

陈克忠 著 (广州电器科学研究所)

带锈涂料的性能 及应用(70型)

174.461

机械工业出版社

带锈涂料的性能及应用(70型)

陈克忠 著

(广州电器科学研究所)



机械工业出版社

本书介绍的70型带锈涂料是一种新型转化型的带锈涂料。钢铁件表面的除锈,就目前状况看来,都有劳动强度大,工作环境恶劣并造成环境污染的缺点。而为改善劳动条件,避免环境污染,研制成功了带锈涂料。书中以较多篇幅系统地叙述了这一涂料的性能和施工方法,以及在不同条件下使用时对配套漆的要求。

最后一章还介绍了适用于中小型零件的76型化锈-磷化液的工艺,为实现除锈及磷化一步法提出了方向。

本书可供工厂油漆施工人员和专业技术人员参考,也可供设计部门、高等院校有关人员参考。

带锈涂料的性能及应用 (70型)

陈克忠 著

(广州电器科学研究所)

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第117号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $2 \frac{5}{8}$ · 字数 55 千字

1983年4月北京第一版·1983年4月北京第一次印刷

印数 00,001—11,200, 定价 0.67 元

*

统一书号: 15033·5502

目 录

第一章 绪论	1
一、带锈涂料的产生和发展	1
二、70 型带锈涂料的作用	3
第二章 70 型带锈涂料的组成及原理	6
一、概述	6
二、70 型带锈涂料的组成	7
三、70 型带锈涂料转化液的作用	8
四、70 型带锈涂料成膜液的作用	10
第三章 制备工艺	15
一、转化液的配制	15
二、成膜液的配制	15
三、转化液和成膜液的化合工艺	16
第四章 施工方法	18
一、70 型带锈涂料施工方法的特点	18
二、施工前的表面预处理	18
三、在厚锈上的涂刷施工	19
四、在无锈、薄锈和完整的氧化皮、旧漆皮上的施工	20
五、在旧设备上进行维修时的施工	20
六、在潮湿表面上的施工	21
七、在细雨中施工	21
八、加速漆膜固化速度的措施	22
第五章 对配套漆的要求	24
一、在室内一般大气条件下	24
二、在室外一般大气条件下	25
三、在化工大气条件下	27
四、在山洞或地下室的大气条件下	28
五、在长期浸海水或淡水的闸门上使用	29
六、在船舶上的应用	29
七、在航标灯浮鼓上的使用	30
第六章 样品试验结果	31

IV

一、在一般露天条件下的大气曝晒试验	31
二、在户外化工大气条件下的曝晒试验	33
三、抗盐水腐蚀试验	34
四、抗自来水腐蚀试验	35
五、抗汽油腐蚀试验	36
六、物理性能指标及其它性能	39
第七章 70 型带锈涂料的使用效果	40
一、在户外放置的机电及机械设备上的应用情况	40
二、在船舶上的应用情况	42
三、在石油化工部门应用情况	44
四、在水闸上的应用情况	44
五、在航标灯浮鼓上应用情况	45
第八章 有关实际应用中的一些问题	47
一、“余酸”的影响	47
二、配套漆的层次和厚度	47
三、对“再生锈”时的处理办法	48
四、漆膜的烘焙处理	48
第九章 76 型化锈-磷化液	50
一、概述	50
二、76 型化锈-磷化液的特性	50
三、抗腐蚀性能	52
四、配方及原理	53
五、槽液的调整和控制	58
六、使用方法	68
七、硫酸根离子的影响	71
八、使用效果	73
结束语	74
后记	77

第一章 绪 论

一、带锈涂料的产生和发展

钢铁腐蚀所造成的损失是非常惊人的。根据本世纪五十年代初的统计数字来看，世界上每年由于腐蚀而报废的钢铁设备材料，相当于全年金属产量的三分之一。而腐蚀引起的损失还包括钢铁设备的制造和维修，各种防腐措施的费用，以及由于腐蚀所造成的停工减产和产品质量降低、大量工业原料的渗漏（如管道漏油、漏气等）所造成的损失和消耗。

