

腐蚀与防护全书

防腐蚀涂料和涂装

中国腐蚀与防护学会 主编

虞兆年 编著

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

防腐蚀涂料和涂装/虞兆年编著。—北京：化学工业出版社，1994

(腐蚀与防护全书)

ISBN 7-5025-1408-2

I. 防… II. 虞… III. 涂料-防腐-抗微生物整理
N. TG174.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 05695 号

出版发行：化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长：俸培宗 总编辑：蔡剑秋

经 销：新华书店北京发行所

印 刷：河北省涿州市印刷厂

装 订：河北省涿州市印刷厂

版 次：1994 年 8 月第 1 版

印 次：1996 年 1 月第 2 次印刷

开 本：850×1168 1/32

印 张：6 1/2

字 数：178 千字

印 数：5001—11000

定 价：11.70 元

目 录

第1章 绪论	1
参考文献	5
第2章 金属腐蚀	6
参考文献	10
第3章 防腐蚀涂料概述	11
1. 涂层系统	11
1.1 底漆	11
1.2 中间层	12
1.3 面漆	12
2. 涂料的组成	12
2.1 成膜物质	13
2.1.1 环氧树脂	13
2.1.2 聚氨酯树脂	17
2.1.3 沥青	20
2.1.4 含氯聚合物	22
2.1.5 酚醛树脂	27
2.1.6 干性植物油	28
2.1.7 醇酸树脂	28
2.1.8 丙烯酸树脂	29
2.1.9 生漆	30
2.2 颜料	32
2.2.1 防锈颜料	32
2.2.2 片状颜料	38
2.2.3 颜料体积浓度	42
参考文献	44
第4章 防腐蚀涂料各论	46

1. 海洋涂料	46
1.1 船舶漆	47
1.1.1 车间底漆	48
1.1.2 防污漆	50
1.1.3 成品舱涂料	55
1.2 海上采油平台涂料	56
2. 汽车防腐蚀涂料	57
2.1 电沉积涂料	57
2.2 自动沉积涂料	60
2.3 防石击涂料	61
3. 锈面涂料	63
3.1 锈面涂料的类型	66
3.1.1 渗透型	66
3.1.2 转化型	67
3.1.3 稳定型	67
3.1.4 惰性化	67
3.1.5 屏蔽型	68
3.1.6 缓蚀颜料	68
3.2 红丹漆	70
3.2.1 红丹漆的组成	70
3.2.2 红丹漆的防锈机理	71
4. 其它防护涂料	75
4.1 磷化底漆	75
4.2 富锌底漆	81
4.3 氯磺化聚乙烯涂料	88
4.4 粉末涂料	92
4.5 换热器涂料	95
4.6 碱性磷酸盐涂料	97
参考文献	98
第5章 防腐蚀涂装	101
1. 表面处理	101
1.1 机械处理	104

1.2 化学处理法	106
2. 锌面的涂装	109
2.1 锌粉漆	111
2.2 铅酸钙底漆	112
2.3 磷化底漆	112
2.4 其它涂料	112
3. 铝面的涂装	113
4. 混凝土表面涂装	116
5. 铜及铜合金的涂装	122
6. 核电厂的涂装	122
7. 海上平台涂装	126
8. 防腐蚀涂装实例	128
8.1 桥梁	128
8.2 贮槽内壁衬里	131
8.3 港湾设施	132
8.4 铁塔	133
8.5 潮气固化聚氨酯涂料的涂装	134
8.6 过江地下钢管涂装	135
8.7 漆膜剥落失败的实例	135
8.8 阿拉伯海湾涂装经验	136
参考文献	137
第6章 涂层的防腐蚀性	139
1. 涂层的透过性	139
1.1 透水性	139
1.2 透氧性	142
1.3 透离子性	143
1.4 吸水性	144
1.5 玻璃转化温度	145
1.6 颜料的影响	146
2. 涂层的起泡	147
2.1 吸水肿胀	147
2.2 气体起泡	148

