

本书为一种实用性的简明手册，叙述了我国近年来机械工业中防锈工作的经验。内容共分八章：防止金属生锈的基本知识，防锈材料，防锈工艺，防锈工艺装备，金属材料防锈，除锈，防锈材料的测试方法，常用防锈添加剂的制备方法。

本书可供机械制造工业中的防锈工人、技术人员及金属仓库保管人员参考。

防 锈 工 作 手 册

(增 订 本)

《防锈工作手册》编写组编

•

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可出字第 117 号）

上海商务印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 • 新华书店经售

•

开本 787×1092 1/32 • 印张 8 13/16 • 字数 210 千字
1975 年 10 月上海第二版 • 1975 年 10 月上海第三次印刷
印数 00,001—33,000 • 定价 0.96 元

•

统一书号：15033 • 4143

增订版前言

防锈工作是防止金属材料、机械设备及加工产品锈蚀的一项技术工作，它对保证产品质量、延长设备寿命、降低生产成本、提高劳动生产率有密切的关系。因此，它是机械工业生产中不可缺少的一个环节。

本手册取材于目前国内生产中已广泛应用的成熟经验和近年来的新技术，内容以机械工业产品防锈工艺、材料、设备等为重点，并适当编入一些与防锈有密切关系的资料，在1969年第一版的基础上，进行增删修订。

工厂中防锈工作涉及面较广，应用的工艺和材料较多，经验证明，只要大搞群众运动，发动产品生产的各个部门、各个环节的群众都了解和掌握防锈工作，锈蚀是可以有效地防止的。机械工业日益发展，产品质量不断提高，品种数量迅速增加，向防锈工作提出了更高的要求。为适应新的形势，增订本手册，为群众性的防锈工作和提高防锈技术水平，开展防锈工作的技术革新和技术革命提供资料，供本专业的工人、技术人员作参考。

本手册的第一版由武汉材料保护研究所、洛阳轴承研究所、广州热带机床研究所、成都工具研究所和上海群协防锈队等单位编写。这次增订，在调查研究的基础上，曾组织一些单位的专业人员集体讨论编写，整理后又分发有关单位校改和补充。力求做到简明实用，概要地编入国内已有经验。但由于我们缺乏经验，掌握情况不够全面，资料收集很有限，内容方面，难免会有一些更好的经验被遗漏，难免有不妥和错误的

地方,请读者批评指正。

本手册增订工作得到许多单位大力支持和帮助,谨致谢意。

参加增订版编写的单位有:

上海机床厂,上海第一机床厂,武汉重型机床厂,上海工具厂,哈尔滨量具刃具厂,成都量具刃具厂,哈尔滨轴承厂,浦江轴承厂,虹山机械厂,第二重型机器厂,东方锅炉厂,重庆水轮机厂,第二汽车制造厂,北京石油科学研究院,茂名石油公司研究室,上海洗涤剂二厂,武汉石油化学厂,武汉储运公司661库,湖南大学,广州热带机床研究所,武汉材料保护研究所等单位。

《防锈工作手册》编写组

目 录

第一章 防止金属生锈的基本知识	1
一、金属在大气中锈蚀的理论	1
二、影响金属锈蚀的因素	10
三、防止金属生锈的方法	16
四、选择防锈材料与工艺时应注意的事项	17
五、有关防锈的其他事项	19
六、防锈材料失效的原因	20
第二章 防锈材料	22
一、防锈添加剂	22
二、防锈水	31
三、防锈切削液和切削油	34
四、防锈清洗液	43
五、防锈油脂	53
六、气相防锈剂	73
七、可剥性塑料	80
八、包装材料	84
第三章 防锈工艺	94
一、产品清洗	95
二、工序间防锈	100
三、成品封存包装	104
四、其他工艺	110
五、行业防锈工艺示例	116
第四章 防锈工艺装备	134
一、清洗设备	135
二、清洗涂油联合设备	141

