

带锈涂料

带锈涂料编写组编著

机械工业出版社



机械工业技术革新技术改造

82.247
395

机械工业技术革新技术改造选编

带 锈 涂 料

带锈涂料编写组编

3101-55

机械工业出版社

内容提要 “带锈涂料”就是可以直接涂刷在有残存余锈的金属表面的一种涂料，它能与锈蚀发生钝化、稳定或转化作用。

本书主要叙述三种类型的带锈涂料：转化型、稳定型和渗透型，并叙述了涂料的配制和性能试验。

本书主要供与金属除锈和防腐蚀有关部门的工人、技术人员参考。

带 锈 涂 料

带锈涂料编写组编

*

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证出字第 117 号）

机械工业出版社印刷厂印刷

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 $1\frac{6}{16}$ · 字数 30 千字

1974 年 12 月北京第一版 · 1974 年 12 月北京第一次印刷

印数 00,001—20,000 · 定价 0.12 元

*

统一书号：15033 · 4269

出 版 说 明

在批林批孔运动的推动下，机械工业技术革新和技术改造的群众运动蓬勃开展，先进经验层出不穷。为及时总结推广这些先进经验，我们组织编写了“机械工业技术革新技术改造选编”。

“机械工业技术革新技术改造选编”将陆续出版，内容包括：铸、锻、焊、热处理、机械加工、改善劳动条件、三废处理等方面，每本讲一个专题，内容少而精，便于机械工业的广大职工阅读参考。

在组织编写过程中，得到有关领导部门和编写单位的大力支持，对此我们表示感谢。欢迎广大读者对这些书多提宝贵意见。

目 录

第一章 金属腐蚀	1
一、金属腐蚀的概念及分类	1
二、防止金属腐蚀的几种方法	2
第二章 带锈涂料	3
一、带锈涂料的概念	3
二、带锈涂料的分类及其原理	3
1. 转化型带锈涂料	4
2. 稳定型带锈涂料	21
3. 渗透型带锈涂料	35

第一章 金属腐蚀

金属材料在经济建设、工业生产及日常生活中已成为不可缺少的重要材料，尤其是黑色金属——钢铁，占有更大的比重。它的生产已成为衡量一个国家生产水平高低的重要标志之一。

金属虽然在不断生产，但同时也有大量金属因受外界各种介质的影响而不断发生腐蚀。

一、金属腐蚀的概念及分类

金属与外界介质(通常是液体或气体)接触发生化学作用或电化学作用时所引起的破坏叫做腐蚀。根据腐蚀过程的不同反应，金属腐蚀可以分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。

金属在干燥气体中(表面上没有湿汽冷凝，或非电介质溶液中其表面与介质发生化学作用时，不产生电流，这时发生的腐蚀称为化学腐蚀。如轧钢时金属在高温下氧化，在有机液体酒精、石油等中的腐蚀。

当金属材料与电介质发生化学作用时有电流产生，这时发生的腐蚀称为电化学腐蚀。这主要是由于金属材料与电介质作用，在金属界面上产生电化学的不均匀性，形成了原电池，因此在同一金属表面或内部就有得到电子和失去电子的不同倾向，产生微电流作用而使金属破坏。例如，金属在大气、土壤、天然淡水、海水、酸、碱、盐的水溶液及熔融盐中的腐蚀都是电化学腐蚀。

二、防止金属腐蚀的几种方法

目前采用的防护方法，大致可以归纳为如下几个方面：

(1) 改变金属的化学成分，提高材料本身的防蚀能力 在冶炼金属的过程中加入一些合金元素，如镍、铬、硅、锰、钛、钨、钼、钒、等稀土金属，因而，或者是使固溶体符合“稳定性台阶定律”，从而提高耐腐蚀性能，或者是使金属表面形成薄的致密钝化膜，阻止金属离子及自由电子通过，从而提高抗腐蚀性能。

(2) 适当掌握材料的加工工艺，改善金属的组织 对于材料进行热处理或冷加工均会使金属材料的晶粒大小、相结构的均匀性及组织发生变化，而这些都会影响材料的抗腐蚀能力。如热处理中的热应力，冷加工中的冷硬化都会加速金属的腐蚀。

