用范围	88
<b>5.4</b>	<b>带锈涂料的施工</b>	<b>89</b>
5.4.1	施工前的表面预处理	90
5.4.2	在厚锈上的涂刷施工	90
5.4.3	在无锈、薄锈和完整的氧化皮、旧漆皮 上的施工	91
5.4.4	在旧设备上维修时的施工	92
5.4.5	在潮湿表面上的施工	92
5.4.6	在细雨中施工	93
5.4.7	加速漆膜固化速度的措施	93
5.4.8	带锈涂料施工中余酸的影响及其消除	94
5.4.9	带锈涂料施工的注意事项	97
<b>5.5</b>	<b>带锈涂料的应用</b>	<b>97</b>
5.5.1	带锈涂料与底、面漆配套使用	97
5.5.2	在室内一般大气条件下的应用	98
5.5.3	在室外一般大气条件下的应用	99
5.5.4	在化工大气条件下的应用	101
5.5.5	在山洞和地下室的大气条件下的应用	102
5.5.6	在长期浸水的闸门上的应用	102
5.5.7	在船舶上的应用	103
5.5.8	在航标灯浮鼓上的应用	103
5.5.9	样品试验结果	104
5.5.10	部分应用实例	109
<b>5.6</b>	<b>带锈涂料及其应用展望</b>	<b>112</b>
<b>第6章</b>	<b>电镀层防腐蚀工艺</b>	<b>114</b>
<b>6.1</b>	<b>对抗大气腐蚀金属镀层的要求</b>	<b>115</b>

<b>6.2 保护性镀层</b> .....	116
6.2.1 锌镀层 .....	116
6.2.2 镉镀层 .....	121
<b>6.3 装饰性-保护性镀层</b> .....	122
6.3.1 铁上镀铜、镀镍、镀铬 .....	123
6.3.2 镀双层镍 .....	123
6.3.3 镀三层镍 .....	123
6.3.4 镀微裂纹铬 .....	124
6.3.5 镀微孔隙铬 .....	124
<b>6.4 金属镀层抗大气腐蚀性能试验</b> .....	124
<b>第7章 以化学镀镍为基的抗化工大气腐蚀镀层</b> .....	128
<b>7.1 化学镀镍在抗化工大气腐蚀中的独特作用</b> .....	129
<b>7.2 化学镀镍工艺</b> .....	131
7.2.1 化学镀镍槽液 .....	131
7.2.2 生产工艺程序及操作要点 .....	132
7.2.3 化学镀镍液的控制与调整 .....	133
7.2.4 化学镀镍槽液调控的理论基础 .....	134
7.2.5 化学镀镍槽液主要成分的分析 .....	136
7.2.6 化学镀镍常见故障及其消除方法 .....	140
<b>7.3 化学镍镀层的抗大气腐蚀试验</b> .....	141
7.3.1 电化学试验 .....	141
7.3.2 现场暴露试验 .....	146
<b>7.4 与化学镍镀层配合使用的防锈油</b> .....	149
<b>第8章 缓蚀剂防腐蚀工艺</b> .....	151
<b>8.1 概述</b> .....	152
<b>8.2 水溶性缓蚀剂</b> .....	152

8.2.1	水溶性缓蚀剂的作用原理 .....	152
8.2.2	水溶性缓蚀剂常见的品种 .....	155
8.2.3	水溶性缓蚀剂应用配方 .....	156
<b>8.3</b>	<b>油溶性缓蚀剂</b> .....	<b>157</b>
8.3.1	油溶性缓蚀剂的基本原理 .....	157
8.3.2	影响油溶性缓蚀剂防锈性能的因素 .....	158
8.3.3	多种缓蚀剂复合使用时的防锈效果 .....	160
8.3.4	油溶性缓蚀剂的分类 .....	161
8.3.5	油溶性缓蚀剂的典型配方 .....	164
<b>8.4</b>	<b>缓蚀剂分子防锈效果的测定方法</b> .....	<b>165</b>
<b>附录 1</b>	<b>钢铁大气腐蚀的影响因素</b> .....	<b>169</b>
1.	电解液薄膜厚度对金属腐蚀的影响 .....	170
2.	电解液薄膜的干、湿交替次数对金属腐蚀的影响 .....	171
3.	大气中的二氧化硫对金属腐蚀的影响 .....	173
4.	大气中盐雾对金属腐蚀的影响 .....	175
5.	气温对金属腐蚀的影响 .....	175
6.	金属大气腐蚀速度的电化学反应过程 .....	176
<b>附录 2</b>	<b>固体粒子在防止金属大气腐蚀的表面防腐方法</b> <b>中的作用</b> .....	<b>178</b>
1.	固体颗粒作为高分子树脂液的添加剂 .....	179
2.	通过化学反应直接沉积在金属表面上 .....	180
3.	固体粒子加入油封防腐层 .....	182
4.	固体颗粒在乳液磷化中的应用 .....	184
5.	固体颗粒在带锈涂料中的应用 .....	184
6.	结论 .....	187

<b>附录 3 天然大气腐蚀试验</b> .....	189
1. 大气腐蚀试验样品的组织与选定 .....	190
2. 试验结果的定性评定 .....	192
3. 大气腐蚀站内基本仪器设备 .....	196
4. 暴露场地面性质对金属样品腐蚀的影响 .....	198
5. 大气腐蚀试验的实际意义 .....	199
<b>附录 4 人工加速腐蚀试验</b> .....	202
1. 人工加速腐蚀试验的目的意义 .....	203
2. 部分人工加速腐蚀试验品种及其仪器设备 .....	203
3. 人工加速腐蚀试验的选择 .....	211
4. 人工加速腐蚀与天然腐蚀之间的变换系数 .....	212
<b>参考文献</b> .....	214

