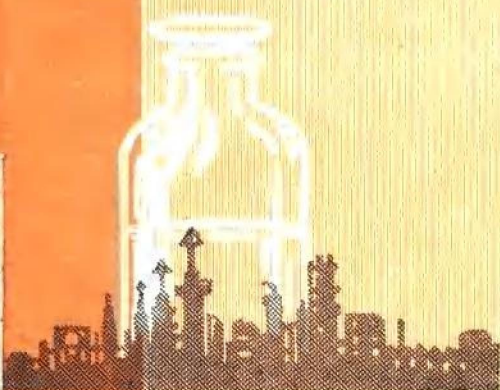


石油产品应用知识丛书

# 防锈油脂

叶仁爱 许慧佩 编



中国石化出版社

8177  
173

石油产品应用知识丛书

# 防 锈 油 脂

叶仁爱 许慧佩 编

中国石化出版社

**(京) 新登字048号**

**内 容 提 要**

本书是“石油产品应用知识丛书”的一个分册。它较为通俗地介绍了石油产品中有关防锈油脂的作用、分类、组成、性能、用途和使用方法，并介绍了有关防锈添加剂的分类以及常用的防锈添加剂品种。

本书可供生产和使用防锈油脂的科技人员阅读，也可供从事防锈油脂的管理和供销人员参考。

石油产品应用知识丛书

**防 锈 油 脂**

叶仁爱 许慧佩 编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 8 1/4印张 185千字 印1—4000

1993年6月北京第1版 1993年6月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-284-X/TE·050 定价：5.30元

## 前 言

随着机械工业日益发展和对外开放的需要,对金属材料、机械制品在储存、运输、加工商品销售和使用过程中,防止金属腐蚀是一个重要的课题。因此对防锈保护的研究,日益为人们所重视。防锈的方法和使用的防锈材料很多,本书主要介绍“暂时性”防腐方法中,以防锈油脂为防锈材料的有关内容。

本书较为通俗地介绍了有关石油产品中防锈油脂的作用、分类、组成、性能、用途和使用方法,并较为系统地介绍了有关防锈添加剂的分类以及常用的防锈添加剂品种,防锈油脂在目前开发的全部石油产品中所占的比例不大,但品种较多,应用面较广。本书着重从实际出发,系统阐述了防锈油脂的产品和应用知识,可供生产和使用单位的科技、管理、供销人员在合理选用和正确使用防锈油脂时阅读参考。

本书在编写过程中得到有关研究单位、学校、工厂和用户的支持,并承蒙上海石油商品应用研究所所长陈坚和总工程师戴林生及北京石油化工科学研究院产品部主任刘承仁同志审阅,并得到上海石油商品应用研究所原技术顾问盛焕侯同志及葛志远同志的支持协作,在此表示感谢。

由于编者水平有限,难免有错误和不妥之处,敬希各位同行和读者指正。

编 者

· 42614

# 目 录

第一章 概述	1
第二章 防锈油脂	6
第一节 防锈油脂的防锈作用	6
一、防锈油脂的吸附作用	7
二、防锈油脂能阻止腐蚀介质对金属的侵蚀	8
三、防锈油的水膜置换性	8
四、防锈油对极性物质的中和置换和增溶作用	9
五、防锈油中基础油的作用	9
第二节 防锈油脂的分类	10
一、国外防锈油脂的分类	10
二、我国防锈油脂的分类	11
第三节 防锈油脂的组成、性能、主要质量指标及应用	22
一、除指纹型防锈油	23
二、水稀释型防锈油	36
三、防锈润滑两用油	72
四、封存防锈油	92
五、气相防锈油	104
六、溶剂稀释型防锈油	114
七、防锈脂	128
第四节 防锈油脂的选择原则	143
一、金属制件的材质	143
二、金属制件的结构	147
三、金属制件的防锈部位	147
四、封存时间与所处环境	148
五、选用与防锈工艺相适应的防锈油品	149
第三章 防锈添加剂	152

