

910/151

20176

防 锈 油

[苏联] Ю. Н. 沙赫切尔著

陈有义 朱百善 合译

中国工业出版社

防 锈 油

〔苏联〕 Ю. Н. 沙赫切尔著

陈有义 朱百善 合译

中 国 工 业 出 版 社

本書說明了各種金屬制品的防銹方法，如用揮發性的防銹劑及其稠化液，用包裝紙，用水、油溶性防銹劑和加有防銹劑的潤滑油、潤滑脂等。

書中對各種防銹劑的分類、主要用途、作用機理以及試驗結果等，都有較詳細的敘述。

本書可供石油科學研究人員、生產人員和從事金屬設備防銹工作的人員參考。

Ю. Н. Шехтер

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» МОСКВА-1964

* * *

防 銹 油

陳有義 朱百善 合譯

*

石油工業部石油科學技術情報研究所圖書編輯室編輯（北京北郊六鋪炕）

中國工業出版社出版（北京佟麟閣路丙10號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第110號

中國工業出版社第四印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行·各地新華書店經售

*

開本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印張 $3^{5/8}$ ·字數88,000

1966年2月北京第一版·1966年2月北京第一次印刷

印數0001—5370·定價（科四）0.46元

*

統一書號：15165·4295（石油-389）

序 言

腐蝕給國民經濟造成的損失是巨大的〔8、9〕。如眾所知，开采出来的金属中約有10%因腐蝕而損失掉了。而且遭到破坏的不只是金属，还有它的制品，其价值往往高于金属本身的数千倍。

位于湿热带或滨海地带的国家，腐蝕損失还要更大一些〔10〕。金属腐蝕的間接損失也很大，其中也包括金属防腐的費用。

本书将專門討論金属在大气腐蝕的条件下，以及金属与水 and 石油产品接触的条件下，用防銹剂、潤滑油和潤滑脂的防銹問題。

金属制品极大多数是在大气条件下使用〔1-3〕。甚至在干热的气候条件下，在金属的表面上也会凝結一层水膜。与金属接触的石油产品中，或多或少含有一些水分。在这些情況下，腐蝕过程的机理可由Ю.П. 艾万斯、Г.В. 阿季莫夫、Н.Д. 托馬晓夫〔1〕、С.А. 巴利金〔2〕以及其他一些科学家們所提出的电化学腐蝕理論中得到解释。

金属的防銹有两个主要方向。一是創造耐腐蝕的材料(塑料、特殊合金等)代替普通鋼材；另一个是防止金属腐蝕。

現在有很多防止金属腐蝕的方法。广泛采用的有以其他耐腐蝕“貴金属”和“半貴金属”鍍层方法，如鍍錫、銅、鉻、鎳、鋅、表面滲鋁、鍍銀、鍍金以及表面氧化等。

也采用象胎面保护，阳极保护，阴极保护和电疏导等电化学方法来保护金属。但最广泛采用的是刷清漆、油漆、上釉以及用橡胶、树脂、水泥或混凝土制成的特殊覆盖层。

近年来，以防銹剂保护金属的意义日益增大，防銹剂是一种能够有效抑止或者完全阻止氧化过程的物质。根据腐蝕形式不同，防銹剂亦异。現有的防銹剂是防止或延緩金属在酸或碱中的腐蝕。我們將着重討論金属大气腐蝕的防銹剂，也就是那些能保护

金属在氧和水存在下不受腐蚀的化合物。

石油润滑油和润滑脂在金属的防锈方面起着巨大的作用。在一定的条件下，用润滑油和润滑脂作为保护层，比其他保护层（金属、油漆、釉等等）具有许多本质上的优点。

第一、石油润滑油和润滑脂的价值较油漆，尤其是较有色金属，低几十倍至几百倍。

第二、润滑油和润滑脂的生产都是用最有发展前途的石油作为原料。

第三、对使用者来说，在许多情况下，用润滑油和润滑脂要比用其他保护层方便得多。石油覆层容易涂着和清除，并使物体表面容易恢复原状。润滑脂的运输和贮存也比较方便。

第四、在润滑油和润滑脂中添加防锈剂可使油脂变得非常有效，能使它们的效果和保护期限都不亚于其他保护层。这就成为石油覆料的生产 and 需要剧增的一个最重要原因。

第五、石油润滑油和润滑脂，尤其加有防锈剂的，使用非常简便，并不象用油漆和清漆那样，需要对表面作精细的预处理。它们的涂刷时间比刷油漆要少许多倍。以刷 1 平方米的钢表面为例，刷两层 ПХВГ-3А 底漆和四层 HXB-69A 氯乙烯面漆，包括干燥，共需 20 ~ 24 小时，可是涂刷液体防锈脂仅用 3 — 5 分钟，而用防锈脂也只不过 10 ~ 15 分钟就够了。正如下面将要谈到的，一层加有防锈剂的润滑油保护层，在不被除去的情况下，可以保护钢板在 5 — 6 年内不受腐蚀，这个期限是很长的，并不比油漆覆层寿命短。

