带锈涂料的分类及研究现状

王智峤，胡裕龙

（海军工程大学 理学院，武汉 430033）

摘 要：带锈涂料可以在有一定锈蚀的钢铁表面进行涂装，适合于表面处理质量不易达到要求的钢铁表面的防腐，尤其适合于船舶、桥梁、海港码头、海洋工程等大型钢结构维修时的涂装。较系统地介绍了当前使用的转化型、稳定型、渗透型和功能型带锈涂料的原理、性能、应用及存在的问题，综述了带锈涂料的基料、颜料、转化剂、渗透剂的使用和研究现状，综述了带锈涂料的测试方法。对于船用带锈涂料，应着重考察漆膜的附着力、抗起泡性能和耐浸泡性等指标，研究锈在涂层中的转化行为，对船体用带锈底漆还应着重考察漆膜的耐阴极剥离性能。深入进行带锈涂料的机理研究，开发高性能树脂、颜料、锈转化剂和渗透剂，研发经济、环保、高性能的带锈涂料，尤其是研发高防腐蚀性能的带锈涂料，是我国涂料行业亟待研究和发展的重要方向。

关键词：带锈涂料；铁锈；低表面处理；防腐蚀性能

中图分类号：TQ63 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)05-0113-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.017

Classification and Research Status of Tolerant Coating

WANG Zhi-qiao, HU Yu-long

(College of Science, Navy University of Engineering, Wuhan 430033, China)

ABSTRACT: Tolerant coating can be painted on the surface of steel with a certain corrosion, and it is suitable for the anti-corrosion of steel surface whose surface treatment quality is not easy to meet the requirements, especially for the repair coating of large steel structure such as ships, bridges, harbor terminals and marine engineering. The principle, property, application and existing problems of transformative, stable, penetrative and functional tolerant coating were systematically produced in this paper. The application and research status of base material, pigment, transforming agent and penetrant of tolerant coating as well as the test method of tolerant coating were summarized. For marine tolerant coating, the adhesive force, foam resistance, soak resistance and other indexes of paint film should be emphatically investigated. The conversion behavior of rust in the coating should be studied and anti-cathodic stripping performance of paint film should also be emphatically investigated for marine tolerant coating. Deep mechanistic study on tolerant coating, exploration of high-performance resin, pigment and rust transforming agent, research and development of economic, environmental protection and high performance tolerant coating, especially the tolerant coating with high anti-corrosion properties, are an important direction for the research and development of coating industry in China.

KEY WORDS: tolerant coating; rust; low surface treatment; anti-corrosion performance

收稿日期：2017-11-03；修订日期：2018-04-22

Received：2017-11-03；**Revised**：2018-04-22

作者简介：王智峤（1993—），男，硕士生，主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography：WANG Zhi-qiao (1993—), Male, Masters candidate, Research focus: corrosion and protection of metal.

通讯作者：胡裕龙（1973—），男，博士，副教授，主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Corresponding author：HU Yu-long (1973—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of metal.

材料腐蚀是当今各国共同面临的一大问题，每年单因腐蚀而报废损耗的成本约占各国 GDP 的 3%~5%。2014 年我国腐蚀所耗保守估计超过 2.1 万亿元人民币，是当年 GDP 的 3.34%。为了减少不必要的损失，各国的腐蚀科研和工程技术人员研究、开发了多种防腐技术，并应用到了实际生产生活中，取得了良好的效果，其中涂料涂装是最常用也最经济、有效的防腐手段之一。金属表面采用涂层保护后，其保护寿命与多种因素有关，其中最重要的影响因素是涂装前金属的表面处理质量。统计结果表明，钢材表面处理质量对涂层保护寿命的影响程度达 49.5%[1]。为此，防腐蚀涂料通常都对涂装前金属表面处理质量提出了严格的要求[2-3]。船舶防腐蚀涂料涂装前通常需要对金属表面进行喷砂处理，且除锈质量等级不低于 Sa2 级，有些涂料要求的除锈质量等级要求不低于 Sa2.5 级[4]。但是喷砂处理工程造价高，产生粉尘污染，而且会削弱钢结构强度，钢结构的死角部位也难以彻底处理[5]。另外，船舶、建筑、桥梁、海港、码头、海洋工程等大型钢结构在修理时，许多部位难以进行喷砂除锈，致使前处理达不到涂装要求而大大降低了涂层的保护效果。因此，降低涂装前钢结构的表面处理质量等级要求是船舶涂料等防腐涂料一直以来的发展方向。

带锈涂料是指能在未经充分除锈的钢面上涂装且仍具有较好防锈性能的一类涂料。带锈涂料涂装时的底材可能同时存在铁锈、油污和潮气，所以英语中称带锈涂料为“anti-rust paint”或“tolerant coating”，也称低表面处理涂料。带锈涂料适用于难以除锈、除油的钢铁表面，尤其是不易处理的结构死角，并已广泛应用于桥梁、汽车、船舶、码头、电厂等行业。在许多大型维修工程中使用带锈涂料，减少了施工前处理以缩短施工周期，也减少对环境的污染，具有显著的经济效益，带锈涂料已成为目前的研究热点[6-7]。

1 带锈涂料的原理及分类

带锈涂料最大的特点就是能在无法彻底除锈或者轻微除锈的金属表面直接进行涂装，获得的涂层具有优秀的保护性能。因此，带锈涂料除了具有一般防锈涂料的性能外，还须具有两个特性：一是对锈层具有足够的渗透能力，即能充分浸润、渗透整个疏松的锈层，使铁锈成为“颜料”，粘结成为连续的封闭涂层；二是对锈层有足够的反应性，使锈层中有害的腐蚀产物转化成稳定的无害“颜料”。因此，带锈涂料的防锈作用是一种化学反应，这种反应所需的条件和能力，决定着带锈涂料的性能，决定着涂料涂装的前处理要求，即带锈的程度。根据带锈涂料两个特殊性能，现有带锈涂料大体可分为四类，即转化型、稳定性、渗透型和功能型。

