

曾兆民编

与 相
缓 蚀 剂

国防工业出版社



气 相 緩 蝕 剂

會 兆 民 編

國防工業出版社

1965

内 容 简 介

气相缓蚀剂为当前蓬勃发展着的一种新式的防锈缓蚀的化学药剂。本书对气相缓蚀剂有着广泛的详细论述。其内容包括气相缓蚀剂的国内外概况、分类法、作用机理以及亚硝酸有机化合物和碳酸有机化合物两种类型的气相缓蚀剂的缓蚀性能、综合评论、制备方法、基本性质的分析鉴定、使用和包装、对各种气相缓蚀剂的评价及试验方法等，并有附录介绍了气相缓蚀剂国外标准和气相缓蚀剂的混合物。书中所列举的主要仪器等均有插图。

本书可作为机械加工和负责金属产品、设备封存的工程技术人员、防锈蚀专业的研究人员以及具有中等理化水平的工人参考。

气 相 缓 蚀 剂

曾兆民 编

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

850×1168 $1/32$ 印张 $37/8$ 96 千字

1965 年 10 月第一版 1965 年 10 月第一次印刷 印数：0,001—3,240 册

统一书号：15034·1000 定价：(科六) 0.60 元

序

生銹是常見的現象。經驗告訴我們：凡金屬或其制品在貯存期間，往往會產生一種令人厭惡的銹，其結果不僅影響外觀，而更重要的是它將造成人力或物力的極大浪費和質量性能上的變劣。據統計指出：世界上生產的鋼鐵，約有 40% 被腐蝕，如果考慮到部分可以回爐再生，則至少還有 10% 左右的鋼鐵被損失掉，這是相當大的一筆浪費。然而問題的嚴重性並不僅于此，在生產中，經常看到，因銹蝕的結果而造成機床停止運轉，儀表不能正常工作，貴重的精密器械、儀器、設備的報廢等等。此外，值得注意的是：軍用器械的銹蝕，將关系到戰爭物資的儲備，直接影響到國防建設。

我國是一個地區遼闊的國家，氣候變化較大，從大陸性到海洋性，從近寒帶到亞熱帶，由於氣候的熱、濕和多鹽份等因素，產品銹蝕問題嚴重威脅着它的運輸和儲存保管工作。同時，隨着我國工業的發展和國防力量的空前壯大，尋找有效的防銹技術就顯得更為重要了。

氣相緩蝕劑是一類比較新的緩蝕劑，由於它借氣相緩蝕，因此具有“無孔不入”的特點，它適用範圍非常普遍，目前它已被公認為對黑色金屬的有效緩蝕劑。它在國防工業中應用的特點是使用方便迅速，它與防銹油相比，可以上百倍的縮短拆除防銹包裝的時間，使槍、炮等軍械隨時可以處於“發射狀態”，因此它完全可以滿足現代化戰爭的需要。

國外關於氣相緩蝕劑方面的論文，竟達數百篇之多，然而系統論述的專著，却很罕見。鑑於對這方面的迫切要求，筆者不辭簡陋，編寫本書，願有助於我國防銹工作者們參考。本書扼要闡述

了从气相緩蝕剂誕生后二十年来的发展与研究概况，介紹了气相緩蝕剂类别、原理、制备、性能、应用、基本性质分析鉴定和緩蝕性能评价方法，此外还列举了两个比較成熟的指导性文件。

