

金属制件在生产 及包装中的防锈

顧 里 之 編

上海科学技术出版社



金属制件在生产及 包装中的防锈

顧里之編

上海科学技术出版社

内 容 提 要

由于国内金属制件的产量日益增长,生产过程中及贮藏运输期间迫切需要先进的防护方法。本书除扼要介绍腐蚀的一般原理及防护方法外,主要介绍国内外先进的工序间防锈措施及各种包装新技术,其中包括油封、亚硝酸钠封存、可剥性塑料防锈保护层及气相缓蚀剂等。采用这些方法,可以保证工序间的短期防锈及 2~10 年以上的长期贮存。

本书可供工矿、学校以及研究单位从事防锈工作者参考之用。

金属制件在生产及包装中的防锈 顾 里 之 编

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)
上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

上海市印刷六厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 787×1092 1/32 印张 3 8/32 排版字数 70,000
1960 年 3 月第 1 版 1965 年 8 月第 3 次印刷
印数 5,701—8,700

统一书号 15119·1422 定价(科四) 0.36 元

目 录

第一章 通論	1
第二章 腐蝕的一般原理	7
第三章 生产过程中的工序間防銹	17
第一节 清洗与干燥	17
第二节 去銹与除盐	20
第三节 工序間防銹	24
第四章 油封	27
第一节 防銹油的类别	30
第二节 各种主要防銹油的介紹	32
第三节 涂油包装工艺	38
第四节 包装紙	41
第五节 油腐蚀性及紙渗透性的測定	43
第五章 亚硝酸鈉封存	44
第六章 塑料保护层	48
第一节 热熔类可剝性塑料防銹保护层	50
第二节 溶剂类可剝性塑料防銹保护层	55
第三节 黃式包装	57
第七章 气相緩蝕剂	59
第一节 气相緩蝕剂的使用方法	62
第二节 气相緩蝕剂的类别	66
第三节 气相緩蝕剂的作用机理	69
第四节 碳酸环己胺 (CHC)	71
第五节 亚硝酸二环己胺 (VPI-260)	74

第六节	綜合性气相緩蝕剂	82
第七节	亚硝酸烷基胺的制备	88
第八节	碳酸环己胺与碳酸苄胺的制备	90
第九节	气相緩蝕剂的試驗方法	91
附 录		
第一节	置换型防銹油	94
第二节	乳化型防銹油	94
第三节	201 防銹油	94
第四节	气相緩蝕剂对某些金属的緩蝕性能	95
第五节	气相緩蝕剂对鍍层等的影响	97
第六节	环境对气相緩蝕剂的影响	98
主要参考文献		99

第一章 通 論

金属和合金因与外部介质发生化学作用或电化学作用而引起的破坏称为腐蚀;这与金属表面的机械性损坏不同,后者称为侵蚀。更简单地讲,腐蚀是金属处在非金属环境中与非金属介质互相作用所引起的結果。

根据已有的統計資料,每年由于腐蚀而不能利用的金属,約占金属总产量的三分之一,因此世界各国都很重視这个问题。尤其各国制造出来的机器、工具及仪器,其本身价格要比金属貴得多,不少精密仪器及工具要比金属貴上几千倍。我国正处于空前未有的社会主义建設时代,如何防止金属因腐蚀而引起的損失,便具有重大的政治与經济意义。

很少金属在所有的使用情况下是不活泼的,通常金属甚至在鈍态状况下仍会逐漸生銹,因此如无保护便会遭受严重腐蚀。制造者总希望他們的产品在到达使用者手中的时候,沒有任何生銹現象。要做到这一点,便需注意产品的包装問題。因为产品到使用者手里,往往要經過一个相当长的时期,成品出厂后往往要送入仓库貯藏一个时期;运输到其他地区,又需經過一段时期;在运输过程中往往还会受到大气、雨水、搬动等的侵蚀和損伤;成品到了商店,又要經過一个陆續出售的阶段,因此包装不但要保証貯藏及运输过程中不生銹,經得起机械碰伤,而且要根据貯藏时期的长短、运输过程中的气候情况与搬动情况,以及金属本身的性質、产品的本身价值等,采用各种不同的包装方法。