1.1 转化型带锈涂料

转化型带锈涂料能将金属表面的活泼铁锈转化为结构稳定的物质，并将其残留在涂料之中，实现防腐的目的。涂料中一般含有的转化剂为磷酸-亚铁氰化钾或磷酸-单宁酸[8]，转化剂将铁锈转化为离子态铁，然后与络合剂生成稳定的含铁络合物，这些物质借助于成膜物质的粘附作用，牢固吸附在金属表面，起到了防锈颜料的作用。铁锈的主要成分为 $Fe(OH)_2$、$Fe(OH)_3$、Fe_3O_4、γ-FeOOH、α-FeOOH、Fe_2O_3[9-10]，磷酸-亚铁氰化钾作转化剂与铁锈（$Fe(OH)_3$ 为例）反应包含如下三个过程[11]。

1）亚铁氰化钾与磷酸反应生成亚铁氰酸白色沉淀：

$$4H_3PO_4+3K_4Fe(CN)_6\rightarrow 3H_4Fe(CN)_6+4K_3PO_4 \quad (1)$$

2）亚铁氰酸与铁锈反应生成六氰合铁酸铁（普鲁士蓝）：

$$4Fe(OH)_3+3H_4Fe(CN)_6\rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3+12H_2O \quad (2)$$

3）多余的磷酸与铁锈反应生成磷酸铁：

$$H_3PO_4+Fe(OH)_3\rightarrow FePO_4+3H_2O \quad (3)$$

普鲁士蓝粘结在钢铁表面，成为有较强遮盖力的颜料。磷酸铁覆盖在钢铁表面，相当于形成一层磷化膜，对腐蚀产生一定阻碍作用。使用磷酸-单宁酸转化剂时，形成蓝色单宁酸铁络合物，成为遮盖力较强的颜料，牢固地附着在钢铁表面。需指出的是，涂料中磷酸的使用量不易掌握，磷酸过量时反而会促进腐蚀，造成严重后患。

美国 Robb Scott 公司[12]研制的 Rust-X 带锈涂料由乙烯-醋酸乙烯酯（EVA）树脂和单宁酸组成。该涂料涂刷工序简单，整个过程仅需 2 d，而且形成的涂层坚硬牢固、表面光滑、色泽均匀，室内可 10 年不会生锈，户外也能坚持 1 年不生锈。

转化型涂料可快速完成铁锈的转化过程，可应用于锈层较厚（一般在 40 ~ 100 μm）的钢铁表面[13]。这种涂料不能单独使用，需要和其他底漆配套使用，并且由于涂料呈酸性，普鲁士蓝、单宁酸铁又是不耐碱的物质，对配套使用的涂料具有耐酸性的要求，故涂覆之前应确认表面没有碱性物质。

此外，转化型带锈涂料的使用需满足一定的条件，其使用效果很大程度上受钢铁表面腐蚀状况的影响。在配方合适的情况下，用于均匀腐蚀的钢铁表面可以取得非常好的效果。但若在没有腐蚀的金属表面涂装，会产生严重的腐蚀作用。若在腐蚀状况差异较大的表面使用，腐蚀严重部位的铁锈可能转化不完全，仍有残留铁锈，而腐蚀较轻部位可能将铁锈转化完全后，又产生了新的腐蚀。此外，使用这种带锈涂料需根据锈层的厚度，调整转化液，使锈层中的转化剂恰好反应完为最好，否则可能留下潜在的后患。转

化型涂料宜采用涂刷，只涂一层，否则会造成游离酸过剩而影响涂层质量。

1.2　稳定型带锈涂料

稳定型带锈涂料中添加有数种稳定剂，一般使用树脂和活性颜料等，可以渗入疏松的铁锈中，与铁锈中的活性有害成分反应生成稳定的化合物，使铁锈钝化失去活性，不能继续发生腐蚀，最后整个锈层成分发生改变，转化为涂料中稳定的成分[14]。

该类涂料中常用的稳定剂有铬酸盐（如铬酸钡、铬酸锌、铬酸钙）、磷酸盐（如磷酸锌、三聚磷酸铝）以及有机氮碱铬酸盐（如氨基胍碳酸盐、铬酸二苯胍等）。稳定剂使用时常常几种混合使用。稳定型带锈涂料不含有酸类或其他转化剂，所以对铁锈的转化效率稍慢，也只能适用于锈层较薄的钢铁表面（一般在 50 μm 以下）。活性混合颜料在锈层中水解产生了 CrO_4^{2-} 和 PO_4^{3-}，形成杂多酸。杂多酸又与铁锈反应（以 FeOOH 为例），将其转化为稳定的杂多酸类的络合物：

$$Zn_3(PO_4)_2\cdot 2H_2O+2\,CrO_4^{2-}\rightarrow [Zn_3(PO_4)_2(CrO_4)_2]^{4-}+2H_2O \quad (4)$$

$$3[Zn_3(PO_4)_2(CrO_4)_2]^{4-}+4Fe^{3+}\rightarrow [Zn_3(PO_4)_2(CrO_4)_2]_3Fe_4 \quad (5)$$

铬酸盐中的钡离子和钙离子等可以与铁锈中的硫酸根及硫离子反应生成沉淀，起到一定的防腐作用。有机氮碱铬酸盐同样可以水解产生氮碱离子基团与铁锈反应，产生稳定的络合物，起到转化、稳定锈的作用。

相比于转化型带锈涂料，稳定型带锈涂料在腐蚀状况差异较大的钢结构表面也可以产生优异的防腐效果，而且对于配套面层涂料的要求也更低，可以和各种面层涂料配合良好。使用时可直接涂刷在钢铁表面，不需要使用其他底漆。但是稳定型带锈涂料与铁锈反应过程缓慢，只适用于铁锈层较薄的钢结构表面[15]，一般需 8 ~ 10 个月方能将铁锈转化完全，若在铁锈完全稳定之前涂层受到破坏，则可能导致涂料失效，因此，需要在底漆上再涂覆一层面漆作为保护层。由于铁锈转化、稳定时间过长，稳定型带锈涂料显然不适用于海水中的钢结构防护。