为了保护钢铁设备不受腐蚀，延长其使用寿命，最常用的抗大气腐蚀的防腐措施，主要是在钢铁表面上涂防腐油漆。但要使得漆膜的防腐性能达到要求，则必须在涂漆前先把铁锈去除干净，因为铁锈是一种疏松而多孔性的物质，如果不去除就在其上涂刷油漆的话，将导致漆膜附着不牢且多孔隙，而防腐效果则随之下降。为此，涂漆前的除锈处理工作，历来是涂漆施工工艺中的基本守则。但是，众所周知，除锈，特别是固定钢铁设备上的大面积除锈，以及高大的铁架及水闸门等特殊设备除锈，都是一项十分艰苦而繁重的劳动。而某些地面上的钢铁装备可以用喷砂除锈代替人工除锈，但由于在喷砂除锈过程中四处飞扬的砂尘和锈尘，轰鸣的声响，都会造成严重的环境污染。而且长期从事喷砂除锈工作的工人，还易得矽肺病。凡此种种，都说明了除锈工作存在的问题很多，在工艺上有进一步改革的必要。而本书所介绍的带锈涂料，也就是除锈工艺的革新方法之一。

大约在本世纪五十年代初期，带锈涂料在国外杂志上已开始有所报导，但公开发表的资料主要是涂料的名称型号（尚未成为定型的商品），以及试验研究工作的部分情况。至于详细的产品配方、施工工艺和生产工艺则尚未见到。国内在六十年代末，不少单位也相继对带锈涂料这个工艺开展了试验研究工作。根据目前了解的情况，国内的带锈涂料可分为二种：

1. 稳定型

它主要的作用是对铁锈起抑制作用，亦即维持现状，防止进一步扩大。它的组成基本上是在铁红防锈底漆的基础上添加一些效力较大的缓蚀剂，如胍盐和硬酯酸铝之类。它的防锈能力要比一般常用的防锈底漆有所提高，但对于铁锈却没有明显的化学反应。近年来国内有些单位在稳定型配方里又添加少量能转化铁锈的有机酸，并称之为稳化型，但由于添加量有限，只能转化很微量的铁锈。总之，稳定型带锈涂料可以在微薄铁锈的钢铁设备表面上发挥作用。

2. 转化型

它主要是由能够转化铁锈的物质，如：磷酸、有机酸、亚铁氰化钾等和能够形成漆膜的树脂液，如聚乙烯醇缩丁醇树脂、乙醇、丁醇等组成。它的特点是能够转化一定程度的铁锈，锈层厚度大约在 80~100 微米左右。它的化锈能力固然比稳定型带锈涂料强，但它固体含量却比前者少，成膜后的厚度只有稳定型涂料膜的一半左右。但以往国内外文献上介绍的转化型带锈涂料还有一个缺点是：必须把转化液和成膜液分装二罐，到使用时才按一定的比例临时混和均匀后才施工，混合后的涂料如使用不完只好作废，因它经过一定时间后会胶结成块，不好再用。这样，就给大面积的施工带来

不方便。

70 型带锈涂料是上述转化型带锈涂料的改进和发展，它并不象目前国内外资料上报导的转化型带锈涂料那样，需把转化液和成膜液分开贮存。70 型带锈涂料的转化液和成膜液已能在制备时，通过一系列的化学反应之后，配成单相的涂料液，以单一包装的形式出现。而且在密闭的容器中尚可放置六年之久而不变质。在施工过程中，如一时用不完时，可以倒在一个可密闭的容器中贮存，待下次再继续使用。此外，它还具有在潮湿表面上施工涂刷的性能，可以在带微量水分的表面上涂刷，对水分有置换的作用（但在涂刷过程中，不允许外来水流继续溅滴在未固化的漆膜上）。这就为早晨户外带露水的钢铁表面上的涂刷，雨过初晴时的钢铁设备上的施工，以及阴暗潮湿的山洞内钢铁装置上的带锈涂漆提供了方便。在厚锈上涂刷时，为了使铁锈转化得比较彻底，还可以在涂刷一次 70 型涂料后廿五分钟，在它尚未固化的情况下，再重复涂刷一次（超过廿五分钟后也可以重刷，只是重刷的时间间隔越长，漆膜固化的时间也需相应延长），以提高涂料的化锈能力。

