

曹跃云 主编
金广泉 刘学文 副主编

环境友好型防锈颜料

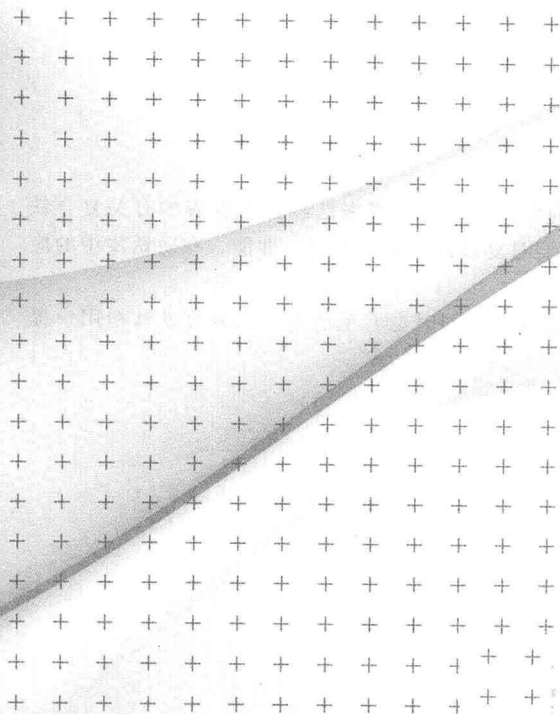
——复合铁钛粉应用研究 论文集

HUANJIANG YOUHAOXING FANGXIU YANLIAO

——FUHE TIETAIFEN YINGYONG YANJIU LUNWENJI



化学工业出版社



曹跃云 主编

金广泉 刘学文 副主编

环境友好型防锈颜料

——复合铁钛粉应用研究 **论 文 集**

HUANJING YOUHAOXING FANGXIU YANLIAO

—— FUHE TIETAIFEN YINGYONG YANJIU LUNWENJI



化学工业出版社

· 北京 ·

为了纪念“复合铁钛粉与防锈漆”推广十周年,本书将近年来已经公开发表的有关复合铁钛粉的研究、应用论文汇编成册,共23篇。主要对复合铁钛粉的研制、性能、在防锈漆中的应用及应用效果等进行了介绍。

本书可供从事防锈漆研究、应用的技术人员参考,同时也希望能为广大复合铁钛粉用户提供更全面、更准确、更科学的指导和借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

环境友好型防锈颜料——复合铁钛粉应用研究论文集/
曹跃云主编. —北京:化学工业出版社,2013.7
ISBN 978-7-122-17293-8

I. ①环… II. ①曹… III. ①复合材料-铁粉-应用-文集
②复合材料-钛粉-应用-文集 IV. ①TF123.2-53

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第093593号

责任编辑:赵卫娟
责任校对:陈静

装帧设计:刘丽华

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)
印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
710mm×1000mm 1/16 印张11 字数223千字 2013年8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:48.00元
京化广临字2013—11号

版权所有 违者必究

序 言 PREFACE

为纪念复合铁钛粉推广十周年,“复合铁钛粉与防锈漆”原技术研发与推广单位的朋友请我为《环境友好型防锈颜料——复合铁钛粉应用研究论文集》一书作序,我欣然答应了。

凡前人未曾做过的事,未曾走过的路,为后人率先为之,并成功地走过来了,人们往往称这些人为开拓者。历史的长河中,曾出现过无数光耀千秋的开拓者。在我们的现代化建设进程中,在各条战线也出现了千万的开拓者。

十年前,我应海军装备部的邀请,作为主任委员与常州化工涂料研究院钱伯容总工程师及其它专家一起,对海军工程大学以曹跃云教授为首的课题组承担的“复合铁钛粉及防锈漆研制”项目进行了技术鉴定。他们作为科技战线的开拓者,运用纳米技术,对普通无机材料进行复合改性,研制了一种新型无毒防锈颜料,能够替代传统的防锈颜料红丹粉(Pb_3O_4)。

众所周知,红丹是近百年来防腐界公认的优秀防锈颜料,但是红丹从原矿开采、加工、运输到涂料的制备以及维修时铲除旧漆产生的漆渣,上下游产业链对环境是一个完整的污染过程。重金属铅产品不仅污染了环境,而且对人类造成毒害。在全球范围内,人们都在迫切希望环境友好型防锈颜料的面世。

