

防锈、防蚀涂装技术

■ [日] 佐藤 靖 著

化学工业出版社



防锈、防蚀涂装技术

〔日〕佐藤 靖 著

陈桂富、黄世督 译

刘桂彬 校

化学工业出版社

序

笔者自从事防蚀涂装工作以来，已历经30余年。在刚刚涉足于这一领域时，钢结构的防蚀则完全依赖于油性涂料，而有实用价值的合成树脂涂料，只有醇酸和酚醛两种树脂漆。如果把这种情况与现在相比，则在这一阶段，涂装技术的发展，的确令人瞠目惊视。

此外，人们对涂装的防蚀机理和防蚀性能评价方法等基本问题，也一直在进行认真研究并取得了一些成果。然而，由于涂膜的防蚀性能和耐久性问题相当复杂，它与涂料质量、施工条件和使用环境等多种因素有关，所以，至今仍有许多问题未被阐明。

笔者认为，防蚀涂装本来就是一种应用技术，而且它本身的技术进步也主要是靠实践经验，但如果努力把这种实践经验在可能的范围内与基础研究相结合并使之系统化，则将会有助于涂装技术的发展。

日本自“石油冲击”之后，进入了节约资源和能源时代，因此，整个社会普遍对腐蚀与防护问题提高了认识，于是，不论在技术方面，还是在基础研究方面，都出现了可望进一步发展的机遇。在此形势下，将过去的研究成果加以整理，我认为是很很有意义的，这就是编纂本书的原委。本书如能成为未来发展的一块阶石，则甚感荣幸。由于作者才识浅薄，不足之处在所难免，敬请诸位读者指正。

作者

1981年6月

目 录

1. 绪论	1
2. 涂装防蚀机理	6
2.1 金属腐蚀概念	6
2.2 涂膜对环境的屏蔽作用	12
2.2.1 涂膜屏蔽环境的意义	12
2.2.2 电解质对涂膜的渗透机理	15
2.3 防锈颜料的防蚀作用	43
2.3.1 碱性颜料	44
2.3.2 可溶性颜料	51
2.3.3 金属粉末颜料	59
2.4 涂膜的综合防蚀作用	66
2.5 防蚀涂膜的老化和膜下腐蚀	68
2.5.1 涂膜起泡	68
2.5.2 溶液组成对涂装钢板的腐蚀和涂膜老化的影响	82
2.5.3 涂膜对离子的选择渗透性	88
2.5.4 特殊形态的膜下腐蚀	92
2.5.5 涂膜缺陷部位的腐蚀	99
3. 电化学研究和试验方法	106
3.1 涂装金属电阻的测定	106
3.1.1 直流法	107
3.1.2 交流法	112
3.1.3 电阻法的应用	132
3.2 涂装金属电位的测定 ²⁻²⁶⁾³⁻²⁷⁾	152
3.2.1 涂装金属腐蚀电位随时间的变化	152

3.2.2	涂装金属极化的测定	158
3.3	其他试验方法	169
3.3.1	通电试验	169
3.3.2	涂膜缺陷的探测方法	171
3.3.3	涂膜表面附近溶液内的电位分布	173
3.3.4	用分离涂膜测定的方法	175
4.	防锈防蚀涂装的选择	178
4.1	选择涂装的主要原因	178
4.2	防蚀涂料的种类与特点	178
4.3	腐蚀环境	195
4.4	钢种的影响	203
4.5	施工条件	207
4.6	被涂物体的各种条件	211
4.7	经济问题	213
5.	防蚀涂装的施工	217
5.1	修整底材的重要性	217
5.2	脱脂	218
5.3	除锈	219
5.3.1	锈层的性状	219
5.3.2	喷射处理	225
5.3.3	用动力工具和手工工具除锈	233
5.3.4	酸洗	235
5.3.5	带锈表面的涂装	237
5.4	表面化学处理	243
5.5	焊接部位涂装前的预处理	244
5.6	涂装	246
5.6.1	涂料的调配	246
5.6.2	涂装法	247
5.6.3	涂装环境	248