1.3　渗透型带锈涂料

渗透型带锈涂料不通过化学反应使钢铁表面的锈层失活，而是采用渗透能力强的原料，通过物理方式渗透进钢铁表面的锈层，将锈包裹在涂层之中，使之成为涂层的一部分，物理阻隔了锈层与外界腐蚀介质交换，从而阻止了进一步腐蚀。因此，渗透型涂料必须黏度低，且渗透性要强[16]，同时也表明这种涂料只能用于锈少、锈层薄的钢结构表面，否则涂料难以完全渗入锈层而不能对锈层进行有效包裹。另外，由于涂料黏度低，因此涂装方法、涂装部位、涂膜厚度等将会受到很大的限制。

渗透型带锈涂料适用于化学污染较少、锈层很薄的钢结构表面，不太适合大面积的涂装，适用于特殊部位的局部涂装，尤其适合螺栓等连接部位。同时，渗透型涂料形成的漆膜较薄，仅有几十微米，须多道涂装才能达到良好的防腐作用。

新日铁化学株式会社开发的聚氨酯涂料以液态芳香族低聚物（如二甲苯甲醛树脂）作为渗透剂，并加入片状颜料以防止溶剂挥发，使制得的涂料既有优异的渗透能力，又有令人满意的防锈效果。三菱造船工程株式会社所用酮的亚胺作固化剂，使涂料的渗透能力更能，还增加了渗入锈蚀层的深度。渗透型带锈涂料商品还有美国 Witco 公司研制开发、Watson 公司生产的磺酸钙/醇酸渗透型封闭底漆 Amershield 8200 Penetrating Sealer 和 Amershield 8100 Red Pirmer 涂料，CPC 公司生产的 Chemotex 81 醇酸/磺酸钙涂料，Devoe 涂料公司的 Pre-Premie167 Rust Penetrating Sealer 涂料[17]。

由于渗透型带锈涂料的成本较高，并且其他类型的涂料也利用了渗透型涂料的原理，单纯的渗透型带锈涂料使用、保护效果有很大的局限性，因此，我国对渗透型带锈涂料的研究较少。

1.4　功能型带锈涂料

前面三种带锈涂料各具特点和不足，近年来开发的功能型带锈涂料综合了转化型、稳定型、渗透型三种涂料的特点，并对所用树脂结构作了进一步改进，使树脂能更好地渗入锈层中，且可有效去除锈层中的水分，阻碍腐蚀继续进行。

常州涂料化工研究院采用三元稳锈剂研制了 HL52-1 稳定型环氧煤沥青带锈防腐蚀涂料，该涂料对铁锈有良好的稳定和转化效果，对表面无锈的钢也有良好的钝化作用[18]。

有些新型的涂料还具有带湿、带油涂装的功能，可在钢结构表面潮湿、有油的情况下直接进行涂装，省去了涂装的工序。向永华[19-20]以双酚 A 环氧树脂 E20 环氧树脂为主要成膜物质，采用 X800-1 转锈树脂、磷酸锌、乙酰丙酮渗透剂、氧化锌、三聚磷酸二氢铝等稳锈型颜填料为组分，并与腰果酚改性胺环氧带湿固化剂和包含无水乙醇的混合溶剂一起结合，研制出了可带湿带锈涂装的新型带锈涂料。其涂层（前处理为 D 级锈蚀程度的钢板手工除锈至 St2 级，漆膜厚度为 60 ~ 100 μm）盐雾试验 500 h 不起泡，不生锈。方倩等[21]根据“相似相容”原理，选用了既能与水、油相容，又能与树脂、固化剂相容，且挥发性差的醚类溶剂（如丙二醇单乙醚），并以二甲苯、丙二醇单乙

醚与丁酮的混合液作溶剂，用低黏度环氧树脂、改性环氧树脂和腰果油改性胺固化剂为成膜物，配合防锈颜填料和助剂，研制了新型带锈带湿带油涂装涂料，其涂层试样（前处理为带锈、带湿、带 0#柴油样板或带航空煤油钢板表面处理至 St2 级，漆膜厚度 350 μm）进行 4000 h 的盐雾试验，不起泡、不脱落，具有长效的防腐性能。

功能型涂料综合了前三种涂料的特点，使用效果更好，是带锈涂料的重点研究方向。

2　带锈涂料主要成分

2.1　基料

涂料的主要成膜物质也称基料，即指胶黏剂或树脂。转化型带锈涂料的转化液一般为酸性，所以成膜液一般采用如环氧、酚醛、聚乙烯醇缩丁醛等耐酸性较好的树脂。渗透型带锈涂料的基料使用黏度较低且渗透性能好的油性树脂，有醇酸系列和油性系列 2 类，包含其他树脂改性的醇酸（如长油醇酸环氧树脂），脂肪酸和油酸因渗透力强，能够渗入锈层深处，生成脂肪酸铁形成覆盖层，锈层中的氧和水分由于脂肪的取代作用而被驱除，铁锈被成膜物质所阻隔[22]。邻苯三酚改性油或醇酸树脂、水杨酸-甲醛树脂等带有螯合基团的树脂容易成膜，适合用于制备渗透型带锈涂料[23]。稳定型带锈防腐涂料则是通过涂料中树脂的反应基团和添加的活性颜料与铁锈中活性成分发生反应，将其转化成稳定、起保护作用的填料成分，因此一般采用具有反应基团的树脂和具有螯合基团的树脂。目前，环氧树脂是溶剂型带锈涂料使用最多的主要成膜物质，环氧带锈涂料也是较为成熟的技术。为了提高涂层的附着力、防腐蚀性能，最常用的方法之一是对环氧树脂进行改性，以改善涂料的固化工艺和漆膜的性能[24-27]。带锈涂料中需加入活性颜料或酸性锈转化剂，因此，涂层应具有良好耐酸性能。Kocaman 等[28]采用生物碱改性环氧树脂和适当的固化剂制备的涂层具有良好的耐稀酸性能。

对于水性带锈涂料，采用醋酸乙酯、丙烯酸共聚物、氯醚乳液、聚氨酯树脂、水性环氧、苯丙乳液制成水性树脂[29]，将铁锈分离并包围在涂层中。目前已成功使用的水性树脂有：醇酸、丙烯酸酯以及丙烯酸-聚氨酯改性树脂等。