海军工程大学的该项技术由万达科技(无锡)有限公司产业化。本书中论文的作者们对复合铁钛粉进行了深入的应用研究,从技术研发到产品推广的整个环节,大家都是开拓者,共同做了一件利在当代、功在千秋的事情。复合铁钛粉作为环境友好型防锈颜料经过10年的推广应用,对部队装备的表面防护和防腐涂料行业做出了重大贡献;同时得到了涂料生产厂家的认可,并已在防腐涂料领域占据了主导地位,产生了巨大的经济效益和社会效益,产品也在不断更新换代,我感到由衷的高兴。我希望出现更多的开拓者。让我们共同为了环境的美好,为表面防护工程做出更大的贡献。

中国工程院院士

徐滨士

二〇一三年三月十五日

前言 FOREWORD

2002年9月23日是个难忘的日子。总装立项的“复合铁钛粉及其防锈漆”项目经过团队技术人员的数年努力攻关，通过了海军装备部主持的技术鉴定。鉴定会特邀了国家环保总局环境监测司的领导参加，他反复强调重金属，特别是铅对环境的污染和对人类健康的危害。多次举例引证铅污染就在我们身边，高度赞扬本项目对推进社会环保的意义。以徐滨士院士为首的一批军内外知名专家经过讨论评议，认为本项目的产品“在国际同类产品中属先进水平”。参加鉴定的专家有来自中国化工建设总公司常州涂料化工研究院、中国化工防腐蚀技术协会、中国船舶重工集团、铁道部大桥局桥梁设计院、铁道部第四勘察设计院、长江水利委员会设计院、武汉材料保护研究所的13位资深的防腐专家。值得欣慰的是，经过多年的努力，不负专家的期望，替代红丹的新一代环境友好型防锈颜料——复合铁钛粉，已经成为我国涂料行业制作防锈涂料的主要防锈颜料，制成的各种类型防锈漆已经广泛应用于各行业的表面防护工程之中。

为了纪念“复合铁钛粉与防锈漆”推广十周年，现将已经公开发表的、有关复合铁钛粉应用研究的论文汇编成册，一方面感谢作者们为研究、推广、应用复合铁钛粉所做的贡献，另一方面希望能为广大复合铁钛粉用户提供更全面、更准确、更科学的指导和借鉴。

十年来，许多涂料行业的专家、工程技术人员及一些高校的研究生关注复合铁钛粉这个新生事物，进行了深入的应用研究，并将研究成果发表了论文，为众多复合铁钛粉用户的应用提供了有价值的借鉴，为复合铁钛粉在行业的推广应用做出了积极的贡献，在此，我们向他们表示崇高的敬意和衷心的感谢。

从复合铁钛粉应用研究论文的内容看，有的把复合铁钛粉用于水性防腐涂料中，有的把复合铁钛粉用于溶剂型防腐涂料中，还有的把复合铁钛粉应用于水性环氧防火防腐涂料和水性防腐蚀隔热涂料中，可见人们对一个新型环保型防锈颜料的期待和渴求。特别是华南理工大学的涂伟萍教授和陈中华教授等人从多角度、多品种对复合铁钛粉进行应用考察研究，为涂料生产厂家提供了有价值的指导意见。

对于广州珠江化工集团、上海开林造漆厂等数百家处在生产第一线的国内大中型骨干涂料生产企业的工程技术人员，尽管他们没有发表复合铁钛粉应用研究论文，但是，由于他们认真细致地研究了解复合铁钛粉的性能，精心地设计配方，引领和促进了复合铁钛粉在防腐涂料行业的推广应用，使得复合铁钛防锈漆源源不断走向市

场。在此，对于他们为复合铁钛粉推广应用所做出的贡献一并表示感谢。

在“复合铁钛粉与防锈漆”推广应用的过程中，特别感谢解放军总装维修局给予的大力支持，连续四年在具有“三高”（高温、高盐、高湿）地区部队的数千台套的装备上示范推广应用，取得了良好的成效，受到部队的欢迎和赞扬。由于本项目技术水平先进，部队推广成效显著，因此获得军队科技进步二等奖。

还有些高校的研究生，如山东大学李保国同学在导师赵玉亭教授的指导下，应用复合铁钛粉制备新型无毒高效防锈涂料，讨论了不同的物料对涂料性能的影响；并用因素变量试验及正交试验的方法确定了涂料的最佳配方。青岛科技大学刘永庆同学在导师胡正水教授的指导下，对复合铁钛粉和交联剂在水性防腐蚀涂料中的应用，从多品种、多侧面进行研究和优化，为准确、科学地应用复合铁钛粉提供有价值的参考和指导。

