

谈气相缓蚀剂

六二一所 罗祥骥

一、概 述

能减缓金属大气腐蚀的物质,称为大气腐蚀缓蚀剂。它能阻滞或完全终止金属大气腐蚀的过程。用这种大气缓蚀剂封存,花费少、工艺简单、操作方便、封存时间长、效果好、适应战备要求,因而越来越得到更广泛的应用。

大气腐蚀缓蚀剂可分为挥发性和非挥发性的。挥发性的以气体状态保护金属;非挥发性的保护效果主要表现在与被保护的金属接触的时候。

以气相状态保护金属的缓蚀剂称气相缓蚀剂或称气相防锈剂。它是在常温下具有挥发性的缓蚀剂的总称,其状态可以是固体或液体,

在密闭空间能变作蒸气,移动到与它有一定距离的金属表面上,保护金属。当它充满包装空间时,即使包装体内存在着湿气或其它腐蚀性介质时,也能有效地减缓金属的腐蚀。人们利用这一特性,用于金属制品的防锈包装,长期封存。这种缓蚀剂可以涂在或浸在包装材料上或以粉末形式使用,也可以溶于水中,用以保护锅炉或水压机等机械内与水不接触的部分,使整个表面不受腐蚀。还可以溶于油中,保护齿轮箱或油箱器具的密封空间,所以又称蒸气空间的缓蚀剂。

美国从五十年代初以来就为气相缓蚀剂处理的包装材料制订了一系列的标准。日本也有相应的工业规格(见表1)。六十年代苏联也将一些气相缓蚀剂制订了工业标准和国家标准(见表2)。

表1 美国和日本气相缓蚀剂材料的名称和规格

名 称	美 国 标 准		日 本 工 业 规 格	
	牌 号	标 准	牌 号	规 格
粉状气相缓蚀剂	P-18	MIL-I-22110B	NP-18	JIS-2-1519
油状气相缓蚀剂	P-20	MIL-I-23310	NP-20	JIS-2-1806
气相缓蚀剂处理的不透明包装材料	P-18	MIL-P-3420C	NP-18	JIS-2-1535
气相缓蚀剂处理的可焊封软透明薄膜	P-18	MIL-F-22019B		
气相缓蚀剂处理的可焊封透明薄膜袋	P-18	MIL-B-22020B		
气相缓蚀剂处理的衬垫、包装材料、封套		MITL-B-40028		
气相防锈润滑油	P-20	MIL-I-46002	NP-20	JIS-2-1806
气相缓蚀剂的使用方法		MIL-I-8574D		JIS-2-0303

表 2 苏联气相防锈纸 (ГОСТ16295 70)

指 标 项 目	规 格						
	УНИ-22	УНИ-14	НДА-20	НДА-14	БН-22	МБГИ-3	МБГИ-8
缓蚀剂含量 克/米 ² , 不少于	22	14	20	14	22	3	8
含水量%, 不大于	10	10	10	10	10	10	10
透蒸汽性, 克/米 ² , 不大于							
a. 涂聚乙烯	20	20	20	20	20		
б. 涂胶乳	300	300	300	300	300		
牢固度, %, 不小于						10	10
主要成份	亚硝酸钠乌洛托品		亚硝酸二环己胺		苯甲酸钠	间硝基苯甲酸环己胺	
保护的金属 和合金	各种钢、铁及钢上 镀锌、铬层		各种牌号钢, 钢上 镀锌、铬层, 铝和 铝合金		钢, 钢上镀锌、 铬层, 铝和铝 合金, 铜和铜 合金或锡层	各种牌号的钢, 钢上金属和 非金属复盖层, 铝及铝合金, 铜及铜合金, 氧化的镁、镉、 钝化, 锡、铅、银、铝、锆及 它们的组合	
防护期	3 年		10年		1~2年	3~5年	

二、气相缓蚀剂的分类

气相缓蚀剂有二百多种, 目前在国内外已获得广泛应用的也有几十种, 分类方法也不一致。按用途分: 单一金属有效和多种金属有效两种; 按挥发性分: 蒸汽压大的和蒸汽压小的两种; 按性质分: 无机化合物和有机化合物两大类; 按其组成和结构可分为下述五类。

1. 有机胺和有机或无机酸的胺类

如乙二胺、环己胺、二环己胺、二异丙胺、苄胺、单乙醇胺、三乙醇胺、十八胺、亚硝酸二异丙胺、亚硝酸二环己胺、碳酸环己胺、铬酸环己胺、铬酸二环己胺、辛酸二环己胺、碳酸单乙醇胺、苯甲酸乙醇胺等等。

这类化合物多数对钢、铁有缓蚀作用, 少数对某些有色金属有加速腐蚀的影响。

2. 硝基化合物及其胺盐

如硝基甲烷、 α -硝基氮茂、间硝基苯酚、硝基苯酚及其胺盐、二硝基苯甲酸及其胺盐、二硝基苯酚及其胺盐、二硝基苯甲酸环己胺等等。

这类化合物多数适用于黑色、有色、多金属缓蚀剂。

3. 酯类

如铬酸叔丁酯、甲基肉桂酸酯、异酸异戊酯、苯甲酸酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三丁酯、癸酸三丁酯、异苯基苯甲酸酯、丁基苯甲酸酯等。