第一节	防锈添加剂的分类	152
一、	磺酸盐及其它含硫化合物	153
二、	高分子羧酸及其金属皂类	155
三、	酯类	158
四、	胺类及其它含氮化合物	159
五、	磷酸酯及其它含磷有机化合物	162
六、	其它	163
第二节	国内常用的防锈添加剂	167
一、	石油磺酸钡 (T701防锈剂)	167
二、	石油磺酸钙	170
三、	石油磺酸钠 (T702防锈剂)	172
四、	二壬基萘磺酸钡 (T705防锈剂)	173
五、	重烷基苯磺酸钡	176
六、	十二烯基丁二酸(T746防锈剂)	177
七、	N-油酰肌氨酸及其十八胺盐	179
八、	氧化石油脂及其皂类	181
九、	环烷酸锌 (T704防锈剂)	183
十、	硬脂酸铝	185
十一、	羊毛脂及其皂类	187
十二、	山梨糖醇酐单油酸酯 (司本-80)	190
十三、	Z型防锈添加剂	191
十四、	2-氨基十七烯基咪唑啉烯基丁二酸盐 (T703 防锈剂)	193
十五、	烷基磷酸咪唑啉盐(T708防锈剂)	196
十六、	苯并三氮唑(T706防锈剂)	197
十七、	辛酸三丁胺	199
十八、	癸酸三丁胺	199
十九、	亚硝酸钠——油悬浮液	200
二十、	防锈复合剂	200
第三节	防锈添加剂的选择与辅助材料	204

一、	防锈添加剂的选择	204
二、	其它添加剂和辅助材料	205
第四章	防锈油脂的使用方法	210
第一节	油封工艺	210
一、	清洗	210
二、	干燥	216
三、	除锈	217
四、	防锈油脂的涂覆方法	223
第二节	包装材料	226
第三节	使用防锈油脂失效的原因	228
一、	防锈油脂	228
二、	防锈工艺	229
三、	贮存环境	230
第四节	各专业产品使用的防锈油品示例	232
一、	重型机器	232
二、	机床	232
三、	轴承	233
四、	量具刀具	233
五、	汽轮机	233
六、	汽车零部件	234
七、	光学仪器	234

## 附    录

附录一、	工业用润滑油新旧牌号对照参考图	235
附录二、	常用的水溶性缓蚀剂	236
附录三、	空气相对湿度表	238
附录四、	几种盐饱和水溶液的蒸气压和20°C时对应的相对湿度	239
附录五、	金属在大气中腐蚀反应的自由能或当金属转入离子状态时自由能的变化	239

附录六、25°C时金属的标准电极电位表.....	240
附录七、几种常用粘度单位换算式(近似值) .....	241
附录八、表面活性剂一览表.....	242
主要参考文献.....	256



## 第一章 概 述

金属具有许多可贵的性质,是现代机械工业、国防工业、石油工业、仪表工业以及其它部门最重要的结构材料。但金属容易受外界环境或介质的化学或电化学反应引起变质或损坏,这种现象叫做金属腐蚀。通常把黑色金属的腐蚀称为锈蚀或生锈。日常使用的金属中,铁约占金属的95%以上,它又极易锈蚀,故防锈对象以铁为主。

金属腐蚀按周围介质的不同,可分为大气腐蚀、地下腐蚀、海水腐蚀及细菌腐蚀。据统计约有80%的金属构件暴露在大气中或在大气条件下工作。金属构件无论在加工、运输和贮存过程中,都难免与大气接触,故大气腐蚀是最常见的金属腐蚀。它是属于电化学反应过程。

大气中影响金属腐蚀的重要因素之一是空气的相对湿度,它关系到金属表面是否能形成水膜及其厚度。水膜的生成是随着相对湿度和温度而转移的。当相对湿度低于临界湿度或低于65%时,不论在何种温度下,因不能形成水膜,其腐蚀速度甚小,几乎不会腐蚀;当相对湿度高于临界湿度时,由于水膜的形成,使腐蚀速度突然增加,即使温度增加很慢,腐蚀速度也会成倍增长。温度升高10℃,腐蚀速度提高约1倍。

金属腐蚀速度与水膜厚度有关,当金属表面水膜厚度小于 $1 \times 10^{-8} \text{m}$  (100 Å) 时,腐蚀速度很小,到水膜厚度为 $1 \times 10^{-8} \text{m}$  (100 Å) 时,腐蚀速度突然上升,至水膜厚度为 $1 \mu\text{m}$  时腐蚀速度最大,超过 $1 \mu\text{m}$  时,腐蚀速度有所下降,但当水膜

厚度超过1mm时，相当于金属全浸在水中，氧通过水膜到金属表面较缓慢，使电化学腐蚀所需的氧供给较难，腐蚀速度也因此而变慢了。

在潮湿霉雨季节或炎热多雨季节，由于大气中相对湿度较大，温度较高，使金属产品极易腐蚀。周期性温差和湿度变化，对金属腐蚀更为严重。因此湿度和温度的变化是造成金属在大气中腐蚀的重要因素。