5.6.4	涂层的重叠涂覆	251
5.6.5	膜厚	257
5.7	涂膜的缺陷及其防止措施	266
6.	防锈防蚀涂膜的维修方法	269
6.1	更新涂装时期的确定	269
6.1.1	从外观上判断	270
6.1.2	用仪器评定涂膜的老化率	273
6.1.3	从经济上考察确定更新涂装时期的有关问题	275
6.2	更新涂装的设计与施工	279
6.2.1	底材处理	279
6.2.2	涂料及涂装	280

1. 绪 论

以钢铁为主的金属材料，在现代文明中是不可缺少的，这一点毋庸置疑。对贵金属材料当然要珍惜使用，但在今天，节约资源和能源已成为全世界共同的努力目标，因此，采取适当的防蚀手段，防止因腐蚀造成的损失，就更为重要。根据日本腐蚀防蚀协会和防锈技术协会的调查，日本因腐蚀造成的直接损失，用Uhlig法进行估计，每年约达2兆5000亿日元*。如果再加上因腐蚀而造成的停工和事故等间接损失，数字将会更大。

如图 1-1 所示，若从经济方面来考察，在未采取防蚀措施时，直接损失和间接损失的总和非常大，而投入的防蚀措施费一旦达到某一数值时，损失就会急剧减少。当腐蚀损失和防蚀措施费总和达最小值时，则所采取的措施便认为是最佳的。

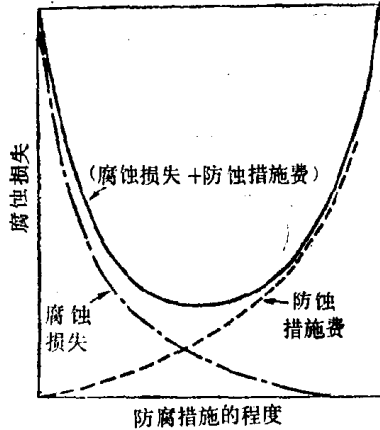


图 1-1 腐蚀损失（直接损失+间接损失）、防蚀措施费及实际腐蚀间的关系¹⁻¹⁾

* 2兆5000亿日元约合人民币200亿元——译注。

1-1) 日本防锈技术协会，腐蚀防蚀协会：わが国における腐蚀损失调查报告书(1977)

但是，防锈措施需要经过长年累月才能看出效果，它只是防止损失的手段，并不直接创造利润，所以在现阶段，还不能认为已经采取了令人满意的措施。

虽然以防锈防锈为目的的技术有许多种，但如表1-1所示，在各种措施中，防锈涂装占了绝对优势，在防锈措施费中，涂装费约占63%。这主要是因为涂装施工不需要特殊的器械和设备，可以在现场施工；对施工对象的形状和尺寸大小很少限制；对新建施工对象的防锈，在多数情况下，其初期阶段投资额比其他防锈方法低，等等。

这种情况反过来也带来了另一种结果，如出现了一些对技术不作充分研究就随便使用涂料的倾向以及由于对防锈涂装的效果及耐久性尚未建立起相应的预测技术，就认为防锈涂装不需要很高的技术水平等错误认识。

表 1-1 从生产和制造方面对各种防锈措施费的统计¹⁻¹⁾

	防锈措施	防锈措施费	比例, %
1	表面涂装	15954.8亿日元	62.55
2	金属表面处理	6476.2亿日元	25.39
3	耐蚀材料	2388.2亿日元	9.36
4	防锈油	156.5亿日元	0.61
5	缓蚀剂	161.0亿日元	0.63
6	电化学保护	157.5亿日元	0.62
7	防锈研究	215.1亿日元	0.84
	计	25509.3亿日元	100%

