

防 務

下 册

國防工業出版社

防 锈

下 册

曾兆民 编

国防工业出版社

内 容 简 介

全书分上下两册共六章。下册（四、五、六章及附录、主要参考文献）内容包括：气相缓蚀剂、可剥性塑料在金属制件防锈中的应用技术；环境封存技术；仓库防锈和露天防锈措施，并有附录专门介绍了大气缓蚀剂的发展现况等。对机械制造和国防工业如飞机制造、船舶和武器弹药的防锈，书中均有论述。

可供从事金属防锈专业的工人、技术人员和研究人员参考，也可作为本专业的教学参考书。

防 锈

下 册

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证出字第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

*

850×1168¹/₃₂ 印张9¹/₂ 240千字

1978年1月第一版 1978年1月第一次印刷 印数：00,001—29,000册

统一书号：15034·1614 定价：1.25元

目 录

四、气相缓蚀剂及其在金属制件加工、运输

和储存中的应用7

(一) 气相缓蚀剂的发展概况8

1. 国外进展概况8

2. 国内进展概况15

(二) 气相缓蚀剂的类别17

1. 贝克耳分类法17

2. 高里雅尼泽金分类法18

3. 别尼斯特耳分类法20

(三) 气相缓蚀剂的作用机理21

1. 几种假说21

2. 气相缓蚀剂起防锈作用时的基本因素22

3. 胺类及胺盐类气相缓蚀剂在金属表面起防护作用的机理24

4. 气相缓蚀剂的迁移过程25

5. 气相缓蚀剂的水解和离解27

6. 气相缓蚀剂的吸附特性29

7. 杂环类气相缓蚀剂在金属表面起防护作用时的机理32

(四) 主要气相缓蚀剂的性能33

1. 黑色金属的主要气相缓蚀剂34

2. 有色金属的主要气相缓蚀剂66

(五) 气相缓蚀剂基本性质的分析鉴定97

1. 熔(沸)点的测定97

2. 溶解度及 pH 值98

3. 纯度的测定99

4. 腐蚀性杂质含量的测定102

5. 对光和热的稳定性104

6. 蒸汽压的测定105

(六) 气相缓蚀剂的各种评价试验方法113

1. 快速甄别试验114

2. 性能评价试验118

3. 气候条件试验133

4. 使用条件试验137

5. 持久性试验	139
(七) 气相缓蚀剂的实际应用	141
1. 使用方式	141
2. 包装	150
3. 应用示例	153
五、可剥性塑料及其在金属制件防锈中的应用	156
(一) 可剥性塑料的组分及其作用	157
1. 成膜剂 (母体材料)	157
2. 辅助成膜剂 (树脂)	164
3. 增塑剂	168
4. 缓蚀剂	170
5. 溶剂	171
6. 稳定剂	174
7. 防水剂、润滑剂、防霉剂	177
(二) 热熔型可剥性塑料	178
1. 配方	179
2. 配制方法	185
3. 涂覆方法	187
4. 剥除和回收	189
5. 性能试验方法	190
6. 应用	195
(三) 溶剂型可剥性塑料	196
1. 配方	196
2. 配制方法	202
3. 涂覆方法	202
4. 剥除和回收	204
5. 性能试验方法	204
6. 应用	206
(四) 茧式防锈包装	207
1. 配方材料与性能	207
2. 工艺过程	211
3. 应用	215
4. 茧式包装的优缺点	215
(五) 套封式防锈包装	216
六、环境封存技术	221
(一) 充氮封存法	221

(二) 干燥空气封存法	224
(三) 去氧封存法	228
1. 溶解氧的化学除去法	228
2. 溶解氧的物理除去法	228
3. 酶催去氧法	228
附录一 仓库防锈与露天防锈	230
附录二 水溶性、油溶性和气相缓蚀剂发展现状表	234
主要参考文献	302



四、气相缓蚀剂及其在金属制件加工、 运输和储存中的应用

缓蚀剂是一种能减慢或完全停止金属在侵蚀性介质中的破坏过程的物质。

按照作用性质的不同,可以把已知的大气缓蚀剂分成两大类,即不挥发和挥发性缓蚀剂。前者主要包括接触型和蔓延型两种,它们都是应用在液态、半液态及固态介质中的缓蚀剂(如水溶性缓蚀剂、油溶性缓蚀剂等)。而后者为应用于气态介质中,是近三十年来发展起来的一种缓蚀(即防锈)的方法。