(3) 在金属表面采用保护覆盖层 覆盖层可分为有机覆盖层、无机覆盖层和金属覆盖层三种。有机覆盖层包括油漆、高分子聚合物、润滑油等；无机覆盖层包括氧化、磷化、铬酸盐的钝化处理等；金属覆盖层包括电镀、喷镀、热镀、渗镀等。

(4) 改善腐蚀环境 即加入某些缓蚀剂，以改善腐蚀介质的腐蚀作用。如采用气相缓蚀剂等。

(5) 电化学保护 有阴极保护和阳极保护两种。阴极保护即用电极电位较低的金属与被保护的金属接触，使被保护金属表面成为阴极而不被腐蚀。阳极保护即用外加电流使被保护的金属表面产生阳极极化，电位变正达到钝化状态而不被腐蚀。

(6) 合理设计和利用金属构件 设计时应注意到材料之间组合产生的电化学腐蚀因素，尽量避免不合理的设计方案。

第二章 带 锈 涂 料

一、带锈涂料的概念

油漆的作用之一是使金属表面不受有害气体、液体等介质的侵蚀，以此来延长金属结构的使用寿命。在涂刷油漆之前，首先要将金属表面进行彻底的预处理，直至呈现出金属的本色，然后复盖油漆，否则就起不到对金属表面应有的保护作用。

带锈涂料就是一种保护金属的底漆，它可以直接涂刷在有残余锈蚀的金属表面，与锈蚀发生钝化，起到稳定或转化作用，从而把有害物质转变为有益物质。

带锈涂料的使用，对于生产具有很大的现实意义。因为在各个部门中都涉及到金属的除锈与防腐蚀问题。而且除锈工作虽然目前已采用了机械化、半机械化或用化学方法，但仍有大量的除锈工作要靠人工来解决，其劳动量是相当繁重的。使用带锈涂料作为底漆时，只需将生锈表面的浮锈清除掉，这样就可以减轻除锈工作量，改善劳动条件，提高生产效率，因此，在国民经济建设中具有很大的现实意义。

二、带锈涂料的分类及其原理

铁锈是一种金属腐蚀产物，其组成根据腐蚀条件（包括介质、时间、温度和湿度等）的不同而异。主要组成是三价、二价铁的氧化物和氧化物的水合物，以及微量的硫酸、碳酸的铁盐等。利用 x -射线衍射方法分析了普通碳素钢板在大

气腐蚀条件下的锈层成分，大致组成是： $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 FeO 和 Fe_3O_4 。

根据锈的组成和性质，从不同角度选用不同的带锈涂料，使锈蚀转化、稳定或将它包封起来与腐蚀介质隔绝，达到既除锈又保护的目的。因此，根据其不同的作用机理带锈涂料可分为转化型、稳定型和渗透型等三种。

1. 转化型带锈涂料

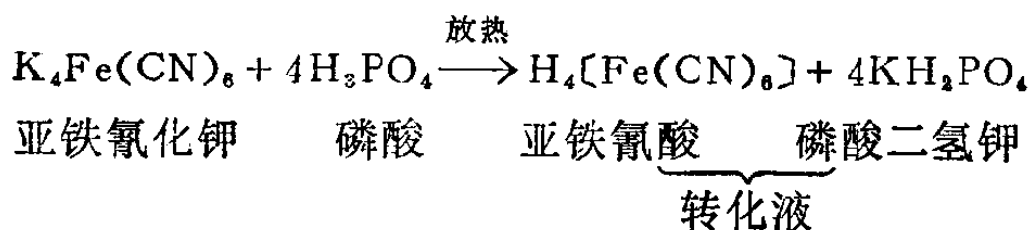
转化型带锈涂料主要是通过无机酸使锈蚀产物溶解成为离子状态 (Fe^{+3})，而后再与铁的有关络合剂作用，生成较稳定的铁络合物，使没有保护作用的铁锈转化成稳定物质并与树脂共同粘附在钢铁基体表面，这种涂料也可称为转化型带锈底漆。