我们希望涂料行业从事防腐涂料生产的企业和工程技术人员，能够从本书中获得有益的启发和借鉴，更科学和合理地使用复合铁钛粉，最大化地发挥复合铁钛粉在防锈涂料中的效能，把复合铁钛粉的性能比提高到极限。

复合铁钛粉虽然使用了价格较贵的纳米材料和改性剂，但是由于应用了廉价的无机材料为载体，使得综合材料成本相对低廉，性价比高，在市场中有一定的竞争力。由于“复合”、“改性”技术的延伸和拓展，使得复合铁钛粉系列产品的规格型号多达几十个，可以满足不同用户的需求，在防腐涂料领域产生了重大的影响，也给用户带来了巨大的经济效益。虽然许多用户生产防锈涂料时使用了复合铁钛粉，产品却没有叫复合铁钛防锈漆，但是复合铁钛粉高性价比的优势竞争力，总是能让众多的涂料生产厂家作出明智的选择。

复合铁钛粉是将两种以上的材料进行复合，运用纳米技术对材料的表面进行改性，得到了一种性价比高的环境友好型的防锈颜料。从技术路线的发展过程来说，目前复合铁钛粉已经发展到了第三代，仍然是物理防锈和化学防锈两种功能相结合，突出地加强了化学防锈功能以及在水性工业防腐涂料中的适用性。

随着复合铁钛粉在防腐涂料行业地位的提高，有的人为了经济利益，凭着从复合铁钛粉原创技术中获得的一知半解，使用了一些初级原料加工后，打上“复合铁钛粉”的名称在市场上销售，但这并不影响我们的主旋律。希望通过竞争使技术不断进步，产品升级换代，给涂料生产厂家提供更好的产品，带来更丰厚的经济效益。

值得一提的是，中海油常州涂料化工研究院、中海油常州环保涂料有限公司防腐涂料事业部沈海鹰主任曾经对复合铁钛粉进行了综合性的应用研究，形成了具有综合性和权威性的研究报告。由于储存于计算机的资料丢失，未能将研究报告收入本书，使本书失色不少。

书中有些论文公开发表后经网上多次转载，可能与原文有些出入。如有不当之处，欢迎读者批评指正。

（联系人金广泉 13707147533）

编者

二〇一二年十二月二十九日

目 录 CONTENTS

第 1 章 绪论 _____ 1

第 2 章 复合铁钛粉应用研究论文 _____ 5

- ★ 无毒高效防锈颜料——复合铁钛粉及其防锈涂料 刘学文 /6
- ★ 浅色复合铁钛粉的制备 李家权 /11
- ★ 纳米 TiO_2 复合铁钛防锈颜料的研制及产业化进展 金广泉 曹跃云 /16
- ★ 环境友好型防腐蚀颜料在涂料中的应用及研究进展 陈中华 唐英 余飞 /26
- ★ 环境友好防锈涂料的研究进展 沮喜红 胡剑青 王锋 涂伟萍 /33
- ★ 复合铁钛颜料在防锈涂料中的应用研究 霍丽华 邱星林 叶少英 何建华 /43
- ★ 复合铁钛粉改性环氧富锌重防腐涂料的研究 曾凡辉 姜其斌 /48
- ★ 新型环氧防腐涂料的研究 蒋春莲 /52
- ★ 复合铁钛底面合一涂料的研制 曹跃云 金广泉 /56
- ★ 环保水性金属防腐蚀涂料的研制 陈中华 余飞 陈海洪 陈剑华 /66
- ★ 钢结构用超薄型水性环氧防火防腐涂料的研制 刘成楼 隗功祥 /75
- ★ 水性防腐蚀隔热涂料的研制 刘成楼 /83
- ★ 水性丙烯酸酯类防腐涂料性能研究 秦少雄 晏高翔 /90
- ★ 水性醇酸涂料耐盐雾的研究 刘国旭 荆旺 王瑞宏 李幕英 /96
- ★ 纳米插层高性能水性防腐涂料研制 曹跃云 金广泉 /101
- ★ 水性环氧防腐涂料的制备与性能研究 石亚军 陈中华 余飞 /111
- ★ 纳米粒子改性水性防锈漆 陈中华 姜疆 余飞 陈剑华 陈海洪 /120
- ★ 水性纳米复合铁钛防锈涂料的研制 王凤英 /128
- ★ 单组分乳液型防锈涂料的研制 沈良军 涂伟萍 胡剑青 /135
- ★ 水性聚氨酯环氧树脂及其防锈涂料的研制 胡剑青 涂伟萍 沈良军 /139
- ★ 非离子型水性环氧固化剂的合成及其在防锈涂料中的应用
胡剑青 涂伟萍 周继亮 沈良军 /146
- ★ 水性苯丙防锈底漆的研制及初期防闪锈性能的改进
陈剑华 陈中华 陈海洪 崔晓帆 /153
- ★ 复合铁钛粉和交联剂在水性防腐蚀涂料中的应用 刘永庆 /161

