

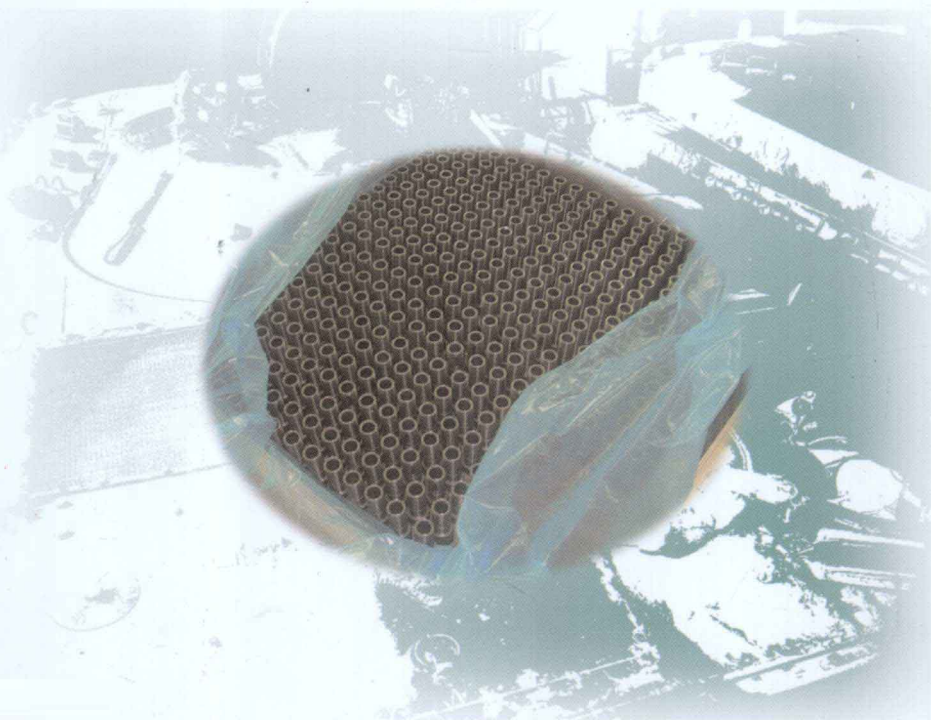


普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12-5" GUIHUA JIAOCAI

气相防锈材料及技术

黄红军 万红敬 李志广 张敏 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

气相防锈材料及技术

黄红军 万红敬 李志广 张敏 著

北京
冶金工业出版社
2011

内 容 简 介

气相防锈材料也称 VCI 材料,是以气相缓蚀剂为核心组分,对金属进行非接触式防锈保护的一类材料。本书在作者开展气相防锈材料及技术研究的基础上,介绍了国内外气相防锈技术发展的现状,阐述了系列气相防锈产品的研发思路及技术特点、气相防锈材料性能评价方法、气相防锈膜有效寿命预测方法、气相防锈膜质量检测体系和方法及气相防锈材料在各领域的应用情况等。

本书不仅可以作为工科高等院校从事高分子材料改性和金属腐蚀与防护等相关专业本科及研究生的教学用书,也可供相关专业技术人员和研究人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

气相防锈材料及技术/黄红军等著. —北京:冶金工业出版社, 2011. 11

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-5657-3

I. ①气… II. ①黄… III. ①金属—气相缓蚀保护
—高等学校—教材 IV. ①TG174. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 197256 号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 于昕蕾 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5657-3

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 11 月第 1 版, 2011 年 11 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 12.25 印张; 291 千字; 182 页

29.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

气相防锈材料作为一种材料,是从1979年美国Kubik发明了将气相缓蚀剂融入聚乙烯树脂的方法后开始的。虽然问世只有短短30多年的时间,但是它却展现了巨大的应用前景。

以气相防锈膜为代表的气相防锈材料,被广泛应用于国防、造船、汽车、电子、机械加工、远洋运输等众多行业。据新加坡一家资讯公司在2000年预测,气相防锈材料在中国的市场容量可以达到500亿元。目前,新型气相防锈材料不断涌现,如抗静电气相防锈膜、导电气相防锈膜等,但是对这些材料的系统评价研究较少。例如,众多研究者和使用者心里存在疑问,国标GB/T 19532—2004中规定的“交变湿热试验 钢9周期合格”,我国国家军用标准145A—93中气相防锈膜的性能指标规定“盐雾试验 钢、黄铜14d 0级”,这里的9周期合格和14d 0级,在实际应用中究竟代表着什么?再比如,市场上众多的气相防锈膜产品都宣称防锈期可以达到2年以上,有依据吗?