其次，氧是金属在大气中腐蚀的主要因素。氧很容易溶解并渗透于水膜。金属表面的水滴底部，由于空气渗透和扩散不均，使水滴中心区的氧浓度低，形成阳极，边缘区的氧浓度高，形成阴极，通过水滴中心区的阳极反应，使铁金属放出电子而离子化成 $\text{Fe}^{2+}$ 铁离子，电子通过金属流到水滴边缘，与阴极反应产生的 $\text{OH}^-$ 化合成氢氧化亚铁，沉积于阴阳两极之间的金属表面上。铁与水接触直接反应生成氢氧化亚铁，而氢氧化亚铁与水滴中继续溶解扩散进来的氧反应生成氢氧化铁。氢氧化亚铁、氢氧化铁及水的混合物( $m\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $n\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $p\text{H}_2\text{O}$ )就是常见的铁锈。

再次大气中除水分和氧外，尚有各种污染气体。例如海洋散发的盐雾、工业地区所散发的二氧化硫、硫化氢、二氧化碳等，大气放电现象时产生的氮氧化物，以及有机物腐烂分解散发的硫化氢和氨气等，都能促使金属在大气中腐蚀速度加快。大气中的尘埃微粒具有毛细管凝聚作用。当金属表面有灰尘存在时，很快成为水珠凝聚的核心，它们在空气中含量虽然极少，但溶于水中的浓度却相当高，对金属腐蚀有很大的影响。以上是大气中对金属腐蚀的因素。

金属材料本身由于化学成分、结构、物理状态等不同或不均匀性也是导致金属腐蚀的因素。

各种金属腐蚀趋势是不相同的。例：金、银、铂、铱等贵金属是以金属元素状态存在于大自然中，而许多金属是以化合物状态存在于大自然中。由金属状态转变为离子状态的倾向各不相同，因此腐蚀速度也不同。可以从热力学的稳定性即以系统自由能的变化值 $\Delta F$ 和金属的标准电极电位进行判断。当 $\Delta F$ 为负值时，金属转入离子状态在热力学上是可能的，数值愈低，可能性愈大。 $\Delta F$ 为正值时，表示这一反应在热力学上是不可能自发地进行。例如：金属铁由金属转化为离子状态时自由能变化 $\Delta F$ 为 $-127.25\text{kJ}$ ，因此在大气中不稳定，有自发变成其金属氧化物的倾向，即金属铁容易腐蚀。金的 $\Delta F$ 为 $+65.72\text{kJ}$ ，它在大气中是稳定的，不易氧化，所以金不容易腐蚀。金属电极电位反映了金属溶入溶液趋势的大小及金属活泼的程度。电极电位愈负（即电位值越低），金属愈活泼，它溶入溶液中的趋势愈大，该金属愈容易腐蚀。反之电极电位越正（即电位值越高），金属就不容易腐蚀。但金属铝、铬的电极电位虽比铁负，由于它们的金属表面容易生成氧化膜（钝化膜），使电位变正，因此比铁稳定。故对具体问题应作具体分析。

其次，金属材料多不是纯金属，一般都是含有其它金属或杂质的合金，致使金属中往往存在着不同的几相以及使组成分布不均（偏析）等，这些都会导致电化学腐蚀的产生。此外，金属材料及制件在加工过程中，由于铸、锻、焊等热加工及冷却过程产生的热应力分布不均，或由于拉、压、弯、冷轧等冷加工而引起应力及形变的不均匀性，都可使金属的电极电位不均匀而加速腐蚀。不同金属的接触，在有电介质存在情况下，会促进活性较强即电位负的金属被腐蚀，电位较正的被保护。表面粗糙、制件形状复杂的金属，容易

吸湿形成水膜，又容易粘聚尘埃，降低临界相对湿度，加快大气中电化学腐蚀的速度。

每年由于金属腐蚀所造成的损失是很严重的。据统计全世界每年因腐蚀损失的金属占总产量的10%以上。它不仅影响金属材料本身的外型或色泽及机械性能等，而且还使各种金属构件的质量、精度、灵敏度受损，直接影响使用价值，甚至报废，这些损害则远远超过金属本身的损失。

据有关资料介绍，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达100多亿元。为了减少腐蚀损失，各发达工业国家都在大力开展防护方法的科研工作，以减少金属腐蚀的损失。有些国家已把积极普及和研究防腐蚀技术作为节约资源、环境保护、公共安全、延长材料和设备的使用寿命及提高设备可靠性的重要措施之一。为了有效地防止金属制件和设备的腐蚀，目前大致采用两大类的防腐方法，即永久性和暂时性防腐方法。