二、70 型带锈涂料的作用

70 型带锈涂料经鉴定、投产后，已在国内电工、机械、石油化工、建筑、交通运输、水利工程等方面推广应用，在提高工效、节约人力方面，效果明显。据近年来使用部门反映，随着钢铁设备外形复杂情况和锈蚀程度的不同，一般可提高工效 2~33 倍。

但必须强调指出的是，70 型带锈涂料只是一种可以转化铁锈的底漆，因此，它的使用要求也包含着一般底漆的特

点，如：在户外或含有腐蚀性介质的环境中，必须覆盖有相应的面漆等。但由于它的具体施工方法与一般底漆又有些不同（详见以下各有关章节），所以，在施工之前，必须对本涂料的性能和要求先作充分的了解，严格按照规定的各项原则进行施工，才能起到应有的作用。70 型带锈涂料具有以下几方面的作用：

1. 化锈的作用

一般涂料只有机械遮盖的作用，它把钢铁表面与周围介质隔绝开，使钢铁不因直接与有害介质接触而受腐蚀，但本涂料除了具备有同样的作用外，尚能把一定数量的铁锈转化为涂料中的颜料，从而节省了许多涂漆前除锈的工作量。

2. 排水的作用

绝大部分的油漆不能在潮湿的表面上涂刷，这是由于水是极性物质，而油漆中的树脂、溶剂是非极性物质，两者不能混合成单相物体，因此如果在油漆中含有较多水分时，就会影响漆膜的附着力和固化性能。但 70 型带锈涂料中既含有非极性的高分子化合物，又含有极性的亲水物质，它可以渗透过薄薄的水膜粘附在金属的表面上，然后让一部分水分在涂刷中排走，另一部分水分在漆膜固化过程中与溶剂一起挥发掉。

3. 缓蚀的作用

众所周知，金属在大气中的腐蚀，主要是由于金属表面在有水膜、氧及空气中腐蚀性介质（如二氧化硫）和工业粉尘等的存在而构成无数微电池，并因此引起的电化学腐蚀过程。钢铁表面上的漆膜固然可以防止大气中腐蚀性介质到达钢铁表面，但这一层膜毕竟还有许多孔隙，在大气中暴露一段时间后，由于这些孔隙的存在，以及漆膜本身的老化，会

出现粉化或裂纹现象，经过一定时间后，最终仍然不能避免受到周围环境有害介质的侵袭，在此时，就需用相应的缓蚀剂来抑制电化学腐蚀的过程而起保护作用。而 70 型带锈涂料中的某些添加剂，就起到了这种作用。

4. 底漆的作用

70 型带锈涂料作为底漆虽然兼有以上几节所叙述的各种特殊作用，但它由于在涂刷施工时，所允许的粘度较小，所以成膜后厚度较薄，孔隙较多，因之在腐蚀性严重的大气环境中，必须与其它施工粘度大的底、面漆（如：醇酸树脂漆、沥青漆、环氧树脂漆……等）相配套使用，可以起到相辅相成的作用。

第二章 70型带锈涂料的组成及原理

一、概 述

如上所述，铁锈是一种疏松而多孔的腐蚀产物，对钢铁不具有保护作用，在大气中，只要吸收了水分和氧气之后，铁锈还会继续不断地扩大和加深。但它对钢铁的附着力很不牢靠，只要稍稍擦一擦，敲一敲，就会剥落。显而易见，如果把油漆直接涂刷在那些疏松的铁锈上，就象在沙滩上建筑房子，其效果是可想而知的。