三、防锈喷淋装置及喷涂装置·····	144
四、产品包装自动化装备·····	146
五、其他·····	151
第五章 金属材料防锈·····	153
一、金属材料防锈的特点·····	153
二、金属材料防锈的一般方法·····	154
三、金属材料防锈使用的防锈涂层·····	157
第六章 除锈·····	163
一、各种金属锈蚀的特征·····	163
二、研磨除锈法·····	164
三、机械除锈法·····	168
四、化学除锈法·····	173
五、电化学除锈·····	184
六、其他除锈方法·····	188
第七章 防锈材料的测试方法·····	189
一、防锈油脂的测试方法·····	189
二、乳化液的测试方法·····	214
三、亚硝酸钠防锈水的分析·····	216
四、气相防锈剂的检验方法·····	219
五、可剥性塑料性能试验方法·····	227
六、包装材料的检验方法·····	229
七、介绍几种新的测试方法·····	230
第八章 常用防锈添加剂的制备方法·····	233
一、石油磺酸钡·····	233
二、石油磺酸钠·····	235
三、二壬基萘磺酸钡·····	235
四、烯基丁二酸·····	236
五、环烷酸锌·····	237
六、2-氨基十七烯基咪唑啉油酸盐·····	238

七、酸性磷酸酯 1-(三氨乙基) 2-十七烯基咪唑啉盐	239
八、硬脂酸铝	241
九、氧化石油脂	242
十、氧化石油脂钡皂	243
十一、单油酸三乙醇胺、双油酸三乙醇胺、三油酸三乙醇胺	243
十二、N, N-双(苯骈三氮唑亚甲基)月桂胺	244
十三、苯骈三氮唑	245
十四、己二酸二正丁酯	246
十五、硝基辛基酚与四乙烯五胺的反应物	247
十六、邻硝基酚钠	247
十七、2, 4-二硝基酚二环己胺	248
十八、碳酸环己胺	249
十九、苯甲酸单乙醇胺	250
二十、苯甲酸三乙醇胺	251
附录	252
一、防锈常用名词解释	252
二、金属的标准电极电位	259
三、不同金属相接时容许组合的金属	260
四、大气中各种湿度	260
五、包装用塑料薄膜的性能指标	263
六、液体手套的配制及使用	264
七、几种盐饱和水溶液的相对湿度	264
八、离子交换法制取纯水	266
九、常用量度单位	268
十、几种温标关系及几个常用简略符号	270
化学元素周期表	272

第一章 防止金属生锈的基本知识

金属腐蚀的定义：金属由于周围介质的化学作用或电化学作用而发生的损坏，叫做金属腐蚀。

习惯上，金属在大气中由于氧、水分及其他杂质而引起的腐蚀或变色称为生锈或锈蚀，这种腐蚀的产物称为“锈”；而一般在高温下空气对金属的侵蚀则叫做氧化，氧化的产物叫做“氧化皮”；强腐蚀性化学介质中所发生的侵蚀破坏则称为腐蚀。

这本手册的内容是针对防止大气腐蚀的，故依习惯采用了“防锈”这个名称。而在许多地方，为了说明生锈的本质，也时常使用“腐蚀”这个更为准确的科学名词。

一、金属在大气中锈蚀的理论

(一)金属的大气腐蚀是因为水膜的存在而产生的电化学反应所造成的。

大气中含有水汽。当此水汽的含量达到并超过饱和时，就有水分从大气中析出，在固体上就形成水滴或水膜。然而由于金属的表面对水的吸附，表面的不平等等，在空气中水汽远未达到饱和时，在金属的表面上即形成了极薄的水膜。当空气中水汽达饱和含量的60~70%时，则进一步在金属表面形成一定厚度的、足以导致明显电化学腐蚀的水膜。

金属表面在水膜下与水相互作用形成电化学腐蚀而生锈。如果金属表面有污物，特别是有吸湿性物质存在时，便相当快的促使水膜形成。而此污物以及大气污染而溶于水

中的盐类(如海洋大气中的盐分)、酸类(如工业大气中的二氧化硫等)和空气中氧在水膜中的溶解渗透,更大大促进了腐蚀的进行。

在干燥大气中金属的腐蚀属于化学腐蚀,是缓慢的,而在水膜下所发生的腐蚀属于电化学腐蚀,较化学腐蚀快得多。

(二)金属在大气中腐蚀的电化学过程主要是以形成两类腐蚀原电池而进行的。

水膜下怎么会产生电化学腐蚀呢?