2.3 渗透压	148
2.4 电渗透	149
2.5 划伤处的起泡	151
3. 层间附着力	156
4. 成膜温度	159
5. 丝状腐蚀	160
参考文献	162
第7章 防腐蚀涂层的测试	164
1. 常规测试法	164
1.1 盐雾试验法	164
1.2 湿热试验	166
1.3 浸渍试验	168
1.4 耐候试验	171
1.4.1 户外天然曝晒的优点	172
1.4.2 实验室内加速曝晒	173
1.4.3 天然曝晒与实验室加速曝晒的关系	175
2. 阴极脱层试验	175
3. 涂层钢板的直流电化学测试	176
4. 交流阻抗谱法	177
参考文献	181
第8章 防腐蚀涂料配方示例	183
第9章 结语	193
参考文献	196

第1章 绪 论

金属、混凝土、木材等物体受周围环境介质的化学作用或电化学反应而损坏的现象称为腐蚀。研究腐蚀的主要对象是金属，其中尤以钢铁的腐蚀最为重要，因为它是大量应用的材料，而且又极易腐蚀。

钢铁、铝、镁、锌等金属材料都有倾向恢复至其原始化合物（矿石）状态。将矿石冶炼成钢需消耗大量的能量。此能量潜存于钢铁中（元素态），它们随时随地可恢复至原始自然的化合态而释放出能量，是化学热力学上自发的过程，即腐蚀现象。所以矿石类化合物（如赤铁矿）是稳定态，而钢铁是不稳定态。但钢铁有强度、延性、展性、导热性等金属特性，还可制成许多合金。人们利用钢铁及其合金、铝、镁、锌等的特性建设了今日的文明。所以保护钢铁等金属，使存在于不稳定态的金属正常发挥功效，阻缓它转化为化合态（锈蚀），延长物体的使用寿命，是防腐蚀工作的一项重要任务。

防腐蚀的作用不仅局限于节约钢铁等金属材料本身。人们往往将钢铁加工成桥梁、钻井平台、导弹巡洋舰、潜水艇、石油化工厂设备、轿车、空调机等，其价值远远超过所用钢材数十倍。一旦这些设施、产品腐蚀报废，就会造成巨大的经济损失。据P. M. Fisk报道^[1]，在英国金属腐蚀（一般是钢铁）的损失每年达几亿英镑。据T. N. Nguyen等报道^[2]美国每年因金属腐蚀造成的损失约占国民生产总值（GNP）的4.2%。

设备的腐蚀损坏还将影响生产的稳定。湖南省某炼油厂的油码头到厂区的埋地输油管线曾因微生物腐蚀，出现穿孔漏油，每年达7~8次^[3]。文献^[4]在介绍钢管涂层时强调，不可忽视管破损的影响，特别是管内的流体为可燃性物质或有毒物质时，往往会引起大灾祸。南京市六合化肥厂曾因设备、管道腐蚀，造成爆炸停产事故^[5]。我国西北地区某贮油罐，虽外壁涂漆维护，但内壁裸露，有水汽腐蚀使钢板锈

薄，致使一工人在罐顶工作时钢板穿破发生人身事故。我国某油田埋地管线中，集油管线孔腐蚀速率为2.4mm/a，供水管为1.8mm/a，水管管线内壁腐蚀速率为1.8mm/a，漏油和漏水事故不断出现，在经济上造成的损失极大^[6]。安徽省化工研究所陈同普等开发了管道内壁粉末涂装设备和工艺，不仅防腐蚀，且可减少阻力；增加了流量，减少了投资和费用。

为了减少腐蚀的损失，人们采取了许多措施，但迄今仍以有机涂层为最有效、最经济应用最普遍^[2,7]。日本防腐蚀技术协会、腐蚀与防蚀协会在调查报告中指出，防腐蚀费用（80年代之前）高达25509.3亿日元，其分类如表1-1所示^[8]。