水性带锈涂料的综合性能不及溶剂型带锈涂料，其防腐蚀性能远不及溶剂型涂料。厚浆型长效防腐带锈涂料具有优异的防腐蚀性能和优良的附着力，耐水、耐碱性好。如美国 Tapecoat 公司生产的渗透型厚浆环氧铝粉低表面处理涂料，已经在海上石油钻井平台使用超过 10 年，具有上万平方米以上的涂装经验，证明了其涂料的耐用性[22]。

2.2　颜料

稳定型带锈涂料利用活性颜料水解产生的配位阴离子与活泼的铁锈反应形成稳定的产物，使铁锈稳定，因此，活性颜料（稳定剂）的选用是影响涂层防腐蚀性能的主要因素[30-32]。

缓蚀颜料可以通过与钢材发生反应在金属表面形成钝化膜形成物理屏蔽，或降低钢铁表面阴阳极电势差形成电化学屏蔽，最终达到防腐作用。Gust[33]研究发现钢铁表面锈层至少由两层组成，外层是结构较松散的纤铁锈，内层是结构较密的磁铁锈。内层磁铁锈失去电子即成为纤铁锈，因此要阻止腐蚀的继续发生，可以通过抑制电子得失或者降低钢铁腐蚀的电位差的方法。缓蚀颜料具有强还原性[34]，能够将铁锈还原成为稳定的磁铁结构，使锈层钝化失活，终止腐蚀。现在使用较多的缓蚀颜料主要包括铬酸盐、磷酸盐、三聚磷酸铝、钼酸盐等[35]。另外，为了提高涂层的防腐蚀性能，涂料中还加入铝粉、锌粉等颜料[36]。

2.3　转化剂

转化剂的主要作用是将未完全清除的铁锈转化为稳定的络合物，防止钢铁进一步腐蚀。转化剂有磷酸、亚铁氰酸、单宁酸、草酸、铬酸、没食子酸、乙酰基丙酮等。综合考虑环保和性能，目前带锈涂料的锈转化剂主要为毒性低、可再生的磷酸-单宁酸。单宁酸，又称鞣质，分子中含有很多羟基和羧基。在酸性条件下，单宁酸易与锈层中的 Fe^{3+}发生络合反应，生成稳定的络合物[8]。单宁酸十三羟基酚衍生物可与铁进行多点络合，形成网状的保护膜，紧紧吸附在金属基体表面。磷酸-单宁酸锈转化剂的效果与单宁酸种类和浓度、基材锈蚀情况、磷酸浓度、反应时间以及其他助剂的影响和使用方法都有关。Ocampo 等人[37]发现，在单宁酸制备过程中加入 12.5%的异丙醇，可以使转化效果和转锈层耐蚀性有显著的提升。羟基乙叉二膦酸（HEDP）具有良好的螯合性能，既能将铁锈溶解，还能减轻对基体的腐蚀，并且在酸洗后会形成钝化膜，在涂料中添加 3%~5%HEDP 能够有效提高涂料的防腐性能[38-39]。锈转化剂的总用量控制在 32%～40%为宜，低于 30%时，由于锈转化不完全，会造成漆膜附着力差；而高于 40%时，过量的磷酸会继续与钢铁基体发生腐蚀，产生氢气，使涂层起泡[23]。

2.4　渗透剂

渗透剂能增大涂料对疏松锈层的润湿作用，使涂料深入到锈层内部结构中去，更能提高锈层的转化效率或稳定作用，提高涂层对基体的附着力。渗透剂一般使用双亲性分子，如多元醇磷酸酯、环氧磷酸酯、

烷基胺等。渗透型带锈涂料常用的渗透剂有煤油、环己酮、乙酰丙酮和磺化石油衍生物，同时加入一些表面活性剂，以增强涂料的渗透性。如向永华等[19-20]加入 8%～10%乙酰丙酮作为渗透剂，制备了带湿带锈涂装的新型带锈涂料。刘兆洋[40]分别采用石油磺酸钙、石油磺酸钠和石油磺酸钡作为防锈渗透剂进行了试验研究，结果表明，石油磺酸钡盐的防锈性稍好于石油磺酸钙盐，而石油磺酸钠则较差。

渗透剂的用量对涂料性能有很大的影响。夏丽娟等[41]研究了多元醇磷酸酯加入量对水性带锈防腐涂料附着力的影响，当多元醇磷酸酯含量低于 1%时，由于涂料的渗透湿润能力不足，使铁锈转化不彻底，涂层与基体结合力较差；当元醇磷酸酯含量大于 5%时，在涂层与基体金属间形成了一层隔离膜，使涂层与基体的结合力降低；当元醇磷酸酯含量为 1%～5%时，涂料具有较强的渗透、润湿能力，与基体间的结合力较好。

3　带锈涂料的测试方法

与常规涂料相同，带锈涂料需进行闪点、黏度、体积分数、挥发性有机化合物等常规指标测试，也需进行漆膜表干、实干时间、厚度、附着力、耐冲击、柔韧性、硬度、防腐蚀性能等常规性能指标的测试，这些性能的测试方法与常规涂料相同[42]。在这些性能指标中，带锈涂料应着重考察漆膜的附着力、抗起泡性能、耐浸泡性等指标，对船体用带锈底漆还应着重考察漆膜的耐阴极剥离性能。

3.1　漆膜附着力测试

漆膜与基材之间的附着力关系到漆膜的使用性能和使用寿命，好的附着力是漆膜具备较好耐蚀性能的必要条件之一。漆膜的附着力与涂装前处理密切相关，锈蚀产物、表面粗糙度对漆膜的附着力和保护性能有很大的影响[1]。带锈涂料也称为低表面处理涂料，低表面处理的表面通常是指手工或动力工具打磨到 St2 和 St3 级别的表面。由于表面处理级别低，通常使涂层的附着力降低。因此，附着力大小可反映带锈涂料的性能，可反映锈的转化程度、锈的稳定化程度以及带锈涂料的渗透力。