限于笔者知識淺薄，見聞缺乏，书中难免有缺点和錯誤，希望不吝指正。

曾 兆 民

1965 年

目 录

序	3
一 概述	9
1. 国外的研究与应用概况	10
2. 国内的研究与应用概况	14
二 气相缓蚀剂的类别	16
1. 貝克耳分类法	16
2. 高里雅尼澤金分类法	17
3. 別尼斯特耳分类法	19
三 气相缓蚀剂的作用机理	19
四 主要亚硝酸有机化合物类气相缓蚀剂的缓蚀性能	27
1. 亚硝酸二环己胺 (VPI-260)	27
2. 亚硝酸二异丙胺 (VPI-220)	34
五 主要碳酸有机化合物类气相缓蚀剂的缓蚀性能	36
1. 碳酸环己胺 (CHC)	36
2. 碳酸苄胺	41
3. 碳酸单乙醇胺	44
六 气相缓蚀剂性能的綜合評述	45
七 主要气相缓蚀剂的制备方法	58
1. 亚硝酸二环己胺	58
2. 亚硝酸二异丙胺	59
3. 碳酸环己胺	60
4. 碳酸苄胺	61
5. 碳酸单乙醇胺	61
6. 混合型气相缓蚀剂溶液的制备	62
7. 混合型气相缓蚀剂粉末的制备	62
8. 气相缓蚀剂紙的浸、塗方法	63
八 气相缓蚀剂基本性质的分析鉴定	64

1. 熔(沸)点的测定	64
2. 溶解度及 pH 值	66
3. 纯度的测定	66
4. 腐蚀性杂质含量的测定	68
5. 对光和热的稳定性	70
6. 蒸气压的测定	71
九 气相缓蚀剂的使用和包装	71
1. 使用方式	71
1) 粉末使用法	71
2) 浸、涂纸(布)法	72
3) 溶液使用法	74
4) 直接生成使用法	74
5) 油溶性缓蚀法	74
2. 包装	75
1) 气相缓蚀剂混合使用或与其它缓蚀剂同时使用	75
2) 气相缓蚀剂与干燥剂同时使用	75
3) 气相缓蚀剂与清洗剂	75
4) 气相缓蚀剂与外包包装材料	76
十 气相缓蚀剂的各种评价试验方法	77
1. 腐蚀试验前后的有关技术措施	78
1) 金属试样的准备	78
2) 腐蚀程度的评定标准	78
3) 腐蚀产物的清除方法	79
2. 快速鉴别试验	81
1) 动态接触式纸上法	82
2) 动态不接触式粉末法	83
3) 动态不接触式纸上法	84
4) 静态粉末法	84
5) 静态溶液法	85
6) 静态纸(布)上法	85
7) 极化曲线法	86
8) 电导法	87
3. 性能评价试验	88
1) 热带气候试验	88
2) 寒带气候试验	91
3) 工业性气候试验	92

4) 海洋性气候試驗	93
5) 阻滯汗水作用的評價試驗	93
4. 持久性試驗	94
1) 實驗室方法	94
2) 戶外試驗法	95
附录 1 气相緩蝕紙的国外标准	96
附录 2 关于用亚硝酸鈉和磷酸氫二銨及碳酸氫鈉、苯甲 酸銨、烏洛托品的混合物作为气相緩蝕剂的使用 指南	107
附录 3 一些气相緩蝕剂及其緩蝕性能	110
参考文献	120

一 概 述

緩蝕劑是一種能減慢或完全停止金屬在侵蝕性介質中的破壞過程的物質。

按照作用性質的不同，可以把已知的大氣腐蝕緩蝕劑分成兩大類，即不揮發和揮發性緩蝕劑。前者主要包括接觸型和蔓延型兩種，它們都是應用在液態、半液態及固態介質中的緩蝕劑；而後者為應用於氣態介質中，是近年來發展起來的一種緩蝕方法。

揮發性緩蝕劑（簡稱VCI[●]）是一種不需與金屬接觸，能自動不斷揮發，像樟腦丸一樣慢慢地充滿包裝內的空間，甚至於空隙或小縫而起保護作用的防蝕材料，故也常稱之為氣相緩蝕劑（簡稱VPI[●]）。它具有如下一些特點：

（a）緩蝕氣體無孔不入，因此對不定形的、表面不平及結構複雜、不易為其它防銹塗層所能達到的制件或組零件等十分適宜；

（b）操作方便，能節省包裝前的塗油和啟封後的清洗手續；

（c）可減少生產佔地面積和工序間的運輸量，並能提高包裝效率；

（d）包裝外觀精美，改善了裝璜。

近十幾年來，許多國家先後開展了對它的研究工作；目前氣相緩蝕劑不僅在黑色金屬方面得到了廣泛的應用，而且實際上已經把它從黑色金屬引進到有色金屬防銹範疇中。茲就氣相緩蝕劑的研究與應用情況簡述如后。