过去，可以用作防锈的涂料品种甚少，有时明知没有良好的防锈效果，也在施工中使用。不过那时还允许在某种程度上将就一下。但是，现在已开发出各种各样的涂料，完全有可能

按照不同用途分别选择适当的涂装方法。同时，随着社会形势的变化，防蚀涂装工程也不一定是廉价的，所以，其设计与施工一定要有技术上的可靠性。

图1-2¹⁻²⁾引自防锈技术工艺鉴定委员会的报告，它以桥梁涂装和海洋构筑物飞溅区的涂装为例，就现存问题的重要性和难易程度作了评价。对历史较短的海洋构筑物飞溅区的情况而言，很难说涂装体系已达到完全令人信赖的程度。所以，以B1（选定涂装体系）、B10（研制适当的涂装器械）、B7（预测耐久性）等项目最为重要；而对传统的桥梁涂装，则以A1（底材处理）、A2（涂装的环境）、A5（涂装工程组织者）、A6（施工人员）、A7（更新涂装或修补涂装的期限）、A10（涂膜的检查方法）等有关施工项目最为重要。不同的施工阶段，对重点的安排有所不同，但不论在任何情况下，都不能凭主观的经验来判断，而是要强调防蚀涂装的设计与施工必须建立在掌握科学技术的基础之上。

防锈防蚀涂装这门科学，以涂料、涂装技术的进步和腐蚀防蚀理论的建立为基础，有悠久的历史，长期以来，一直依靠积累的经验与技能进行工作。涂料、涂装以及腐蚀、防蚀技术，基本上是以解决实际问题为目的，因此，必须以现场的实际经验为依据。但由于实际出现的问题受很多因素的影响，所以，很难判断每种经验能适用于何种范围。因而，有必要对实践经验用基础理论加以分析、认识和整理。否则就会根据片面的经验而主观臆断。因此，必须将积累的实践经验，运用科学和技术加以概括，使之系统化。这样就可以将过去的经验作为今后前进的源泉而发挥作用。

1-2) 防锈技术に関するテクノロジー・アセスメント，日本产业技术振兴协会
(1979)

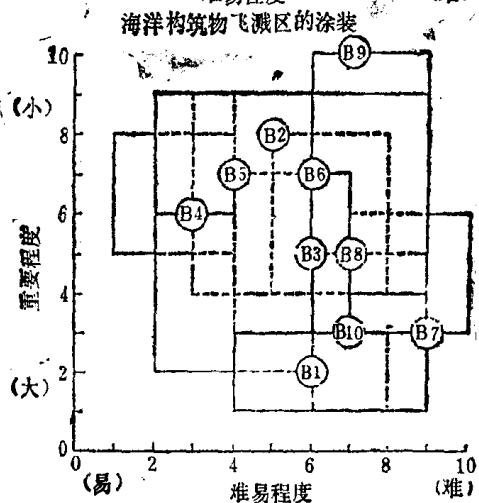
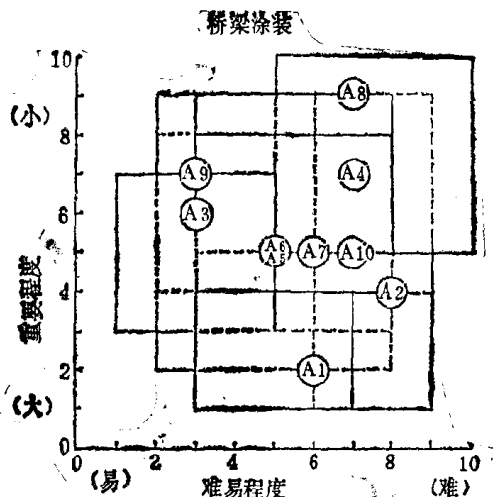


图 1-2 防蚀涂装中的问题分析图解¹⁻²⁾

A1—底材处理；A2—环境条件（外部）；A3—涂装顺序；A4—操作环境（内部）；A5—组织者；A6—施工人员；A7—更新涂装与修补；A8—承担的责任；A9—涂装间隔时间；A10—检查方法；B1—涂装体系的确定；B2—修补方法；B3—检查方法；B4—涂装顺序；B5—施工器械；B6—施工环境；B7—耐久性；B8—维护管理；B9—价格；B10—研制适用的涂装器械