第 1 章

绪论

(1) 防锈颜料的分类

在人类社会发展的进程中，人们同时也在发展“表面工程技术”，从人们使用的工具到建筑设施，都注重表面的装饰和防护。特别是进入铁器时代，阻止氧对金属腐蚀的技术更加迫切。在技术非常进步的今天，对金属表面的防护仍然是一个重要的课题。人们为了对使用在各种恶劣环境中的金属设施进行保护，已经研究和开发了各种技术。在众多的表面防护技术中，使用涂料是最经济方便的手段。由于技术的不断进步，又细分为各种功能的涂料，如耐候的面漆、防锈的底漆等。为了制备防锈漆，人们在选择成膜树脂的同时，又开发了防锈颜料。这种功能防锈材料成为制备防锈漆、重防腐涂料不可或缺的组分。在《化工词典》中，对“防锈颜料”的解释为“能延滞或防止金属发生化学或电化学腐蚀的颜料”。

由于防锈颜料只有通过涂料才能发挥它的防锈功能，所以论述防锈颜料就不能不说到防锈漆。为了达到“能延滞或防止金属发生化学或电化学腐蚀”的目的，人们又开发了很多品种的防锈颜料。根据不同品种的防锈颜料制成不同类型的防锈漆。从防锈机理上主要分为：屏蔽型，以片状颜料为主，如环氧云母氧化铁中间漆；钝化型，以可使金属表面钝化的颜料和成膜物质制成的，如醇酸红丹防锈漆。阴极保护型以低于钢铁电动势粉为颜料，使钢铁处于阳极电位而受到电化学保护，如无机硅酸锌涂料。事实上，还有物理屏蔽和化学防锈屏蔽两种方法兼顾的防腐涂料。

防锈颜料按其防锈机理分类见表 1。

表 1 防锈颜料的分类

大类	作用	类型	品种举例
化学防锈颜料	通过自身的化学活性，钝化底材起防锈作用	铅系化合物	红丹、铅酸钙、铅白、碱式硫酸铅、金属铅粉、次氧化铅
		铬酸盐	锌铬黄、铬酸锶、铬酸钙、铬酸钡、四碱式锌黄
		钼酸盐	钼酸锌、钼酸锶、钼酸钙
		磷酸盐	磷酸锌、三聚磷酸铝、磷酸铝锌
		硼酸盐	偏硼酸钡、硼酸锌
物理防锈颜料	本身不溶于水，具有惰性，起屏蔽作用	铁系	氧化铁红、云母氧化铁
		片状	铝粉、锌粉、石墨粉、玻璃鳞片
电化学防锈颜料	有比钢铁更低的电位，起阴极保护作用	金属颜料	锌粉

在社会发展的进程中，随着人们生活水平的提高，开始注意到对环境的保护。其中，也注意到了防锈颜料中还有对环境造成污染的品种，例如铅系（如红丹）、铬酸盐系（如锌黄）等化学防锈颜料，人们把它们归纳为有毒防锈颜料。各国政

府因此先后制定了相应的环保和安全等法规。

事实上,人们在发展金属表面防护技术的过程中,通过对各种材料的优化筛选,研究和实践证明,铅系(如红丹)、铬酸盐系(如锌黄)等化学防锈颜料是优秀的防锈颜料,它是借助于与金属底材发生的电化学反应产生缓蚀、钝化作用而阻止腐蚀的发生。尽管人们对这种颜料应用较早,并且在实际应用中也取得了很好的效果,但是,铅系产品对环境的污染和对人类健康的损害是众所周知的。据资料报道,锌黄也是一种致癌物质,因此法规禁止它们的使用是理所当然的。这些颜料正逐渐被高性能的新型低毒或无毒防锈颜料所替代。

随着科学技术的发展,人们也在不停地研究开发性能更好、对环境友好的防锈颜料新品种。对这类防锈颜料人们习惯称为无毒防锈颜料。无毒防锈颜料包括复合铁钛粉、磷酸盐、钼酸盐、硼酸盐、铁酸盐及离子交换型颜料等,还包括这些颜料中的两种或多种颜料的复合防锈颜料。