挥发性缓蚀剂(简称 VCI^①)是一种不需与金属接触,能自动不断挥发,像樟脑或卫生球一样,它慢慢地充满包装内的空间,甚至于空隙或小缝中,而起保护作用的防锈材料,故也常称它为:“气相缓蚀剂”(简称 VPI^②)。

采用气相缓蚀剂防锈,具有如下一些特点:

1. 防锈气体无孔不入,因此,对不定形的、表面不平及结构复杂、不易为其它防锈涂层所能涂覆到的制件或组合件等采用最为适宜;
2. 操作方便,能避免包装前的涂油和启封后的清洗等手续,并具有清洁、劳动强度低等特点;
3. 可减少生产占地面积和工序间的运输量,并能提高包装效率,从整个防锈包装角度来考虑,它比油封方法要经济得多;
4. 防锈期长,用气相缓蚀剂封存,一般 3~5 年不需拆换包装,有的可以封存 10 年以上不致锈蚀;

① 系英文“Volatile Corrosion Inhibitor”的缩写。

② 系英文“Vapor Phase Inhibitor”的缩写。

5. 包装外观精美，改善了产品装璜。

值得注意的是，气相缓蚀剂在国防工业中的应用。当气相缓蚀剂诞生之初，就以其特有的效应用于火箭炮筒之防锈，继后在各种武器、枪管、炮筒、炮弹、航空机件、飞机喷气发动机、电子设备、雷达等工业中也被广泛应用。显然，其特点决不仅因其适用普遍或防锈寿命较长，而更为重要的在于：此种新防锈技术可以应付现代战争上的“突然袭击”的特点，使军械器材随时处于“应急戒备状态”，即在极短的时间内就可拆封使用，故适于战备用。

近三十年来，许多国家先后开展了对它的研究和应用工作，目前，气相缓蚀剂已经在黑色金属中广泛应用。对于某些有色金属（如铝及其合金、铜及其合金等）以及黑色金属与有色金属的组合件（如钢-黄铜）等也可借助于气相缓蚀剂防止腐蚀；但是，解决多种金属组合件用的“万能”气相缓蚀剂，仍然是一个主攻课题。

（一）气相缓蚀剂的发展概况

以下拟从国外进展与国内进展情况分别叙述。

1. 国外进展概况

“气相缓蚀剂”这个名词，是在 1945 年英国专利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、季胺等，其蒸气压须在 0.001~0.0002 毫米-汞柱范围内（温度 21°C 时）。亚硝酸三甲基胺 $((\text{CH}_3)_3\text{SNO}_2)$ 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，由于感到军械的防锈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)^①，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，用它在运行中挥发成气体起到了阻蚀作用而被发现的。

1945 年为了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)^②，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。直到目前为止，亚硝酸二环己胺仍可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。

1947 年英国有人指出过，正、异丙基苯甲酸酯，正丁基苯甲酸酯，甲基、丙基、丁基和戊基肉桂酸酯，苯甲酸酯类及肉桂酸酯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，苯甲酸异丙酯、苯甲酸丁酯和甲基肉桂酸酯等都能防止钢在潮湿空气中的锈蚀。

1951 年英国专利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)^③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。嗣后有人又进行了一系列有机胺类碳酸盐的缓蚀性能比较，他们认为，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的锈蚀。

同年，美国有人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见效。此外，他们还证实二环己胺

① 系英文“Diisopropyl ammonium nitrite”的缩写。

② 系英文“Dicyclohexyl ammonium nitrite”的缩写。

③ 英文名：Cyclohexyl ammonium Carbonate的缩写。

的硬脂酸盐及油酸盐也可与亚硝酸钠混合使用。后来，又有人提出用亚硝酸钠、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和对非金属材料的适应性，美国和日本都先后有人进行过研究工作，他们指出，亚硝酸二环己胺对镉、锌、铅、镁、黄铜、焊锡、铸锌等无防蚀效果，只对锡（非焊锡）、镍、铬、银、铝等有效；至于对一般非金属材料，影响都很小。

瑞典在试验热带材料时，已确定过亚硝酸二环己胺能有效防止运往热带条件下黑色金属制品的锈蚀。

为了达到在几年的时间内有效的保护金属制品，美国有人研究了在纸上涂布挥发性较小的气相缓蚀剂，例如，亚硝酸二丁胺等。

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。

有的国家采用了涂碳酸单乙醇胺的气相包装纸，用来包装轴承代替四道热油涂封。此外，一些国家还详细介绍了碳酸单乙醇胺气相纸的制造、应用和分析方法及使用方法等实用指南。同时也试制出了此种气相缓蚀剂浸渍纸。