带锈涂料的基本原理是把有害的铁锈变成漆膜中有用的东西，给铁锈找到一个比较恰当的“出路”。我们知道，铁蓝是造漆工业中的防锈颜料之一，它可由低价铁和黄血盐钾或钠直接化合而成，另外，钢铁与磷酸经化学反应后所生成的磷酸铁与磷酸一氢铁等化合物，是一般常用的磷化处理所生成的磷化膜的组分之一，而磷化膜对于提高涂漆层的附着力和防腐效果具有重大的作用。70型带锈涂料的主要作用原理，就是让它在涂刷施工过程中使一部分铁锈逐步地转化为漆膜中的防锈颜料。与此同时，也象磷化处理工艺那样，把另一部分铁锈变成对加强底、面漆具有积极意义的磷化膜。

因此这些转化铁锈的物质和能与钢铁起磷化作用的物质，在带锈涂料中构成了“转化液”；而树脂和有机溶剂等高分子物质就构成了成膜液。此两者是带锈涂料的基本组分。但是，由于转化液的物质是极性的，而成膜液物质是非极性的，两者在一般情况下很难混合成单相体，正象油和水是两

个互不相溶的物质一样。因此，目前能找到的国内外有关转化型带锈涂料的资料，其施工方法大多是这样二种：

1. 先涂转化液，后涂成膜液。
2. 把转化液和成膜液作短时间的混合，即随配随用。

在70型带锈涂料初期使用时，也曾采用过以上两种方法，但由于在具体施工过程中，暴露出这种施工方法的局限性，为此，我们通过进一步研究，改进为目前的施工方法，亦即可以象单包装的油漆那样，打开容器即可使用，一次用不完，可以装在另一容器中，留在下次再用。

二、70型带锈涂料的组成

70型带锈涂料的主要配方如下：

1. 成膜液

由成膜物质61号树脂、煤焦油等，还有作为溶剂的二甲苯、酒精和丁醇以及作为颜料的碳黑所组成。

2. 转化液

由磷酸、亚铁氰化钾、酒石酸等所组成，同时也含有一部分酒精。

各组分的含量见表2-1。

表2-1 70型带锈涂料组成成分

组分名称	重量百分比 (%)	备 注	组分名称	重量百分比 (%)	备 注
61号树脂	15		二甲苯	5	工业用
煤焦油	8	比重1.1~1.2	2123酚醛树脂	0.5	
磷酸	45	比重1.7	碳黑	2	工业用
亚铁氰化钾(钠)	5	工业用	酒石酸	0.5	
丁醇	5	工业用	酒精	余量	

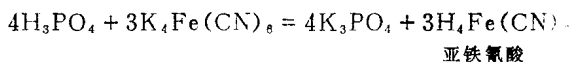
注：1.磷酸的含量是指含浓磷酸水溶液的量。

2.碳黑的规格不作严格规定。

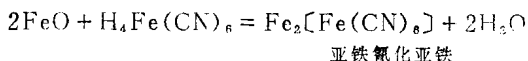
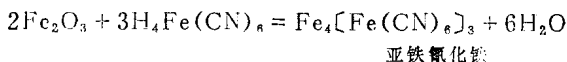
三、70 型带锈涂料转化液的作用

1. 化学反应过程

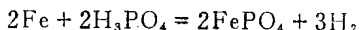
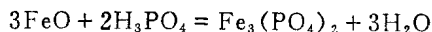
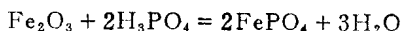
1) 磷酸和亚铁氰化钾进行反应, 生成白色亚铁氰酸:



2) 亚铁氰酸和氧化铁进行反应生成亚铁氰化铁及亚铁氰化亚铁:



3) 部分多余的磷酸和氧化铁起反应, 生成铁的磷酸盐:



从以上化学反应看出, 70 型带锈底漆的转化液和铁锈作用后, 生成亚铁氰化铁、亚铁氰化亚铁、磷酸铁等反应物。这些反应物虽然同样附在钢铁表面上, 但经过这一系列化学反应后, 它对钢铁表面的保护能力, 都有很大的提高。例如, 把一块涂过转化液的带锈铁板, 放在露天条件下曝晒, 与未涂过转化液的铁板相比, 其防腐效果提高了 5 倍。

2. 电化学反应过程

70 型带锈涂料中的转化液, 除了把铁锈转化为漆膜中的有用组分——蓝色的颜料外, 还能和钢铁底金属起化学反应, 在它表面形成一层具有保护性的钝化膜 (或磷化膜)。这种钝化膜的存在, 可以使钢铁表面在出现电解液薄膜 (由露水或

雨水并吸收了大气中腐蚀性介质所构成)时,其电化学腐蚀的阳极过程受到阻碍。即在微电池腐蚀中,铁变成铁离子的过程($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$)进行得比较困难。金属被钝化后的电化学腐蚀过程,可以阳极极化曲线来表示之。在没有被钝化或仅轻微钝化时,阳极极化曲线的坡度通常很小。当出现钝化现象后,阳极的电极电位就明显地变正。阳极极化曲线的坡度也逐渐变陡起来。从图 2-1 中可见,钢铁除锈后没

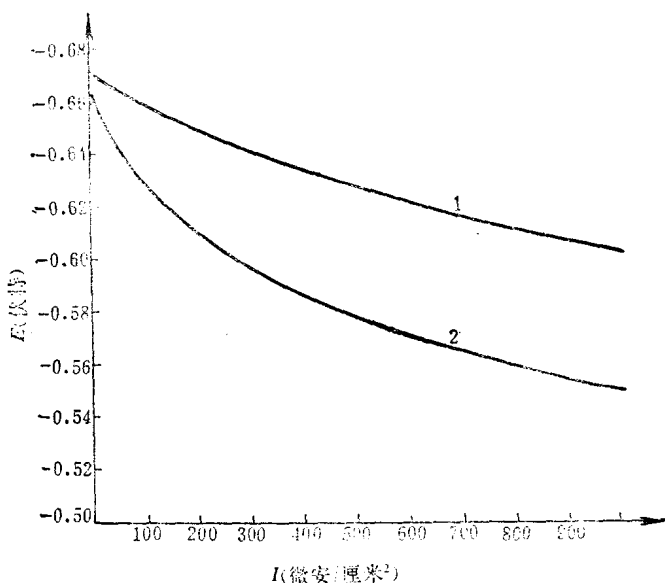


图2-1 在3%NaCl溶液中除锈后的低碳钢和在带锈低碳钢上涂70型带锈涂料后的阳极极化曲线

1—除锈后的低碳钢样品 2—带锈低碳钢上涂70型带锈涂料后的样品

有涂70型带锈涂料的,其阳极极化曲线斜度较小,而且极化到-0.62伏时就开始趋于活化,即极化曲线开始逐渐平坦

起来；而在未除锈的钢铁表面上涂有 70 型带锈涂料后，由于表面出现了钝化膜，所以阳极极化曲线就比较陡，直到 -0.56 伏时才开始出现活化现象。比之没有涂 70 型带锈涂料的钢板，极化电压要提高 60 毫伏左右。

3. 70 型带锈涂料转化液涂膜的 X 射线电子衍射分析

为了进一步证明 70 型带锈涂料中转化液与钢铁及铁锈经化学反应后的生成物是否与理论上推断的相同，我们对覆盖有 70 型带锈涂料转化液反应膜的样品进行了 X 射线电子衍射物理化学分析，测试时操作的条件为：

电压：30 千伏

管流：10 毫安

几率误差：4%

计数量程： 6×10^3

计数回转速： $2^\circ/\text{分}$

靶的种类：Co 靶 (CoK_α)

经测定后，从描绘的 X 射线衍射图的图谱观察结果，证实 70 型带锈涂料与铁锈化学反应后，生成有亚铁氰化亚铁 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、磷酸铁 FePO_4 、焦磷酸铁 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、次磷酸铁 FePO_2 。它的化学分析结果基本上与上述化学反应方程式所表达的结果相同，只是多了后两者的生成物，这主要是生产时用的工业磷酸中含有焦磷酸与次磷酸所致。