(2) 研究开发防锈颜料的意义

防锈涂料主要由成膜物质、功能颜填料、分散液(水或溶剂)和助剂等组成。成膜物质和防锈颜料在防锈涂料中是重要的组成部分。由于成膜物质绝大部分由来自于化石资源的高分子材料组成,相对价格较高,是构成涂料成本的主要因素;而且,地球上的化石资源不可再生,越来越少。防锈颜料既充当了部分填料的角色,又具有防锈功能;而且防锈颜料大部分是由廉价的无机材料组成,资源丰富,相对成本低,价格便宜,因此在构成涂料成本的因素中,性价比是最高的。通过工程实践,为了达到一定的防锈性能指标,只要合理使用性价比高的防锈颜料,选用低一档次的成膜树脂也可以达到目的。成膜树脂成本是构成涂料成本的最重要的因素,选用的成膜树脂如果降低一个档次,将会使得所制备的涂料成本下降很多,给生产厂家带来很好的经济效益。当然,如果对成膜物质进行接枝改性,提高其性能,再选用性价比高的防锈颜料,则会生产出性价比更高的防锈涂料。因此,加强对防锈颜料的研究开发,对加强资源节约型和环境友好型社会建设具有十分重要的意义。

(3) 研究开发防锈颜料面临的难题

纵观防锈颜料发展的历史,我国古代的工匠们早就使用铁系颜料和铅系颜料,但是,现代许多成熟的大工业制备防锈颜料的的生产技术还是从国外引进的。例如,环保型防锈颜料三聚磷酸铝是1981年秋日本帝国化工公司首次工业化的特殊化学品,后来由我国引进,目前国内已有众多的生产厂家。如果想要研究开发一个新的防锈颜料品种,并形成完整的理论和技术,是一件极不容易的事情。

涂料是一个多学科交叉的专业,涉及物理、化学、流体力学、粉体材料等,特别是表面工程技术中的涂料界面理论和应用技术。多种液体(成膜物质和各种助剂)和多种粉体(颜料和各种填料)的混合,必然涉及多种材料相互间的界面问题,涂料施工与底材的界面问题。涉及涂料的动力学稳定性、电稳定性、表面张力与润湿和颜料在多分散体系中的分散等问题。我国研究高端防锈颜料的科研

人员不多，是因为防锈颜料涉及的学科多，研究周期长，花费精力多，没有充足的经费支持是很难支撑下去的。因此，企业不愿冒风险投入这样的研发，他们的工程技术人员更愿意在应用研究方面下功夫。院校拥有研究开发的人力资源，但是一个新产品的开发不是一二期研究生就能开发完成得了的，没有充分的经费是难以支撑下去的。因此，对这种研发周期长，投资风险大的防锈颜料开发面临的形势不容乐观。

(4) 复合铁钛粉的技术特点

在众多环保型颜料中，目前使用效果较好、应用较广的颜料是磷酸锌、三聚磷酸铝和复合铁钛粉。其中，磷酸盐系防锈颜料是最具代表性的品种，这类产品也从单一型向复合型发展。通过改性技术，复合多种类型的材料，提高产品的防锈性能，并形成了一套较为完整的防锈理论。

复合铁钛粉的研究开发思路与改性磷酸锌、磷钼酸锌钙相仿，通过对原材料的精心选择和工艺的优化，将两种以上的材料进行复合，运用了纳米应用技术对材料的表面进行改性，得到一种性价比高的环境友好的防锈颜料，应用于防锈（腐）涂料中。从技术路线的发展过程来说，第一代防锈颜料是以四氧化三铁（ Fe_3O_4 ）粉体为载体，对其进行改性处理后得到复合铁钛粉，用于制备防锈涂料，涂层致密性好、附着力高，属于物理（屏蔽）防锈。第二代产品在第一代技术的基础上，增加了活性物质，使其既保留物理防锈功能，又具有化学防锈功能。正如有的研究者所说的那样，当在涂料中用量少时，复合铁钛粉以屏蔽为主，化学防锈为辅；当用量较多时，则是以化学防锈为主，屏蔽功能次之。第三代复合铁钛粉，仍然是物理防锈和化学防锈两种功能相结合，突出地加强了化学防锈功能和水性工业防腐涂料中的适用性。目前正在使用的 S800 就是这样的过渡产品，即将定型的 S801 产品，主要以化学防锈为主，特别适合于制备水性工业防腐涂料。