有人根据综合研究的结论指出：空气湿度、缓蚀剂浓度、包装形式等对亚硝酸二环己胺的防锈性能均有影响。还试验过以亚硝酸钠与一些无机铵盐混合使用，证明了这类混合气相缓蚀剂，对钢件也具有缓蚀能力，还确定了以亚硝酸钠和乌洛托品混用，可适用于热带地区的钢制件的防锈。

在法国，很多金属制件应用了气相缓蚀剂，他们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，此外，还介绍了气相缓蚀剂作用效果的实验性资料，即气相缓蚀

剂保护钢的效果取决于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的含量及金属表面的准备方法等。

从六十年代以来，对气相缓蚀剂的理论各国都进行了不少工作；他们应用了各种电极，研究气相缓蚀剂与金属表面结合时的吸附性。在探讨亚硝酸二环己胺气氛中钢的电极极化曲线时，解释了气相缓蚀剂抑止腐蚀的过程和理论。

近 15 年来，英国也有人提出了苯骈三氮唑作铜和铜合金以及一价银的气相缓蚀剂，他们认为：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。当使用来研究防止铜腐蚀的电化学行为时，进一步说明了苯骈三氮唑可用作为一种阴极缓蚀剂防止铜的腐蚀。

其它有色金属的气相缓蚀剂，也相继进行过不少的研究工作，有些并可解决钢铁与某些有色金属组合制件的防锈问题，这些气相缓蚀剂主要如：一些有机胺的磷酸盐、有机胺的铬酸盐以及 3, 5-二硝基苯甲酸六次甲基亚胺等。上述气相缓蚀剂有些工厂已进行生产，并且开始在实际中作为钢铁与非铁金属的防锈材料使用。

为了减低毒性与降低成本，近十年来发展了一些保护钢铁与有色金属的混合缓蚀剂，其中不少已得到了生产应用。诸如：美国生产的“Daubrite 500”，据称对钢、铜、铝、镍和铬等金属有效。德意志联邦共和国生产的“Noxrost”，是一种黑色金属的优良气相缓蚀剂，它可散发出无味、无毒的蒸气用以保护钢铁，保护期可达 10 年以上。此外，还生产一种“Noxrost-Cu”用作铜的气相缓蚀剂与一种“Noxeop”用作铜及其合金的气相缓蚀剂。捷克斯洛伐克生产的“SVIK”是一种用混合缓蚀剂处理的（硫酸盐）纸，缓蚀剂是尿素、亚硝酸钠与苯甲酸盐；此种纸经大气试验暴露后证明，其保护效果与亚硝酸二环己胺纸或“Noxrost”纸相近。还有一种对铜无不良影响的混合型气相缓蚀剂，它是由水溶性乙醇胺、水溶性有机酸（苯酸和琥珀酸等）和碱金属亚硝酸

盐组成的水溶液,其中,加入取代的芳族烃基重氮胺作为铜的络合剂。这种缓蚀剂主要是浸涂包装纸,可衬以铝箔等以防散失,但也用于切削油中当缓蚀剂,以及用作气溶胶,喷涂于钢铁表面上。国外还生产了一种Γ-2气相纸,用于电子设备、发动机、仪器、汽车部件、工具等防锈上。日本生产的有NK VPI气相纸。还有的国家生产有“Unipack”气相纸和“Ferro”气相纸等。

从发展趋势来看,当前似共同注意下面一些问题:

第一,比较集中地要求“多效能”的气相缓蚀剂;

第二,要求无毒或毒微与无刺激性气味的气相缓蚀剂;

第三,要求把防锈材料直接加入到包装材料内,达到从效果上相辅相成,从形式上简化包装的目的;

第四,要求发展能反映结果快、准、简单的测试方法,以满足生产与研究的需要;

第五,降低成本;这是共同注意着的问题。

从气相缓蚀剂的使用方式来看,目前国外主要的有三种形式;即粉末(包括片剂等)、纸(布、塑料薄膜)载体和油脂。

粉末气相缓蚀剂,大体分高与低蒸气压两大类。一些市售商品的代号、成分和性能以及使用范围等可参阅表4-1、表4-2。

表4-1 英、美粉末气相缓蚀剂的代号、
成分和性能以及使用范围

代 号	成 分 和 性 能	使 用 范 围
VPI 220	成分:亚硝酸二异丙胺(快速气相缓蚀剂)	钢铁制件与设备的较短期防锈
VPI 250	成分:亚硝酸二环己胺与亚硝酸二异丙胺(混合气相缓蚀剂)	钢铁制件与设备的较长期防锈
VPI 260	成分:亚硝酸二环己胺	钢铁制件与设备的长期封存防锈
VPI 280	成分:亚硝酸二环己胺与酸中和剂(酸中和气相缓蚀剂)	汽油发动机和其它内燃机的防锈