如包裝前產品已經生銹或已潛伏生銹因素，那末包裝後腐蝕便可能繼續發展，因此要防止包裝後的產品生銹，還必須注意生產過程中的工序間防銹。

包裝者對於防止腐蝕，主要考慮的是復蓋一層暫時防銹劑，而不是復蓋油漆或金屬塗層。後者系制件使用時的防腐蝕措施，但有許多機械製品、零件及儀器在使用前需加防護而在使用时需予去除的，因此就需要採用暫時防銹的方法。具體地講，就是要防止金屬製品在貯藏及運輸時期的腐蝕，而在使用时所用的保護層或防銹劑又必須很容易去除，恢復製品的原來面目。因此所謂暫時防銹，並不意味着暫時就是很短時期的意思。暫時防銹系對油漆、金屬塗層等永久防銹而言，二者是相對名詞。

暫時性防銹材料主要有油、礦脂、羊毛脂、脂膏、溶劑類可剝性膜、氣相緩蝕劑、可剝性塑料塗層及壳空（КОКУН—俄文，cocoon—英文）等。油、礦脂、羊毛脂、脂膏、溶劑類可剝性膜及氣相緩蝕劑可歸納為暫時性短期防銹材料；熱浸類可剝性塑料塗層及壳空可歸納為暫時性長期防銹材料。但二者間並無嚴格區別，可剝性塑料塗層中包括油，壳空中亦可放置氣相緩蝕劑，而且如包裝緊密，某些氣相緩蝕劑亦可作暫時性長期防銹用。

暫時性防銹根據國際上常用的英國標準 BS 1133 分成 TP1—8 八類。

TP1 硬膜，包含適當的可塑樹脂及揮發性溶劑，可以刷、浸或噴塗，溶劑揮發後即在金屬表面留下一硬膜保護層。

TP2 軟膜，系由防護性材料如羊毛脂與揮發性溶劑組成。可以刷、浸或噴塗，溶劑揮發後留下一軟的薄層，由於它有取代水的性質，因此可以用來保護潮濕表面。

TP3 以矿脂为基体,用热浸法获得的軟膜层。为了增加防銹效力,往往还加入一些添加剂如蜜蜡、羊毛脂或石油磺酸盐等。这类涂层不加溶剂,熔化后即可进行浸涂,膜的厚度約为 $1/4 \sim 1/2$ 毫米(TP2的厚度只約 $1/50$ 毫米)。

TP4 脂膏类的軟膜层,一般系由鈣皂分散于矿油中組成,但亦有特殊种类,如以鋇皂分散于蓖麻油中。后者适用于有橡胶的金属制件,因蓖麻油对天然橡胶及若干合成橡胶无侵蝕作用。

TP5 半流体中等厚度的軟膜层,系在矿油及矿脂的混合物中加入适当的緩蝕剂而成。其中緩蝕剂占很重要的地位,如缺少緩蝕剂,防銹效力就很差。所成的膜系不干性的薄膜,因此制品在使用时一般毋需洗除。

TP6 用浸、拭、噴或刷涂获得的薄层,系在矿油中加入緩蝕剂而成,必要时可兼作潤滑用。此种薄层略厚于 TP2。

TP7 热浸可剝性塑料涂层,系紧密不滲而又不具粘性的膜层,可以很容易从制件上剝落。这类涂层以乙基纖維或乙酸丁酸纖維为基体,內加矿油、增塑剂、树脂、緩蝕剂、石蜡及稳定剂等而成。膜厚而坚韧,对于机械碰伤的保护效果較其他涂层要好得多。

TP8 气相緩蝕剂,它的蒸气可以防止緩腐蝕。这类緩蝕剂对黑色金属的效果很好,而且使用方便,可以成粉末状撒播于可能发生腐蝕的部分,也可以浸入牛皮紙內作包装紙用。使用于有色金属时需加注意,因为有的对它有害。气相緩蝕剂更适用于不能涂油、脂膏或其他涂层的包装。对有色金属有效的气相緩蝕剂,国内外还很少发现。

“壳空”及其他塑料复盖层可以采用噴射法获得,其中可放置干燥剂如硅胶等。

選擇最适宜的防銹材料需根据各种不同条件决定。被防护的制件所处的环境往往差异很大,因此必須視所遇的特殊环境而选择适当的防护及包装方法。例如,在苛刻条件下就必须采用特殊措置;运往热带地区的制件,可能要采用高熔点、軟膜、热浸用的防护材料如 TP3。但在很苛刻的条件下,則宜采用长期防护材料如 TP7,在特殊环境下应采用“壳空”。

进行暂时防护时,还需考虑制件的复杂性。简单部件如杆头銷及齒輪,組合件如滾珠軸承、滾柱軸承、活塞与环等应予区分。硬膜溶剂类防护层 TP1 可以满足大部分简单部件的防銹需要,如这些部件沒有微小的空隙存在。对于組合件可以采用軟膜保护层中的一种;对于引擎、齒輪箱等組合件的内部,可以采用 TP6。如組合件中有橡胶,則在选择防护材料时应考虑到对它不起損害作用。