本书结合作者多年从事气相防锈材料研究和应用的实践经验,对气相防锈材料的研制思路、评价方法、寿命预测、有效成分检测方法进行了系统阐述,在本书中有许多内容属首次完整公开,希望能够与从事相关研究的科技工作者交流、共同探讨,促进气相防锈材料的深入研究。本书第1章是关于气相防锈技术的简要介绍;第2章对气相防锈材料评价的方法进行了筛选;第3章以气相防锈膜为例,对大气环境试验方法、试验条件进行了研究;第4章给出了14种气相防锈产品的开发设计思路和性能指标;第5章从盐雾试验效果和气相防锈膜实际挥发两个方面对气相防锈膜的寿命给出了预测方法;第6章从有效成分含量和可挥发量两个角度给出了气相防锈膜的质量检测方法;第7章从应用角度对气相防锈材料的用量等使用情况进行了介绍。关于金属腐蚀的方式、腐蚀产物的类型等内容,也是与作者研究过程密切相关的内容,但是鉴于这些内容在许多专著中已有详细论述,本书不再赘述。

本书涉及气相防锈材料深入研究的一些内容,特别是关于气相防锈膜寿命

预测和质量检测方法的内容只是作者自己多年研究实践的总结,纯属个人观点,仅供参考。

本书不仅可以作为工科高等院校从事高分子材料改性和金属腐蚀与防护等相关专业研究生的教学参考书,也可供相关专业技术人员和研究人员参考。

由于作者的知识水平有限,加之气相防锈材料是一个正在迅速发展的研究方向,一些最新进展和研究成果未能在书中体现,书中观点和研究内容肯定也存在一些疏漏和不当之处,敬请读者不吝赐教。

著 者
2011年7月

目 录

1 概述	1
1.1 常用的金属防锈方法	1
1.2 气相防锈技术及其发展现状	3
1.2.1 气相防锈技术的发展与应用	3
1.2.2 我国气相防锈技术的发展和应	8
1.2.3 国内外军队对气相防锈产品的研究和应用情况	9
2 气相防锈材料性能评价方法	12
2.1 实验室评价方法	13
2.1.1 新型气相防锈甄别试验	13
2.1.2 静态气相缓蚀能力试验	14
2.1.3 动态气相缓蚀能力试验	14
2.1.4 湿热试验	14
2.1.5 盐雾试验	15
2.1.6 湿热条件相容性试验	16
2.1.7 加速消耗试验	16
2.2 新型气相防锈甄别试验方法	16
2.3 大气环境评价方法	20
2.3.1 气相防锈材料物理力学性能大气环境试验	20
2.3.2 气相防锈材料与非金属材料相容性的大气环境试验	20
2.3.3 气相防锈材料防锈性能的大气环境试验	20
3 大气环境试验	21
3.1 标准的大气环境试验场站的选择	21
3.2 气相防锈膜的力学性能及耐候性试验	23
3.2.1 试验目的	23
3.2.2 试验方案	23
3.2.3 参考标准	23
3.2.4 性能检测方法	25
3.2.5 试验结果	26
3.3 气相防锈膜与非金属材料的相容性	26

3.3.1	气相防锈膜与非金属材料的相容性试验	26
3.3.2	气相防锈膜与非金属材料相容性的理论分析	28
3.4	气相防锈膜对金属试件防护效果的大气环境试验	29
3.4.1	试验目的	29
3.4.2	试验内容	29
3.4.3	试验环境与周期	29
3.4.4	试验样品	29
3.4.5	参照标准	29
3.4.6	技术路线	30
3.4.7	试验结果	35
附件 3.1	36
附件 3.2	50
4	气相防锈材料	58
4.1	气相缓蚀剂	58
4.1.1	多金属通用气相缓蚀剂	59
4.1.2	钢铁专用气相缓蚀剂	63
4.2	气相防锈干燥剂	63
4.2.1	产品主要设计思路	63
4.2.2	产品组分的筛选	64
4.3	气相防锈膜	64
4.3.1	产品设计思路	64
4.3.2	产品的组成和工艺	65
4.3.3	气相防锈膜的性能评价	68
4.3.4	结语	70
4.4	抗静电气相防锈膜	70
4.4.1	产品设计思路	70
4.4.2	产品主要组成	71
4.5	气相防锈收缩膜	72
4.6	气相防锈涂料	72
4.6.1	产品的设计思路	73
4.6.2	产品组分的筛选	73
4.6.3	气相防锈涂料的性能评价	74
4.6.4	结语	75
4.7	可剥离气相防锈涂料	76
4.7.1	产品设计思路	76
4.7.2	产品组分筛选	77
4.7.3	涂料成膜机理	79
4.7.4	性能评价	81