四、70 型带锈涂料成膜液的作用

1. 成膜液的作用

转化液虽然能把铁锈转化为具有保护性的防锈颜料和具有保护性的磷酸盐，但这一层膜毕竟还含有一定的孔隙，在户外条件下，易受阳光和雨水的交替作用而逐渐脱落，使钢

铁很快重新生锈。因此，尚需有一层薄薄的树脂膜来加强其附着力和保护性。所以带锈涂料中除了含有转化液外，还需溶有一定数量的树脂，从而提高涂料的固体含量并改善转化膜的防腐性能。但如上所述，在 70 型带锈涂料中，这些组分都需能混合成均匀的混合体，所以这些树脂必须具备以下条件：

1) 能与转化液混合均匀后在较长时间内不出现分层现象，不影响使用性能。

2) 具有与一般涂料相同的涂刷性能。

3) 当它成膜后，具有一定的防护效果。

为此，成膜液中各组分的作用都按此进行选择。

2. 成膜液各组分

1) 61 号树脂 61 号树脂是本涂料中主要的成膜物质，它对保证 70 型涂料的防腐性能具有很大的作用。但是，它的作用必须在漆膜完全固化后才能达到。因此，在涂料中还必须包含有一种既能作该树脂固化剂又能与该树脂长期共存的物质。实验结果表明，转化液中的磷酸、酒石酸等，在比例恰当时，不但能起到化锈作用，同时也能充当 61 号树脂的固化剂。但这种固化剂在使用方法上与一般固化剂不同之点是，它能同被固化的 61 号树脂混合在同一容器中，长久不会变质，在密闭条件下，长达六年之久。只是当和 61 号树脂一起涂刷在钢铁表面时，才发挥它应有的作用。61 号树脂与其固化剂之间的这种既对立又统一的现象，主要是化学动力学原理的应用。因为，在溶液中两种物质（设为 A 和 B ）产生化学反应的速度和它的浓度成正比，当浓度很大时， A 分子和 B 分子之间的碰撞机会也随着增加，也就容易产生化学反应，这可用简单的公式表达如下：

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

式中 t ——时间；

k ——比例常数；

$-\frac{dc}{dt}$ ——反应物浓度降低的速度，即反应速度；

c ——反应物的浓度。

但若相反，在溶液中把两种反应物的浓度降低到一定的程度，即 A 和 B 两种物质的分子分开到相当距离，使它们不足以产生化学反应的程度，就可以长期共存。在 70 型带锈涂料中，我们让 61 号树脂溶于一定数量的溶剂中，然后与转化液在一定条件下合并为一个单相溶液。61 号树脂与作为固化剂的磷酸及其它有机酸等的浓度，应调节到在溶液中不足以产生化学反应的程度。可是，当施工时，涂料被涂刷在钢铁设备上后，由于溶剂分子的挥发，使整个系统中的 61 号树脂等不能挥发物质的浓度逐渐增加，于是与固化剂分子进行了紧密的接触，从而达到了能产生化学反应的程度。因此，在贮存过程中必须保证容器的盖子密封良好，否则涂料中溶剂逐渐挥发，将会影响贮存寿命。当然，61 号树脂在此涂料液中的浓度不仅要考虑到在贮存过程不会与固化剂产生化学反应，同时也需保证在成膜后具有一定的防腐性能。所以它的含量既不能太少也不能太多，含量少了，涂料变得很稀薄，这对长期贮存固然有好处，但涂刷干固后由于成膜性太薄，涂膜的防腐性能却受到影响；61 号树脂的含量高了，对提高涂膜的防腐性能具有良好的作用，但它在此漆液中的溶解度毕竟有限，浓度也不可能增加很多。根据多次试验结果证明，在 70 型带锈涂料中，61 号树脂的含量要达到上述两种