随着科技的不断进步，今后，将会有更好的防锈颜料新品种面世，防腐涂料市场将是传统防锈颜料与新型防锈颜料并存，不可能是一种产品统治一个行业。我们期待更多的科研人员参与到防锈颜料研发的队伍中来，让防腐涂料行业有更多更好的环保新产品面世。

第 2 章

复合铁钛粉应用 研究论文

无毒高效防锈颜料 ——复合铁钛粉及其防锈涂料

刘学文

(万达科技(无锡)有限公司, 无锡 214028)

1 复合铁钛防锈颜料研制背景

1.1 社会发展的需要

据资料显示,全球每年因金属腐蚀造成的经济损失高达 7000 亿美元,高出任何一种自然灾害所带来的损失。每年有 10% 的金属被腐蚀。在各种防锈材料中防锈涂料应用最普遍。我国防锈涂料的开发整体水平落后于西方发达国家,仍然以红丹、铬酸盐、铁系颜料、磷酸锌等传统防锈颜料为主。红丹因其污染严重,对人体的伤害很大,目前已被许多国家相继淘汰和禁止使用;磷酸锌防锈颜料虽然无毒,但性能不理想,而三聚磷酸铝因价格原因未能大量使用。国外推出了一系列无毒防锈颜料可与铬酸盐相比,但价格太高,国内很少使用。我国防锈涂料业亟待一种无毒、性能优异而又价格低廉的防锈颜料来提升防锈涂料产品的整体水平。

1.2 我军装备的需要

我国海军装备每年需要大量的防锈涂料,过去以红丹、铁红防锈涂料为主,因为环保的要求,红丹已禁止使用,而铁红防锈涂料性能又不理想,因此,急需一种新的环保型高效防锈涂料。复合铁钛防锈颜料就是在这样的背景下,由中国人民解放军海军工程大学运用超微细技术研制开发,由万达科技(无锡)有限公司组织生产的。

2 复合铁钛防锈颜料产品性能及其特点

复合铁钛防锈颜料从研制到批量生产应用历经了近 6 年的时间,现在市场已有批量销售。根据用途、加入纳米材料的品种和数量以及处理工艺不同,复合铁钛防锈颜料分为 A、B、D、H、F 五种型号 10 个产品(见表 1)。

2.1 无毒无污染

复合铁钛粉与红丹相比有害重金属含量低(见表 2)。

表 1 产品技术指标及适应范围

型号	细度/目	颜色	密度/（g/cm ³ ）	吸油量/（g/100g）	应用领域
WD-A-325	325	黑色	4.5	6~12	适宜制作各类黑色、深灰色等深色防锈底漆、船舶涂料、重防腐涂料等
WD-A-500	500	黑色	4.5	8~14	
WD-D-325	400	白色	2.8	8~14	适宜制作各类各色防锈底漆，取代红丹、磷酸锌等颜料
WD-D-500	600	白色	2.8	10~17	
WD-D-800	800	白色	2.5	14~20	主要用于汽车防锈涂料、水性防锈涂料、各色底面合一涂料、可取代三聚磷酸铝制作中高档防锈涂料
WD-D-1250	1250	白色	2.5	14~20	
WD-B-500	500	灰色	3.4	10~16	可部分取代锌粉用于富锌底漆
WD-H-801	600	橘红色	3.0	12~18	部分或完全取代红丹制作橘红色防锈涂料
WD-H-802	600	粉红色	2.8	12~18	
WD-F-101	400	铁红色	2.5	8~14	取代铁红、云铁等防锈颜料

表 2 复合铁钛粉的重金属含量

型号	Pb	Sn	As	Cd	Cr	Cu	Hg
WD-A 型	<0.02%	<0.005%	<0.000 2%	<0.02%	<0.01%	<0.001%	0
WD-D 型	5.4×10 ⁻⁶	0.75×10 ⁻⁶	9.3×10 ⁻⁶		2.3×10 ⁻⁶		2.5×10 ⁻⁶

2.2 性能优异

以采用 WD-A 型和 WD-D 型铁钛粉的醇酸、环氧防锈涂料的配方（见表 3）为例，进行综合性能测试，结果见表 4。

表 3 防锈涂料配方

单位：%

原 料	WD-A 型铁钛醇酸防锈涂料	WD-A 型铁钛环氧防锈涂料（甲组分）	WD-D 型铁钛醇酸防锈涂料	WD-D 型铁钛环氧防锈涂料（甲组分）
醇酸树脂	38		30	
环氧树脂 E-20（固体含量 60%）		20		20
复合铁钛粉 WD-A-325	30	35	25	25
炭黑	1	1		
硫酸钡	5	12	6	10
碳酸钙	8	10	5	8
滑石粉	8	10	6	10
防沉剂（10%）	4	5		3
防结皮剂	0.2		0.3	
分散剂	0.4	0.8	0.5	0.5
消泡剂		0.5		0.4
复合干料	0.6		0.5	