4.7.5 结语	82
4.8 气相防锈纸	82
4.8.1 产品设计思路	83
4.8.2 生产工艺设计	83
4.8.3 性能评价	84
4.9 气相防锈胶带	84
4.9.1 产品设计思路	84
4.9.2 生产工艺设计	84
4.9.3 性能评价	85
4.10 气相防锈管	85
4.10.1 产品设计思路	85
4.10.2 生产工艺设计	86
4.10.3 性能评价	86
4.11 气相防锈密水密气包装袋	86
4.11.1 产品设计思路	86
4.11.2 生产技术设计	87
4.11.3 性能评价	87
4.12 气相防锈油	87
4.12.1 产品设计思路	87
4.12.2 制作工艺	88
4.12.3 性能评价	88
4.13 气相防锈润滑油	89
4.13.1 产品设计思路	89
4.13.2 产品的生产工艺	90
4.13.3 性能评价	90
4.14 气相防锈液	90
4.14.1 产品主要设计思路	90
4.14.2 性能评价	91
附件 4.1	92
5 气相防锈膜有效寿命预测	96
5.1 气相防锈膜防锈效果及防护寿命	96
5.1.1 测试条件和试验样品	96
5.1.2 盐雾箱加速腐蚀试验与大气环境试验相关性研究	97
5.1.3 气相防锈膜防护寿命预测	106
5.2 气相防锈膜挥发规律及使用寿命研究	114
5.2.1 气相防锈膜挥发规律研究	114
5.2.2 气相防锈膜使用寿命模型的建立	120
5.2.3 气相防锈膜使用寿命的预测	125

6 气相防锈膜质量检测方法	128
6.1 应用于气相防锈膜中的主要缓蚀剂种类及理化性质	128
6.1.1 气相防锈膜中常用的气相缓蚀剂组分	128
6.1.2 气相防锈膜中常用气相缓蚀剂组分的理化性质	130
6.2 气相防锈膜有效性快速检测方法	133
6.2.1 淀粉碘化钾试纸快速定性检测方法	133
6.2.2 格里斯试剂快速半定量检测方法	133
6.3 气相防锈膜质量实验室检测方法	135
6.3.1 有效成分含量的实验室定量检测方法	135
6.3.2 气相防锈膜有效成分全提取方法	136
6.3.3 气相防锈膜中有效成分含量的实验室定量检测	137
6.4 气相防锈膜中可挥发量的测定	137
6.4.1 高真空系统加速挥发试验装置	138
6.4.2 测试条件	139
6.4.3 测试步骤	140
6.4.4 测试结果与讨论	140
6.5 气相防锈膜质量合格标准的建立	141
6.5.1 气相防锈膜有效成分含量合格标准	141
6.5.2 气相防锈膜可挥发量合格标准	141
6.6 气相防锈膜质量检测流程	142
7 气相防锈材料在工业产品包装中的应用	143
7.1 基本策略与模式	143
7.1.1 气相防锈材料的适用场合	143
7.1.2 应用气相防锈材料对金属零件前处理的要求	143
7.1.3 气相防锈材料的用量要求	144
7.1.4 用户自行进行的气相防锈材料质量检验	144
7.2 应用举例	144
7.2.1 气相防锈膜使用方法	144
7.2.2 多种气相防锈材料综合应用	146
7.2.3 气相防锈材料使用中的误区	147
8 气相防锈技术展望	149
附录 相关标准(节选)	153
附录1 GB/T 4879—1999 防锈包装	153
附录2 GB/T 6464—1997 金属及其覆盖层大气腐蚀试验 现场试验的一般要求	158
附录3 GB/T 10125—1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验	159

附录 4	GB 11732—1989	防锈术语	160
附录 5	GB/T 14188—1993	气相防锈包装材料选用通则	160
附录 6	GB/T 19532—2004	气相防锈塑料薄膜	161
附录 7	JB/T 4050.1—1999	气相防锈油 技术条件	166
附录 8	JB/T 4050.2—1999	气相防锈油 试验方法	166
附录 9	JB/T 4051.1—1999	气相防锈纸 技术条件	167
附录 10	JB/T 4051.2—1999	气相防锈纸 试验方法	168
附录 11	JB/T 6068—1992	气相防锈材料 使用方法	171
参考文献			173

1 概 述

金属锈蚀造成的损失是十分巨大和惊人的，据美国金属学会统计，全球每年因金属锈蚀所造成的财产损失约占国民生产总值的4%，每年因锈蚀而报废的金属占产量的30%。我国目前每年由于锈蚀受到的经济损失在3000多亿元人民币之巨，损失的钢材相当于一个包头钢铁公司的年产量，如果考虑到间接损失，腐蚀费用的总和估计可达5000亿元人民币，约占国民经济总产值的5%（2009年中国腐蚀与防护学会成立30周年庆典上公布的数字）。更为重要的是，腐蚀问题将阻碍高新技术、重大工程项目的实现和国民经济的可持续发展。中国腐蚀与防护学会名誉理事长曹楚南院士在他的一本专著中曾形象地把金属腐蚀比喻为工业产品的秘密杀手。

在汽车、电子、造船、机械加工设备等各行各业所用到的机械设备中，金属在材料构成中所占的比例最大，高达90%以上。由于受环境条件的影响，金属材料在加工生产、储存、运输、使用等各个环节均存在严重的腐蚀问题，许多设备都不同程度地存在着锈蚀现象，这不仅影响了设备的使用寿命和生产效率，同时也给企业造成了严重的经济损失。因此，防止金属锈蚀始终是金属加工企业所面临的一个重要课题。