目前，所有的金属防锈方法都得到了广泛的应用。

必须扩大油漆和清漆的生产，尤其是需要提高它们的质量（例如加防锈剂）。同时，也必须大量增加和改进包装材料、塑料薄膜、纸板、纸张以及各种特殊包装物的产量和质量。

但是，应当以更高的速度来扩大高效防锈的石油覆料——加防锈剂的润滑油、润滑脂、薄膜覆料等的生产，因为这不仅能显著地提高金属制品的可靠性和延长它们的贮存期限，而且也能节

約几百万吨的貴重有色金属和合金。

通常在生产配件或制品时就考虑了它們的防銹問題。尽管金属制品的貯存和使用方法繁多，但它們的主要保护条件可归納如下：

1. 工序間的貯存。目前大多数工厂对此是用鈍化溶液和普通潤滑油(工业潤滑油等)，这种办法甚至連金属制品短時間內的防銹可靠性也保証不了。

2. 零件、配件和工具以及装配成套的机器、发动机、机床和机組发运前的涂油防銹。

此时需要長時間可靠的保护和不妨碍制品的檢驗、运输和使用。

3. 間歇使用的机械设备的涂油防銹和貯存，同时对发动机和机械的內外表面一起进行涂油防銹。

涂油防銹必須能使机械设备在露天条件下貯存达到可靠的防护，至于在棚架下，加罩或者在倉庫內的条件下貯存那就更不用說了。最理想的是被涂油的和在貯存中的机械设备，在不需要为清除防銹油花費很長的時間和付出很大的代价的情况下，能够很快地开动使用。例如，注入发动机油箱的防銹油同时也是操作用的潤滑油(單純的或者加普通潤滑油調和的)。

4. 在滨海和热带以及經常与水或有腐蝕性气体接触的特殊条件下，貯存和使用的金属制品的涂油防銹，对防护覆料有着特別苛刻的要求。

所有的机床、发动机、各种仪器和机組、汽車、拖拉机、泵、压缩机、飞机、內燃機車等机械设备，在工作过程中都与石油产品(燃料、发动机潤滑油或液压传动油、抗磨潤滑脂、各种冷却液和特殊用途的液体)接触，金属制品的使用寿命，工作可靠性和耐久性，在很大的程度上，是取决于所使用的石油产品的防銹性能。

某些国家由于含硫石油及其产品的使用日益增多，因而出現了一个重要問題，就是防护金属油庫、油船、管路、炼厂设备和

VI

內燃机等免受硫化物的腐蝕。

用石油产品和防銹剂为基础制造出高效防銹覆料，并在国民經济中推广使用，同时对机械设备进行很好的維護和运轉，这样，由于机械设备的寿命延长了好多倍并节约下巨額设备投資，也就相当于机械设备的巨大增产。

目 录

序 言

一、大气腐蚀的防锈剂的分类及其主要用途.....	1
1. 大气腐蚀的防锈剂的一般分类及其作用机理.....	1
2. 水溶性无机防锈剂的种类及其主要用途.....	10
3. 水溶性有机防锈剂的种类及其主要用途.....	13
4. 水油溶性防锈剂及其主要用途.....	19
5. 油溶性防锈剂的种类及其主要用途.....	20
1) 油溶性防锈剂的种类及其试验方法	20
2) 以氧化石油脂为基础的油溶性防锈剂	24
3) 油溶性磺酸盐——防锈剂	25
4) 硝化矿物油——防锈剂	27
5) 胺类油溶性防锈剂	29
二、用防锈剂防止金属的大气腐蚀.....	32
1. 用防锈剂的水溶液和稠化溶液防止金属腐蚀.....	32
2. 用水乳化和用防锈乳化油防止金属腐蚀.....	35
3. 用包装材料和挥发性防锈剂防止金属在贮存中和运输中的腐蚀.....	44
1) 用包装材料的保护.....	44
2) 利用挥发性防锈剂的防锈	46
3) 挥发性和其他水溶性防锈剂在石油润滑油中的应用	50
4. 用防锈剂防止油矿和炼厂的设备腐蚀.....	53
5. 封存-工作用发动机润滑油	60
6. 在燃料中加防锈剂防止发动机的燃料系统和燃料油箱的腐蚀.....	69
三、用石油防锈脂防止金属腐蚀.....	77
1. 用石油防锈脂防止金属腐蚀.....	77
2. 用含防锈剂的液体防锈脂防止金属腐蚀.....	85
3. 石油防锈脂的试验.....	90
1) 湿热条件下的试验.....	90