气相防锈纸,大体分钢铁用、铜用和“多效能”三类。根据使用要求不同,已有各种不同的纸载体品种,其代号、形式与适

表4-2 日本粉末气相缓蚀剂的
代号、成分和性能以及使用范围

代 号	成 分 和 性 能	使 用 范 围
VPI 120	成分：苯骈三氮唑，白色、针状结晶	用于铜和铜合金的防锈
VPI 130	成分：碳酸环己胺，白色、结晶粉末	用于钢铁制件的防锈
VPI 150①	成分：亚硝酸二异丙胺，白色、结晶粉末	用于钢铁制件的防锈
VPI 280②	成分：铬酸二环己胺，黄色、粉末	钢铁与银、锌、铜、镉等金属的防锈
VPI-L-3	高浓度水溶液，无色液体，无毒	钢铁与锌、锡、银、镉、铝、铜及铜合金的防锈
KC-VCI	成分：苯甲酸单乙醇胺， 尿素加亚硝酸钠	黑色金属防锈

① 日本的VPI 150与英、美的VPI 220是同一产品。

② 日本的VPI 280与英、美的VPI 280不是同一产品。

用范围如表 4-3。

表4-3 各种气相防锈纸载体的代号、形式及适用范围

代 号	形 式	使 用 范 围
K-610 K-810	单面涂覆缓蚀剂	中、小型制件，使用较广
C-1010	柔软，缓冲性	用于线材、带钢、棒钢等
P-610 P-810	防湿、防水两用 (聚乙烯贴合纸)	出口机器、汽车部件等
PS-410	原纸/聚乙烯/原纸	出口冷轧钢板
PS-810	防湿、防水、高强度	线圈、盘管等重物的防锈
R-510	薄纸	小型件、剃刀片等

此外，还有各种加强材料（如纵皱纹、菱目皱纹、十字架贴合和布复合等）的复合纸，这类材料，大多用于出口产品或长期储存防锈。目前国外市售气相防锈纸的品种代号、成分和性能，以及使用范围等与粉末相同。

气相防锈油，大体分短期、长期及特殊防锈用三类，其品种代号、状态和性能，以及使用范围等可参阅表 4-4。

对于实验室评定气相缓蚀剂性能的试验装置。先后有人提出

表4-4 气相防锈油的代号、状态和性能以及使用范围

代 号	状 态 与 性 能	使 用 范 围
VPI-1030	低粘度	包装前的中间防锈
VPI-162	厚软膜型, 脂状, 使用温度: 50~60℃	最终长期防锈
VPI-K-15	快干性薄膜, 水置换型和指纹 中和性	水洗后浸渍, 包装前处理防锈
VPI-L	快速水溶性防锈油 (洗涤液内 添加0.3~1.0%)	包装前的中间防锈
VPI-RP	快速水溶性防锈油 (持续性较 L型长)	包装前的中间防锈
VPI-1009	液态油	内燃机等停用期内的防锈

了静态和动态的评定气相缓蚀剂性能优劣的仪器和试验方法, 有的提出极化曲线法, 还有的提出吸附微电池法等。

对于气相缓蚀剂的国外标准, 从1951年起, 各国政府部门就先后颁布, 各种不同使用形式的美国军用标准如下:

- MIL-1-3420 气相防锈纸 (1958)
- MIL-B-22110 结晶气相缓蚀剂 (1961)
- MIL-I-8574 气相缓蚀剂的使用方法 (1964)
- MIL-F-22019 气相缓蚀剂处理的可挠性透明薄膜 (热封式) (1964)
- MIL-B-22020 气相缓蚀剂处理的可挠性透明袋 (热封式) (1964)
- MIL-B-40028 气相缓蚀剂处理的衬垫 (1958)
- MIL-P-3420 添加气相缓蚀剂的不透明材料
- MIL-L-46002 接触、气相防锈润滑油 (1965)
- MIL-I-23310 油状气相缓蚀剂 (1962)