3.2　漆膜防腐蚀性能测试

漆膜防腐蚀性能测试方法主要有盐雾试验、湿热试验、盐水浸泡试验等，对于海洋环境下使用的带锈涂料，还应进行海水挂片试验或海洋大气暴晒试验，评价指标主要是漆膜起泡、漆膜脱落及生锈，包括漆膜起泡、漆膜脱落及生锈的开始时间和相同试验时间的起泡、漆膜脱落及生锈的程度。目前，国内的带锈涂料产品主要存在防腐蚀性能不足的问题。盐雾试验时，漆膜起泡的时间低于 1000 h，且大多低于 500 h。

还可用电化学方法测试漆膜的防腐蚀性能，主要采用电化学阻抗谱测量（EIS）和电化学噪声（ENM）。电化学阻抗谱测量因扰动信号很小，不会对样品体系的性能造成不可逆的影响，可原位测定涂层电容、涂层电阻、漆膜/金属界面双电层电容、反应电阻等与漆膜性能及漆膜失效过程有关的电化学参数，是研究金属有机涂层体系的主要常用方法之一[43-45]。采用电化学阻抗谱测量，可研究带锈涂料漆膜的保护性能的变化和漆膜中锈对保护性能的影响[16]。电化学噪声对被测量体系没有干扰，根据两个电极之间的电流和电压波动，可监测多种类型的腐蚀并判断腐蚀类型，可以用作评价涂层防腐性能的方法[46-47]。游仲[16]采用电化学阻抗谱测量研究了锈层对环氧清漆防腐性能的影响，结果表明带锈试样中锈层较早出现的 3 个时间常数特征，应与其较早参与腐蚀过程有关，锈层的存在会加剧涂层的劣化过程，并导致金属界面的腐蚀加速。

3.3　漆膜耐阴极剥离性能测试

当带锈底漆用于海水中的钢结构时，由于海水中的钢结构常采用阴极保护技术进行保护，必须测试漆膜耐阴极剥离性能。漆膜耐阴极剥离性能的检测方法为 GB/T 7790—2008《色漆和清漆　暴露在海水中的涂层耐阴极剥离性能的测定》，试验时可结合电化学阻抗谱测量，测试涂层的剥离程度，研究锈对耐阴极剥离的影响。由于国内带锈涂料防腐蚀性能还存在明显的不足，还未见带锈涂料在海水钢结构中使用，因此还未见带锈涂料漆膜进行耐阴极剥离性能测试的公开报道。

3.4　漆膜中锈的分析测试

在带锈涂料的研究中，除关注涂料的性能外，带锈涂料需着重分析锈在涂层中的行为及其对防腐蚀、附着力等性能的影响，分析基体的锈是否已完全转化，是否已完全稳定并隔离。目前，国内这方面的基础研究还很少。扫描电镜（Scanning Electron Microscope，SEM）可以分析有机涂层和试样截面形貌，可观察涂层中锈的形貌[48]。为了解决涂层的导电性，可对试样表面进行喷金处理。游仲[16]采用 SEM 分析了环氧带锈涂装涂层的截面形貌，分析了涂层、锈与基体之间的结合状态。带锈涂料漆膜中的锈的稳定化对漆膜性能至关重要，在漆膜暴露使用中，由于漆膜的变化、离子和水分的渗入等都对涂层性能产生影响，因此不仅要直接观察分析漆膜刚干燥后的锈的情况，还应测试分析漆膜在使用中的锈的情况，以评估锈的稳定化对涂层保护性能的影响。目前国内还未见

这方面研究的公开报道。

4 发展趋势

目前应用较多、效果较好的带锈涂料主要是溶剂型涂料，与常规溶剂型涂料相比，还存在防腐性能不足的问题，因此，带锈涂料往往还不能满足实际应用的要求，尤其是还不能满足如海水等恶劣腐蚀环境的实际要求。因此，高性能带锈涂料的开发是目前涂料行业中重要的研究课题之一。溶剂型涂料中含有大量的易挥发有机溶剂和重金属等，存在毒性大、易燃、易爆、对环境污染严重的问题[49]，随着人们环保意识的增强，水性带锈涂料已成为重点研究对象之一。

4.1 环境友好型带锈涂料

环境友好型带锈涂料主要有水性涂料和高固体分涂料或无溶剂涂料[50-51]。

水性涂料具有环保无毒的优势，国内外的大厂商皆推出了其产品，如美国 APP 水性防锈底漆和 RF-GSO5 系列水性防锈涂料，但现在该类产品的带锈涂装性能还不能满足实际工程的需要。由于水性带锈涂料较多选用弱碱性乳液树脂作为成膜物，在添加活性颜料或酸性锈转化剂时，多数会发生破乳现象，无法兼有锈转化等功能，不能充分稳定基材表面锈层，以致不能算是真正意义上的带锈涂装[52]。因此，进一步开发多功能的水性树脂乳液，研发新型助剂，开发含锈稳定剂、锈转化剂成分的高性能多功能型水性带锈涂料，是水性带锈涂料的研究、发展方向。

申琳等[52]以一种含大量羧基的酸性水性三元共聚树脂乳液为成膜物，配以有机螯合剂 D-1、防闪锈剂 Z-3、复合酸性锈转化剂，制备了一种具有渗透、稳定和转化锈层综合功能的新型水性带锈涂料。螯合剂所含的活性基团与基材表面发生皂化反应，既可以稳定基材表面锈蚀，又可以提高涂层的附着性能。复合锈转化剂将基材表面锈蚀络合转化，又进一步提高涂层附着力。树脂乳液因其弱酸性（pH 值约为 2），使其与多种防锈组分相容性良好，不出现一般弱碱性水性树脂常出现的破乳现象。所得涂层在基材表面处理等级分别为 St1 和 St3 时，附着性能无明显差异，附着力达 5 MPa，耐蚀性能也无明显差异，耐盐水试验达 1200 h，耐盐雾试验达 1000 h。

近几年，随着纳米技术的不断发展，国内外在纳米改性提高涂料性能方面进行了大量的研究，也为水性带锈涂料的性能改善提供了一条良好的途径。研究表明，将纳米 SiO_2、纳米 TiO_2 等材料用于水性环氧涂料中，制成水性纳米改性环氧涂料，可使其附着力、耐擦洗性、耐候性、硬度、柔韧性、耐老化性等性能得到很大提高[53]。