转化型带锈涂料，又可以分成许多种类，分别介绍如下：

(1) 以磷酸、亚铁氰化钾（商品名黄血盐）为转化液的带锈涂料

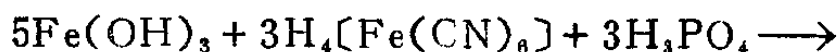
1) 原理

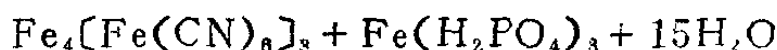
该涂料主要成分是用85%磷酸与黄血盐作用，生成乳白色亚铁氰酸糊状物：



亚铁氰酸可以除锈，是涂料中的转化液，其中还含有副产物磷酸钾盐及过剩的磷酸。

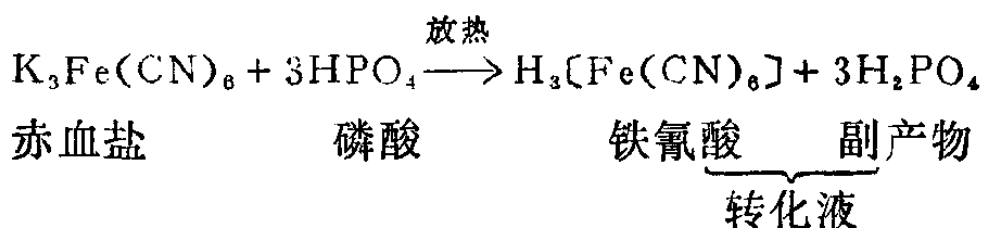
亚铁氰酸与铁锈的反应：以氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 为例：



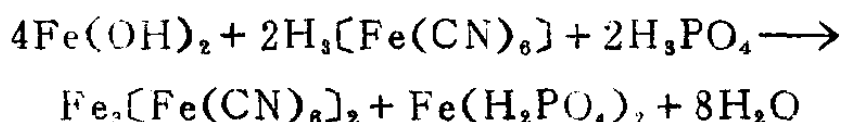


因为铁锈中还存在部分亚铁物质，如氧化亚铁 (FeO) 和氢氧化亚铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ ，故可加入另外一种转化液。

磷酸与铁氰化钾（商品名赤血盐）作用生成铁氰酸（黄绿色乳状物）。

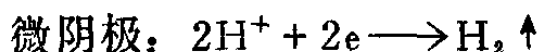
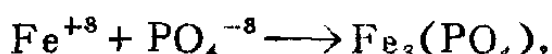
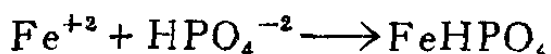
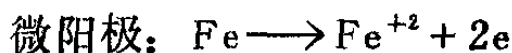


铁氰酸与铁锈的反应：以氢氧化亚铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 为例：



因为铁锈中亚铁物质含量较少，这种转化液可以省去。

由于有过量磷酸存在，因此在某种程度上有一定的磷化作用。磷化膜的生成过程如下：



经过上述过程初步达到了既除锈又保护的目。由于转化液与铁锈作用的生成物比较疏松，附着力欠佳，为提高其附着力和保护性能，另外再加入一定量的成膜物质，成膜物质可以把转化后的生成物作为一种颜料，同成膜物质共同粘附于钢铁基体表面，因而就成为一种既除锈又保护的防锈底漆。

2) 磷酸与黄血盐的配制比例

黄血盐:磷酸 = 1:7 或 1:5

如果超过 1:7，除锈效果差；如果低于 1:5，则转化液过厚，不易涂刷，而且转化膜比较松，漆膜脆性较大。

3) 成膜物质的选择

我们曾试用过下列物质：

聚合型合成树脂——聚乙烯系、聚偏氯乙烯系、聚乙烯醇缩丁醛系、聚苯丁烯和聚丙烯酸酯；

缩合型合成树脂——环氧系、酚醛系、醇酸系和脲醛系等；

干性油——桐油和梓油。

此外还有橡胶系、松香衍生物、氧茛树脂、沥青系、漆酚系、呋喃及石油树脂等四十多种油料。最后选用了 354 醇酸树脂（内加 1/6 氯化橡胶），因为它与转化液的互溶性好、毒性小。当将成膜液加入至转化液内时，涂料会变厚，此时可用酒精和少量甲苯稀释至可以涂刷的程度。