一般认为，常温时在有水和氧存在下发生的腐蚀是一种电化学反应。因此，研究防蚀涂装问题也必须从这一观点出发。诸如性能评定方法、涂装设计的思路等，如果都以防蚀作用的本质为基础，则结果会更为可靠。

2. 涂装防蚀机理

2.1 金属腐蚀概念

金属的腐蚀大致可分为两种类型，一种是在常温下有水和氧存在时发生的，另一种是在高温下金属与所处环境中的物质直接反应时发生的。前者称为湿腐蚀，后者称为干腐蚀。因为通常靠涂装来进行防蚀的情况都属于湿腐蚀，故本章仅对湿腐蚀进行简要论述。

正如铁是产自天然铁矿石（氧化铁水合物和氢氧化铁等）一样，大部分金属在自然条件下，其化合物状态比游离状态要稳定。也就是说，多数金属如果不采取有效的防蚀措施，就会有自发地转变成腐蚀产物的趋向。因此，在考虑腐蚀问题时，该金属在所处环境下表现出的热力学稳定程度甚为重要。这从Pourbaix创建的电位-pH图便可以简便地表示出来。此图是以环境的pH和金属电位的函数来表示金属在热力学上的稳定区和不稳定区的。图2-1为铁的电位-pH图²⁻¹⁾。在腐蚀区，溶液相中金属离子浓度在 10^{-6} (mol/1000g·H₂O) 以上，液相稳定；在不敏感区 (Immunity)，金属状态稳定；在钝态区 (Passivation)，因金属表面上生成了稳定的不溶性化合物而呈现稳定状态。图2-1中的实线表示这些区域的分界线。如果再进一步标出按后述动力学实验方法所确定的腐蚀区，就形成

2-1) 增子升：防蚀技术，18,469(1969)

了虚线围成的阴影区。

在实际的腐蚀问题中，虽然腐蚀速度至为重要，但在所处环境中不稳定性大的金属，腐蚀速度也不一定就快。因此，必须根据化学反应动力学进行判断。

湿腐蚀可以理解为，金属表面形成局部电池而引起的电化学反应。金属表面上由于杂质的存在、氧化膜的缺陷、结晶结构以及机械或热加工不均匀等原因而存在许多不平衡状态。在环境方面，还有局部的温差和氧浓度不均匀等重要因素。因此，在金属表面上将分别出现两个不同的反应区：一是金属变成金属离子而溶解并释放出电子的反应区；一是由于氢离子的还原和氢氧根离子的生成等反应而消耗电子的反应区（图2-2）。放出电子的反应（氧化反应）区域，称为阳极（Anode），消耗电子的反应（还原反应）区域，称为阴极（Cathode）。下面