表 1-1 日本对各种防腐蚀措施费用的统计

防蚀对策	防蚀费用, 亿日元	比例, %
1. 表面涂装	15954.8	62.55
2. 金属表面处理	6476.2	25.39
3. 耐蚀材料	2388.2	9.36
4. 防锈油	156.5	0.61
5. 缓蚀剂	161.0	0.63
6. 电气防蚀	157.5	0.62
7. 腐蚀研究	215.1	0.84
总计	25509.3	100.00

由此也足以说明涂料在防腐蚀中的普遍性和重要性。

涂料是一种化工材料，涂覆于物面上能保护其不受环境的侵蚀，同时并能赋予美观（如轿车漆）、号志（如港湾机械危险部件之桔红色）、伪装（如战车等武器）等等，而且涂装施工方便，不必象搪瓷需大型烘炉、电镀需电镀槽等设备，也不必象阴极保护只限于水下、地下浸没部位。涂装对象可大至跨海大桥、钻井平台；小至自行车、罐头盒等，所以应用范围广阔；而且维修补涂方便，远非搪瓷、电镀可比拟。薄薄的仅几分之一毫米厚的涂层，确有效地起着防腐蚀作用，笔者亲见的一艘潜水艇涂了0.3mm厚的涂层，在海中执勤5年

后回坞检查，漆膜下钢板光亮如初，防蚀功效确实可靠。可以想象，假如世界上没有涂料，则防蚀措施必须采取其它复杂的方法，建设和生产将会受到很大影响。

我国自古就有用生漆保护埋在土壤中棺木的方法。在欧洲，随着工业革命的发展，亚麻油红丹漆及锌白瓷漆等原始的调合漆相继用于机械、火车、轮船、电机等方面。第一次世界大战后出现了硝酸纤维素漆以满足汽车装配线快速干燥的要求，同时施工工具从古老的漆刷发展至用空气喷枪。其后出现了酚醛桐油快干漆，在30年代出现了醇酸瓷漆，具有优良的耐候性，既可刷涂于户外建筑，也可喷涂作为车辆的烘烤瓷漆。第二次大战后出现了许多新型的涂料，计有锌铬黄防锈底漆、磷化底漆、氯化橡胶漆、氯乙烯/醋酸乙烯共聚体涂料，车辆的烘漆则由单纯的醇酸烘漆进展为三聚氰胺—甲醛/醇酸烘漆，不仅干燥迅速，而且耐晒性、硬度、耐油性等都大幅度上升。在50年代发展了环氧树脂和聚氨酯树脂，对提高防腐蚀涂料的性能起了很大作用，同时还发展了富锌底漆、丙烯酸涂料。60年代出现了阳极电沉积漆，使流水线上产品的底漆发生了很大的改变，同时船底的防锈、防污漆的有效期相继延长，船舶的油舱、陆地油罐的内壁衬里用环氧或聚氨酯涂料均已成熟。与此同时出现了有机锡毒料应用于轻金属船壳。70年代出现了阴极电沉积漆，其防腐蚀性大大超过阳极电沉积漆，并开始在汽车厂流水线及冰箱、洗衣机流水线上试用。船底漆则出现了有机锡共聚体自抛光防污漆。至80年代阴极电沉积漆在大部分汽车厂相继普及，脂肪族聚氨酯漆由于其耐日光曝晒及耐化学品，应用范围由飞机蒙皮扩大至钻井平台的上层面漆等。此时人们开始更关心环境保护，关心涂料的污染和毒性，发展了粉末涂料、水性涂料和高固体涂料以减少溶剂的污染，开发了无毒的防锈颜料。有机锡防污漆由于使海洋养殖生物（牡蛎等）中毒致畸，已受各国不同程度的限制。70年代以来造船工业的涂装大有改进，广泛采用流水线钢材表面抛丸处理，并立即涂上车间底漆，既保证了质量，又节约大量人工。磷化处理也有进步，倾向于薄膜、低温、快速、结晶细密、低渣、与涂料配套性好。阴极电沉积漆则发展厚膜型，可达 $35\sim 40\mu\text{m}$ ，提高耐腐蚀性，

