

气相防锈剂的制造和应用

蔣百丰 陈和春 編著

科技卫生出版社

內 容 提 要

气相防锈剂,是具有挥发性防锈气体的化学品,塗在紙張上,用以包裝鋼鉄,可得到防止銹蝕的目的。这种药剂常用的共有三种:①环己胺的氨基碳酸鹽;②二环己基亞硝酸銨,③二异丙基亞硝酸銨,其中以二环己基亞硝酸銨,应用最为普遍。前一种挥发較快,不能經久。末一种又挥发較慢,恐不足防锈。本書即專述二环己基亞硝酸銨的物理与化学性能,制造配方与应用方法。对不同温度与不同湿度如何防锈,用量多少,如何处理也有实际經驗介紹,足供参考。

气相防锈剂的制造和应用

編著者 蔣百丰 陈和春

*

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市書刊出版业营业許可証出 093 号

大众文化印刷厂印刷 新华書店上海发行所总經售

*

开本 787×1092 1/32·印張 3/4·字數 17,000

1958年9月第1版

1958年9月第1次印刷·印數 1-3,000

統一書号 15119·855

定价: (7) 0.09 元

目 录

一	緒論	1
二	气相防銹剂的种类	2
三	二环己基亞硝酸銨的防銹效力	3
四	二环己基亞硝酸銨的气相防銹作用机理	11
五	二环己基亞硝酸銨的物理性質和化学性質	13
六	二环己基亞硝酸銨对非鉄金屬材料的影响	16
七	二环己基亞硝酸銨的制造	17
八	二环己基亞硝酸銨的使用方法	19
附:	参考文献	24

一 緒 論

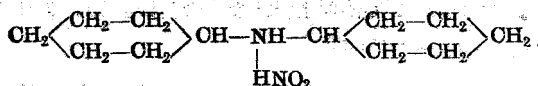
气相防銹剂是一种具有揮发性的化学品,在貯藏过程中,它能很緩慢地气化,使鋼鉄金屬表面和这些揮发性气体作用,生成一层不能用肉眼观察到的保护薄膜,防止鋼鉄銹蝕^[20]。

可以用作气相防銹剂的化学品有很多,但到目前为止;被公認為效果最优良的,仅只二环己基亞硝酸銨^①和环己胺的氨基碳酸鹽^②二种^[1]在这二种之中,环己胺的氨基碳酸鹽揮发性較大,而且对某些非鉄金屬材料和合金有較严重的侵蝕現象。因此,在国外使用最普遍的还是二环己基亞硝酸銨,故在本書中所討論的气相防銹剂,主要也是二环己基亞硝酸銨。

由于气相防銹剂的使用方法非常簡便,效果又很良好,所以有很多国家已广泛应用。在国防工业上,气相防銹剂有着很重要的經濟意义,軍用武器在貯藏和运输过程中的防銹包裝,如采用了气相防銹剂,据使用經驗,一枝涂油防銹的步枪,在战斗时,經

在試驗进行时,承上海市化工局造漆試驗室李爱华工程师,上海树脂厂浦傳济总工程师和沈澤普工程师給予很多的鼓励及帮助,謹此志謝。

- ① Dicyclohexyl ammonium nitrite, 縮写 Dichan, 分子式:



- ② Cyclohexyl amine carbonate, 縮写 CHC, 分子式: C₆H₁₁NHCOO⁻NH₃⁺C₆H₁₁, 制造反应过程如下:



过其寿命，至少需三小时的辛劳工作方可使用，而用涂有气相防锈剂的纸张来包装，使用时，只要把这些包装的纸张撕去，立即可用，所需时间仅数分钟，十分便利。在时间和人力上，都有很大的节约。

近年来，气相防锈剂在各工业中日益盛行，据统计^[8]在国外，有50%以上的包装材料均已采取气相防锈剂来进行防锈，一九五六年我们已开始了气相防锈剂的试制工作，并获得成功，从使用效果来看，有必要把气相防锈剂的制造和应用在国内迅速地、普遍地加以推广。

二 气相防锈剂的种类

气相防锈剂的化学品，必须具备下列这些条件^[11]：

1. 有适当的挥发性(在室温 21°C 时，应具有 0.0001~0.001 毫米汞柱的蒸气压)。
2. 有良好的化学稳定性。
3. 对钢铁金属有良好的防锈效力。
4. 不受光和热的影响而分解。
5. 挥发性气体的扩散能力。
6. 在水中或溶剂中，有一定的溶解度(在水中的溶解度，至少应为 1%)。