国内无溶剂带锈涂料产品和研究还很少。刘兆洋[40]介绍了一种无溶剂、无重金属的多功能低表面处理涂料，带锈涂装涂层附着力为 9.02 MPa，带锈涂层划叉盐雾试验 720 h 无鼓泡，锈蚀扩散＜0.5 mm。韩世忠等[54]以改性脂肪胺固化剂 A-1 为固化剂，将双酚 A、双酚 F、SiO_2 改性环氧树脂共混为基体树脂，加入硅烷偶联剂配制了一种可以在带油带锈和一定潮湿环境中涂装的无溶剂低表面处理涂料，涂膜的力学性能良好，附着力大于 8 MPa，划叉盐雾试验 720 h 无鼓泡，锈蚀扩散＜0.5 mm。

4.2 长效防腐带锈涂料

防腐蚀性能是防腐涂料的最主要参数，也是涂料应用的主要考察指标。厚膜化是重防腐涂料的重要标志。厚浆型涂料施工方便，一次施工就能获得较高的膜厚，耐水、耐碱性好，具有优异的防腐蚀性能。厚浆型长效防腐低表面处理涂料将是防腐蚀涂料重点研究对象。

这类涂料产品有美国 Carboline 公司的 Carbomastic 15、挪威 Jotun Protective Coating 公司的 Jotamastic 87、Ameron 公司的 Amerlock 400 等厚浆型低表面处理涂料。它们都适用于喷砂或湿喷砂后因水洗而生成浮锈的钢铁表面，在锈蚀钢板和很多旧残漆上仍具有优良的附着力，仅需进行简单预处理，施工方便，一道涂装膜厚可高达 120 μm[30]。国内也开发了不少高性能的厚浆型低表面处理涂料，如中远 H48-88 厚浆长效带锈涂料，该涂料对表面处理要求低，可用于腐蚀严重的部位进行带锈涂装，还可用于船舶的维修和保养。上海延安路高架钢箱大修使用了 Jotamastic 87，上海外白渡桥大修使用了 Amerlock 400，杭州湾大桥的钢管桩维修使用了阿克苏诺贝尔（苏州）公司生产的低表面处理涂料-改性环氧树脂漆 INTERZONE 954[55]。

低表面处理重防腐涂料目前主要为环氧类涂料。高固体分环氧涂料的涂层致密性好、可厚涂，是实现厚膜化要求的最简单有效的方法，是目前防腐涂料的研究热点。使用柔性环氧树脂，可提高涂膜的附着力。开发潮湿环境下固化剂，可提高涂层带湿带锈涂装性，如改性的曼尼斯碱型固化剂能在水下固化环氧树脂[56]。

5 结语

带锈涂料对表面处理要求低，既可以用在未涂装的钢结构表面，减少人力物力在表面处理上的耗费，减少了对环境的污染，尤其可用于桥梁、船舶、电厂、化工厂、污水处理厂等钢结构的维修，也可应用于工业上防腐蚀涂装，是最适应高压水除锈技术的涂料。

我国在 20 世纪 70 年代就出现了带锈涂料，但在带锈涂料领域的发展一直很缓慢，至今没有自主开发研制的高性能带水带锈涂料，现有产品存在配方单一、应用局限性大、效果不持久等不足。深入进行带锈涂料的机理研究，开发高性能树脂、颜料、锈转化剂和渗透剂，研发经济、环保、高性能的带锈涂料，尤其是研发高防腐蚀性能的带锈涂料，是我国涂料行业亟待研究和发展的重要方向。

参考文献：

[1] 汪国平. 船舶涂料与涂装技术 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
WANG Guo-ping. Marine Coatings and Coating Technology[M]. Second Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[2] 蒋伟, 龚敏, 赵金平. 中国防腐蚀涂料工艺的应用研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2007(11): 24-26.
JIANG Wei, GONG Min, ZHAO Jin-ping. Progress in Application of Anticorrosion Coatings in China[J]. Modern Paint & Finishing, 2007(11): 24-26.

[3] 杨振波, 李运德, 师华. 低表面处理涂料技术现状及发展趋势[J]. 电镀与涂饰, 2009(1): 61-63.
YANG Zhen-bo, LI Yun-de, SHI Hua. Present Situation and Development Trend of Minimal Surface Preparation[J]. Electroplating & Finishing, 2009(1): 61-63.

[4] 庞启财. 防腐蚀涂料涂装和质量控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
PANG Qi-cai. Anti-corrosion Coating and Quality Control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.

[5] 杜克敏. 带锈涂料现状及其发展趋势[J]. 上海涂料, 2010(1): 33-37.
DU Ke-min. Present Situation and Development Trend of Tolerant Coating[J]. Shanghai Paint, 2010(1): 33-37.

[6] 杨印臣. 带锈涂料及其应用[J]. 腐蚀与防护, 1997 (6): 22-24.
YANG Yin-chen. Tolerant Coating and Its Application[J]. Corrosion & Protection, 1997(6): 22-24.

[7] 张惠, 孙玉林, 程万远. 水性带锈涂料的现状与发展[J]. 化学与粘合, 2007(2): 122-125.
ZHANG Hui, SUN Yu-lin, CHENG Wan-yuan. Present Situation and Development Trend of Water-borne Tolerant Coating[J]. Chemistry and Adhesion, 2007(2): 122-125.

[8] LI Q X, WANG Z Y, HAN W, et al. Characterization of the Rust Formed on Weathering Steel Exposed to Qinghai Salt Lake Atmosphere[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 365-371.

[9] DONG J, HAN E, KE W. Introduction to Atmospheric Corrosion Research in China[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(7-8): 559-565.

[10] KAKESHITA H, TAKAMATSU H, AMIKURA R, et al. The Role of Rusts in Corrosion and Corrosion Protection of Iron and Steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1872-1883.

[11] 杨万国, 丁国清, 杨海洋, 等. 2 种铁锈转化底漆的性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2011(11): 11-13.
YANG Wan-guo, DING Guo-qing, YANG Hai-yang, et al. Study on Properties of Two Rust Conversion Primers[J]. Modern Paint & Finishing, 2011(11): 11-13.