1. 电极电位

金属与含此金属离子的水溶液接触时,一方面,金属表面的原子要进入水溶液成为水合离子(带正电);另一方面,溶液中的离子也要沉积到金属上去。当金属溶解成离子时,将电子留给金属而使金属带负电,使金属-溶液界面上的电位差增大,这时由于静电吸力,金属表面的离子进入溶液的速度逐渐减小,而溶液中离子沉积到金属上的速度却因电位差的产生而加快,最后到平衡状态时,两相反方向的速度相等,电位差也保持稳定,这时金属和溶液间的电位差称为电极电位。

各种金属在不同水溶液中的电极电位是不同的。有些金属,其表面的原子会进入水中成为溶于水的正离子,而使金属本身带上负电荷,即使金属显示负的电极电位。有的金属则相反,水中金属离子回到金属表面上的趋势比金属成为离子的趋势强,这样,带正电荷的离子沉积使得金属带正电而显示正的电极电位。因此,不同的金属显示正负大小不同的电极电位。

因此,金属在水溶液中的电极电位可以作为金属放出电子而溶解成为离子的趋势。在我们研究金属腐蚀时,这个电极电位可以认为代表着金属在水溶液中被溶解而腐蚀的趋势。

2. 标准电极电位

电极电位既是金属与溶液间相互作用的结果，则在不同溶液中，金属就会显示不同的电极电位。例如，将溶液中金属离子的浓度降低，则金属离子沉积到金属上的趋势就降低，在到达平衡时，金属将显示更负的电极电位。即，当溶液的浓度不同时，金属的电极电位是不同的。所以，为了便于比较，应该在一个标准状态来测定电极电位。此标准状态选定为：当金属置于此金属盐的水溶液中，此水溶液中金属盐的有效浓度(活度)为 1 克当量，温度为 25°C ，并以标准氢电极作为参比电极；此时测得的电极电位称为此金属的标准电极电位。在附录二中列出了一些金属的标准电极电位。氢的标准电极电位值定为 0，与氢标准电极比较，电位较高者为正，电位较低者为负。

3. 腐蚀原电池

由于金属表面状态的不均匀性(化学组成的不均匀或物理状态如内应力、表面光洁度等的不均匀)或水膜中溶液的不均匀性(成分的不均匀或浓度的差别……)，造成水膜下面金属表面不同区域的电位的不同，使各区域间产生电位差。两个邻近的、电位不同的区域连接在一起，有水膜作为电解液传送离子，金属作为传送电子的导体，形成了电的循环，这样就构成了一个短路电池，在金属表面形成了许许多多这样的腐蚀微电池。金属的腐蚀就这样以腐蚀电池的作用进行着。

腐蚀原电池按其作用过程原理可以用图 1-1 表示。

在电位较负的区域为阳极，在这里，金属溶解的趋势大，金属原子失去电子成为离子而后进入溶液，成为水合离子 $\bullet$ 。这个过程我们称之为阳极过程，用下式表示：

● 水合离子见附录一，(十一)。

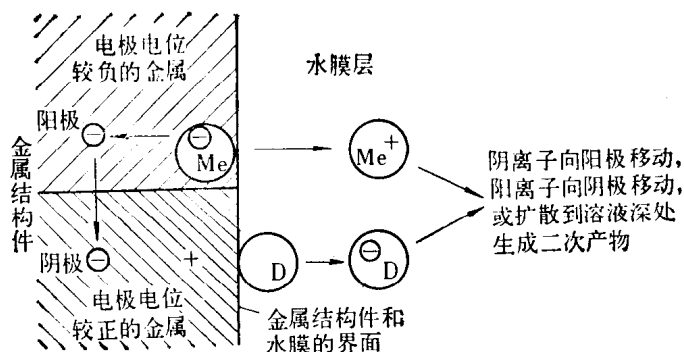
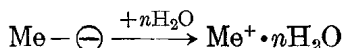
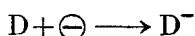


图 1-1 腐蚀原电池工作过程示意图



在电位较正的区域为阴极。这里, 溶液中能够接受电子的物质如氧、氢离子等(称为去极化剂), 将电子取走, 其反应以下式表示:



这个过程我们称之为阴极过程。

在金属中, 阳极上金属给出的电子流向阴极。在水膜中, 带正电荷的阳离子从阳极区经扩散移向阴极, 带负电荷的阴离子从阴极区经扩散移向阳极, 它们相遇生成二次产物。

全部过程, 包括阳极区上原子放出电子成为离子、离子进入溶液、在溶液中扩散、在金属体中电子由阳极流向阴极并通过阴极过程被“去极化剂”取走、以及去极化剂之补充、供给等, 如果不断地进行着, 则腐蚀过程继续进行。可以看出, 在这个腐蚀电池的全部过程中, 无论从哪一个环节予以切断, 反应就不能继续, 电化学腐蚀就会停止。因此我们应能根据各种不同情况, 阻止此过程中某个环节以达到防止金属腐蚀、生锈的目的。