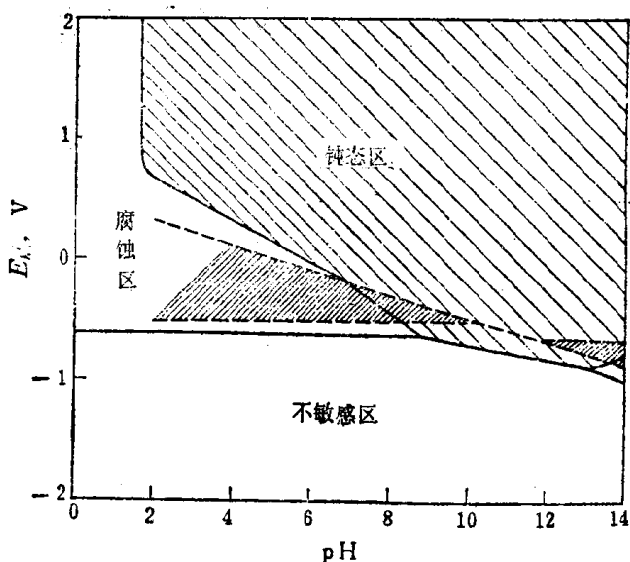


图 2-1 铁的电位-pH图⁽²⁻¹⁾

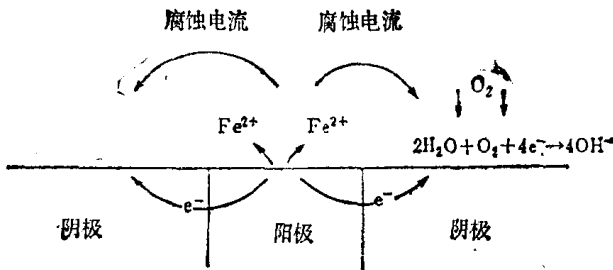
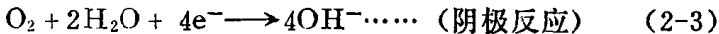
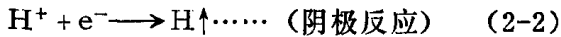
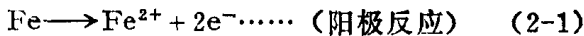
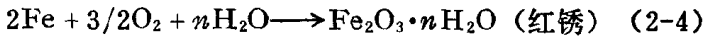


图 2-2 局部电池示意图

以铁为例加以说明：



从铁的整体腐蚀过程来看则如下式所示，是铁变成了氧化铁水合物的反应：



如将此反应剖析成单元反应时，即为上述的阳极和阴极反应。这时所产生的 Fe^{2+} 、 OH^{-} 、 H_2O 和 O_2 等结合在一起，就成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

阳极反应与阴极反应的反应速度，必然是按当量关系平行进行并保持电的中性。因此，如能抑制一方的反应，另一方的反应也就自动地被抑制。进行腐蚀反应的驱动力，是阳极和阴极间的电位差，流动于两极间的电流，其大小即表示腐蚀速度，称为腐蚀电流。

要研究金属的腐蚀进程，探讨一下阳极和阴极电位与电流的关系即可。这种关系称为极化特性。设电流未流动时阳极和

阴极的电位分别为 E_a^0 、 E_c^0 ，电流流动（反应进行）时的电位为 E_a 、 E_c ，则极化 η 定义如下：

$$\text{阳极：} \quad E_a = E_a^0 + \eta_a \quad (2-5)$$

$$\text{阴极：} \quad E_c = E_c^0 - \eta_c \quad (2-6)$$

一般在化学反应进行时，必然要产生一种向相反方向进行的反应阻力，但在电化学反应时，作为动力的两极间的电位差（ $E_c - E_a$ ），与无电流流动时（ $E_c^0 - E_a^0$ ）相比较，只表现为失去了极化的量（ $\eta_a + \eta_c$ ）。

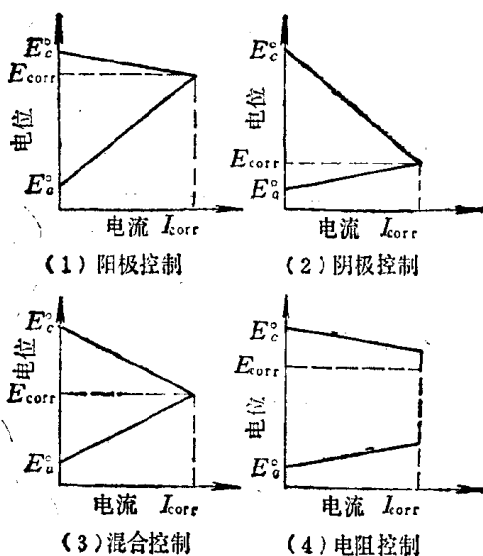


图 2-3 局部电池的极化模式图

图2-3所示为产生局部电池反应时的极化模式图。局部电池具有在 E_a^0 和 E_c^0 之间，使两极反应速度相等的电位 E_{corr} ，在其中并且有稳定的腐蚀电流 I_{corr} 流过。 I_{corr} 主要受阳极的极化控制时称为阳极控制，受阴极的极化控制时称为阴极控制，两