因此，合乎以上气相防锈剂条件的化学品，有很多种类，但主要可分成下列六类^{[12][7]}：

1. 胺类，即第一胺(RNH_2)，第二胺(R_2NH)，第三胺(R_3N)及脂肪族的羟基胺。
2. 磷酸盐类及磷酸酯类。

3. 亞硝酸鹽类及硝酸酯类。
4. 芳香族碳酸酯类。
5. 杂环族中的含氮化合物。
6. 硝基化合物, 如硝基酚等。

虽然气相防銹剂的种类很多, 但具有工业上实际应用价值的, 却仅只二环己基亞硝酸銹和环己胺的氨基碳酸鹽, 也曾經采用过二异丙基亞硝酸銹^①等, 但用得并不普遍, 茲將这三种气相防銹剂的蒸气压比較列表如下:

表1 气相防銹剂的蒸气压^{[19][5]}

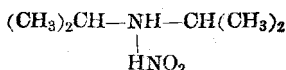
类 别	蒸 气 压 (毫米汞柱)		
	25°C	45°C	60°C
环己胺的氨基碳酸鹽	0.4	3.3	13.0
二环己基亞硝酸銹	0.0002	0.0014	0.007
二异丙基亞硝酸銹	0.0005	—	—

从表(1)数据, 可看出环己胺的氨基碳酸鹽蒸气压較二环己基亞硝酸銹要大 2000 倍左右, 显然, 环己胺的氨基碳酸鹽很易揮发, 影响防銹剂的使用期限, 因为揮发很快, 涂刷在紙上使用时, 随溶剂蒸发而損失的量也很大。

三 二环己基亞硝酸銹的防銹效力

二环己基亞硝酸銹是一种良好的气相防銹剂, 为了測定其

① Di-iso-propyl ammonium nitrite, 分子式:



在液相、气相和紙上等的防銹效力，就必須分別地進行試驗。

甲 二環己基亞硝酸銨水溶液的防銹效力

將表面經磨光和溶剂拭淨的冷壓鋼板^①作為試驗樣板，取此樣板數塊，放入二環己基亞硝酸銨的各種濃度水溶液中浸漬，在七天內，觀察樣板的銹蝕情況。

據試驗結果，列成表 2，其中“○”形記號表示樣板在七天后未發現銹蝕，“×”形記號表示樣板在 24 小時內已有銹蝕現象，“×”形記號旁邊有數字的表示樣板開始銹蝕的天數。

表 2 二環己基亞硝酸銨水溶液的防銹效力

二環己基亞硝酸銨 在水溶液中的濃度 (重量百分率)	實 驗 溫 度			
	約 40°C	約 50°C	約 60°C	約 70°C
0	×	×	×	×
0.005	×	×	×	×
0.01	○	○	×7	×4
0.05	○	○	○	○
0.10	○	○	○	○
0.50	○	○	○	○
1.00	○	○	○	○
2.00	○	○	○	○

乙 二環己基亞硝酸銨的气相防銹效力

在約 30 厘米高的玻璃試管中，放入二環己基亞硝酸銨的蒸餾水溶液 10 毫升，將試驗樣板吊于管口軟木塞上，放入管內的樣板應在液面以上，木塞上有孔，使管內外的空氣能自由流通。裝置如圖 1。

① SAE 1020

据試驗結果,列成表 3, 表中“○”形記号及“×”形記号所表示的意义, 和表 2 相同。

从表 2 和表 3 中的数据, 可以很显著地比較出二环己基亞硝酸銨在液相中和气相中的防銹效力。

另一个試驗二环己基亞硝酸銨的气相防銹效力方法, 是將二环己基亞硝酸銨粉末撒布于一容器中, 試驗用的样板悬挂在此容器內, 維持一定的温度和湿度, 观察样板銹蝕情况。