关于金属锈蚀的影响因素、腐蚀机理、腐蚀产物等方面的内容，在许多著作中有较多的描述，本书不再赘述。

1.1 常用的金属防锈方法

金属锈蚀主要是由电化学腐蚀引起的。当金属与空气、水或电解质溶液等接触时，金属表面就会形成许多原电池而发生电化学反应，金属将随着电化学反应的进行而被腐蚀。由此可见，水、空气中的氧气和金属表面的一些电解质，是造成金属锈蚀的主要原因，一般来说，这三者缺一不可，只要切断其中某一环节，即可阻止金属的锈蚀。所以目前抑制金属锈蚀所采取的方法，都是根据金属腐蚀的原理，以各种防护措施阻止水分、氧气等与金属表面相接触，以达到抑制金属锈蚀的目的。目前，在金属设备、器材、备件、弹药等装备物资的防锈包装方面，最常用的技术和方法主要有以下6种：

(1) 涂层防护封存法。涂层防护封存法就是将油漆、油脂、可剥性塑料等防锈材料涂覆在金属表面，形成一定厚度的保护层，阻止水分、氧气等与金属接触，达到防锈、防霉及防老化的防护封存方法。最早出现的涂层是油、油漆，近代又出现了可剥塑料和金属涂层。涂层防护封存法的防锈效果很好，在储存环境较好的条件下，防锈期一般也很长。

在金属表面涂敷油脂是金属材料、设备防护封存最常用和最普遍的方法。目前，我国需要长期封存的设备，大部分都采用油脂进行封存。这种方法虽然防锈期较长，但缺点也十分明显。使用这种方法在涂敷前要对金属表面进行除污、干燥等处理，而且在涂敷时，很难达到涂层均匀、无缺陷的要求。更重要的是在设备或器材备件使用前，必须要花费大

量的人力、物力进行除油处理,不仅增加了直接成本,而且处理后的废液、废物的排放也受到严格限制。

可剥性塑料可分为热熔型和溶剂型两种。热熔型塑料需在高温下浸涂,成本高,使用不方便。溶剂型塑料则可在常温下用喷涂、刷涂或浸涂方法涂敷,使用方便,成本低,适合于较大部件防护封存,但由于溶剂挥发性较大,必须在通风良好的条件下操作,而且防护期较短。目前,这两种方法由于受到成本、使用条件以及本身材料性能稳定性等因素的影响,使用不多。

(2) 干燥剂法。干燥剂法就是将一定量的干燥剂装入数只小袋中,放置在被保护物的周围,用具有一定阻水性和阻气性的塑料薄膜或其他密封材料密封被保护物,以保证包装空间内空气相对干燥,从而阻止或减缓金属锈蚀。

这种方法主要用于体积较小的仪器,对于体积很大的仪器,基本不采用。原因有二:一是对密封包装的要求很高,密封材料一旦破损,此法将失去应有效果;二是干燥剂的用量很大,成本较高。但是这种方法在集装箱内的用量非常可观。

(3) 除氧封存法。除氧封存法是指用密闭性较好的铝塑复合材料将储存物密封包装,内装除氧剂。除氧剂可在15~48h内,使封存空间的氧浓度降低至0.1%以下,从而达到金属防锈的目的。这种方法的特点是除氧效果好,安全、彻底,防护封存有效期长,工艺简单,易于操作,适用范围广,无毒副作用,除能有效地防止各种金属锈蚀外,还能有效防止由氧引起的氧化、老化、霉变,能杀死所有霉菌、需氧微生物、虫卵,能防止油脂氧化、哈变、褐变,是一项治本的防护封存方法。这种方法最大的缺点是对密封材料的要求很高,如有泄漏,则防锈的效果就会大打折扣。

(4) 惰性气体保护法。惰性气体保护法的原理是用纯净干燥无腐蚀性的气体,置换或取代氧气和其他腐蚀性气体,达到防锈、防老化和防霉的目的,是一种治本的有效防护封存方法,使用的气体包括氮气、惰性气体等,最常见的是充氮防护封存。

充氮防护封存是向密闭容器内充入纯度不小于99.5%、露点不大于-40℃的高纯氮气。它不仅能防止金属锈蚀,而且能防止非金属材料的老化变质和其他物品的氧化受潮,适用于防护封存多种金属的组合件,尤其是可对金属和非金属混合使用,安全储存期可达10年或更长。其缺点是需多次(不少于3~8次)抽气与充气,工艺复杂,操作要求严格,费用昂贵,对密闭材料的强度、刚度和气密性要求高。

(5) 除湿防护法。除湿防护法是利用除湿机将防护封存空间的潮湿空气不断抽出,经过除湿机干燥循环,将其变成干燥空气再充入防护封存空间,使空间内的相对湿度长期稳定地保持在规定的范围内。这种方法优点是防护封存工艺简单,易于操作,对包装材料的透湿率也没有苛刻的要求。