最后选定的配方是：

黄血盐：磷酸 = 1:7 或 1:5（转化液）

转化液：成膜液 = 5:1 或 5:3

干燥剂：萘酸铅溶液 4%、萘酸钴溶液 2% 和萘酸锰溶液 3%。

4) 耐腐蚀性能试验

试验是采用对比的方法选用生锈的钢板，即表面锈蚀均匀并除去浮锈，而残存一层均匀余锈的钢板进行的。

试验样板：在生锈的普通碳素钢板表面涂刷转化型底漆一度，而后复涂铝粉铁红防锈底漆一度（进行耐老化、耐盐雾和耐大气曝晒性能试验时）或复涂水下防锈底漆 830 一度（进行耐盐水性能试验时）。

对比样板：在除锈出白的普通碳素钢板表面涂刷铝粉铁

红防锈底漆二度(进行耐老化、盐雾和大气曝晒性能试验时),
或涂刷水下防锈底漆 830 二度(进行耐盐水性能试验时)。

达到的试验指标:

① 耐老化性能试验: 降雨周期 9 ~ 30 分钟, 温度 40 ~ 45°C, 连续 400 小时。

试验结果:

试验样板与对比样板相比, 防锈效果无明显差别。

② 耐盐雾性能试验: 用喷雾式盐雾箱连续喷雾 8 小时/日, 温度 40 ~ 45°C, 累计 456 小时。

试验结果见图 1 a 和 b

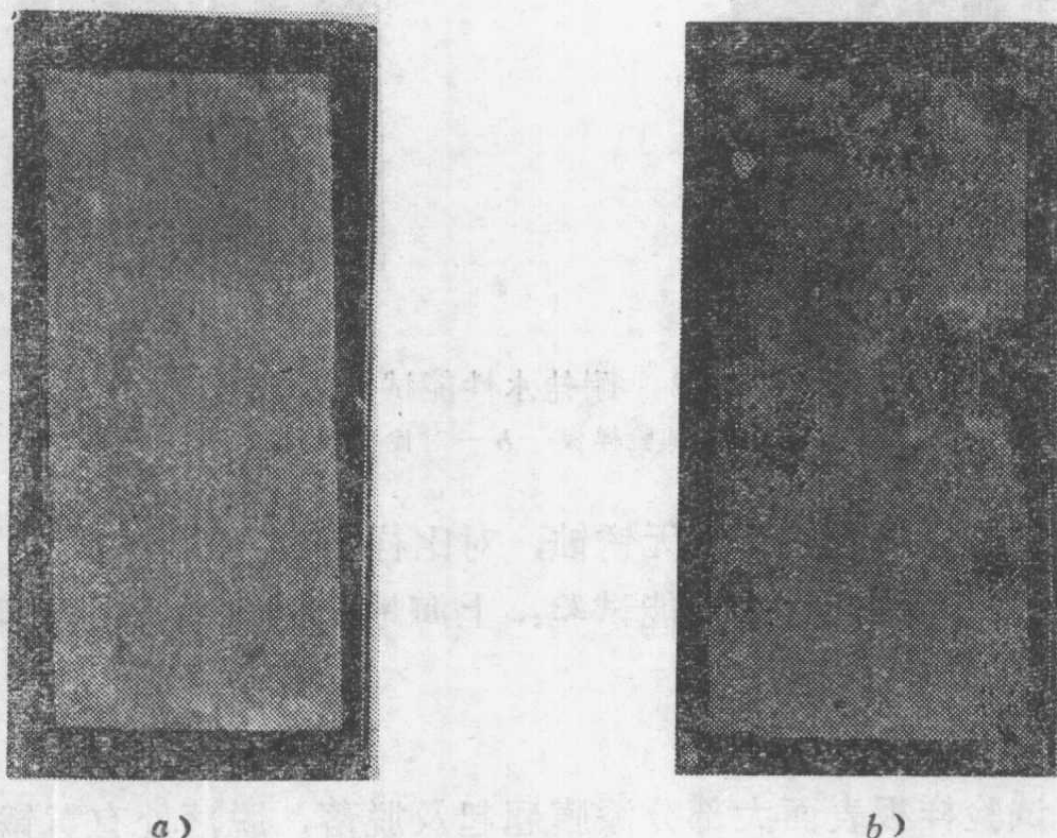


图 1 耐盐雾性能试验

a — 试验样板; b — 对比样板

试验样板表面基本完整, 对比样板表面 50% 起泡, 30% 锈蚀。

③ 耐盐水性能试验：用5%的氯化钠水溶液，在室温下连续浸渍一年。

试验结果见图2 a 和 b



图2 耐盐水性能试验

a—试验样板； b—对比样板

试验样板表面基本无锈蚀，对比样板产生严重锈蚀。

④ 耐大气曝晒性能试验：上海地区4~8月份，曝晒1~2个月。