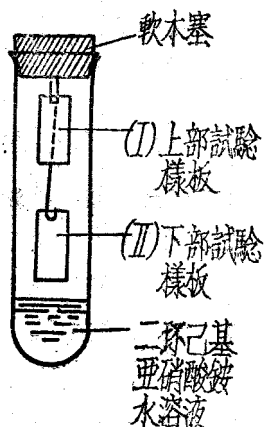


图 1 測定二环己基亞硝酸銨气相防銹效力試驗的裝置

表 3 二环己基亞硝酸銨的气相防銹效力

二环己基亞硝酸銨在水溶液中的濃度 (重量百分率)		实 驗 温 度			
		約 40°C	約 50°C	約 60°C	約 70°C
0	样板(I)	×	×	×	×
	样板(II)	×	×	×	×
0.1	样板(I)	×	×	×	×
	样板(II)	×	×	×	×
0.5	样板(I)	×7	×7	×7	×7
	样板(II)	×7	×7	×7	×7
1.0	样板(I)	○	×7	×7	×7
	样板(II)	○	○	×7	×7
2.0	样板(I)	○	○	○	×7
	样板(II)	○	○	○	×7
3.0	样板(I)	○	○	○	×7
	样板(II)	○	○	○	○

据实验结果，在一般室温条件下，30 毫升的空间至少应放置二环己基亚硝酸铵 1 克，才会发生防锈效力。

丙 二环己基硝酸铵在纸上或布上的防锈效力

二环己基亚硝酸铵涂布在纸上或布上所发挥的防锈效力和原来粉末的防锈效力都有不同。测定方法如图 2 装置，在第二个玻璃管中放着对比用的样板，第四个玻璃管中放着试验防锈效力的样板，第三个和第四个玻璃管内壁，都贴着气相防锈纸或布，将通入的空气，经过 1% 食盐水溶液，以流速 30 ± 5 毫升/分依次吹过玻璃管，观察在 25°C ，2 小时， 10°C ，24 小时， 38°C ，24 小时， 45°C ，48 小时，这几种条件下的锈蚀发生情况。

如第二个玻璃管内的对比样板已锈蚀，而第四个玻璃管内的试验样板，表面仍保持完整，则该气相防锈纸或布的防锈效力即可作为合格。

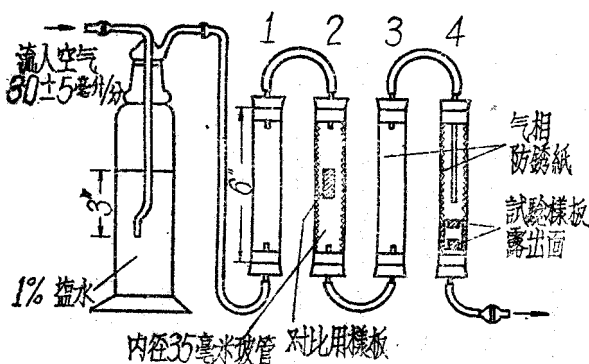


图 2 气相防锈纸或布的防锈效力试验装置

二环己基亚硝酸铵因能缓慢地气化，随着室温，空气流速，包装条件等等影响，使有效期限有很大的变动，故在包装时，应尽

量采用防潮密封。

在實驗室中对气相防銹紙或布上涂布的二环己基亞硝酸鈹，进行加速揮发試驗的方法。將气相防銹紙或布，悬挂于空中。在紙或布兩側，以每分鐘 80 公尺綫速的风吹过，按日分析紙上亞硝酸根含量，算出二环己基亞硝酸鈹殘留量。

据試驗結果，繪成图 3。

从图 3 中，当室温在 21°C ，每平方公尺紙上含有二环己基亞硝酸鈹 10.76 克，經以上規定的条件进行試驗，約三个星期，紙上所有二环己基亞硝酸鈹可全部揮发完毕。