这种方法的不足之处在于:一是对除湿设备和电力依赖大,除湿设备或电力一旦在较长时间内出现问题,将对防护封存空间内的金属产生不良影响;二是除湿防护封存不能控制防护封存空间的氧气及工业腐蚀性气体浓度和非金属腐蚀气氛,从理论上讲是一种治标不治本的方法。此外,它不能有效地防止橡胶、塑料等非金属的老化,不能杀死生物、微生物、虫卵,不能防止油脂、油剂的氧化。若空气湿度过低,还会对密封材料、润滑油脂、化工原料、弹药和纤维类物品的长期储存带来不利影响,使材料干缩变脆、密封材料密封性降低甚至破坏、纤维类物品强度降低、油脂油剂挥发干缩。

(6) 真空防护封存法。真空防护封存法是用机械降压的方式, 将密闭容器内的气体抽出, 从而有效地降低容器内的氧气浓度及相对湿度, 达到防锈、防老化、防霉的目的, 是一种治本的有效防护封存方法。该法操作简单, 成本低, 适合于小型件或短期防护封存。

该方法的缺点是对于有密闭内腔、表面积大、多毛细孔的材料, 短时期内抽真空难以抽尽腐蚀性气体; 即使抽到真空环境, 由于包装内外存在近 1atm (101325Pa) 的压差, 外部空气容易渗入, 因此对密封容器的气密性和强度、刚度要求很高; 而且由于抽真空后在容器内形成较大的负压, 会加快有机材料、油脂及非金属材料的老化速度。另外, 对于体积较大的设备, 包装成本会迅速增加到不可承受的程度。

上述 6 种现行防锈包装方法, 应用历史久、范围广, 但随着科学技术和环保要求的日益提高, 这几种方法已越来越不能满足需要。

1.2 气相防锈技术及其发展现状

1.2.1 气相防锈技术的发展与应用

气相防锈技术也称 VCI 技术 (VCI 是英文气相缓蚀剂 volatile corrosion inhibitor 的缩写), 它是利用气相缓蚀剂对金属进行防锈保护的一种技术。其原理是: 具有较低饱和和蒸气压的气相缓蚀剂, 挥发出一种可溶于水的特殊气体, 附着在金属表面形成一层阻水层, 从而切断电子从阳极向阴极的移动, 抑制了电化学反应的发生, 同时也阻挡了一些加速金属腐蚀的物质侵蚀金属表面。

与其他防锈方法相比较, 气相防锈技术主要具有以下优点:

(1) 防锈期长, 可根据用户的实际需要设定防锈期, 最长可达 10 年以上。

(2) 使用操作方便, 无需在被包装金属材料表面涂油, 启封后可直接投入使用。如果应用在军事上, 可显著缩短平战转换时间, 且材料可反复使用, 尤其适用于野战条件下的装备防护。

(3) 不受被包装物品几何形状和体积的限制, 气相防锈材料挥发出的气体可以到达被包装物品内部的任何空间, 对结构复杂、不易为其他防锈涂层涂敷到的构件最为适宜。

(4) 对武器装备的储存条件要求低, 占用和消耗资源少, 具有包装过程清洁、劳动强度低、综合成本低等特点。

(5) 无污染, 易处理, 对人体无害, 大部分材料可以回收利用。

1.2.1.1 气相缓蚀剂的发展

气相防锈技术的关键是气相缓蚀剂的选择和应用。很久以前, 人们就已经用环己胺、乙烯二胺、莫尔弗林和氨的气体来防止蒸气加热系统中的腐蚀, 这些工作为气相防锈技术的发展提供了前提。气相缓蚀剂作为防锈产品投入使用是在第二次世界大战期间。当时美军由于其武器装备在东南亚战场上遭受了很严重的腐蚀, 损失很大, 感到必须要有一种防锈效果好、使用简便、适合于不同气候尤其是适合于野战环境的防锈材料。1944 年美国壳牌石油公司发明了一种气相缓蚀剂——亚硝酸二异丙胺 (VPI-220), 用来解决液压机中接触气体部分金属的腐蚀, 同年美国海军实验室接受了壳牌公司提供的这一产品, 并立即将这一产品投入到东南亚战场上使用。

然而,“气相缓蚀剂”这个名词的正式提出是在1945年英国的一份专利中。当时推荐了含亚硝酸根离子和有机胺(伯、仲、叔、季胺等)的挥发性化合物,其蒸气压需在 $0.001 \sim 0.0002 \text{ mmHg}$ ($1 \text{ mmHg} = 133.3 \text{ Pa}$)范围内(温度 21°C)。从此以后,气相缓蚀剂开始发展起来,其发展过程大致经历了3个阶段,即黑色金属防护阶段、多种金属综合防护阶段和环保型气相缓蚀剂阶段。

(1) 黑色金属防护阶段。继1945年“气相缓蚀剂”在专利中被提出之后,为了防止火箭炮筒的腐蚀,同年研究成功了亚硝酸二环己胺(VPI-260)。该缓蚀剂的出现,引起了防锈工作者的极大兴趣,大量研究随之而起。直到目前为止,亚硝酸二环己胺仍被认为是研究得比较透彻和应用最为普遍的一种气相缓蚀剂。以至于许多新型气相缓蚀剂防锈效果的研究仍以亚硝酸二环己胺作为对照。关于亚硝酸二环己胺对有色金属和对非金属材料适应性,美国和日本都先后进行过研究。他们指出,亚硝酸二环己胺只对铁、锡(非焊锡)、镍、铬、银、铝等有效,而对镉、锌、铅、镁、黄铜、焊锡、铸锌等无缓蚀效果;对一般非金属材料基本没有影响。