氟涂料的寿命可达20年之久。

以上只是回顾防腐蚀涂料方面之主要动态，其发展年代，是指较为大量实用的时期，并非早期的探索发明。半世纪来，防腐蚀涂料进步迅速，笔者可归纳为下列几方面的原因：

(1) 高分子化学、合成树脂之进展，提供了优良的成膜物质，如环氧树脂、聚氨酯树脂、氟树脂等，其耐腐蚀功能远非早期的油性漆所能比拟的。

(2) 用户方面之工艺发展，提出新要求，促使涂料不断进步，如造船厂的保养车间底漆、汽车底的防石击涂料、石油化工厂的促热交换器涂料等。大型客机的磷酸酯Skydrol的应用，促进了脂肪族聚氨酯蒙皮涂料的发展。

(3) 施工应用方法迅速进展，使涂装技术本身已发展成为门类繁多、装备复杂的专门技术，同时也促进了涂料的进步，例如高压无气喷涂工艺，促进了触变性厚膜涂料的开发，电泳槽和超滤技术促进了汽车底漆的革命，静电喷粉的各式装备及回收设备的进展，促进了近年来粉末涂料的飞跃。

(4) 科研和学术方面。半世纪以来国外学者对防腐蚀涂料做了大量研究。英国剑桥大学的U. R. Evans, 其同事J. E. O. Mayne, 曼却司脱大学的J. D. Scantlebury, 德国Stuttgart大学及涂料研究所的W. Funke, 美国Lehigh大学的H. Leidheiser, Jr., North Dakota州立大学的Z. W. Wicks, Jr., 法国的H. Jullien, 捷克的M. Svoboda, 印度的M. Yaseen, 日本的佐藤靖, 以及许许多多的研究人员, 既培养了人才, 又探讨了涂料防蚀的机理, 促进了涂料的不断进步。

(5) 政府部门对环保、劳动保护的要求, 促使开发了水性、无溶剂、高固体、粉末涂料, 无毒颜料。促使氯化橡胶降低 CCl_4 含量, 聚氨酯漆降低游离单体含量, 限制有机锡防污剂, 促进了开发无毒的低表面能防污漆等。

我国涂料工业开创至今已有79年, 生产了大量的防腐蚀涂料, 收到较好的效果, 但较之国外先进水平尚存在很大差距。除了不断研究开发新的涂料品种之外, 涂料的应用技术更不容忽视, 因为涂料仅是

半成品，所以，要求设施及产品必须有良好的表面处理、严格的喷涂施工管理、涂层质量检验等，由用户单位、施工单位和涂料生产厂密切配合，才能取得良好的防腐蚀效果。

参 考 文 献

- [1] P. M. Fisk, *Paint mfr.*, 1963, 33, No. 11, p. 390.
- [2] T. N. Nguyen et al., *Jour. of Coatings Tech.*, 1991, 63, No. 794, p. 49.
- [3] 周孟常, 腐蚀与防护, 1987, No. 2, p. 50.
- [4] 王志康, 粉末涂料与涂装, 1988, No. 4, p. 31.
- [5] 李长海, 腐蚀与防护, 1985, No. 6, p. 36.
- [6] 陈同普, 梁民森, 涂料工业, 1987, No. 1, p. 18.
- [7] C. G. Munger, *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, NACE Edition, 1984.
- [8] 藤田正敏, 涂装と塗料, 1988, No. 414, p. 37.