暂时防銹时的处理方法可以帮助决定采用那一种防护层。硬膜 TP1 及軟膜 TP2 可以采用刷、浸或噴涂,軟膜 TP3 可以采用热浸法。軟膜脂膏 TP4 只能采用拭揩或刷而不能加热熔化或加溶剂溶解。軟膜一般采用涂抹,但亦可以刷及用适当的低压装置噴涂。TP6 可以用浸、抹、噴或刷的方法。

在使用这些方法时,一般应注意: 1. 防护材料在制件表面的所有部分應該均匀連續; 2. 当防护材料的性質对制件的組合部分并无妨害时,則以浸涂法最好; 3. 涂层在未相当坚固前,不要搬动; 4. 促进溶剂类涂层的干燥应采用通风及干燥設備,避免使用任何加热方法。

热浸可剝塑料涂层 TP7 的使用方法系将制件分別浸入热融的塑料中,历时几秒钟后即取出。如采取“二次浸漬法”,

所得效果最为滿意，即第一次浸漬制件长度的一半以上，冷却后再浸入另一端，使交接处的涂层相叠約 15~20 毫米。但一些小零件浸漬一次即可。浸漬时，制件用尼龙綫或其他适合的綫悬挂，然后任其冷却，沿涂层割断悬綫。如有微孔，可用热熨斗加以封閉。塑料融熔时需要特殊的加热控制設備，以免过热损坏塑料。浸漬的温度大約为 165~200°C。融熔槽需用鋁或玻璃瓷制成，不适合用不銹鋼。如制件的組合部分在上述温度内有损坏时，本法不能采用。一般在此温度内由于浸入的时间很短，不致影响鋼的性質，除非制件特別薄而小。热浸可剝塑料涂层系一种高級保护层，可以避免机械损伤，因此特別适用于量規及工具。

气相緩蝕剂 TP8 如系粉状，可以直接放在可能发生腐蝕的部分，也可以放置离金属表面若干距离的地方。用浸过气相緩蝕剂的紙張包装时，应外加防水紙，并尽量限制空气流入包装内部。

不少制件不允許用油或脂膏，特別是各种仪表，如光学仪器就必须避免任何油脂，以免它沿着表面展延到光学部分上去。在这种情况下，可用气相緩蝕剂，或用气相緩蝕剂的紙来包纏。

“壳空”及其他塑料包装系将塑料噴在罩在机件外面的架具上而成，这种包装可以适应苛刻条件下的运输及貯藏，即使长期貯藏于雪地、风雨及日晒的露天下面，如包装内有适量的干燥剂，机件仍可保持完好。但本方法費用較其他方法为貴，因此只适用于特殊环境。

至于防护材料的价格問題，并不是一个控制因素，主要应考虑制件到达目的地后，启封使用时是否完好如初，同时还必須考虑启封使用前的其他整个費用。例如气相緩蝕剂虽較油

封为貴，但使用时很方便，比涂油要省却不少工序，且在打开包装使用时毋需清洗。又如热浸可剥塑料涂层及壳孔較暂时性短期防銹要貴，但可省却外面的包装物，甚至包装箱，同时启封使用时毋需清洗，而且塑料从制件剥落后可繼續利用。

为了防护金属制件，以上所談的暂时防銹材料虽很重要，但亦必須注意在包装前应保証沒有能引起腐蝕的物質留在制件上。这些因素包括盐或制造过程中所吸附的殘留物，特别是手汗及热处理留下来的沾污物，或暂时貯存时积聚的尘埃及揮发性物質，因为它們在包装中都是特別有害的。

要維持包装內的临界湿度相当容易，但在敞开的条件下就比較复杂，因为大气的温度变动較大。如空气中所含的水蒸汽在 18.3°C 时等于 60% 相对湿度，而在 12.8°C 就变为 83%，至 10°C 时几乎成为饱和状态。热的空气遇到冷的金属，就会有水蒸汽凝結在上面，因此仓库內的温度变化率也必須考虑在內。

为了防止上述两种因素引起的腐蝕，一般都可采用清洗及控制周圍环境的两种方法。

一、清洗

任何時間不允許腐蝕促进剂停留在金属表面上，制造过程中金属上所殘留的盐、酸洗溶液或切削液等都有腐蝕性，因此洗滌或去油工作必須立即有效地进行。操作人員并应經常注意所用的溶液是否失效，去油槽中的氯化碳氢化合物容易产生盐酸，并应随时加以調整。倘戴手套或指套工作不方便，那末与手触接过的制件应立即在甲醇中洗滌。当制件从去油槽或酒精槽中取出时，由于溶剂的揮发使金属表面很快冷却，这时大气中的水蒸汽就会凝結在它的表面。要避免这种現象，可以让去油剂在相对湿度低的空气中干燥，最方便的方法