1947年发现苯甲酸酯类及肉桂酸酯化合物的蒸气具有缓蚀性能,后来确认如苯甲酸异丙酯、苯甲酸丁酯和甲基肉桂酸酯等对钢铁有气相防锈作用。1951年英国专利提出碳酸环己胺(简称CHC)是钢、铬钢、锌等金属的气相缓蚀剂,但会加速镁、镉、铜及黄铜的腐蚀。此后在进行了一系列有机胺类碳酸盐的腐蚀性能比较后,认为即使在潮湿甚至于含有二氧化硫的空气中,碳酸环己胺也能很好地防止金属腐蚀。同年,美国人把不同蒸气压的气相缓蚀剂混合使用取得了很好的效果,例如把亚硝酸二环己胺与二环己胺的反丁烯二酸盐加在一起使用,比它们之中的任何一个单独使用时都更加见效。

1954年美国有人发表了系统研究120多种气相缓蚀剂的报告,其中主要是有机酸、胺和羟基胺以及胺和有机酸的复盐等,通过他们的工作,确定了几十种对钢铁有效的气相缓蚀剂,例如一些有机胺类的苯甲酸和亚硝酸盐等。法国的研究工作者则确定了气相缓蚀剂的作用效果与其在水中溶解性、熔点、沸点和蒸气压的关系。

在此期间,对气相缓蚀剂缓蚀理论的研究,各国也都进行了不少工作,主要是应用各种电极,研究气相缓蚀剂与金属表面结合时的吸附性。例如,通过探讨在亚硝酸二环己胺气氛中钢的电极极化曲线,解释了气相缓蚀剂抑制金属腐蚀的过程。

总的来说,从首次应用气相缓蚀剂到20世纪60年代这段时期,所开发的最具代表性的气相缓蚀剂,如亚硝酸二环己胺、碳酸环己胺等只对钢铁等黑色金属有效,对有色金属反而有害,因此这一时期被称为黑色金属防护阶段。

(2) 多种金属综合防护阶段。20世纪60年代中后期,对有色金属气相缓蚀剂的研究取得了重大进展。在这一阶段主要的代表性成果是发现了苯骈三氮唑对铜和铜合金以及一价银具有气相缓蚀能力。到目前为止,苯骈三氮唑及其衍生物仍是各种有色金属气相缓蚀剂的基本组分。除此以外,在解决钢铁与某些有色金属组合制件的防锈问题方面也开发了一些新的气相缓蚀剂品种,主要有一些有机胺的磷酸盐和铬酸盐以及3,5-二硝基苯甲酸六次甲基亚胺等。在这些气相缓蚀剂新品种基础上,涌现出了一些用于多种金属综合防护的气相缓蚀剂新配方,如美国生产出“Daubrite500”,对钢、铜、铝、镍和铬等金属有效;日本的Kuihara在专利中指出,由80%~99%碳酸环己胺和1%~20%苯三唑或甲苯三唑组成的气相缓蚀剂在 50°C , RH100%条件下,可使Cu、Fe、Zn、Al等保持不锈;前东德

的 Hans Otto 指出含苯甲酸胺 2.1~250g/L、MeP-OH 三唑 0.5~60g/L、苯三唑 1~120g/L、二甲基胺乙醇 0.4~50g/L 的溶液蒸气可对 Cu、Fe、Zn、Al 及合金提供长期保护；捷克的一份专利指出 40~50 份亚硝酸钠、20~23 份尿素、12.4~12.8 份苯甲酸、3 份苯三唑、3.2~3.6 份 1-羟基苯三唑、12 份二乙醇胺、8 份环己胺的混合物可对铁、铜及合金提供保护。

这一阶段的另一重要成就是初步揭示了部分气相缓蚀剂的作用机理。研究结果认为：亚硝酸二环己胺属于化学吸附型气相缓蚀剂，碳酸环己胺属于物理吸附型气相缓蚀剂；而对于苯骈三氮唑的缓蚀机理则被认为是在金属表面形成了一种透明的配合膜。总的来说，气相缓蚀剂的作用机理可以归结为固体的气相缓蚀剂挥发出具有缓蚀作用的气体，到达金属表面，通过不同的作用方式，在金属表面形成了一层物质，能够阻止水分、氧气和其他对金属有腐蚀作用的物质接触金属表面，从而达到防锈目的。

(3) 环保型气相缓蚀剂阶段。无论是亚硝酸二环己胺还是碳酸环己胺，尽管它们都具有优异的防锈性能，但是也都存在着一个不容忽视的问题，即毒性大，对人体和环境具有较明显的损害作用。所以降低毒性与成本，是气相缓蚀剂发展的一个重要方向和课题。近年来，一些新型的环保型气相缓蚀剂得到了发展，其中不少已得到了生产应用。例如，德国生产的黑色金属的气相缓蚀剂“*Noxrost*”、铜的气相缓蚀剂“*Noxrost-Cu*”、铜及其合金的气相缓蚀剂“*Noxeop*”，可散发出无味、无毒的蒸气用以保护金属，保护期可达 10 年以上。