永久性防腐方法是采取改变金属内部组织结构，在炼钢时加入其它元素，使之成为合金钢、不锈钢等来增强抗腐蚀性能；还可在金属表面用氧化、磷化、铬酸盐化、氟化等化学及电化学方法转化覆层；用氮化、渗金属（渗铬、渗铝、渗氮等），使金属表面合金化；也可用电镀、喷涂、化学镀、气相镀、熔镀等方法覆层；或用搪瓷、陶瓷、橡胶、塑料、涂料等非金属方法涂层。

当金属制件使用时，防锈材料可以顺利地除去，这种防腐方法为暂时性防腐方法。它对金属制件生产、运输和储存，都具有极其重大的意义。

暂时性防腐可采用以防锈水作工序间短期防锈；防锈乳化液作在产品切削、加工时起润滑、冷却、清洗和防锈作

用；利用气相缓蚀剂挥发的气体对密封的产品进行气相防锈；在金属表面涂上可剥性塑料，需要使用时可将塑料剥去；也可将金属及零件密封在干燥空气或充氮的密封包装容器内以及使用防锈油脂作为防护材料进行暂时性防护。

金属原材料在机械加工过程中，大量的金属表面是不允许给予永久性防腐。例：机床导轨面、刀具、量具、轴承等金属表面都需要保持原来的表面，这就需要进行暂时性防腐，也就是暂时性防锈。

为了减少损失、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，必须做好金属材料、机械设备及加工产品的防锈工作。

本书着重介绍暂时性防腐方法中的防锈油脂。在实际生产应用中，可以根据具体对象及具体要求来选择合适的防锈油脂及合理的使用方法。

## 第二章 防锈油脂

随着机械和精密机械制品以及商品交流的发展、航海事业的兴起、武器的运输和储备，促进了世界各国对金属制品防护工作的研究。使用防锈油脂作为暂时性防护是一种较理想、有效防护方法，其使用和去除均较方便。

英国在1943年发布了BS1133包装标准，其中第六部分暂时性防锈材料中有6个品种为防锈油脂。美国早在50年代初已将防锈油脂的品种形成系列。日本参照美军防锈油脂系列制订日本的防锈油脂系列标准。原苏联也有防锈油脂产品。

我国是从50年代开始研制和生产防锈油脂的，其品种和产量逐年增加，并制订一些与防锈油脂有关的质量和标准，并于1985年制订GB4879《防锈包装》国家标准。

目前世界各国对防锈油脂的产量尚未作出精确的统计。1987年中国石油化工总公司和机械委组织一个调查组对全国防锈油脂的生产和使用情况进行一次调查。据初步统计每年防锈油脂的产量（不包括切削加工用防锈油）约为12kt；这些产量在石油产品中所占的比重虽然不大，但在使用性能上却是一类十分重要的产品。

### 第一节 防锈油脂的防锈作用

在基础油中加入一种或多种防锈剂及其它辅助添加剂等就组成了防锈油脂。它具有以下几个性能，使其对金属能起保护作用。

## 一、防锈油脂的吸附作用

根据吸附理论，防锈油脂能起防锈作用主要是它在金属表面的吸附，使金属的离子化倾向减少，从而减少了金属表面原子的反应能，使金属表面趋于稳定状态。

防锈油脂中的防锈剂是具有极性的有机化合物，也是表面活性剂，是由不对称的极性和非极性两部分组成。当防锈剂溶于基础油时，极性部分如 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3$ 、 $-NH_2$ 等与极性物质的金属、水等有亲合能力，有吸附于极性物质的趋势；非极性部分即烃基与非极性物质基础油有亲合能力，容易吸附在油的表面上，使油表面张力明显降低，具有亲油、憎水的能力，因此，当防锈油脂涂于金属表面时，防锈剂极性部分在油-金属界面形成定向吸附，其吸附趋势及牢固程度取决于极性基的强弱。同样的金属、同样浓度的防锈剂，分子极性愈强，就越容易吸附，而且吸附得越牢固。防锈剂分子的非极性部分在金属表面形成一层疏水性保护膜，阻碍着参与腐蚀反应的有关电荷或物质的移动，使腐蚀速度减缓。其余的防锈剂分子，其非极性基（烃基）朝外向排列于油中，极性基则朝里向排列聚集在一起，形成胶束或胶团状溶存于油中。这种胶束能溶化吸附水和不溶性不纯物。聚集体大的物质，在防锈油脂中，对难溶的防锈剂能起助溶作用。