是用热空气流使之干燥。

二、环境的控制

1. 湿度的减低——不透水或近乎不透水的包装可以很容易地用干燥剂来保持低的湿度,如用硅胶,石灰或活化氧化鋁装在布袋內,悬挂在放置制件的地方。这种布袋放置的地位应使干燥剂的粉末不致飄揚到金属表面,因为硅胶吸收水分呈酸性,石灰又呈碱性,都能引起若干金属的腐蝕。控制仓库內的湿度比較困难,国内已有少数仓库采用了这种措施。湿度可以用加热法来减低,但比較經濟的办法可用絕热的建筑物及良好的通风设备。长期保存的大型机件,可用大張的塑料密封,所用的包装材料包括紙、木材等等,但事先均应除去水分。

2. 揮发性沾污物的消除——在密封包装內,有害性的揮发物对制件的危害很大,因此选择包装用的非金属材料应特別注意。酚醛及类似的树脂、动物胶等如配方不对,便会引起腐蝕;木材如槲、栗木、桉等往往会产生大量的醋酸。

3. 避免固体沾污物——車間应保持清洁,周圍环境不要尘土飞揚。搬运产品用的木箱或鉄箱,中間仓库的木架,掉在地下的产品都应该洗抹干净,虽然这一点做起来比較麻煩,但我們都应有这样的要求。

4. 緩蝕剂的选用——用揮发性及接触緩蝕剂往往可以加强或代替湿度控制来防止腐蝕。它們的效果較降低湿度为优,但对某种金属,可能引起腐蝕,因此必須小心选择。

第二章 腐蝕的一般原理

腐蝕是两相(金属和介質)界面間所进行的反应。根据介

質的种类(電解質或非電解質),一切腐蝕過程都可歸納為電化學及化學的兩大類,電解質對金屬作用會引起電化學腐蝕。在電化學腐蝕中,金屬的損壞與電的轉移有關。化學腐蝕是金屬與外部介質發生的化學作用所致,同時它不產生電流,化學腐蝕是由乾燥氣體或非電解質溶液的作用而產生的。前面曾經談過,腐蝕可以簡單地說是金屬處在非金屬環境中與非金屬介質互相作用所引起的結果。但很自然地我們要問,為什麼金屬會與非金屬介質起作用呢?這個問題我們可以採取數學中推演到極限的辦法來說明。我們每天所遇到的許多腐蝕問題,都僅注意到它的開始腐蝕或部分腐蝕現象。假如讓金屬自行腐蝕下去,一直到它全部腐蝕,那麼我們可以很明顯地看到,金屬的腐蝕產物與天然間存在着用來冶煉金屬的礦物彼此相同。這就說明了金屬已經恢復到它原來的礦物狀態,所以腐蝕是金屬冶煉的逆過程。從天然狀態還原到金屬,要化費很多的能,除貴金屬可以穩定存在外,其他金屬都會自發地放出能而恢復到天然礦物狀態。

金屬轉變為氧化狀態時,可以根據放出能量的多少來表示金屬腐蝕的傾向。表面乾淨的金屬浸入該金屬鹽的稀溶液中,其電極電位也可以反應這種傾向。表1為一般熟悉的電化學程序表,表示各種金屬的電極電位。貴金屬在正的一端,比較活潑的金屬(如鋁、鎂等)在負的一端。研究這張表並不能告訴我們腐蝕速度或其類型,應該將其他因素也考慮在內。以鋁為例,它是一種很活潑的金屬,但在許多情況下能形成堅固的氧化膜,从而使膜下的金屬不再繼續腐蝕。

必須注意,以上的電極電位數據系在一定條件下決定的。如條件不同,數值也會改變,甚至表上所列次序也會有所變換。兩種不同金屬偶聯在電解質中所產生的後果,在實際應

表 1

金 属	离 子	标准电极电位①(伏)
貴 金 属 一 端		
金	Au^{+++}	+1.42
铂	Pt^{++}	+1.20
銀	Ag^{+}	+0.80
汞	Hg^{++}	+0.80
銅	Cu^{++}	+0.345
氢	H^{+}	0.00
鉛	Pb^{++}	-0.125
錫	Sn^{++}	-0.135
鎳	Ni^{+++}	-0.25
鎘	Cd^{++}	-0.40
鉄	Fe^{++}	-0.44
鉻	Cr^{++}	-0.71
鋅	Zn^{++}	-0.76
鋁	Al^{+++}	-1.67
鎂	Mg^{++}	-2.34
鈉	Na^{+}	-2.71
鉀	K^{+}	-2.92
鋰	Li^{+}	-3.02
活潑金属的一端		