第2章 金属腐蚀

金属腐蚀可分为以下几种类型：

(1) 电化学腐蚀。金属在水溶液中形成电池而引起的腐蚀，是在防腐蚀领域中最主要的研究对象。

(2) 化学腐蚀。例如钢铁炉门的高温氧化，并无水溶液形成电池。

(3) 生物腐蚀。例如地下埋管的细菌腐蚀。

按其腐蚀产物类型，金属腐蚀又可分为：

1. 成膜型。如铝氧化时，生成氧化铝薄膜，阻缓了金属的进一步氧化。金属在稍高温度时与空气中的氧反应生成氧化物膜，当膜层很薄时，氧能容易透过，氧化使膜增厚的速度与膜厚度无关而为恒值，即所成膜厚与氧化时间呈线性关系：

$$\frac{dy}{dt} = k \quad \text{或} \quad y = Kt + K'$$

当形成的膜层已较厚时，膜的氧化增厚速度受膜的阻挡，增厚速度与膜厚成反比，即成膜的厚度与氧化时间呈抛物线关系：

$$\frac{dy}{dt} = k \frac{1}{y} \quad \text{或} \quad y^2 = Kt + K'$$

上式中 y 为膜厚度， t 为时间。

以上概念在配制耐高温漆时可供参考。

2. 不成膜型。例如钢板在盐水中，阳极产生的 Fe^{2+} 不能就地成膜，须在离开阳极处遇上阴极产生的 OH^- 离子沉淀成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，再在外层氧化成铁锈 $\text{FeO}(\text{OH})$ ，或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，不能在钢面上生成紧密的膜阻挡金属的进一步的腐蚀。

W. R. Whitney 提出了电化学腐蚀的理论⁽¹⁾，其后 W. D. Bancroft、T. P. Hoar、U. R. Evans、R. S. Thornhill 等等都作了发

展。在水溶液中，由于不同金属的电位差，可产生腐蚀微电池。即使在同一金属板，由于其局部内应力的差异、焊缝成分的不同、电解质溶液的浓度差、温度差、溶液中氧浓度差等等，都会产生电位差而引起腐蚀。几种常用金属在25℃该金属盐的水溶液中的标准电极电位见表2-1。

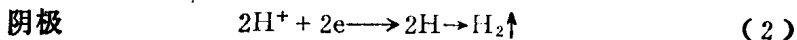
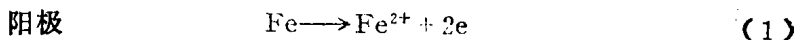
表 2-1 常用金属的标准电极电位(25℃)

电极反应	电位, V	电极反应	电位, V
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2.38	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e$	-0.140
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1.66	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0.126
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0.763	$\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$	0.0000
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0.44	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0.34

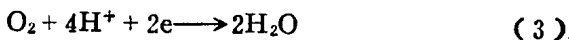
以上标准电极电位是该金属与其离子（活度为1时）的电位值，在不同条件下，其序列不同，如在海水中的序为：

↑ 活泼, 阳极	镁
	锌
	铝
	低碳钢
	铸铁
↓ 钝, 阴极	铅
	锡
	黄铜
	铜
	304不锈钢

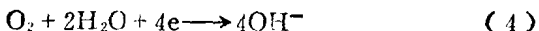
腐蚀电池反应（钢板为例）：



（酸性溶液的析氢反应）



（酸性溶液的氧还原反应）



(中性或碱性介质中的氧还原反应)

反应式(2)是析氢反应,较为危险,用于强酸介质的浸渍,涂层必须慎重,以免偶有个别毛孔漏洞透过。涂层易破损,钢板快速蚀穿,如有必要,则采用聚苯硫醚、聚三氟氯乙烯等高性能树脂,并严格检漏修补后才可投入使用。对于较弱的酸性介质可用生漆等,也必须细心施工。