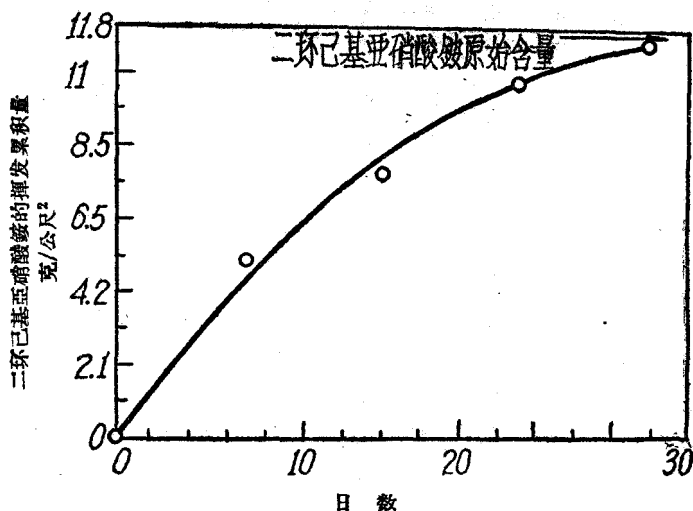


图 3 气相防銹紙的加速揮发試驗

丁 湿度对二环己基亞硝酸鈹的防銹效力影响

測定湿度对二环己基亞硝酸鈹防銹效力影响的試驗方法，

是用表面經磨光的鋼条①(19 毫米×76 毫米),放置在 25.4 毫米×152.4 毫米的玻璃試管內,試管內壁貼着要試驗防銹效力氣相防銹紙,管口塞以軟木塞,在木塞上有 9.5 毫米直徑的孔,然後倒放于一鐵箱中,箱底放入少量水,保持箱內溫度為 38°C,因水分逐漸蒸發,故箱內濕度幾乎是 100%,經過一定時間,觀察試管內鋼条銹蝕情況,并同时撕取管內的氣相防銹紙一小塊,分析紙上的二環己基亞硝酸銹含量。

据試驗結果,列成表 4。

表 4 湿度对二環己基亞硝酸銹防銹效力影响的試驗

	二環己基 亞硝酸 銹含量 克/公尺 ²	4 天		8 天		14 天		21 天	
		二環己基 亞硝酸 銹含量 克/公尺 ²	銹蝕 百分率	二環己基 亞硝酸 銹含量 克/公尺 ²	銹蝕 百分率	二環己基 亞硝酸 銹含量 克/公尺 ²	銹蝕 百分率	二環己基 亞硝酸 銹含量 克/公尺 ²	銹蝕 百分率
无二環己基亞 硝酸銹 (对比試驗用)		---	30	---	30		45		45
二環己基亞硝 酸銹浸紙	1.18	0.32	微量	0.11	微量	0.00	6	0.00	30
二環己基亞硝 酸銹浸紙	3.55	2.15	0	1.72	0	1.07	0	0.97	0
二環己基亞硝 酸銹浸紙	5.70	5.30	0	4.85	0	4.85	0	4.20	0
二環己基亞硝 酸銹塗刷紙上	1.07	0.22	4	0.11	20	0.00	25	0.00	70
二環己基亞硝 酸銹塗刷紙上	3.34	1.88	0	0.75	0	0.43	0	0.32	0
二環己基亞硝 酸銹塗刷紙上	5.05	4.10	0	2.70	0	1.61	0	0.97	0

从表(4)中数据,可以看出在規定条件下进行防銹效力試驗的結果,如有效期限是二十一天,則每平方公尺紙上所含的二环己基亞硝酸銨至少应有 3.2 克。

另一个試驗溫度对气相防銹剂防銹效力影响的方法,是采用含二环己基亞硝酸銨不同分量的气相防銹紙包扎鋼条后,再用腊紙包扎,悬挂于温度为 38°C , 湿度为 100% 的箱內,經過一定时期,檢視銹蝕情况。

將試驗結果,繪成图 4,显然,紙上的二环己基亞硝酸銨含量愈多,則防銹效力期限也愈長^[4]。

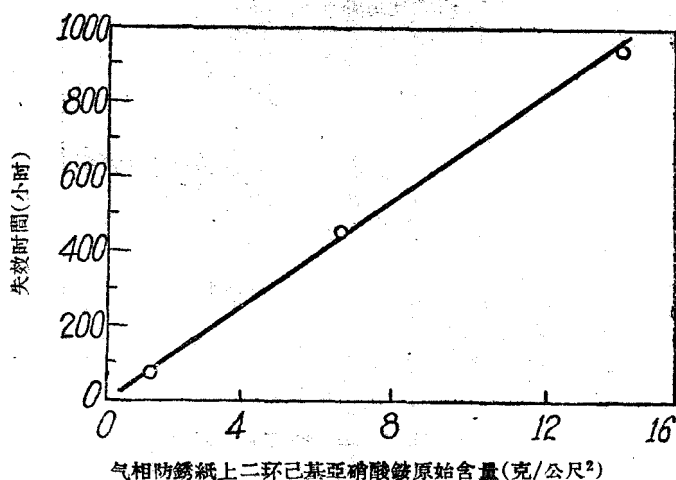


图 4 气相防銹剂失效时期

戊 二环己基亞硝酸銨对已生銹鋼鉄的阻蝕能力

二环己基亞硝酸銨对已生銹的鋼鉄表面,无絲毫除銹能力,但有充分的抑制繼續銹蝕效果,从下列二个試驗中,可以証实二环己基亞硝酸銨的阻蝕能力。

I. 將表面經磨光的鋼條(19毫米×76毫米),放入含有100毫升蒸餾水的燒杯中,然後一起移入保持恆溫 45°C 的烘箱內,三天後鋼條表面發生嚴重銹蝕現象,取出數塊鋼條,測定失重,其餘的鋼條,分成二部分,一部分浸入含2%二環己基亞硝酸銨的蒸餾水溶液中,另一部分仍舊浸入原來的蒸餾水溶液中,繼續在恆溫 45°C 的烘箱中銹蝕,定期測定失重。

