

第二版

防腐蚀涂料和涂装

● 虞兆年 编著



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

防腐蚀涂料和涂装

第二版

虞兆年 编著

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北京·

(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, 2001.12

ISBN 7-5025-3507-1

I. 防… II. 虞… III. ①防腐-涂料-基本知识②金属表面保护-涂装 IV. TG174.461

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 077081 号

防腐蚀涂料和涂装

第二版

虞兆年 编著

责任编辑: 陈志良

责任校对: 郑捷

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8½ 字数 228 千字

2002 年 1 月第 2 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3507-1/TQ·1452

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换
京朝工商广字第 740 号

第二版序

本书第一版于1994年由化学工业出版社出版发行后，深受读者欢迎，经多次重印，已达18000册。为反映近期防腐蚀涂料和涂装技术之新进展，现出版第二版。鉴于在防腐蚀理论方面，已有Evans等许多科学家奠定了基础，近年进展并不甚大。而在防腐蚀涂料的技术方面，则发展迅速。故第二版是在原框架基础上，增添了国内外许多实用技术和进展，以供制造及应用防腐蚀涂料的技术人员参阅，也可供大、中专院校有关专业的师生参考。第一版中的船舶防污漆原先由我亲密的助手顾根福高工撰写，近来他患疾养病，由我酌添低表面涂料等作补充，其他聚苯胺涂料、氟碳涂料、聚脲涂料等新品种也作了介绍。

虞兆年

2001年4月

第一版序

涂料是一种广泛应用的防腐蚀材料。船舶、港湾、采油平台、桥梁、矿井、石油化工厂、核电厂、车辆、飞机、军械、机电产品等都大量应用涂料。我国自古沿用生漆已历 7000 年之久，而现代的涂料工业创立迄今也已 70 多年的历史，在基本建设和工业生产中起着重要的作用。

为了使涂料能更好地发挥其防腐蚀功效，笔者收集了国内外有关资料及实例，结合本人在 47 年间从事涂料科技工作的经历，整理探讨，编写成册。限于篇幅只能择其要者，内容以实用为主，反映我国防腐蚀涂料之现况，可供制造及应用防腐蚀涂料技术人员使用，也可供大、中专院校有关专业的师生参考。

在编写过程中，我妻陈樱协助收集整理文献资料，顾根福高级工程师提供了他的防污漆原稿，毛美麟工程师帮助誊写，使本书得以完稿，谨致感谢。

虞兆年

1994 年 1 月

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了防腐蚀涂料的成膜物质（树脂、生漆、沥青、干性油等）和颜料的性能，特别是耐蚀性能和优缺点。深入讨论了海洋涂料、汽车防腐蚀涂料、锈面涂料以及磷化底漆、富锌漆、氯磺化聚乙烯涂料、粉末涂料、换热器涂料等防护涂料的制备、防腐蚀特点、配套涂料及基本配方。列举了各种防腐蚀涂装技术、包括被涂物的表面处理及国际标准、锌面涂料、铝面涂料、混凝土表面涂装、铜及铜合金的涂装、核电厂涂装、海上平台等涂装技术；以及桥梁、储槽内壁衬里、港湾设施、铁塔、过江地下钢管的涂装实例。此外还对防腐蚀涂层性能及测试方法也进行了介绍。

本书实用性强，对成膜物质、颜料和防腐蚀涂料既介绍配方、制备，还比较其性能，以供读者根据不同环境选用。对涂装技术，既介绍成功经验，又介绍失败案例，并分析原因，并专辟章节介绍了国内外最新实用配方。

本书可供从事制造及应用防腐蚀涂料的工程技术人员及从事腐蚀与防护工作的科研人员、设计人员、管理人员、施工人员及大、中专院校有关专业师生参考。

目 录

第1章 绪论	1
参考文献	5
第2章 金属腐蚀	7
参考文献	11
第3章 防腐蚀涂料概述	12
3.1 涂层系统	12
3.1.1 底漆	12
3.1.2 中间层	13
3.1.3 面漆	13
3.2 涂料的组成	13
3.2.1 成膜物质	13
3.2.2 颜料	47
参考文献	65
第4章 防腐蚀涂料分论	67
4.1 海洋涂料	67
4.1.1 船舶漆	68
4.1.2 海上采油平台涂料	83
4.2 汽车防腐蚀涂料	84
4.2.1 电沉积涂料	84
4.2.2 自动沉积涂料	90
4.2.3 防石击涂料	90
4.3 锈面涂料	92
4.3.1 锈面涂料的类型	95
4.3.2 红丹漆	101
4.4 其他防护涂料	106
4.4.1 磷化底漆	106
4.4.2 富锌底漆	112
4.4.3 氯磺化聚乙烯涂料	124
4.4.4 粉末涂料	128