## 第1章

# 除油前处理工艺

### 1.1 概述

### 1.2 碱性除油

### 1.3 三氯乙烯除油

### 1.4 表面活性剂除油

### 1.5 杂多酸除油

### 1.6 含有表面活性剂的碱性除油配方

## 1.1 概述

除油工艺是涂装前处理工艺中必不可少的重要工艺之一，除油如果不彻底，就会影响其他的前处理工艺以及涂装层的防腐效果。

### 1.1.1 工业油污的来源

一是来自机械冷加工过程中作为润滑用的油脂。这类油脂品种繁多，包括矿物油、动物油和植物油。如以分子式表示其主要化学组分，有如下几类。

不干性植物油： $C_n H_{2n-1} COOH$ ；

干性植物油： $C_n H_{2n-3} COOH$ （2~3个双键）；

动物油： $C_n H_{2n-7} COOH$ ， $C_n H_{2n-9} COOH$ （4~5个双键）。

矿物油系复杂的碳氢化合物（或简称烃类化合物，以分子式 $C_n H_{2n+2}$ 表示）。

二是来自运输或库存过程中临时防腐的防锈油脂（也包含作为硬膜防锈油的主要组分：各种矿物蜡和动物蜡等）。其主要的化学组分有如下几种。

羊毛脂：含有 $CH_3(CH_2)_8COOH$ （羊脂酸）；

蜂蜡：含有 $CH_3(CH_2)_{24}COOH$ （蜡酸）；

石蜡、凡士林 [vaseline, 属于石油蜡，加以精制的白色制品，即白色蜡]。

综上所述，目前在工业性油污中，既含有极性的羧基（—COOH），也含非极性的烃基化合物，因此，它不能单纯采用古老的方法，如以碱来皂化或以有机溶剂来溶解。

### 1.1.2 工业油污对涂装层的危害性

油污的存在，使得除锈用酸液与铁锈的直接接触受到阻碍，

因而造成除锈时间延长，或除锈不完全。

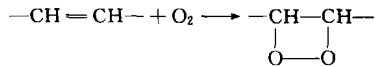
油污的存在，影响磷化液直接与钢铁表面的紧密接触，这样磷化的化学反应过程就不可能产生，从而影响了磷化膜的生成。

除锈不彻底、磷化膜形成不完全，就影响了涂装层的性能，而油污本身的存在也直接影响了高分子有机物与钢铁表面的附着力，从而降低了涂装层的防腐效果。

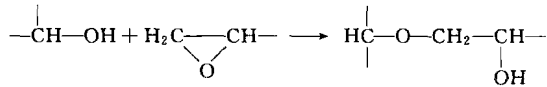
在金属表面涂装之前，如果不把油污除尽，势必让油污与涂料混在了一起，造成附着力不强，防腐性能差。

当前使用的涂料的固化过程主要有以下三方面。

一是靠吸收空气中的氧分子而逐渐固化成膜，属于这类的主要有由干性油构成的油性调和漆和油性漆以及长油度的醇酸树脂漆等。其化学反应式可简单表达如下：



二是与固化剂起化学反应而固化成膜，例如：环氧基与羟基起醚化反应过程。



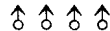
属于这类漆有环氧树脂漆、聚氨酯树脂漆等。

三是靠溶剂挥发时树脂分子相互靠拢而成膜。

如●表示树脂分子，○表示溶剂分子，则

未固化前

固化后



属于这类的有过氯乙烯漆、乙烯共聚体漆等。

以上三个方面的固化过程都会因油污分子的存在而受到干



扰，使漆膜固化不彻底，即漆膜就会变成疏松而多孔隙，使大气中有害介质如：雨水、工业性气体等容易渗透到钢铁表面，从而降低了其抗腐蚀性能。另外，未干透的松软漆膜与钢铁表面的结合力与完全干透的漆膜有很大差别。这主要是因为油污分子的存在也使漆膜与金属表面的接触而受到阻碍，使两者分子间的结合力受到影响，从而影响了其附着力。

根据实验结果钢铁表面只要含  $0.2\text{g}/\text{m}^2$  油污，上述的不良影响可明显地表现出来。

另外，油污分子存在于油漆分子中，将使漆膜固化时，油漆分子不能整齐排列，从而使光的吸收与反射受到干扰，形成紊乱的反射，使光泽与装饰性都受到影响。

### 1.1.3 除油方法分类

除油工艺一般是放在涂装前处理工艺的最前面，目前常用的除油方法，大约有以下几类。

(1) 碱性除油法 碱性除油主要用于对付动、植物油脂，因为这些油脂中含有脂肪酸甘油酯，而碱对它能起皂化分解作用，特别是在加温的情况下，这种反应更加迅速，因此至今用加热至  $70\sim 80^\circ\text{C}$  下的碱性除油工艺，使用相当普遍。另外，碱性除油剂可以固体的形状出售，用时才以水溶解之，运输方便，价格也很低廉，当然，为了提高碱性除油的效果，一般多多少少都另外添加了适当的品种的表面活性剂。

(2) 酸性除油法 从石油产品提炼出来的矿物油主要是由共价键的碳氢化合物组成，不可能像对付动、植物那样，用碱来分解它，这时要用适当的表面活性剂与不同浓度的酸组成的除油剂来解决，因为酸分子通过表面活性剂分子的引导可以穿过油膜直达钢铁表面，与钢铁起化学反应后生成氢气、氧气，