[12] 卞大荣. RUST-X 稳化型水性带锈底漆[J]. 石油工程建设, 2009(1): 80.
BIAN Da-rong. RUST-X Stable Type Waterborne Tolerant Coating[J]. Petroleum Engineering Construction, 2009(1): 80.

[13] 孙凤英. 浅谈带锈涂料的分类及其发展[J]. 价值工程, 2013(23): 72-73.
SUN Feng-ying. Classification and Development of Tolerant Coating[J]. Value Engineering, 2013(23): 72-73.

[14] 艾青. 水溶性带锈涂料制备及性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
AI Qing. Preparation and Properties of Waterborne Tolerant Coating[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2014.

[15] 张绘新. 没食子酸改性丙烯酸树脂的合成与应用[D]. 青岛: 山东科技大学, 2015.
ZHANG Hui-xin. Synthesis and Properties of Acrylic Resin Modified by Gallic Acid[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2015.

[16] 游仲. 带锈涂装对环氧涂层防腐性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
YOU Zhong. Effect of Tolerant Coating on Corrosion Resistance of Epoxy Coating[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013.

[17] 王丕芬. 国外带锈涂料的发展[J]. 中国涂料, 1995, 10(1): 45-48.
WANG Pi-fen. Development of Foreign Rust Coating[J]. China Coatings, 1995, 10(1): 45-48.

[18] 王金浪. HL52-1 稳定型环氧煤沥青带锈防腐蚀涂料[J]. 涂料工业, 1994, 24(4): 11-14.
WANG Jin-lang. HL52-1 Stable Epoxy Coal Tar Pitch Tolerant Coating[J]. Paint & Coatings Industry, 1994, 24(4): 11-14.

[19] 向永华, 张松. 一种新型带湿带锈型环氧底漆的研制[J]. 材料保护, 2014, 47(12): 52-55.
XIANG Yong-hua, ZHANG Song. Development of a New Epoxy Primer Used on Tolerant and Wet Steel[J]. Materials Protection, 2014, 47(12): 52-55.

[20] 向永华, 张松. 新型带湿带锈涂料研制及其应用[J]. 中国涂料, 2016, 31(11): 23-26.
XIANG Yong-hua, ZHANG Song. Development and Application of New Type Tolerant Coating[J]. China Coatings, 2016, 31(11): 23-26.

[21] 方倩, 郭常青, 张善贵, 等. 新型带锈带湿带油涂装涂料的研制[J]. 涂料工业, 2014, 44(2): 1-7.
FANG Qian, GUO Chang-qing, ZHANG Shan-gui, et al. Development of a New Type of Coating Toleranting

Rust and Oil[J]. Paint & Coatings Industry, 2014, 44 (2): 1-7.

[22] 杨万国, 贾思洋, 张波, 等. 低表面处理涂料的研究现状与发展前景[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(2): 24-27.
YANG Wan-guo, JIA Si-yang, ZHANG Bo, et al. Research Status and Development Prospects of Tolerant Coating[J]. Modern Paint & Finishing, 2011, 14(2): 24-27.

[23] 高翔. 低表面处理带锈富锌涂料及其中涂漆的制备及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
GAO Xiang. Preparation and Performance of Surface Tolerant Residual Rust Zinc-rich Coating and Its Intermediate Coating[D]. Changsha: Hunan University, 2011.

[24] 董慧慧, 朱新远. 两种不同化学组成的超支化聚氨酯改性环氧树脂[J]. 高分子学报, 2017(2): 342-350.
DONG Hui-hui, ZHU Xin-yuan. Epoxy Resins Modified by Hyperbranched Polyurethanes with Different Composition[J]. Actapolymerica Sinica, 2017(2): 342-350.

[25] 赵丹. 环氧树脂/金属基体、环氧树脂/颜填料界面改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
ZHAO Dan. Research on the Interface Modification of Epoxy Resin/Metallic Substrates and Epoxy Resin/Pigment[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011.

[26] 袁琳. 改性环氧树脂合成及涂层性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
YUAN Lin. The Synthesis of Modified Epoxy Resin and Coating Properties Research[D]. Jinan: Shandong University, 2012.

[27] 洪晓斌. 双酚 F 环氧树脂的有机硅改性及低黏度固化体系研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
HONG Xiao-bin. Study on Bisphenol F Epoxy Resin Modified with Organo-silane and Its Low Viscosity Curing System[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.

[28] KOCAMAN S, AHMETLI G. A Study of Coating Properties of Biobased Modified Epoxy Resin with Different Hardeners[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 97: 53-64.

[29] 李伟华, 田惠文, 宗成中, 等. 低表面处理涂料的配方设计和研究进展[J]. 涂料工业, 2008, 38(2): 50-54.
LI Wei-hua, TIAN Hui-wen, ZONG Cheng-zhong, et al. Design and Research progress of Tolerant Coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(2): 50-54.

[30] SCHWARTZ J. Importance of Low Dynamic Surface Tension in Waterborne Coatings[J]. Journal of Coatings Technology, 1992, 64(812): 65-74.

[31] 丁浩, 崔程琳, 孙思佳. SiO_2-TiO_2 复合颜料在涂料中的应用研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(11): 60-64.
DING Hao, CUI Cheng-lin, SUN Si-jia. Study on the Application of SiO_2-TiO_2 Composite Pigment in Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(11): 60-64.

[32] 吴敢敢. 石墨烯（石墨纳米片）/环氧树脂船用涂料防腐蚀性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2015.
WU Gan-gan. Anticorrosion Property of Graphene (Graphite Nanosheets)/Epoxy Marine[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015.

[33] GUST J. Application of Infrared Spectroscopy for Investigation of Rust Phase Component Conversion by Agents Containing Oak Tannin and Phosphoric Acid[J]. Corrosion, 1991, 47(6): 453-457.

[34] 朱宗奎. 热喷涂用带锈涂料的研究[D]. 济南: 山东科技大学, 2008.
ZHU Zong-kui. Study of Derusting Coating and Its Application on the Thermal Spraying[D]. Jinan: Shandong University of Science and Technology, 2008.