续表

原 料	WD-A 型铁钛醇酸 防锈涂料	WD-A 型铁钛环氧 防锈涂料 (甲组分)	WD-D 型铁钛醇酸 防锈涂料	WD-D 型铁钛环氧 防锈涂料 (甲组分)
铅干料	0.2		0.4	
二甲苯	1		3	
200# 溶剂油	3.2		6	
混合溶剂		5.7		7.9
中铬黄			8	6
钼铬红			1.3	1.2
立德粉			5	8

表 4 防锈涂料性能

名 称	附着力/级	柔韧性/mm	冲击强度/cm	硬度	耐盐水/d	耐盐雾/h
铁钛醇酸防锈涂料	1	1	50	0.30	18	240
铁钛环氧防锈涂料	1	1	50	0.330	50	500

从表 4 结果可以看出,用复合铁钛粉制得的防锈涂料,其防锈性能大大高于红丹、磷酸锌等防锈颜料。

2.3 适应面宽

复合铁钛防锈颜料适用于聚酯、酚醛、醇酸、环氧酯、环氧树脂、聚氨酯、氯化橡胶、丙烯酸、过氯乙烯、氯磺化聚乙烯、高氯化聚乙烯以及各种改性树脂基料中,其常规技术指标都超过相应的同类红丹防锈涂料(见表 5)。此外铁钛粉也可用于水性防锈涂料中。

表 5 部分使用铁钛粉的涂料品种实测技术指标

项 目	指标							
	铁钛酚 醛防锈 涂料	铁钛醇 酸防锈 涂料	铁钛环 氧酯防 锈涂料	铁钛环 氧防锈 涂料	铁钛聚 氨酯防 锈涂料	铁钛氯 化橡胶 防锈涂料	铁钛氯磺 化聚乙烯 防锈涂料	铁钛过 氯乙烯 防锈涂料
黏度(涂-4)/s	60~100	40~80	50~90	50~90	50~90	60~100	50~90	50~90
细度/ μm , <	60	60	60	60	50	60	50	50
遮盖力/(g/m^2), <	60	50	60	60	70	60	60	60
干燥时间/h<	表干	6	4	4	3	1	4	0.5
	实干	48	24	24	24	24	24	24
硬度<	0.35	0.2	0.3	0.3	0.4		0.2	0.4
冲击强度/ $\text{cm}>$	50	50	50	50	50	50	50	50
附着力/级<	1	1	1	1	1	1	1	1
柔韧性/mm	1	1	1	1	1	1	1	1
耐盐水(3% NaCl)								
浸泡/d	10	>18	>50	>50	>40	>40	>40	>40

3 防锈机理

3.1 WD-A 型复合铁钛粉防锈机理

WD-A 型复合铁钛防锈颜料是一种以三氧化二铁为载体粉, 添加一定量纳米材料复合改性而成的高性能、环保型防锈颜料。

纳米材料的加入大大改善了涂层中颜料和填料的体积填充致密度, 减少了毛细管作用, 提高了涂层对腐蚀介质的屏蔽作用, 因而显著提高了其防锈能力。纳米材料的比表面积大, 表面排列的原子数目与内部原子数目之比明显增加, 而且表面原子的键合状态与内部原子不同, 键态失配, 因而出现非化学平衡 (即表面活性点增多)。在与其它组分 (颜、填料及基料等) 作用时在两个混合相之间产生很大的作用力, 因而漆膜本身的强度、韧性均显著提高 (即综合力学性能提高)。并且涂层-涂层、基材-涂层之间的附着力得到了显著的提高。另外, 由于纳米粒子与涂料中的某些链段产生了某种相互作用, 阻碍了这种链段的运动, 因而涂料的流变特性和热稳定性亦得到改善。

3.2 WD-D 型复合铁钛粉防锈机理

WD-D 型复合铁钛防锈颜料的主要成分是几种形态不同的磷酸盐 (不含铝、锌), 在除掉这种副产品中的有害杂质后 (同时进行必要的预处理) 使它成为一种不含水的聚磷酸复盐, 它本身就具有一定的防锈能力 (耐盐水 3~4d), 然后, 引入几种纳米粉体材料, 使其防锈能力得到大幅提高。