反应式(4)在中性、碱性介质中的氧还原反应对于防腐蚀涂料来说是最重要的反应,在一般大气中及海洋环境的腐蚀均属此类。由于在阴极部位产生碱性的 OH^- 离子,会使油脂型、醇酸型漆膜皂化剥落。此外,因为该反应(4)必须有氧参加,而在海水深处氧浓度很低,故金属腐蚀反应非常缓慢。日常见到的有些腐蚀是由于氧浓差引起,如铆钉下、锈层下等均因氧供应少而成为阳极。钢板上的露滴,外层供氧多而形成阴极,中心供氧少而成为阳极的腐蚀凹坑如图2-1所示。

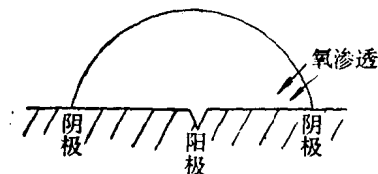


图 2-1 由氧浓差引起的腐蚀

随着腐蚀的深入,由于氧浓差电池的作用,生成了环。外环的氧供应多成阴极而呈碱性(淡红色),中心氧浓度低而成阳极呈蓝色,两者之间铁离子遇到碱性液而生成锈环。这种生成的环称之为Evans环,如图2-2所示。

腐蚀电池的驱动力是两个电极间的电位差 ΔE 。

所以该电池的腐蚀电流为:

$$I = \frac{\Delta E}{R_a + R_c + R_c + R_w}$$

U. R. Evans^[2]阐明钢铁在大气中腐蚀的机理:将含有酚酞指示剂和铁氰化钾的NaCl溶液滴于钢铁表面,腐蚀开始后阴极部位呈碱性,使酚酞呈淡红色,阳极部位有铁离子溶出,遇铁氰化钾而呈蓝色,钢面上有淡红色和蓝色小点,

式中 R_a ——阳极电阻，
 R_c ——阴极电阻，
 R_e ——电解质溶液电阻，
 R_w ——外接线路电阻。

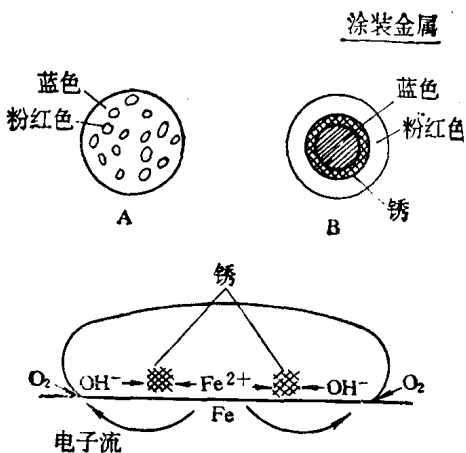


图 2-2 Evans 环

电流越大，腐蚀速率越快。由于腐蚀电流的流动，引起该电池电位差的降低，产生了极化。阳极电位向正方向移动（阳极极化），阴极电位向负方向移动（阴极极化），减少了两极之间的电位差，减缓了腐蚀。

U. R. Evans 图示了腐蚀电流与电位的关系。为了简化表达，将极化曲线用直线表示（图 2-3 a、2-3 b、2-3 c、2-3 d）。

图 2-3 b 是高电阻的腐蚀电池，例如受屏蔽型涂料的阻挡，电阻大，使电流变小。

为了减少腐蚀，须降低腐蚀电流，在原始 $E_c - E_a$ 不变的情况下，可采用电阻控制（优良的厚层漆膜），阳极控制（如铬酸盐底漆使阳极钝化），阴极控制（如锌或钙颜料在阴极生成碱性沉积层，也可用优良涂层，透氧率低，阻滞阴极的氧还原反应）。也可采取兼有阳极控制的铬酸盐底漆，上罩环氧沥青的电阻控制及阴极控制的混合控