● 英文名Volatile Corrosion Inhibitor的縮寫。——編者

● 英文名Vapor Phase Inhibitor的縮寫。——編者

1. 国外的研究与应用概况

研究进展概况

“气相缓蚀剂”这个名词，是在 1945 年英国专利^[1]中提出后才引人注意的，当时推荐了含亚硝酸根离子和有机胺的挥发性化合物；后者可采用伯、仲、叔、季等胺，其蒸气压须在 0.0002~0.001 毫米汞柱范围内温度 21°C 时，亚硝酸三甲基醚 $[(CH_3)_3SNO_2]$ 就是这种化合物的一个典型例子。

然而在此以前，人们就已经采用过借环己胺、乙烯二胺、莫尔弗林和氨的气体等来防止蒸汽加热系统中的腐蚀^[2]。这些工作，为气相缓蚀剂的发展提供了前提。

在第二次世界大战期间，由于感到军械的包装须适应不同气候下的需要，因而在 1944 年诞生了一种新的气相缓蚀剂——亚硝酸二异丙胺（简称 VPI-220 或 Diphan）[●]，开始是为了解决液压机中接触气体部分的腐蚀，而研究出来的一种加入到液压机所用液体中的一种气相缓蚀剂^[3]，借之在运行中挥发成气体起到了阻蚀作用而被发现的。

1945 年为防止火箭炮筒的锈蚀，又研究成功了亚硝酸二环己胺（简称 VPI-260 或 Dichan）[●]^[4]；此一缓蚀剂的出现，引起了防锈工作者的极大兴趣，大量研究随之而起^[5~40]。直到目前为止，VPI-260 可以认为是研究得比较透澈和应用最为普遍的一种气相缓蚀剂了。

1947 年维尔农 (W.H.J. Vernon)^[41]指出过，正、异丙基苯甲酸脂，正丁基苯甲酸脂，甲基、丙基、丁基和戊基肉桂酸脂，苯甲酸脂类及肉桂酸脂类等有机化合物的蒸气具有缓蚀性能；这些发现，很多种已为后来的试验所证实，例如苯甲酸异丙脂、苯甲酸丁脂和甲基肉桂酸脂等都能防止钢在潮湿空气中的锈蚀^[42,43]。

● 英文名 Diisopropyl ammonium nitrite。——编者

● 英文名 Dicyclohexyl ammonium nitrite。——编者

1951年英国专利^[44]提出了如下一些有机胺类和二氧化碳作用所成的碳酸盐，例如乙基胺、二甲基胺、三甲基胺、 α 或 β 苯乙基胺、二苯基胺、间甲氧苯基胺和环己胺等的碳酸盐，其中特别指出了碳酸环己胺（简称CHC）[●]是钢、铬钢、锌等金属的气相缓蚀剂，但会相反加速镁、镉、铜及黄铜的腐蚀。嗣后，斯特罗德（E.G.Stroud）和维尔农^[45]又进行了一系列有机胺类碳酸盐的缓蚀性能比较，他们确认：即使在潮湿或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钢发生腐蚀。

1951年瓦克特耳（A.Wachter）等^[12]曾研究把不同蒸气压的气相缓蚀剂混合使用，当时他们采用的最适宜的组成是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，试验指出：此种方式比它们之中的任何一个单独存在时使用都更加有效。此外，他们还证实^[46]二环己胺的硬脂酸盐及油酸盐也可以与亚硝酸盐混合使用。后来孙库斯（Senkus）^[47]又提出用亚硝酸钠、尿素及苯甲酸钠混合使用作为气相缓蚀剂，并获得了满意的结果。