4.4.5	换热器涂料	131
4.4.6	碱性磷酸盐涂料	133
4.4.7	聚苯胺防腐涂料	134
4.4.8	聚脲涂料	136
4.4.9	耐高温涂料	138
4.4.10	耐化学品涂料	138
	参考文献	140
第5章	防腐涂装	144
5.1	表面处理	144
5.1.1	机械处理	147
5.1.2	化学处理法	151
5.2	锌面的涂装	155
5.2.1	锌粉漆	157
5.2.2	铅酸钙底漆	158
5.2.3	磷化底漆	159
5.2.4	其他涂料	159
5.3	铝面的涂装	159
5.4	混凝土表面涂装	163
5.5	铜及铜合金的涂装	170
5.6	核电厂的涂装	170
5.7	海上平台涂装	174
5.8	防腐涂装实例	176
5.8.1	桥梁	176
5.8.2	贮槽内壁衬里	179
5.8.3	港湾设施	181
5.8.4	铁塔	182
5.8.5	潮气固化聚氨酯涂料的涂装	183
5.8.6	过江地下钢管涂装	184
5.8.7	煤气槽的涂装	184
5.8.8	漆膜剥落失败的实例	185
5.8.9	阿拉伯海湾涂装经验	186
5.8.10	输送管道涂装	187
	参考文献	189

第 6 章 涂层的防腐蚀性	192
6.1 涂层的透过性	192
6.1.1 透水性	192
6.1.2 透氧性	195
6.1.3 透离子性	196
6.1.4 吸水性	197
6.1.5 玻璃转化温度	197
6.1.6 颜料的影响	200
6.2 涂层的起泡	201
6.2.1 吸水肿胀	202
6.2.2 气体起泡	202
6.2.3 渗透压	202
6.2.4 电渗透	203
6.2.5 划伤处的起泡	205
6.3 层间附着力	210
6.4 成膜温度	213
6.5 丝状腐蚀	214
参考文献	216
第 7 章 防腐蚀涂层的测试	218
7.1 常规测试法	218
7.1.1 盐雾试验法	218
7.1.2 湿热试验	221
7.1.3 浸渍试验	223
7.1.4 耐候试验	227
7.2 阴极脱层试验	232
7.3 涂层钢板的直流电化学测试	233
7.4 交流阻抗谱法	235
7.5 丝状腐蚀测试	238
参考文献	240
第 8 章 防腐蚀涂料配方实例	242
参考文献	256
第 9 章 结语	257
参考文献	262

第 1 章 结 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作用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。

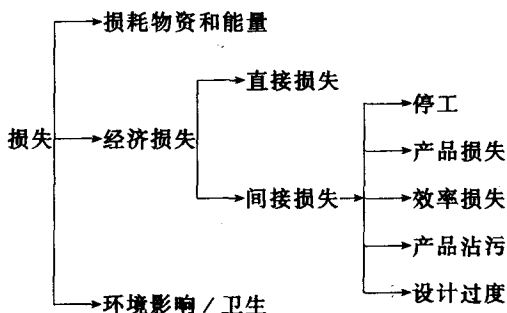
钢铁、铝、镁、锌等金属材料都有倾向恢复至其原始化合物（矿石）状态。将矿石冶炼成钢需消耗大量的能量。此能量潜存于钢铁中（元素态），它们随时随地可恢复至原始自然的化合态而释放出能量，是化学热力学上自发的过程，即腐蚀现象。所以矿石类化合物（如赤铁矿）是稳定态，而钢铁是不稳定态。但钢铁有强度、延性、展性、导热性等金属特性，还可制成许多合金。人们利用钢铁及其合金、铝、镁、锌等的特性建设了今日的文明。所以保护钢铁等金属，使存在于不稳定态的金属正常发挥功效，阻缓它转化为化合态（锈蚀），延长物体的使用寿命，是防腐蚀工作的一项重要任务。