试验结果：

试验样板表面大部分漆膜翘起及脱落，脱落处有黄锈。

对比样板表面基本完整无锈蚀。

⑤ 耐海水性能试验：试验样板取生锈的钢板，其上涂刷转化型底漆一度，水下防锈底漆 830 一度、831 二度和防污漆 832 二度。

对比样板取除锈出白的普通碳素钢，其表面涂刷 830、831、832 各二度。

在南海与北海试验站挂片，经过 23 个月的海水浸渍。

试验结果见图 3 a 和 b

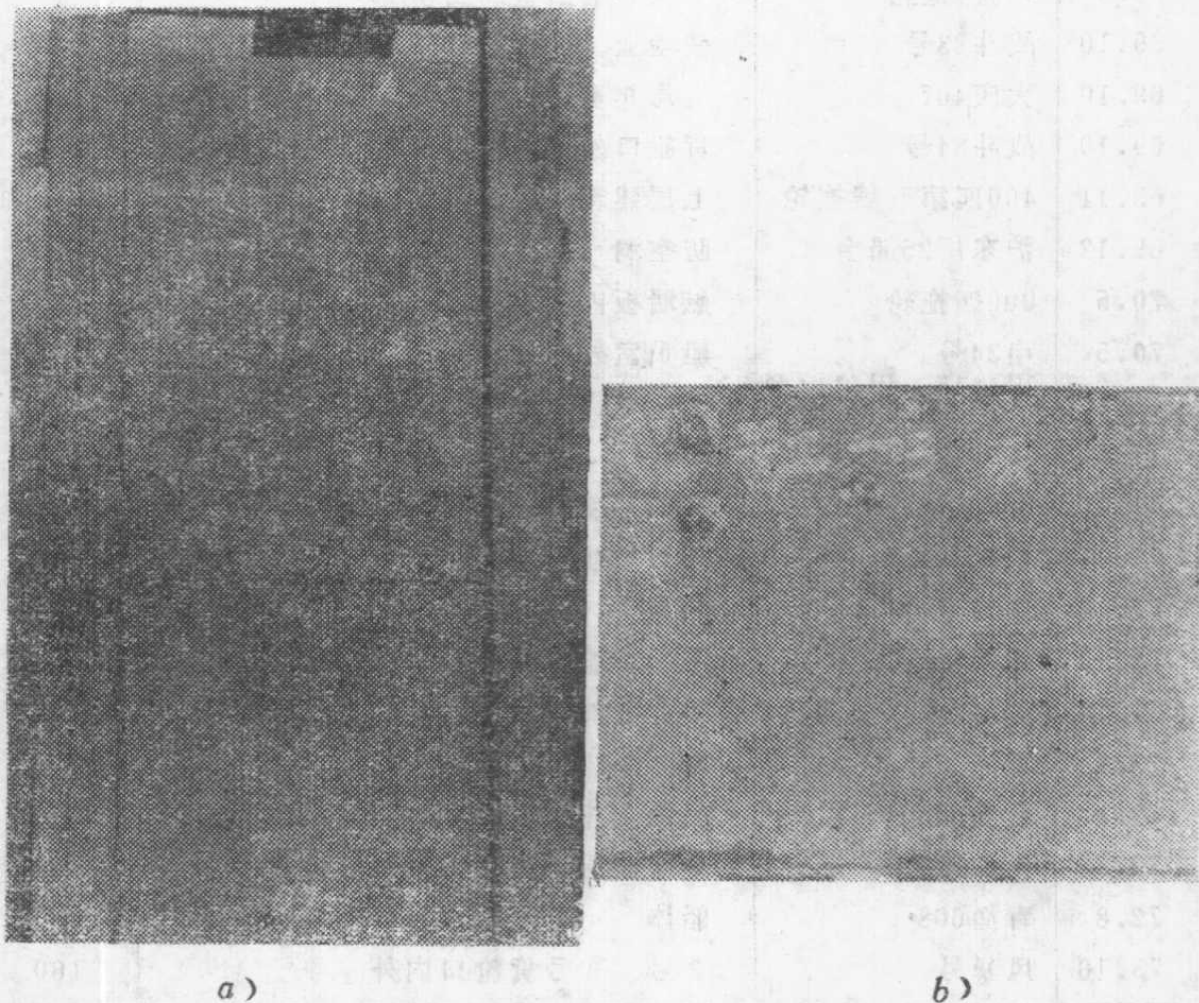


图 3 耐海水性能试验

a—试验样板；b—对比样板

试验样板与对比样板防锈质量基本相同。

5) 产品应用试验

在试验室的常规试验基础上，我们在船舶的水上、水下部位及陆地机械设备上也进行了大面积涂刷试验。

主要试验的产品及部位如表 1。

表 1

涂刷时间	产 品 名 称	涂 刷 部 位	涂刷面积 (米 ²)
69.8	923	减压舱、外舷墙	11
69.8	市轮渡	左舷尾部和顶板上	15
69.8	400匹拖轮	上层建筑围壁和厨房	11
69.10	战斗83号	舷墙板、内壁、首楼甲板围壁和货舱口	335
69.10	大庆407	上层建筑后尾船员舱	120
69.10	战斗84号	货舱口外壁和烟囱	109
69.11	400匹第五艘拖轮	上层建筑外围壁机舱棚	50
69.12	沪东厂25船台	防空洞	95
70.5	900匹拖轮	舷墙板内外	90
70.5	申34号	船员室外壁	120
71.5	甲1115、甲1114驳船	舱室甲板和围壁	2000
71.5	100吨高架吊车	车架	—
71.10	300匹拖轮	全部舷墙板	180
71.11	沪轮384	部分舷墙板	130
71.12	港锋号	船壳	100