关于亚硝酸二环己胺对有色金属的缓蚀和对非金属材料适应性，派恩尔（W. Paul）^[48]和福岗和雄等^[49]都进行过研究工作，他们指出：VPI-260对镉、锌、铅、镁、黄铜、焊锡、镀锌等无防蚀效果；只对锡（非焊锡）、镍、铬、银、铝等有效；对于非金属材料，一般影响都很小。瑞典试验热带材料时，已确定过亚硝酸二环己胺能有效的防止运往热带条件下黑色金属制品的腐蚀。

后来贝克耳（H.R.Beker）^[5]系统研究了120多种有机酸、胺和羟基胺，以及胺和有机酸的复盐等用作气相缓蚀剂，通过他的工作，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。

为了达到在几年的时间有效的保护金属制品，克弗（P.O. Keefe）^[50]及瓦克特耳、斯盖（T.Skei）、斯迪尔曼（N.Still-

● 英文名Cyclohexylammonium Carbonate的缩写。 —编者

man)等^(51,52)采用了在紙上塗揮发性較小的气相緩蝕剂,例如亞硝酸二丁胺。

格奧羅 (M. Giorgro)⁽⁵³⁾指出: 法国很多金屬制件应用了气相緩蝕剂; 他們确定了气相緩蝕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, 此外还介紹了气相緩蝕剂作用效果的实验性資料, 即气相緩蝕剂保护鋼的效果取决于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的含量及金屬表面的准备方法等。

沃叶 (M. Boyer)⁽⁵⁴⁾研究了一些电位特別强烈的金屬接触时 (例如鋁与鋼或鋁与不銹鋼等) 的腐蝕效应, 他指出: 通常如果用鉚接結構代以焊接結構, 将在借气相緩蝕剂保护时更不会引起銹蝕。

斯特罗德和維尔农⁽⁵⁵⁾还提出了一些評定气相緩蝕剂性能优劣的仪器和試驗方法。

苏联对气相緩蝕剂的研究工作开始得較晚, 1952年巴列津和巴拉尼克 (С. А. Балежин, В. П. Бараник)⁽⁵⁶⁾首先采用了塗碳酸单乙醇胺的包裝紙; 后来巴科夫斯克化学工厂也試制成功了此种气相緩蝕剂浸漬紙; 涅斯米揚諾娃和金次別尔格 (К. А. Несмеянова, С. А. Гинцберг)⁽⁵⁷⁾詳細的介紹了碳酸单乙醇胺包裝紙的制造、应用和分析方法, 他們并拟訂了这种气相緩蝕紙包裝的实用指南。

莫斯科有机半成品及染料科学研究所对气相緩蝕剂作了綜合性的研究結論, 他們指出: 空气湿度、緩蝕剂濃度、包裝形式等对亞硝酸二環己胺的防銹性能均有影响。

奇略宾斯基拖拉机制造厂, 試驗过以亞硝酸鈉与一些无机鉍盐混合使用, 他們証明: 这种混合气相緩蝕剂, 对鋼件也具有緩蝕能力; 此外他們还确定了以亞硝酸鈉和烏洛托品混用, 可适宜于热带地区的防銹⁽⁵⁸⁾。

罗申弗尔德 (И. Л. Розенфельд) 在气相緩蝕剂的理論和应用方面作出很大貢獻⁽⁵⁹⁾, 他提出了十几种有效的气相緩蝕剂; 在

评价气相缓蚀剂的性能方面，介绍过几种电化学试验方法^[60]。别尔西阿泽娃 (B. И. Персианцева) 等^[61]对气相缓蚀剂与金属表面结合时的吸附性进行过大量的研究工作，这对探讨气相缓蚀剂的作用机理提供了基础。金次别尔格^[62]研究了在亚硝酸二环己胺气氛中的钢电极极化曲线，从而解释了这个气相缓蚀剂抑止腐蚀过程的理论。

别斯科尔斯科和莱逸娜 (Б. Е. Писковский, Е. М. Ныина)^[63]研究了热带温度和高湿下，非腐蚀性润滑油和气相缓蚀剂的作用性能，他们得出了与美国瓦克特耳^[61]和貝克耳^[63]相反的结论，即后者认为亚硝酸二环己胺的防锈期可超过5年；而前者却得出在高温高湿下，气相缓蚀剂的缓蚀能力大大低于矿物油脂。