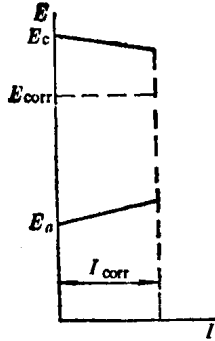
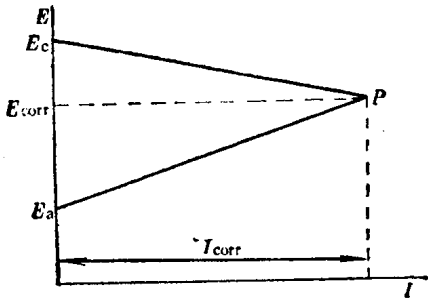


图 2-3 a 低电阻的腐蚀电池

图 2-3 b 高电阻腐蚀电池

I_{corr} —腐蚀电流; E_c —阴极电位; E_a —阳极电位; E_{corr} —腐蚀电位或称稳定电位 (Rest potential)

I_{corr} , E_c , E_{corr} , E_a 意义同图2-3a

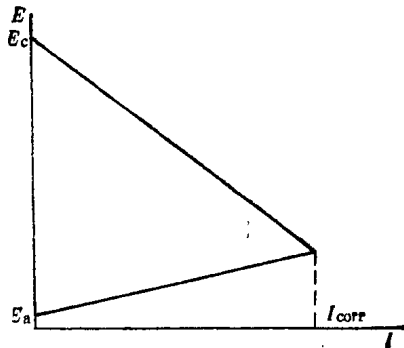
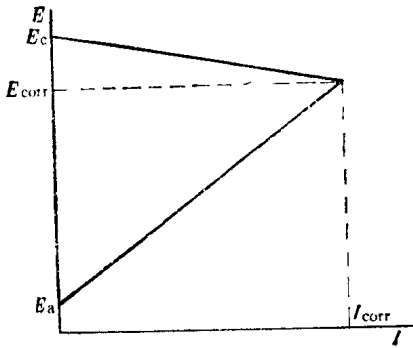


图 2-3 c 阳极控制的微电池

图 2-3 d 阴极控制的微电池

E_c , E_{corr} , E_a , I_{corr} 意义同图2-3a

E_c , E_{corr} , E_a , I_{corr} 意义同图2-3a

制, 来控制腐蚀。

参 考 文 献

- [1] W. R. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 1903, 25, p. 395.
- [2] U. R. Evans, Metal Ind., London, 1926, 29, p. 481.

第3章 防腐蚀涂料概述

1. 涂层系统

以防腐蚀为主要功能的涂料称为防腐蚀涂料，如港湾防蚀漆及贮罐内壁衬里。它们在许多场合往往有几道涂层，以组成一个整体系统发挥功效，包括底漆、中间层和面漆。也有些涂层体系如汽车漆，外层强调高装饰性、耐候性，而底层的电沉积漆则强调防腐蚀性。也有些涂层不是复层系统，而仅是单层，如粉末涂料。

1.1 底漆

底漆是整个涂层系统中极重要的基础，具有下列特点：

(1) 对底材（如钢、铝等金属表面）有良好的附着力，其基料往往含有羟基、羧基等极性基团。

(2) 因为金属腐蚀时在阴极呈碱性，所以底漆的基料宜具耐碱性，例如氯化橡胶、环氧树脂等。

(3) 底漆的基料具有屏蔽性，阻挡水、氧、离子的透过。

(4) 底漆中应含较多的颜料、填料，其作用是：①使漆膜表面毛糙，增加与中间层或面漆的层间密合；②使底漆的收缩率降低，因为底漆在干燥成膜过程中，溶剂挥发及树脂的交联固化，均产生体积收缩而降低附着力，加入颜料后因颜料并不收缩，整个漆膜的收缩率变小，保持底漆的附着力；③颜料颗粒能屏蔽减少水、氧、离子的透过。

(5) 某些底漆中含有缓蚀颜料(如铝材底漆常含铬酸锌颜料)。

(6) 一般底漆的漆膜厚度并不高，因太厚会引起收缩应力，损及附着力。

(7) 底漆应对物面有良好的润湿性，对于焊缝、锈痕等部位能