金属的大气腐蚀,实际上有两种类型的腐蚀原电池。

(1) 由于水膜的不均匀造成的

金属在不同溶液中的电极电位既然不同,则当金属与浓度不均匀的溶液接触时,相应的金属表面表现为不同的电位而产生电位差,这样就造成了腐蚀原电池,这种电池通常称作浓差电池。在钢铁表面有水滴时,由于氧气浓度不均匀就造成这种浓差电池腐蚀(或称为氧的不均匀充气腐蚀)。图 1-2 表示钢铁表面水滴下氧的不均匀充气腐蚀,如图所示,空气中的氧溶于水并自表面向内扩散渗透。在水滴边缘上的金属表面上,氧容易到达,故浓度高,越往中心,氧的浓度越低。于是在中心区电位低,形成阳极,边缘区电位高,形成阴极。

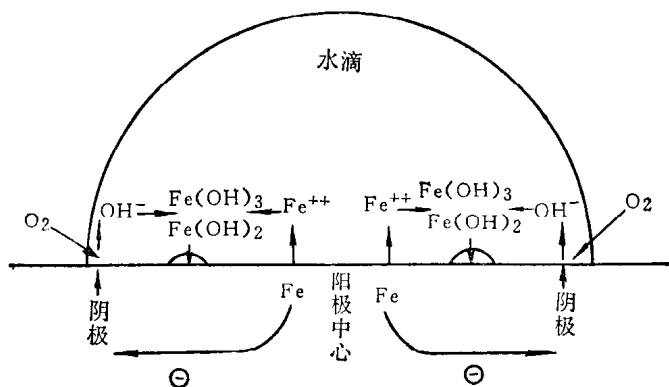
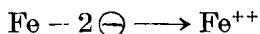
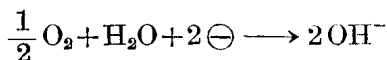


图 1-2 钢铁表面水滴下氧的不均匀充气腐蚀

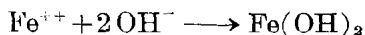
在中心区进行着铁溶解而将电子留给铁的反应,即阳极反应:



在边缘区进行着氧由铁取得电子的阴极反应:



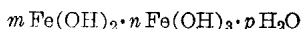
电子不断由阳极区通过金属流到阴极区，反应不断地进行着；在阳极区生成的 Fe^{++} 及阴极区生成的 OH^- 互向对方扩散，相遇而化合，成为不溶于水的氢氧化亚铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 而沉积于阴极与阳极之间：



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与水中继续溶解扩散进来的氧作用生成疏松的氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ：



一般大气中常见的铁锈就是氢氧化铁及氢氧化亚铁的混合物，并含有水分，可以用下式表示：



其中 m 、 n 、 p 的数值随条件不同而有很大的差异。

凡是能导致氧在水膜中浓度不同的因素都可以造成氧的浓差腐蚀。如工件重迭放置时，边缘与内面氧气浓度不同，又为金属表面沾附有惰性物质如灰尘、纤维、或有气泡沾附，由于遮盖作用形成氧的浓差，都使被遮盖的区域缺氧成为阳极而腐蚀。

这种腐蚀多是在水膜较厚的情况下发生的，因为水膜厚才容易出现较大的氧的浓差。工件经水淋、水洗后，或有结露出现可见的水滴时易发生这类锈蚀。

(2) 由于金属组织成分的不均匀造成的

举碳素钢在薄的水膜下的腐蚀为例来说，因为水膜薄，氧的溶解及扩散都很容易，但是金属本身由于化学成分的不均匀或金属结晶组织或物理状态的不均匀，都可造成各区域间的电位差（如碳素钢通常含有铁素体及渗碳体，前者成为阳极，后者成为阴极）。这样，正如两种不同金属放在同一溶液中，当用导线连接起来就构成放电的原电池一样，在钢的表面

构成了许许多多这样的微电池，进行着电化学腐蚀，如图 1-3 所示。

阳极及阴极反应与前面浓差电池是一样的。

实际的大气腐蚀，常常有上述两种腐蚀电池同时起作用，只是往往仅以一种过程为主。

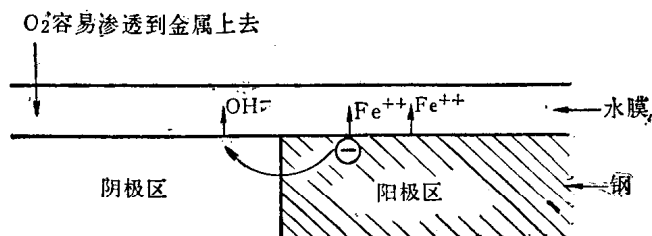


图 1-3 在水膜下由于钢铁表面不均匀所造成的腐蚀过程示意图

(三) 金属在大气中腐蚀的速度及影响腐蚀速度的因素

腐蚀原电池的电流反映着金属腐蚀的速度。因为电流的大小决定于阳极与阴极间的电位差与电池的欧姆电阻，所以腐蚀的速度与两极的电位差、水膜的电导度、电极反应的难易以及金属的电阻●等有关。对于一定的金属，就与水膜的厚度、水膜中杂质的性质及多少等有关。