高里雅尼泽金 (О. Голяницкий)^[58]指出：把亚硝酸二异丙胺和水杨酸乙醇胺或1,3-硫氮杂茛硫醇钠溶液混合，可使钢和铜停止腐蚀。如在亚硝酸二异丙胺溶液中加入安息香、 α -安息香肟、 β -安息香肟、苯胺磺酸的各种异构体、邻(间、对)苯二胺、硫代二乙二醇氨、硫基噻唑啉的钠盐及 β -(1,3-硫氮杂茛硫醇-[2]-)丙酸，也可获得同样效果。

最近高桥教司^[64]提出了苯駢三氮唑●用作1价铜、银及铜合金(青铜、黄铜等)的气相缓蚀剂，研究者认为：此种化合物的抑止腐蚀作用是由于形成一种透明的络合膜。杜达列和科敦 (I. Dugdale, J.B. Cotton)^[65]研究了苯駢三氮唑阻止铜腐蚀的电化学行为，从而进一步说明了此种物质可以用作一种阴极缓蚀剂防止铜的腐蚀。

应用概况

基于上述研究成果，不难理解，在国外已广泛的应用了气相缓蚀剂。其主要方面如：

汽车远程运输，考虑到体积太大时，常将部件拆散，例如机罩、板条、风档及车架等均可置于同一包装箱内，机件之间插入

● 英文名为Benzotriazole。——编者

气相緩蝕剂紙，使緩蝕蒸气能达到所有金屬制件的表面；然后再外衬一层防水包装物以避免雨淋。此外，美国也已采用了亚硝酸二环己胺作整台汽車的 50 年封存防銹^[66]。

鍋炉及蒸发器等在停放时的腐蝕，多借气相緩蝕剂而抑止，据英国某糖厂試驗指出：在一个 2200 呎³的真空蒸发鍋中，放置 $1\frac{1}{2}$ 磅碳酸二环己胺后，可使設備在停用期間內免遭于腐蝕。此外，英国还把气相緩蝕剂用于火車头傳动箱的防銹^[67]。

美国《General Motors Electromotive Division》公司采用了亚硝酸二环己胺緩蝕紙包装內燃机的汽缸套筒和活塞。应用此一技术据估計每年可节省 30 万美元^[68]。

法国采用了气相緩蝕剂为机床与工具的防銹。据波兰的研究与实用結果指出：他們曾用亚硝酸二环己胺作緩蝕剂包装鑄鉄和鋼制的出口刀具，在热带气候和海雾条件下停放 6 个月之久，刀具表面仍光洁如初^[69]。西德一些仪表和照象机公司，也采用了气相緩蝕剂为零件工序間的防銹剂。日本已經把气相緩蝕剂广泛用在复杂刀具、量具、滾珠軸承、空桶、无缝鋼管^[70]等防銹包装上。此外，苏联一些机械零件、軸承、紡織机、印刷机甚至于縫衣針^[57]也采用了气相緩蝕剂保护。

值得注意的是：气相緩蝕剂在国防工业中的应用。文献表明：气相緩蝕剂誕生之初，就以其特有的有效应用于火箭炮筒之防銹，继后在各种枪管、航空机件、飞机噴气发动机、电子設備、雷达等中亦被应用。显然，其特点决不仅因其适用普遍或防銹寿命較长，而更为重要的在于：此种新防銹技术可以应付現代战争上的“战争襲击”特点，使軍械器材随时处于“应急戒备状态”，即在极短的时间內就可拆封使用。

2. 國內的研究与应用概况

我国是 1956 年才开始气相緩蝕剂的研究工作，首先合成亚硝酸二环己胺的是前上海造漆顏料中心試驗室蔣百丰及上海第二印

染厂陈春和两同志，他們对亚硝酸二环己胺在气相、水溶液、紙(或布)上的防銹效力进行了研究^[71]。

1957年第一机械工业部机械研究院材料研究所制成了碳酸环己胺，并进行高温高湿及二氧化硫腐蝕試驗，結果表明：此种气相緩蝕剂的性能良好^[72]。嗣后他們进行了以国产原料制备的气相緩蝕剂，其一为尿素、亚硝酸鈉及苯甲酸鈉与水組成的溶液(比例是30:30:20:60)；其二为碳酸苯胺。試驗指出：后者的防銹效果很好，而前者也显示出相当的緩蝕效率^[73]。