表 2-1 各种防蚀方法的电化分类表

电化学因素	防蚀法种类	具体的防蚀方法	实 例
减少热力学的不稳定性	金属本身的变化	1. 采用热力学稳定性高的合金; 2. 腐蚀产物可以形成连续保护膜之类的合金	1. 铜中加金。铜中加镍; 2. 低合金钢中加铜, 制成耐候钢
	表面处理	1. 电镀耐腐蚀性金属; 2. 涂覆无渗透性非金属层	1. 铁上镀铜、镀锌
	环境处理	1. 进行环境处理以使物体表面形成保护膜; 2. 清除腐蚀产物和腐蚀促进剂	1. 除去水中过剩的 CO_2 , 使 CaCO_3 容易沉淀; 2. 除去形成的络合物, 增大金属离子浓度, 除去阴极去极剂(H^+ , O_2)及其他氧化剂; 3. 保存在干燥容器或装有惰性气体的密闭容器中
增强阴极极化	金属本身的变化	1. 减少阴极面积; 2. 使用氢过电压增加的合金	1. 高纯度锌、铝、铁等在 HCl 、 H_2SO_4 中很稳定; 2. 使铁和As、Sb、Bi等形成的合金, 锌的汞齐化
	表面处理	1. 覆盖具有较高氢过电压的金属	1. 钢镀锌或锡(酸性环境)
	环境处理	1. 阴极型缓蚀剂; 2. 清除阴极去极剂; 3. 阴极保护	1. 钢酸洗时, 使用As、Sb、Bi; 2. 增大pH, 减少溶解氧; 3. 采用外部电源进行阴极保护
增强阳极极化	金属本身的变化	1. 使用可增大阳极型钝化能的合金	1. 铁-铬或镍-铬合金
	表面处理	1. 电镀容易钝化的金属; 2. 使用含有钝化作用颜料的涂料、润滑脂和油	1. 钢镀铬; 2. 使用铬酸锌类颜料(大气暴露条件下)
	环境处理	1. 阳极型缓蚀剂;	1. 铬酸根离子, 亚硝酸根离子等;

续表

电化学因素	防蚀法种类	具体的防蚀方法	实 例
增强阳极极化	环境处理	2. 阳极处理	2. 利用外部电源进行阳极保护
增大阴极和阳极间的电阻	表面处理		1. 涂料或其他保护层
	环境处理	1. 改变腐蚀环境, 使欧姆电阻增大	1. 在由巨大腐蚀电池作用引起的土壤腐蚀中, 使土壤排水以增大电阻

者的影响程度无大差别时则称为混合控制。象带有涂层的金属那样在两极间存在着高电阻时, 则称为电阻控制。从这些概念导出以下公式:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{corr}} &= (E_c - E_a) / R \\
 &= [(E_c^0 - \eta_c) - (E_a^0 + \eta_a)] / R \\
 &= [(E_c^0 - E_a^0) - (\eta_c + \eta_a)] / R \quad (2-7)
 \end{aligned}$$

防腐蚀这一过程如果以电化学形式来表示的话, 就是 I_{corr} 的减少。因此, 为便于理解, 概括为以下几种方法:

- (1) 减少驱动力 ($E_c^0 - E_a^0$), 增加热力学的稳定性, 除去反应物质;
- (2) 增大两极间的电阻 (R);
- (3) 增大阳极的极化 (η_a);
- (4) 增大阴极的极化 (η_c)。

防蚀涂装技术的防蚀机理, 主要是因为加大了第 (2) 项中的 R , 还有基于防锈颜料的作用而增大了 (3) 项中的 η_a 。表2-1中引用了Tomashov²⁻²⁾分类表, 它对各种防蚀原理按电化学性质进行了分类。

2-2) N. D. Tomashov, Corrosion Sci., 1, 77 (1961)