防锈剂分子还能在油-气界面上形成定向单分子“膜”，这是由于防锈剂中的极性基向着油-气界面中气的一方，形

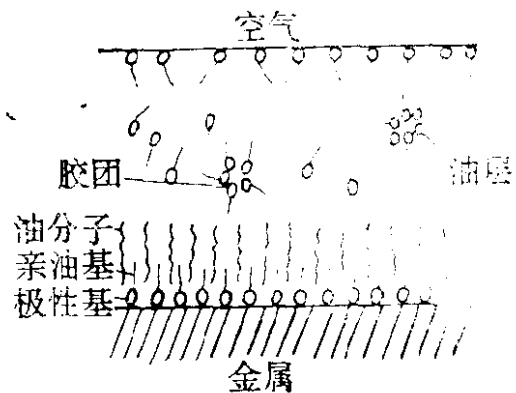


图 2-1 防锈油防锈作用示意图

成定向吸附，在一定程度上降低了氧在油中的溶解度和其它腐蚀介质的穿透。图2-1为防锈油防锈作用示意图。

## 二、防锈油脂能阻止腐蚀介质对金属的侵蚀

一般矿物油本身和金属吸附力不强，形成的油膜不坚固，而且容易吸收并溶解部分水和氧气，不能阻止腐蚀介质的侵入。当加入防锈剂后，可在不同程度上减缓了油层的透水率。这可能是由于基础油中溶存的防锈剂胶束对水起增溶作用，使进入油中的水封闭在胶束内，从而减缓了油层的透水率，防止水对金属的侵蚀，起到抑制锈蚀的作用。

大气中的氧在矿物油中的溶解度比在水中的溶解度要高，这是由于氧是非极性分子，在非极性的矿物油中溶解度要比在极性的水中溶解度要大。有人曾应用测量表面电位变化的方法，研究出在白油中加与不加防锈剂对水蒸气和氧气在钢表面吸附的影响。研究结果表明：不加防锈剂的白油，在金属表面上的电位变化很大，而加有防锈剂的白油，在金属表面上的电位变化很小，这就说明加有防锈剂的油能抑制水蒸气和氧气对金属表面的侵入。

## 三、防锈油的水膜置换性

有些防锈油中加有具有水膜置换能力的防锈剂，使该防锈油具有水膜置换性能。它可以将金属表面吸附的水膜置换掉，从而减缓了金属的锈蚀速度。这种防锈剂分子的极性比水分子的极性更强，与金属的亲合力比水更大，从而能把水置换。

不是所有的防锈剂或添加剂都具有一定的水膜置换性，通过几个单位组成的专业组对40多种防锈剂和添加剂进行



比较，其中包括醇、酯、胺、酸、皂等，认为戊醇、高碳醇、环己胺、十六烷基丁二酸半甲酯、油酸、N-油酰肌氨酸、 $C_{12}\sim C_{16}$ 烯基丁二酸、羟基苯基硬脂酸等具有较好的水膜置换性。皂类都不理想，酸与胺的复合物也是如此。

#### 四、防锈油对极性物质的中和置换和增溶作用

防锈油除了对水膜具有置换性外，有的防锈油对极性物质（如酸、碱、盐等）能起中和置换和增溶作用。它们除在金属表面吸附得非常致密，使腐蚀介质难以渗透到金属表面外，还由于防锈剂在临界胶束浓度以上时，从胶束状态溶存于油中，起吸附和捕集作用，将极性物质封存于胶束内，使其不致与金属接触，起到防锈作用。

有人认为对汗液的置换性是由于防锈油中的极性基吸附在汗液中盐粒的表面，使盐粒扩散在油中，这样就防止盐对金属的腐蚀作用；也有人认为这些腐蚀性极性物质易溶于水，然后和水一起被防锈剂的胶束所封闭起增溶作用，从而阻止对金属的腐蚀。

防锈油中碱性防锈剂可与酸性腐蚀介质（如 $SO_2$ 、 $H_2S$ 、 $HCl$ 等）进行中和反应；高分子羧酸皂除了部分游离的羧酸能中和碱外，还可与腐蚀性酸发生复分解反应生成新盐和高分子羧酸，使有些防锈油对极性物质具有中和置换和增溶作用。

#### 五、防锈油中基础油的作用

没有防锈剂的基础油防锈性很差，但有人设法将十二烷基苯磺酸钠防锈剂试样中的基础油抽提脱油，将脱油后的磺酸盐做腐蚀试验，发现防锈效果很差，当加入少量润滑油再