值得一提的是，这一阶段最重要的成果出现在 1979 年。美国人 Donald A. Kubik 发明了将气相防锈粉与聚乙烯薄膜复合的技术，生产出一种新型的气相防锈产品——气相防锈膜，该产品的出现为气相缓蚀剂的应用开创了新的前景。Kubik 所使用的气相缓蚀剂为无毒、无公害配方，主要成分从食品添加剂中得到，其产品都已通过美国食品与卫生监督检验署 (F. D. A) 的检验，可以用于食品包装。

在这一阶段，理论研究也取得了较大进展。随着 20 世纪 80 年代计算机的发展，气相防锈技术从以前的单个研究发展到逐步建立起数学模型。如 1990 年，西班牙的 J. M. Bastidas 开发了一种气相缓蚀剂探测器，数据的检测由三种电化学技术数据和图形分析技术来完成，改进了这一领域的试验手段。

气相防锈技术经过 50 余年的发展，在机械行业、轻工业、电子业、航空工业，尤其是国防工业等方面得到了广泛应用，已形成了种类不同，性质各异的各种产品，但就其所用缓蚀剂来说，大致可分为以下 7 类：

(1) 胺（铵）及铵盐，如亚硝酸二环己胺、碳酸环己胺、苯甲酸铵、碳酸单乙醇胺、苯甲酸单乙醇胺、苯甲酸三乙醇胺、碳酸苄胺、亚硝酸二异丙胺等。

(2) 有机酸盐类，如肉桂酸盐、水杨酸盐、癸二酸盐、辛酸盐等。

(3) 无机酸盐类，如亚硝酸盐、铬酸盐、硼酸盐、钼酸盐、钨酸盐等。

(4) 酯类，如铬酸叔丁酯、三戊硼酸酯、硝基苯甲酸酯等。

(5) 杂环类化合物，如三唑、噻唑、咪唑及其衍生物。

(6) 醇类，如烷基硫醇、2-丁炔-1, 4-二醇、N, N-二乙氨基乙醇等。

(7) 其他，如烃类、酰胺等。

在这些气相缓蚀剂的单体中，黑色金属的气相缓蚀剂应用较多的主要有亚硝酸二环己

胺、乌洛托品、苯甲酸铵、碳酸单乙醇胺、苯甲酸三乙醇胺、亚硝酸二异丙胺；有色金属应用较多的气相缓蚀剂主要有苯骈三氮唑、双苯骈三氮唑、铬酸二环己胺、铬酸环己胺、铬酸叔丁酯、磷酸二环己胺、四硼酸单（三）乙醇胺、钼酸三乙醇胺、水杨酸四乙烯五胺、邻硝基酚钠盐、邻硝基酚二环己胺、邻硝基酚四乙烯五胺、邻硝基酚三乙烯四胺、邻硝基酚二乙烯三胺、烷基苯骈三氮唑、硝基苯骈三氮唑、有机亚胺盐等。

从目前的研究来看，气相防锈技术今后的发展主要有这样几个趋势：

- (1) 更多地使用尖端仪器，深入研究其作用原理。
- (2) 更多地应用计算机，并与数学相结合，建立一种普适的模型，使气相缓蚀剂的研究从个别走向一般。
- (3) 寻找效率更高、毒性更小、能够适用于多种金属的气相缓蚀剂。
- (4) 研究新的使用方式，拓展气相缓蚀剂的使用范围。
- (5) 寻找简单方便的检测方法，以便在不破坏包装的情况下，对气相缓蚀剂的有效性进行监测。

1.2.1.2 气相防锈技术的应用现状

A 气相防锈产品的应用形式

由于气相缓蚀剂的迅速发展及它在金属防锈方面所具有的优异效果，近些年来，气相防锈技术的应用越来越广，产品的种类也越来越多。从气相防锈产品的应用形式来看，目前国外主要有四种形式：气相防锈粉（包括片剂）、气相防锈纸、气相防锈油和气相防锈膜等。

(1) 气相防锈粉。气相防锈粉是使用历史最长的气相防锈产品。使用时一般将气相防锈粉撒布于被防护物上，或装入纱布袋、纸袋内，或压成片剂分置于被防护物四周各处。使用量按不透气包装一般为 $35 \sim 525 \text{g/m}^3$ ，有效作用距离主要决定于气相缓蚀剂的饱和蒸气压，大致在 $10 \sim 100 \text{cm}$ 。