WD-D 型复合铁钛防锈颜料防锈原理: 一是化学防锈, 磷酸根与钢构表面的铁原子反应生成磷酸铁络盐, 牢固地附着在钢件表面, 从而保护钢铁; 二是纳米材料引入后由于小尺寸效应和表面效应而形成超常的致密漆膜, 有效地阻隔了水分子、氯离子、氧气等对钢铁表面的侵蚀。

4 经济效益分析

复合铁钛防锈颜料防锈性能优异、价格低、用量少, 采用复合铁钛粉生产的防锈涂料, 不仅产品品质提高, 无有毒重金属, 而且制漆成本明显降低。以橘红色铁钛醇酸防锈涂料与红丹防锈涂料作对比, 外观接近, 按前面提供的试验配方, 铁钛醇酸防锈涂料中的颜料部分——中铬黄、钼铬红、复合铁钛粉占涂料总量的 34.3%, 以目前市场价格计算, 这些颜料的总成本为 2450 元左右, 而红丹防锈涂料中红丹的添加量如果占涂料总量的 40% 计算 (远低于国家标准), 红丹的成本为 4000 元左右。在其它基料、填料、助剂完全一样的条件下, 两种防锈涂料的原材料成本相差 1500 元/t 左右。而且, 铁钛醇酸防锈涂料各项技术指标均优于红丹醇酸涂料。

对于涂料的最终用户来说, 由于复合铁钛粉的密度比红丹小得多, 在相同漆

膜厚度时,复合铁钛防锈涂料每公斤涂刷面积为 $8\sim 10\text{m}^2$,而红丹防锈涂料每公斤只能涂刷 $5\sim 6\text{m}^2$,因此可以大大降低涂装成本。

5 结语

复合铁钛防锈颜料是一种高科技、新型防锈颜料,性价比优于国内外已有的各种防锈颜料。具有无污染、价格低廉、用其制作防锈涂料基本不改变原制漆工艺等特点。用其制备的涂料,常规技术指标均优于相应红丹、三聚磷酸铝、磷酸锌系列防锈涂料,可以全面取代红丹、磷酸锌、三聚磷酸铝等传统防锈颜料。

目前复合铁钛防锈颜料在国内得到了广泛应用,产品除西藏、内蒙古、青海、宁夏、海南外,其它各省市自治区有规模的防锈涂料生产厂家,都在使用复合铁钛防锈颜料,而且已开始出口俄罗斯、蒙古、韩国等国家。

复合铁钛防锈颜料的推广使用,为提高我国防锈涂料的整体水平,降低生产成本,增强产品在国际市场的竞争力将发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] 李家权. 复合铁钛粉及其系列防锈漆 [C] //中国颜料发展战略及技术研讨会, 2005.
- [2] 金广泉, 曹跃云. 纳米 TiO_2 复合铁钛防锈颜料的研制及产业化进展 [J]. 现代涂料与涂装, 2006, 9 (4).
- [3] 金广泉, 曹跃云. 纳米材料改性防锈颜料——复合铁钛粉 [C] //中国颜料发展战略及技术研讨会, 2005.
- [4] 李家权. 纳米技术在防锈颜料复合铁钛粉及其防锈漆中的应用 [C] //第二届国际防腐涂料技术与发展研讨会, 2003.
- [5] 李家权. 复合铁钛粉及其系列防锈漆 [J]. 涂料工业, 2003, 33 (7): 21~25.
- [6] 曹跃云, 金广泉. 复合铁钛底面合一涂料的研制 [C] //“2006年拜耳杯”全国环境友好型高功能涂料涂装技术研讨会, 2006.
- [7] 格雷斯中国有限服务公司技术组. SHIELDEX (R) 无毒防锈颜料及其应用 [J]. 上海涂料, 2008 (10): 23~26.
- [8] 段继伟, 段红珍, 车呈芳. 纳米片状铝粉颜料的制备及应用进展 [J]. 辽宁化工, 2007, 36 (5): 10~15.
- [9] 陈东初, 刘娅莉, 郑家荣. 环保型磷酸盐防锈颜料在集装箱箱底涂料中的应用 [J]. 表面技术, 2002, 31 (4): 5~10.
- [10] 张建路, 钱俊华. 一种性能优良的重防腐涂料 [J]. 石油化工设备, 2000, 29 (4): 11~15.