这类化合物多为有色金属的缓蚀剂。

4. 混合缓蚀剂

几种化合物混合后, 产生具有缓蚀作用的挥发性物质。

如亚硝酸钠、磷酸氢二铵和碳酸氢钠的混合物; 亚硝酸钠和苯甲酸铵的混合物; 亚硝酸钠和乌洛托品的混合物; 亚硝酸钠、苯甲酸铵、苯甲酸铵和苯并三氮唑的混合物等。

这类混合缓蚀剂有的仅对黑色金属有效, 有的可用于多种金属。

5. 杂环化合物及其它

如苯并三氮唑、铬酸胍、碳酸胍、乌洛托品、烷基苯并三氮唑、苯并噻唑等。

有效气相缓蚀剂必须具有保护金属的官能

团,其蒸汽压一般在 $0.0001\sim 1.0000$ 毫米汞柱之间,在水或溶剂中具有一定的溶解度,其溶液的pH值最好在7左右,并具有良好的化学稳定性,不能因光、热等外界的影响而变质。

三、气相缓蚀剂的作用机理

关于气相缓蚀剂保护金属不受腐蚀的作用机理至今没有统一的看法,一般用吸附、成膜理论和阴极作用理论解释。目前得到多数人承认的主要是成膜理论,即在金属表面形成钝化膜(氧化膜)、吸附膜和络合膜。在气相缓蚀剂的成分中,或当它与水作用时能分解放出具有钝化性能的基团,如 NO_2^- 、 CrO_4^{2-} 、 CrO_1^- 、 OH^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 及有机阳离子等,这些基团按下列两种方法获得:

1. 气相缓蚀剂在潮湿和空气的作用下水解、离解或分离出能起缓蚀作用的挥发性物质,首先分别挥发,然后在金属表面上沉积,起缓蚀作用。

2. 气相缓蚀剂在空间直接挥发,当它和潮湿空气吸附在金属表面以后才分解生成具有缓蚀性能的物质。

目前大多数缓蚀剂钝化基团的获得方式不能用第一种作用机理解释,而后一种比较常见。

以最常用的亚硝酸二环己胺为例,其反应过程及作用机理可做如下解释:

它以分子形式挥发,遇水时水解生成二环己胺的碱基和亚硝酸两种过渡产物,此后继续分解,二环己胺碱基分解成氢氧离子和有机阳离子,而亚硝酸也离解出亚硝酸根和氢离子,其中亚硝酸根对黑色金属具有钝化能力,而有机阳离子中的氮与黑色金属结合成配位键,从而降低金属的反应能力。由电化学测量证明,保护性能不仅决定于 OH^- 、 NO_2^- 等阴离子,而且取决于易于吸附在具有负电荷金属表面上的有机阳离子。此外,测量湿润作用时的接触角度数据说明:当金属表面吸附上述有机阳离子

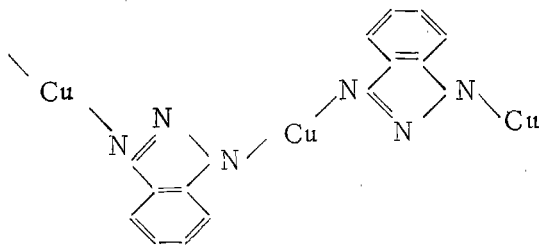
后,产生憎水性能,因此有机阳离子也起保护作用。但金属表面钝化,还是靠亚硝酸根离子进行。这种钝化膜理论适用于亚硝酸胺盐类气相缓蚀剂。

对于苯甲酸和辛酸之类羧酸的胺盐的缓蚀剂来说,羧酸离子没有氧化性,其作用机理主要是靠胺以若干形式在金属表面上吸附,借以抑制通常可能发生的腐蚀反应。

对于碳酸环己胺的缓蚀机理,有人设想为碳酸环己胺分解为环己胺和二氧化碳气体,环己胺吸附于金属表面,碱化了凝结的湿气层,从而起缓蚀的作用。

苯并三氮唑可挥发并溶于凝露中,是在中性溶液中起作用。由于苯并三氮唑的溶解,其中一部分离解出 H^+ ,使pH值稍有下降,但最少不低于5,在这样近似中性的溶液中,苯并三氮唑与铜生成极薄的,厚度为 50 \AA 左右的不溶性保护膜,其结构如下:

铜与某个苯并三氮唑(以下简称BTA)分子的 H^+ 置换并与另一个BTA分子三唑环上的N原子的孤对电子形成配位键,这样每个铜就以二个键与二个BTA分子相连成为下图所示的那种链状聚合物,苯三唑分子平面的取向是平行于铜表面