如果腐蚀按原电池的过程进行而毫不受到阻碍，则反映着腐蚀速度的腐蚀电流可由电池的电位差及电阻而用欧姆定律计算出来。但是这样推算出来的腐蚀速度比我们实际看到的腐蚀速度要快几十甚至几百倍。这个事实说明，在腐蚀原电池过程进行中，在某些环节上受到了阻碍。阻碍金属大气腐蚀进行的有哪些因素呢？下面讨论几个有关的现象。

1. 钝化 金属由于介质的作用生成的腐蚀产物如果具有致密的结构，形成了一层薄膜(往往是看不见的)紧密地覆

● 相对地说，金属本身的电阻是很小的，可以忽略不计。

盖在金属的表面,则改变了金属的表面状态,使金属的电极电位大大地向正方向跃变,而成为耐蚀的钝态,这个现象我们叫做钝化。如 $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{++}$ 时标准电位为 -0.44V , 钝化后跃变到 $+0.5 \sim +1\text{V}$, 而显示出耐蚀的贵金属的性能。钝化后有了高的正电位,离子化就很困难,铁溶解的阳极反应就被阻抑了。

例如铁及铁合金在亚硝酸钠、重铬酸钾等氧化剂的溶液中都能钝化生成钝化膜。最近对于一些防锈用的硝基化合物所作的研究结果,也认为是由于硝基化合物在金属表面生成了钝化膜。

可以看出,使金属产生阳极钝化是防止金属腐蚀的方法之一。

2. 极化 腐蚀电池作用一经开始,即电路一经接通,腐蚀电流就逐渐减小,实际腐蚀的速度比原来计算的要低得多。试验证明,电流的减小,是由于阳极及阴极间电位差的减小。当电流通过时,阴极电位逐渐向负方向移动,阳极电位逐渐向正方向移动,两者互相趋近,两极的电位差逐渐减小。这样,腐蚀电流也相应地减小。这种由于电流的通过引起电池电位差的变化叫做极化。无论是阴极或者阳极发生极化,或者两者都发生极化,都会降低金属腐蚀的速度。

极化的实质在于电子流动的速度大于电极反应的速度。在阳极,电子流走了,离子化反应赶不上补充;在阴极,电子流入快,取走电子的阴极反应赶不上,这样,阳极电位向正移,阴极电位向负移,从而缩小了电位差,减缓了腐蚀。

(1) 阳极极化 因为电流通过,阳极区域的电子因流向阴极而减少了,而提供电子给阳极的金属离子化过程较电子流向阴极的过程缓慢,来不及补偿流走的电子,阳极区的电荷

因而减少, 电位数值(负值)变小, 这就是阳极极化。它减缓了金属的腐蚀。

一般阳极极化是不大的, 也就是说, 阳极反应较容易进行, 阻碍不大, 唯有当阳极钝化的情况发生时, 才可以极大地影响阳极反应的进行。当阳极电流达到一定程度能引起阳极钝化时, 这时钝化膜迅速形成, 电流突然下降。随着阳极电流再增加, 出现极大的极化, 电位急剧向正方向移动。因此, 可以利用能促使阳极钝化的物质阻止腐蚀的进行, 这样能产生显著的效果。

(2) 阴极极化 阴极过程的实质是电子(由阳极经金属流入阴极的)从阴极转移到溶液中的粒子上。这个阴极过程总是没有电子流入阴极区的速度快, 即, 电子流到阴极上的速度很快, 总是使溶液中的“去极化剂”来不及将它取走。这就使阴极上的电子增多而使阴极电位变负, 形成了阴极极化。

在大气腐蚀中, 阴极反应主要靠溶于水膜中的氧来进行。通常在潮湿大气中, 金属表面水膜甚薄(一般是看不见的), 在这种情况下, 氧的溶解、扩散、渗透到金属表面去都是容易的, 故阴极反应阻碍是不大的。只有当水膜相当厚, 至肉眼可见时, 氧的扩散才略受到一些阻碍。