將試驗結果,繪成圖5。

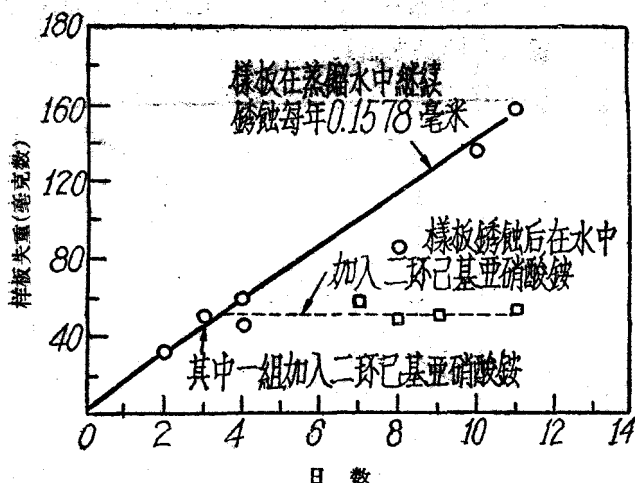


圖5 氣相防銹劑對已銹鋼鐵的阻銹試驗

II. 將表面經磨光的鋼條(12.7毫米×50.8毫米),用牛皮紙包紮後,懸掛於有蓋的500毫升三角燒瓶內,瓶內有1毫升蒸餾水,然後,把瓶放入維持恆溫為 45°C 的烘箱中,經30分鐘,取出,移入冰箱中,在零下 -18°C 放置,經15分鐘。每通過這樣一次溫度變化,作為一周期,二周期後,鋼鐵表面已有銹蝕,取出數塊,測定失重,其餘鋼條分成二部分,一部分仍用牛皮紙包

扎，另一部分改用每平方公尺含二环己基亞硝酸銨 19.4 克的气相防銹紙包扎，繼續进行試驗，定期測定失重^[17]。

將試驗結果，繪成图 6。

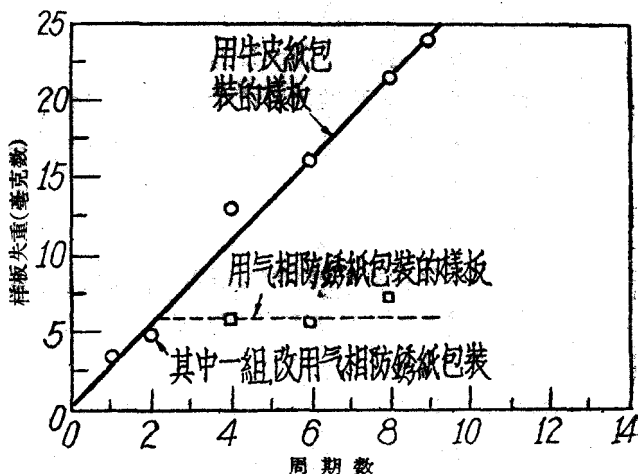


图 6 气相防銹紙对已銹鋼鉄的阻蝕試驗

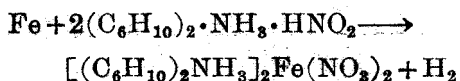
四 二环己基亞硝酸銨的气相防銹作用机理

由于二环己基亞硝酸銨具有緩慢揮发的能力，这种揮发性气体能和鋼鉄金屬表面結成一层保护薄膜，虽然这层薄膜不能用肉眼观察到，但却很有效地防止鋼鉄和空气中的氧、水分发生銹蝕現象。

二环己基亞硝酸銨在水中有一定的溶解度，故即使是最潮湿的环境中，二环己基亞硝酸銨的揮发性气体亦能溶解于凝結在鋼鉄表面的水气中，生成一层不复再溶解于水的亞硝酸鹽薄

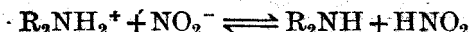
膜,發揮優良的防銹作用。

二環己基亞硝酸銨和鋼鉄表面生成薄膜的化學過程如下式:



二環己基亞硝酸銨在水溶液中是強電介質,如和大多數分子量類似的有機物比較,揮發性能卻很小。因此,二環己基亞硝酸銨產生的有效氣相防銹能力,很難肯定是由於它本身的揮發性,而有較大的可能性是因為揮發性弱酸和揮發性弱鹼相互反應所產生的結果,這個化合物雖然能在水溶液中離解,但實際是起着水解作用,其水解程度幾乎不受濃度影響。

胺類亞硝酸鹽的水解結果如下式:



生成的胺和亞硝酸先分別地揮發,當沉積到鋼鉄金屬表面上時,又重新化合^[18]。

這種現象和氯化銨在較高溫度時發生的升華情況,十分相似,根據這個過程,作為目前解釋氣相防銹劑的揮發性氣體能在較低溫度下自由移動的理由。

二環己基亞硝酸銨的 pH 值,和防銹效力有很大的關係。根據試驗,二環己基亞硝酸銨的 pH 值應控制在 7 或超過 7,如果 pH 值不滿 7 時,則揮發性氣體中含有較多的亞硝酸或其他低分子有機酸,當溶解於冷凝在鋼鉄表面的水氣中時,也將呈酸性,結果反而使鋼鉄表面加速銹蝕,故 pH 值能嚴重地影響到使用效果。

在室溫 25°C 時,將用不同 pH 值的二環己基亞硝酸銨進行揮發試驗,測定溶解在冷凝水中的 pH 值,列成表 5。

表5 二环己基亞硝酸銨的溶液 pH 值和氣化后
溶解在凝水水中的 pH 值

	濃 度 重量百分率	溶液的 pH 值	凝水的 pH 值
二环己基亞硝酸銨	5.0	7.3	7.0 ₊
二环己基亞硝酸銨+过量 $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$	6.0	4.5	3.0~4.0
二环己基亞硝酸銨+过量的二环己胺	6.0	8.0	>9.0
二环己基亞硝酸銨+过量的二环己胺	7.0	8.0 ₊	>9.0

五 二环己基亞硝酸銨的物理性質 和化學性質^{[6][7]}

二环己基亞硝酸銨是白色的細結晶, 化學結構式為 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2\text{NO}_2$, 其水溶液的 pH 值在 7 左右, 在水中的溶解度隨溫度改變而略有增減, 溶解度數據如表 6。

表6 二环己基亞硝酸銨在水中的溶解度

°C	二环己基亞硝酸銨在 100 毫升水中的溶解度(克)
0	3.0
25	3.9
45	5.2
65	6.9

二环己基亞硝酸銨能溶於一般有機溶劑, 其溶解度數據如表 7。

二环己基亞硝酸銨的蒸氣壓很小, 在室溫時, 僅及水銀蒸氣壓的十分之一左右, 每克的二环己基亞硝酸銨氣化后, 可在 560 立方公尺容積內達到飽和點。

表7 二环己基亞硝酸鉍在一般有机溶剂
中的溶解度(25°C)

溶 剂	溶剂中含水分的 重量百分率	二环己基亞硝酸鉍在 100 毫升溶剂中的溶解度 (克)			
		0%(純溶剂)	25%	50%	75%
甲 醇		23.6	22.5	13.5	6.8
乙 醇		9.2	16.6	11.8	5.6
异丙醇		2.2	11.5	10.2	5.4
叔丁醇		0.8	8.6	8.4	5.7
二丙酮醇		1.2	7.9	6.7	5.1
丙 酮		0.2	6.7	8.7	6.3
甲 乙 酮		0.08	—	—	—
苯		0.065	—	—	—
四氯化碳		0.006	—	—	—
庚 烷		0.0002	—	—	—

二环己基亞硝酸鉍在不同温度时的蒸气压数据如表8。

表8 二环己基亞硝酸鉍的蒸气压

温 度 °C	蒸 气 压 (毫米汞柱 $\times 10^{-3}$)
-1	0.007
10	0.03
15.6	0.06
21.1	0.1
37.8	0.8
48.9	1.4
54.4	2.0
63.3	3.8
93.3	12.0

二环己基亞硝酸鉍易被酸或碱分解,因此,在任何情况下贮藏和使用,都应保持中性状态。

二环己基亞硝酸鉍晶体的硬度,以模斯硬度值^①計,約为 1,

① Morsee