[35] 俎喜红, 胡剑青, 王锋, 等. 环境友好防锈涂料的研究进展[J]. 化工进展, 2008(9): 1394-1399.
ZU Xi-hong, HU Jian-qing, WANG Feng, et al. Research Progress of Environmentally Friendly Tolerant Coating[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008(9): 1394-1399.

[36] 马少妹, 陈燕, 徐家燕, 等. 磷酸盐替代环氧富锌涂料中的锌粉制备环氧锌粉底漆[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 98-101.
MA Shao-mei, CHEN Yan, XU Jia-yan, et al. Perparation of Epoxy Zinc Powder Primer through Zinc Powder Replaced by Phosphates in Zinc-rich Epoxy Paints[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 98- 101.

[37] OCAMPO L M, MARGARIT I C P, MATTOS O R, et al. Performance of Rust Converter Based in Phosphoric and Tannic Acids[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1515-1525.

[38] 蒋守红, 徐杰武. 有机膦酸对碳钢缓蚀性能及机理研究[J]. 山东化工, 2013, 2(12): 9-11.
JIANG Shou-hong, XU Jie-wu. Studies on the Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Organic Phosphonate on the Carbon Steel[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 2(12): 9-11.

[39] MAEGE I, JAEHNEE, HENKE A, et al. Selfassembling Adhesion Promoters for Corrosion Resistant Metal Polymer Interfaces[J]. Progress in Organic Coatings, 1998, 34(1-4): 1-12.

[40] 刘兆洋. 环境友好型低表面处理涂料的制备[J]. 中国涂料, 2013, 28(7): 50-54.
LIU Zhao-yang. Preparation of Environmentally Friendly Low Surface Treatment Coatings[J]. China Coatings, 2013, 28(7): 50-54.

[41] 夏丽娟, 马辉, 熊金平. 新型水性带锈防腐涂料[J]. 涂料工业, 1997, 27(5): 13-14.
XIA Li-juan, MA Hui, XIONG Jin-ping. New Water-based Over-rust Coating[J]. Paint & Coatings Industry, 1997, 27(5): 13-14.

[42] 陶乃旺, 江水旺, 许春生, 等. 船舶涂料检测方法探讨[J]. 上海涂料, 2015, 53(9): 39-44.

TAO Nai-wang, JIANG Shui-wang, XU Chun-sheng, et al. Discussion on the Method of Ship Coating Detection[J]. Shanghai Paint, 2015, 53(9): 39-44.

[43] GALLIANO F, LANDOLT D. Evaluation of Corrosion Protection Properties of Additives for Waterborne Epoxy Coatings on Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(3): 217-225.

[44] 赵霞. 有机涂层失效过程的电化学阻抗谱响应特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
ZHAO Xia. Characteristics of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Deterioration Process of Organic Coating[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007.

[45] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清. 有机涂层的现代研究方法[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 763-768.
ZHANG Jin-tao, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing. A Review on Modern Study Methods of Organic Coatings[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(5): 763-768.

[46] 王晶晶, 金晓鸿, 任润桃, 等. 防腐蚀涂料性能的电化学检测方法[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(3): 61-65.
WANG Jing-jing, JIN Xiao-hong, REN Run-tao, et al. Electrochemical Detection of Corrosion Resistance Coatings[J]. Development and Application of Materials, 2008, 23(3): 61-65.

[47] 陈丽姣, 李宁, 胡会利, 等. 检测涂层防护性能的电化学方法[J]. 涂料工业, 2008, 38(5): 53-57, 60.
CHEN Li-jiao, LI Ning, HU Hui-li, et al. Electrochemical Methods to Determine Corrosion Protection of Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(5): 53-57, 60.

[48] GUILLAUMIN V, LANDOLT D. Effect of Dispersion Agent on the Degradation of a Water Borne Paint on Steel Studied by Scanning Acoustic Microscopy and Impedance[J]. Corrosion Science, 2002, 44(1): 179-189.

[49] 韩新正, 范国栋. 水性带锈防锈涂料的研究进展与应用[J]. 上海涂料, 2015, 53(10): 27-29.
HAN Xin-zheng, FAN Guo-dong. Research Progress and Application of Water-based Over-rust Coating[J]. Shanghai Coatings, 2015, 53(10): 27-29.

[50] 赵金榜. 21 世纪世界涂料技术的发展[J]. 中国涂料, 2001(3): 40-44.
ZHAO Jin-bang. The Development of Paint Technology in the 21st Century[J]. China Coatings, 2001(3): 40-44.

[51] 刘新. 防腐蚀涂料与涂装应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
LIU Xin. Anti-corrosion Coatings and Coating Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.

[52] 申琳, 高瑾, 宋东东, 等. 多功能水性低表面处理涂料及涂层防护性能[J]. 工程科学学报, 2015, 37(12): 1594-1600.
SHEN Lin, GAO Jin, SONG Dong-dong, et al. Multifunctional Water-based Surface Tolerant Coating and Its Protective Performance[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(12): 1594-1600.

[53] 莫引优, 符韵林. 纳米二氧化硅在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2009, 39(11): 63-66 .
MO Yin-you, FU Yun-lin. Application of Nanometer Silicon Dioxide in Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(11): 63-66 .

[54] 韩世忠, 邱大健, 李斌, 等. 高性能无溶剂低表面处理涂料[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 22-24.
HAN Shi-zhong, QIU Da-jian, LI Bin, et al. High Performance Solventless Surface Tolerant Coatings[J]. Materials Protection, 2011, 44(4): 22-24.

[55] 芮龚, 李敏风. 我国重防腐涂料的应用现状及其发展趋势[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(9): 80-83.
GONG Rui, LI Min-feng. Application Status and Development Trend of Heavy-duty Coating in China[J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(9): 80-83.

[56] 曹慧军, 张昕, 韩金, 等. 高固体分环氧海洋防腐蚀涂料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2014, 33(1): 20-25.
CAO Hui-jun, ZHANG Xin, HAN Jin, et al. Research and Progress of High Solid Epoxy Corrosion Resistant Coating for the Marine[J]. Materials China, 2014, 33(1): 20-25.