1958年化学工业部沈阳化工研究分院曾致力于合成方面的工作，他們用二环己胺通过硫酸盐方式制成了亚硝酸二环己胺，其产率在82~84%，但是由于所得产品含 SO_4^{2-} ，故效率較差，有的反而促进腐蝕，因此尚未正式大量生产。同时該院又从环己胺通过气相法制成了碳酸环己胺，产率为93~96%。此外为了寻求有色金屬气相緩蝕剂，他們还試制了鉻酸二环己胺、磷酸二环己胺以及磷酸环己胺等^[74]，但其緩蝕性能尚未見报导。

1959年第一机械工业部机械研究院材料研究所徐克熏等^[74]配制了20多种气相緩蝕剂，并系統的甄別了它們对鋼材及黃銅的緩蝕性能；此外对包装材料的选择、对光和热的稳定性、物理常数、有效防銹距离及常溫揮发速度等也进行了研究測定。

近年来有人研究了鉻酸六氫吡啶对鋼和黃銅极化行为的影响和比較了呋喃丙烯酸苯胺和亚硝酸二环己胺对鋼的緩蝕作用^[75]。

目前我国一些五金器械、医疗器械、机械零件、工具及軸承等出口产品，已部分开始采用了亚硝酸二环己胺作防銹包装。

我国有关紙厂，过去曾試制过气相緩蝕紙，經過一段時間的摸索，最近已正式投入生产，并开始在市場上供应。

总之，我国对气相緩蝕剂的工作开始不久，加之原材料比較缺乏，因此無論是理論或实际应用，均还等待着我們大家繼續去做工作。

据日本报导^[76]：近年来国外已有50%的包装材料，采用了

气相緩蝕剂来进行防銹，可見它的发展速度确实惊人。

綜如上述，可以认为：气相緩蝕剂的出現，实质上是防銹技术中的新革命，随着它的不断发展，将有可能把一貫在金屬表面上采用塗覆油脂的防銹方法部分取代。

目前气相緩蝕剂存在的一个最大問題，是如何有效的保护有色金屬；尽管現在已有若干有色金屬可以借助于气相緩蝕剂防止腐蝕，然而从总的方面看，这还是一个主攻課題。在气相緩蝕剂本身强大“生命力”的基础上和各国防銹工作者們的共同努力下，笔者以自己的亲身体会认为：获得对黑色和有色金屬同时生效的气相緩蝕剂，是指日可望的。

二 气相緩蝕剂的类别

气相緩蝕剂的种类很多，已研究过并认为具有一定效果的就有 200 多种；按照高里雅尼澤金的意見^[58]，目前已有如下三种分类方法。

1. 貝克耳分类法

1) 有机酸

分子量低的有机酸与鋼表面作用可生成水溶性盐，当盐部分溶解后即产生腐蝕，所以甲酸、乙酸和丙酸并不起緩蝕作用。但較高分子量的有机酸，如脂肪酸与鉄形成的化合物，比較不易溶于水，故每个分子中有五个以上碳的脂肪酸，具有一定程度的緩蝕作用，例如丁酸，乙、丙、丁、戊二酸，順、反丁烯二酸及肉桂酸等。此一類化合物中，緩蝕效果較好的有己、辛酸，苯甲、乙酸和水楊酸等。必須指出的是：分子量較大的十二烷酸（桂酸），由于蒸气压极其微小，因之并不起緩蝕作用。

2) 胺及鏽基胺

碱性很弱和分子量很高的胺，由于无揮发性均不起緩蝕作用，例如苯胺、二苯胺、三苯胺和十二烷胺等。但低分子量的胺却能