用BTA处理铜表面生成膜的聚合物结构

这样的金属保护膜,是化学吸附膜,具有一定的稳定性,并能阻止氧化作用,通过这种保护膜的形 成,BTA主要抑制阳极上铜的溶解,此外,它也能抑制阴极反应,在中性溶液中阴极反应是氧还原的反应,而在酸性溶液中阴极反应是产生氢气的反应。

在气相缓蚀剂的发展过程中,对于其作用机理,存在着不同的看法,实质上也并不是某

一个因素的作用，它是多种因素综合作用的结果。不同类型、成份和结构的气相缓蚀剂，对金属起保护作用的机理也不可能完全一样，各种假说都必须在实践中去检验；反之，我们用实践中检验而得到的理论，又可以去研究新的、更有效的气相缓蚀剂。

四、气相缓蚀剂在航空产品上的应用

早在五十年代国外就用气相缓蚀剂作航空发动机长期封存试验。如美国海军航空材料中心，海军航空试验中心都做了大量的工作。

国外航空产品上已较广泛地使用气相缓蚀剂，例如英国斯贝发动机的封存，内包装是用聚氯乙烯或聚氯乙烯与涤纶加强的复合膜（厚约一毫米）。内部除挂有干燥剂外。在发动机前面的导风轮与后部尾喷管处各放有气相缓蚀剂纸。这是一种中性牛皮纸填充亚硝酸二环己胺 $9.7\sim 21.5\text{克/米}^2$ ，表面还涂有碳酸环己胺 9.7克/米^2 的气相缓蚀剂纸。这种纸都填充和涂复了气相缓蚀剂，作为发动机和金属零件防护用包装纸。英国资料介绍亚硝酸二环己胺对锡、镍、铬、铝及所有黑色金属有效，对镉、锌、铅、镁、黄铜等则无效。碳酸环己胺对钢、铬钢、锌、铸铁、镍、焊锡等有效，甚至在潮湿或含有 SO_2 的空气中对钢也有效，但对镁、镉、铜、黄铜则加速腐蚀。

在波音 707、三叉戟等飞机、JT-3D和斯贝等发动机及其零备件中除使用上述气相缓蚀剂纸外，还有其它气相缓蚀剂纸，其中有一种成基低而用途多的气相缓蚀剂纸，是由苯甲酸钠、亚硝酸钠、苯甲酸丁酯，苯并三氮唑、丙二醇、蜡状聚乙烯醇（分子量为2000~8000）之类的物质为载体。涂在纸或聚乙烯复合纸上，用于钢、锌、铜、锡等金属制件上，以及封存机翼螺栓、传感器、导管、小电机、标准件、燃油喷嘴、低压燃油滤、滑油散热器等，其包装方式也很简单，仅用一块或一小张缓蚀

剂纸随同零件一起放入聚乙烯塑料薄膜中，有的热焊封口，有的折叠封口用钉书钉或粘胶带封口，有些精密产品如小电机等，先用气相缓蚀剂纸包裹后，放入塑料袋中，外包泡沫塑料，再放入铁皮盒内，加上盖，用粘胶带封口。

国外硅钢片也采用气相纸包装，西德的防锈纸主要组分不详。日本用KS-Vcl和NK-Vpl防锈纸。KS-Vcl纸是由70%的针叶木和30%的阔叶木的纸浆组成，其主要缓蚀剂是亚硝酸钠、尿素、苯甲酸单乙醇胺。NK-Vpl纸是由100%的针叶木纸浆组成，主要缓蚀剂是亚硝酸钠、尿素、辛酸二环己胺。

近十几年来，气相缓蚀剂在我国航空产品上的应用也取得了一定的进展。例如首先研制出苯三唑二环己胺气相防锈油、8105防锈纸，在组合件封存上使用了9号气相缓蚀纸，有的工厂还用19号防锈纸和8105防锈纸封存轴承及飞机的零备件。1974年以来，我所与有关单位共同试验，将气相防锈纸用于封存航炮，经两次检查，存放在吉林、西宁、北京、青岛、株州、湛江、海南岛诸地的航炮的封存效果良好，均正常无锈蚀，对发兰件光亮、镀铬、镀镉磷化件均适应。经五机部、空军、海军有关部门批准已于1978年正式推广使用。有的工厂早在1970年前后采用亚硝酸二环己胺和碳酸环己胺的混合粉末挂袋法，封存翻修发动机的整体，有的长达五年未发生锈蚀。5702厂用19号气相纸封存翻修的发动机，经两年和三年不同地区存放产品的检查，特别是海南岛露天存放三年的检查取得较为满意的结果，深受部队欢迎。

在航空产品上试用气相缓蚀剂决不是为了取代某一种现有的方法，而是为了得到更多的封存包装方式，取其之长，补其它之不足。

气相缓蚀剂作为航空产品的封存材料还是一件新事物，在国外用来包装航空材料也仅仅是个开端，究竟前景如何，能否在新产品上使用，使用范围多大，封存期限多长等，还需要我们做大量的工作，才能得出结论。