因此常可以使用一些缓蚀剂添加到水溶液中促使极化的产生。这类添加的物质, 能促使阳极极化的叫做阳极性缓蚀剂, 能促使阴极极化的叫做阴极性缓蚀剂。

3. 去极化 消除极化作用, 叫做去极化。去极化作用促进着腐蚀。例如氯离子因能破坏阳极区域的钝化膜而加速金属的溶解(离子化)而使阳极去极化, 酸性溶液中的氢离子(H^+)在阴极能取得电子成为氢气而使阴极去极化, 大气腐蚀过程中氧在阴极取得电子而还原从而使阴极去极化, 它们都

是去极化剂。大气腐蚀中的阴极去极化作用主要是氧的去极化作用,即以氧为去极化剂。阴极去极化剂不断地从阴极取走电子而使阴极可以不断接受由阳极给出的电子,使阳极过程继续进行,从而使金属不断溶解,即不断腐蚀。这就说明了,在大气中,氧也和水分同样,是促进金属腐蚀的最重要的因素。

二、影响金属锈蚀的因素

金属的生锈既是金属与大气相互作用发生电化学腐蚀的结果,因此,影响金属生锈的各种因素,就包括了金属本身的特征与环境大气中的诸因素。下面将就这些方面作简略叙述。

(一)金属材料本身的特征对生锈的影响

金属除银、铂、金、铱等贵金属外,大部分是以化合物状态存在于大自然中。例如铁是以氧化物、碳酸盐或硫化物等的状态存在于矿石中;铜也是以类似的状态而存在。这说明这些金属的化合物是较金属本身稳定的。我们所使用的金属材料一般都是自金属的化合物冶炼而得的。在冶炼过程中,就使金属元素由低能量的状态(化合物状态)转化为高能量状态,即由较稳定的状态转化为不稳定的状态(金属状态)。这种处于不稳定状态的物质向稳定的物质转化,即金属回到化合物状态,是一个自发的现象。就是说,金属的锈蚀,如果我们不加以防止,就必然会发生,这是自然的趋势。

如前所说,金属腐蚀或生锈的这种趋势,各种金属是有大小不同的。贵金属具有高的正电位,不易腐蚀。有的金属如铬、钛、铝、镍、钼等虽具有较负的电位,但在大气中易于生成致密的钝化膜(自钝化),因此也有相当的耐蚀性。铁是金属

中使用最广泛的,但其耐蚀性很低。

就金属材料来说,一般多不是纯金属而是合金,在组织、成分、物理状态等方面都存在着各种各样的不均匀性。例如钢铁就是含有许多其他元素的材料。如,碳钢除铁外还含有碳、锰、硅、磷、硫等多种成分,致使钢铁中往往存在着不同的几相以及成分分布的不均匀(偏析)等等,这些都成为导致腐蚀的原因。如铸铁含有铁素体、珠光体与石墨碳,还含有少量的夹杂物,组织是不均匀的,在水膜存在时,各相间产生了电位差,尤其因为石墨的正电位较高而与其他相构成电位差较大的微电池,因此极易生锈。钢虽也因含有铁素体、渗碳体等不同的相而构成了微电池,但其间的电位差较小,故较铸铁耐蚀。热处理过程的不同亦直接影响着耐蚀性。如共析钢含有珠光体组织,即铁素体与渗碳体交互重迭的层状组织,在水膜下,铁素体为阳极,渗碳体为阴极,构成了许许多多的微电池,故耐蚀性较差,组织越细耐蚀性越差。而同一钢材经淬火处理后形成的马氏体,它有很高的内应力,由这点来说是不耐蚀的,但由于其组织是单一的相,故耐蚀性仍较共析钢为强。

当加入钢铁中的合金元素是易于钝化的元素时,如果加入量达到一定的程度,能使钢铁表面形成连续的钝化膜,就可以大大提高钢铁的耐蚀性,例如加有多量铬的各种不锈钢就是。不锈钢的组织成分也是多成分、多相,但是由于含有较多的易于自钝化的金属,所以耐蚀性良好。

也常有加入少量的某一元素而达到大大改善材料的耐蚀性的,如含少量铜的钢具有较好的耐大气腐蚀性能,奥氏体不锈钢中加入小量的钛可以提高抗晶间腐蚀的性能等等。

金属材料及制件的锈蚀除受化学成分、组织的影响外,由于铸、锻、焊等热加工及冷却过程产生热应力分布的不均,或