用中占非常重要的地位。因为二者間的电极电位有差异,便会产生电流,比較活潑的金属成为阳极而被腐蝕,腐蝕程度与电流大小成正比例。正离子由阳极进入溶液,使金属带負电荷,电子經過导綫到較不活潑的金属(阴极)而被保护。

① 以标准氢电极的电位作为零,温度 25°C , 在当量离子活度盐溶液中的电位。

金属在实际应用中,由于与不同金属或合金的接触,所发生的电偶腐蚀现象很普遍,而且有的很严重。为了尽量减少这种腐蚀,往往需要选择在一定介质中电极电位尽可能接近的金属,为此编者特收集了一些资料,列表于后以供参考。

表 2 海水中的电势序

腐蚀一端(阳极)

镁

镁合金

锌

镀锌铁

铝

(52SH, 4S, 3S, 2S, 61ST, 53ST—按次而下)

硬铝杜拉名

铜

铝

(A17ST, 17ST, 24ST—按次而下)

软钢

锻铁

铸铁

13% Cr—不锈钢 410(活化)

17% Cr—不锈钢 430(活化)

50—50 铅锡焊料

18—8 不锈钢 304(活化)

18—12—3 不锈钢 316(活化)

铅

锡

熟铜

锰青铜

海军黄铜

镍(活化)

铝青铜

红铜

铜

硅青铜
 90—10 銅鎳合金
 70—30 銅鎳合金
 鎳(鈍化)
 13% Cr—不銹鋼 410(鈍化)
 17% Cr—不銹鋼 430(鈍化)
 18—8 不銹鋼 304(鈍化)
 鈦
 蒙耐合金
 18—12—3 不銹鋼 316(鈍化)
 石墨
 被保护一端(阴极)

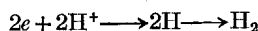
表 3 食盐溶液中的电势序

金 属 或 合 金	以氢电极为标准	在 1N NaCl 溶液中含 0.3% H_2O_2 , 以 0.1N 甘汞电极作标准
鎂	-2.34	-1.73
鎂合金 AM3S	—	-1.71
鎂合金 AM57S	—	-1.68
鎂合金 AM 240-T4	—	-1.66
鋅	-0.762	-1.00
鋁合金 220-T4	—	-0.96
鋁合金 72S-O	—	-0.96
鋁合金 214	—	-0.87
鋁合金 56S-O	—	-0.87
純鋁(99.95 以上 %)	-1.67	-0.85
鋁合金 52S-O	—	-0.85
鋁合金 2S-O	—	-0.83
鋁合金 2S-H	—	-0.83
鋁合金 3S-O	—	-0.83
鋁合金 3S-H	—	-0.83
鋁合金 53S-W	—	-0.83
鋁合金 53S-T	—	-0.83

表3 (續)

金 属 或 合 金	以 氢 电 极 为 标 准	在 1N NaCl 溶液中含 0.3% H ₂ O ₂ , 以 0.1 N 甘汞电极作标准
鋁合金 618-T	—	-0.83
鋁合金 43	—	-0.83
錫	-0.402	-0.82
鋁合金 356-T4	—	-0.81
鋁合金 355-T4	—	-0.78
鋁合金 198-T4	—	-0.70
鋁合金 178-T	—	-0.68
鋁合金 248-T	—	-0.68
鉄	-0.441	-0.63
鉛	-0.126	-0.55
錫	+0.15	-0.49
黃銅(60-40)	—	-0.28
銅	+0.167	-0.20
不銹鋼(18-8)	—	-0.15
蒙耐合金	—	-0.10
銀	+0.7995	-0.08
鎳	-0.250	-0.07

金属离子从阳极进入溶液,电子经过金属导体而到阴极。很清楚,如电子集聚在那里,可以阻滞阳极腐蚀而使电流停止,此时这个系统称为阴极极化。电子脱离阴极的途径有两种,一为氢的放出,如简单的伏打电池,其中的电解质为稀的酸溶液,过剩的氢离子在阴极放电而成氢分子逸出。



氢放出的量与阳极上金属的腐蚀量相当,这类腐蚀一般在比较酸性的介质中或金属比较活泼时(如镁)发生。

一为氧的吸收,在中性介质中及对绝大部分工业上应用