71.12	郑州号	第一货舱口外壁	60
71.12	苏海306, 苏渔305	船体全部	400
72.1	青光3号	船体全部	200
72.4	青渔605	船体全部	250
72.5	工作船	全部上层建筑	700
72.8	青渔608	船体	250
73.10	风暴号	2号、3号货舱口内外	160

由于受条件限制,我们对上述有关产品试验仅进行了部分观察,根据产品甲1114、甲1115驳船和上海地区某船厂的工作船来看,试验结果不够理想,在涂刷转化底漆和表面油漆以后,还是出现漆膜疏松和鼓泡,个别部位翘起并局部脱落等现象,防锈效果很差。而根据处于大气曝晒的万吨轮船货舱口围壁及上海某一船厂的100吨高架吊车来看大部分漆膜至今仍完整,防锈效果比较理想。从上述不同结果,我们

认为在较厚的钢铁结构表面的防锈效果比在较薄的钢铁结构表面的要好些。

根据试验结果还可认为,该底漆在耐水(淡水、海水)性方面,其防锈防污效果比较显著,例如,“红旗5号”交通艇,经过近两年的航行使用后,船体水线以下基本没有锈蚀产生,即使在局部配套面漆脱落的地方,转化型底漆本身仍完好,并且锈层已转化,当除去漆膜后,金属基体表面完全无锈蚀并呈现出金属本色。

在“青渔605”上涂刷了整个船体及部分舷墙板,经过11个月的航行,船体水线以下的油漆是完整的,仅有小部分脱落,脱落处钢板现出白色无锈,而舷墙板大部分都锈蚀了。经过两年航行后,船体水线以下基本上还是好的,左舷腐蚀的面积占30%,因为捕鱼时从左边拉网,所以容易破坏;右舷腐蚀的面积占8%;船头由于锚链擦伤,腐蚀情况显得比船尾严重。生产与使用单位认为,使用该漆防腐蚀效果还是比较好的,甚至超过采用老工艺除锈,涂刷一般防锈油漆的防腐蚀效果。见图4和图5。