包装后，最好在较高的温度下预膜数小时，以利于气相缓蚀剂挥发并吸附于金属表面。目前，气相防锈粉主要作为其他气相防锈方法的辅助方法使用。

(2) 气相防锈纸。气相防锈纸是将气相缓蚀剂涂布（或浸）于牛皮纸或其他纸上，经干燥后，再分置于待包装物的周围，也可直接用来包装制件，再置于封闭包装内。

气相防锈纸所用的纸，可以是牛皮纸、在原纸上贴合一层塑料薄膜或铝箔的气相纸或沥青纸。纸上涂（或浸）气相缓蚀剂的用量为 $5 \sim 60 \text{g/m}^2$ ，一般在 $20 \sim 40 \text{g/m}^2$ ，视气相缓蚀剂种类和具体应用对象而定。有效作用距离比相应气相防锈粉要大一些，实际使用时，如果距离过宽，必须用气相缓蚀剂纸片或粉末，加在中间以弥补其不足。在包装时，纸与金属之间，不应夹杂有其他任何物质，特别是酸性的纸张和木材等。

(3) 气相防锈油。气相防锈油是将气相缓蚀剂溶入切削油、润滑油中使用，具有润滑和气相防锈双重作用，适用于发动机、齿轮箱、油压装置等。

气相防锈油是目前仍在大范围使用的气相防锈技术之一。

(4) 气相防锈膜。气相防锈膜最初的制备工艺是将气相缓蚀剂制成溶液，然后涂敷在塑料薄膜上，其典型组成形式为薄膜-薄膜形式，即将载体薄膜（常用聚乙烯醇缩丁醛和聚醋酸丁烯基树脂等，在此载体中内含气相缓蚀剂）用胶粘剂附着于基体薄膜（常用为聚乙烯、聚丙烯与玻璃纸等）上。但是由于技术上的原因，使用效果很差。国外近年已逐步发展成两层或三层的气相防锈膜，内层或中间层富含多组分气相缓蚀剂，外层透明、不透

水、不透气。

美国 NTI 公司于 1980 年首先将 Zerust VCI (Zerust 气相性腐蚀抑制剂) 合成于聚乙烯包装产品中, 取代了防锈油及防锈粉等传统防锈处理工艺, 使金属、机电产品在加工、运输、仓储过程中的防锈保护达到了“干净、干燥、无腐蚀”的新境界, 具有省时、省工、无污染、节约综合成本等显著优点。目前, 气相防锈膜 (简称 VCI 薄膜) 已成为国外气相防锈技术的主流产品。使用时, 将需要防锈的金属制品, 直接用这种薄膜封装, 就可以收到很好的防锈效果。

气相防锈膜的防锈时间可以达到 3~5 年, 如果同时放入气相缓蚀剂, 则可以延长至 10 年。国外气相防锈膜的应用已逐渐趋于成熟, 美国有一套关于气相缓蚀剂处理的透明、可挠、可热焊薄膜标准 (标准号: MILF-22019B), 日本也制定了相应的标准, 标准号为 JIS-Z-1901-63。

B 气相防锈技术在工业领域的应用

目前全球已有 50 多个国家和地区的企业、公司大量使用了气相防锈产品, 而且这种应用的普及速度还在不断增加。在工业领域使用气相防锈产品, 主要是在以下几个方面:

(1) 用于金属零件生产过程中的防锈。金属零件在各道加工工序之间, 在加工成成品后进入装配阶段之前, 或成品零件在进入包装工序之前, 往往都要有一段停留时间, 在此期间如不对金属零件采取防锈措施, 金属零件很容易生锈, 特别是那些不便采用涂油的零件更是如此。为此, 许多企业采用气相防锈技术对成品和零件进行简易防护, 如用气相防锈膜对零件进行包裹密封, 对大型零件进行简易封存等, 收到了很好的效果。

(2) 用于金属产品运输过程中的防锈。许多金属产品在一个工厂加工后, 还要运到另一个工厂进行加工、组装 (如汽车发动机), 这个过程的运输期可能很长, 远洋运输一般可达半年以上。在运输期间金属产品可能会经历许多恶劣的环境, 像高温、潮湿、海洋中的高盐空气侵蚀等。为了避免运输过程的金属腐蚀以及由此造成的经济损失, 目前许多企业使用气相防锈材料对金属进行防锈, 效果非常好。

(3) 用于金属产品储存中的防锈。金属产品从出厂到交付用户使用, 一般要有一个时间过程。在这个储存期为了避免金属产品腐蚀, 往往采用气相防锈材料对产品进行包装。

下面的几幅图片 (图 1-1~图 1-3) 显示了在工业领域使用气相防锈产品的情况。

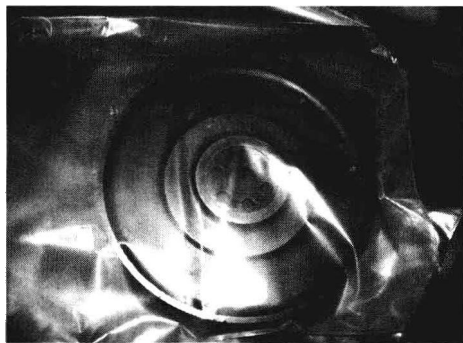


图 1-1 用气相防锈膜包装小型机械零件



图 1-2 通用公司采用气相防锈膜包装曲轴