其它国家也相应订了一套气相缓蚀剂的材料标准; 如日本的JIS-Z-1519 (气相防锈材料) 与英国的TP₈等。

气相缓蚀剂的应用, 三十年来, 已发展得相当普遍了。从小零件到大产品, 从工序间暂时防锈到长期的防锈封存, 无论内销或向外输出, 到处都涉及到应用气相缓蚀剂。诸如: 汽车、轴承、工具、机床、仪器、仪表、医疗器械、锅炉、铁桶、钢管、冷轧钢板、各种薄板、内燃机汽缸、齿轮箱、纺织机、印刷机、缝纫机甚至螺钉、螺帽、剃刀片和缝纫针等小零件也大量采用。前已述

及，气相缓蚀剂的应用，主要还是在军事工业中，由于这种防锈材料可以适应现代化战争，使武器随时处于“应急戒备状态”。从这个角度看，其意义是比较重大的。

2. 国内进展概况

由于解放后我国经济建设的飞跃发展，机械加工工业对防锈日益提出了愈来愈高的要求。

1956年我国有人开始研究气相缓蚀剂，他们合成了亚硝酸二环己胺，并测定了其气相、水溶液和纸上的防锈效力。

1957年机械科学研究院材料研究所合成了碳酸环己胺，并进行高温高湿及二氧化硫腐蚀试验，结果表明，此种气相缓蚀剂的性能良好。嗣后，他们又进行了以国产原料配制的气相缓蚀剂，其一为尿素、亚硝酸钠及苯甲酸钠与水组成的溶液（比例是30:30:20:60）；其二为碳酸苜胺。试验指出，后者的防锈效果很好，而前者也显示出一定的防锈效力。

1958年沈阳化工研究分院曾致力于合成方面的工作，他们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%。同时，该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，为了寻求有色金属的气相缓蚀剂，他们还合成了铬酸二环己胺、磷酸二环己胺以及磷酸环己胺等。

1959年材料研究所又配制了20多种气相缓蚀剂，并系统地甄别了它们对钢及黄铜的缓蚀性能，此外，对包装材料的选择、对光和热的稳定性、物理常数、有效距离及常温下的挥发速度等也进行了研究测定。

1960年后，我国防锈战线上的工人、工程技术人员和领导干部，在三面红旗的指引下，多、快、好、省地开展了气相缓蚀剂的研究生产与实际应用。不到几年的时间，在机械工业（如轴承、工具、机床、汽车、仪器与仪表等）中的产品，都有很多的采用了气相缓蚀剂封存。一些研究工作，也如雨后春笋在各有关部门进

行着。

1966年，材料保护研究所与有关单位协作，突破气相缓蚀剂的材料关，结合我国资源的具体情况，研究了一系列取材容易，价格便宜的气相缓蚀剂。经过两年多的室内暴露试验、生产试验与生产试用，最后确定了尿素和亚硝酸钠（比例1:1）为钢用气相防锈纸，并定名为2*气相防锈纸。该纸于1968年起，在有关纸厂大量生产，供应全国机械产品生产工厂使用。

1967年材保所与几个协作单位，开展了对钢-黄铜同时生效的气相缓蚀剂研究。经过试验室的大量甄别试验、加速评价试验后，在“上海革命群众技术协作委员会防锈队”的协助下，于上海地区进行了二年的仓库储存和百叶箱暴露试验，试验结果确定了苯骈三氮唑、亚硝酸二环己胺和乌洛托品的混合配方，可用于钢-黄铜组合件的防锈。该纸定名为6*气相防锈纸；1969年起，在有关纸厂开始生产。

1968年，材保所与有关课题协作单位又进一步进行了多种金属（钢、铸铁、铝、黄铜等）气相防锈的研究工作，以及与非金属材料、特种材料的适应性的试验工作；经过反复的试验，证明了邻硝基酚-二环己胺、邻硝基酚-四乙烯五胺等有较好的效果。上述气相缓蚀剂，特别是对铸铁效果卓著。此外，广州热带机床研究所还研究成功了16*多金属气相纸，材保所研究成功了多效能的8105*及19*气相防锈纸等。

关于气相缓蚀剂的专用实验室快速评价装置，材保所先后设计和试制成了：快速纸上甄别、快速粉末甄别、动态纸上接触、动态纸上不接触、纸上消耗后的防锈、动态粉末不接触、抗工业性气氛的试验装置，以及气相缓蚀剂的蒸气压测定仪等。

综上所述，可以认为，气相缓蚀剂的出现，实质上是防锈技术中的新革命，随着它的不断发展，将会把一贯在金属表面上采用涂覆油脂的方法部分取代。