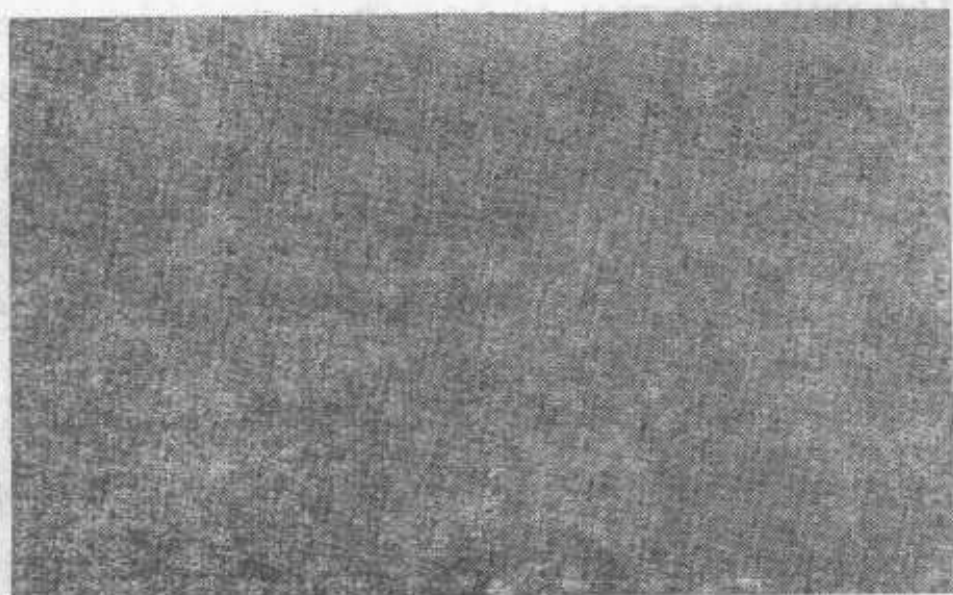
从上述试验分析来看,磷酸黄血盐这种转化型带锈涂料比较适用于不受大气曝晒影响的部位以及浸在水内的部位。

6) 毒性试验

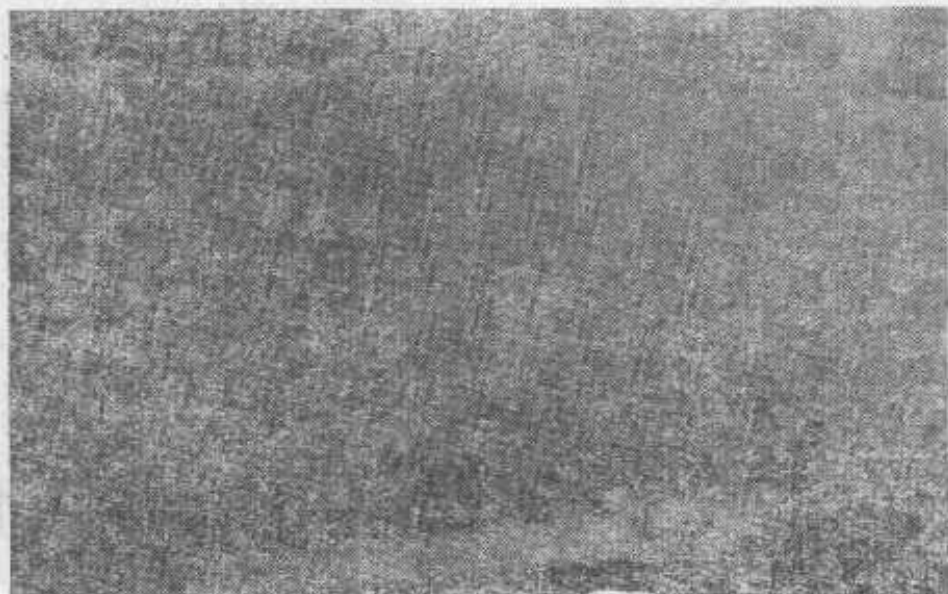
我们对动物作了试验和比色法测定氰化氢(HCN)。

对动物试验的方法是将动物放入毒柜中,关好窗门,由其自然通风,在染毒柜下部操作(焊接或火工),因操作产生的气体进入染毒柜动物室,保持一段时间后,等气体没有了,取出动物进行观察。

试验结果见表2和3。



a)



b)

图4 青渔605右肱