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 T.N.Nguyen 等报道^[1]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^[2]。文献 [3] 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^[4]。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^[5]。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。

腐蚀科学家 Uhlig 认为因腐蚀引起的损失可分为三类：



国外记载因腐蚀引起的损失如：

- 1967年 美国的“江上皇后号”轮船，因船底的穿孔腐蚀而沉没。
- 1970年 欧洲北海油田设施，由于应力腐蚀而平台倒下，引起大量人员和物资损失。
- 1970年 美国 Ohio 州的桥，名叫“银桥”，因腐蚀而倒下，引致巨大生命和物资损失。
- 1996年 墨西哥，石油管腐蚀而渗漏，引起火灾和爆炸，死 4 人，伤 16 人。
- 1997年 加拿大，Mobil Oil 公司的管道腐蚀泄漏，一夜间漏掉 35000L 石油。
- 1997年 俄罗斯，管道腐蚀破裂，漏失 1200t 油，约有 400t 漏入伏尔加河中。

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^[1,6]。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（20 世纪 80 年代之前）高达 25509.3 亿日元，其分类如表 1-1 所示^[7]。

由此也足以说明涂料在防腐蚀中的普遍性和重要性。

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, %
表面涂装	15954.8	62.55
金属表面处理	6476.2	25.39
耐蚀材料	2388.2	9.36
防锈油	156.5	0.61
缓蚀剂	161.0	0.63
电气防蚀	157.5	0.62
腐蚀研究	215.1	0.84
总计	25509.3	100.00

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橘红色）、伪装（如战车等武器）等等，而且涂装施工方便，不必像搪瓷需大型烘炉，电镀需电镀槽等设备，也不必像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他复杂的方法，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和漆相继用于机械、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20世纪30年代出现了醇酸瓷漆，具有优良的耐候性，既可涂刷于户外建筑，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 20 世纪 50 年代发展了环氧树脂和聚氨酯树脂，对提高防腐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。20 世纪 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。20 世纪 70 年代出现了阴极电沉积漆，其防腐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 20 世纪 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。20 世纪 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 $35 \sim 40 \mu\text{m}$ ，提高了耐腐蚀性，近年则改进为中厚膜阴极电沉积漆。氟涂料的寿命可达 20 年之久。

以上只是回顾防腐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, 如 Gusmer 喷枪可使聚脲涂料在 3min 内干燥。

(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. 和 Bierwagen, 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, 促进开发了无毒的低表面能防污漆等。

我国涂料工业开创至今已有 86 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 T. N. Nguyen et al., Jour. of Coatings Tech., 1991, 63 (794): 49
- 2 周孟常. 腐蚀与防护. 1987, (2): 50
- 3 王志康. 粉末涂料与涂装. 1988, (4): 31

- 4 李长海. 腐蚀与防护. 1985, (6): 36
- 5 陈同普, 梁民森, 涂料工业, 1987, (1): 18
- 6 C. G. Munger. Corrosion Prevention by Protective Coatings. NACE Edition, 1984
- 7 藤田正敏. 塗装と塗料. 1988, (414): 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，金属腐蚀又可分为以下两种。

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：

$$\frac{dy}{dt} = k$$

或
$$y = Kt + K'$$

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：

$$\frac{dy}{dt} = k \frac{1}{y}$$

或
$$y^2 = Kt + K'$$

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 FeOOH ，或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，不能在钢面上生成

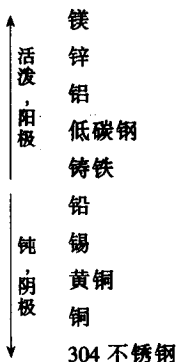
紧密的膜阻挡金属的进一步的腐蚀。

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。

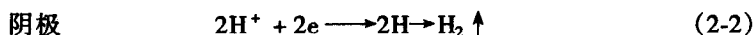
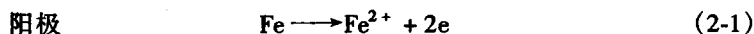
表 2-1 常用金属的标准电极电位 (25℃)

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



腐蚀电池反应（钢板为例）：



（酸性溶液的析氢反应）