VI

2) 人工降雨腐蝕試驗	93
3) 水浸腐蝕試驗	97
4) 干湿交替試驗或局部浸沒試驗	98
5) 盐雾箱腐蝕試驗	99
6) 腐蝕介质箱試驗	102
4. 石油防銹脂在农业和工业中的应用	104
参考文献	107

一、大气腐蝕的防銹剂的分类 及其主要用途

1. 大气腐蝕的防銹剂的一般分类及其作用机理

目前对防銹剂有許多种的分類方法。

Н.Д. 托馬曉夫根据防銹剂对腐蝕过程的作用，把它們分为阳极、阴极和屏蔽的三类〔1〕。С.А. 巴利金〔2〕提出把所有的防銹剂分成两类：А——在表面上构成保护膜的防銹剂；Б——减小介质对金属腐蝕性的防銹剂。

还有 АБ 和 БА 混合型的防銹剂。上述每类又各分为三組：Ⅰ——阻止腐蝕过程的防銹剂；Ⅱ——延长腐蝕誘導期的防銹剂；Ⅲ——在金属表面构成保护膜使其表面鈍化的防銹剂。

例如，亚硝酸鈉即属于 Ⅲ А 类；亚硫酸鈉是連結水中游离氧的鈍化剂，属于 Ⅰ Б 类。在酸、碱溶液和在水溶液中的防銹剂很适合于本分类系統。

但是，目前出現了一大类在矿物潤滑油中构成真溶液（或胶体溶液）的油溶性防銹剂。这类防銹剂并不完全适合于这一分类系統。例如，石油磺酸鈣，由于它或多或少显示各类各組的特性，所以根据它的作用机理就不能在这个系統中进行分类。

根据各种石油保护覆料和防銹剂的实际使用效果，可以把所有的金属大气防銹剂分为三个基本类：水溶性的，水油溶性的和油溶性的防銹剂。

溶于水而不溶于矿物潤滑油的水溶性防銹剂是一种主要由化学工业生产出来的化合物（或絡合物），是以水溶液和稠化溶液及粉状形态来使用，也有以液态来浸漬紙張等用法。这种防銹剂

加在无水矿物潤滑油或潤滑脂中不能构成胶体溶液或眞溶液。

水油溶性的防銹剂既溶于水又溶于油，它們的溶解度可能有所不同，一些化合物很好溶于油而不易溶于水，另一些則又相反。

水油溶性防銹剂是一种强乳化剂。在水中它們能使非极性的烴化合物乳化，甚至溶解。

油溶性防銹剂是一种主要由石油工业生产出来的物质，氧化石油脂、油溶性磷酸盐类及硝基潤滑油等皆是。这些化合物不溶于水，主要是添加于石油产品（潤滑油和潤滑脂）之中。

当然，上述对防銹剂的分类是人为的，并且也不能从其作用机理的观点取得根据，只不过是根据防銹剂的主要使用范围把它們分为三大类。

按化学組成，水溶性防銹剂本身又分为无机和有机之分。无机防銹剂是各种无机酸的盐类，是一类容易得到的化工产品。其中，亚硝酸鈉，鉻酸盐，磷酸盐和硅酸盐都是最广泛使用的。

无机水溶性防銹剂是一种强烈的金属鈍化剂，能使鉄、錫、銅的二价化合物轉化为构成鈍化保护膜的三价氧化物。

起氧化作用的防銹剂是一种阳极緩蝕剂，也就是能以正好在被腐蝕的金属的阳极部分构成保护膜的物质。这种物质在某些情况（在酸性介质中氧化的阴离子浓度不足）下起着阴极腐蝕过程的加速剂作用，并轉化为腐蝕的剌激素。因此，通常称之为《危險防銹剂》。

这一点，在这类防銹剂的实际使用上，具有重大的意义。必須注意使防銹剂在金属表面上构成均匀的保护膜，并使其浓度不低于允許的限度，否則，可能使金属遭到深度損坏。

磷酸盐和硅酸盐属于阳极緩蝕剂，它在阳极区域构成不溶解的金属磷酸盐或硅酸盐保护膜。此时，被腐蝕的金属与防銹剂发生二次化学反应，并生成新的不溶于水的化合物。

現在已知的有机水溶性大气防銹剂很多〔2〕。虽然多种多样，但在它們的分子中都包含着两个主要部分：有机基和活性

基，例如 NO_2 ， NH_2 ， CrO_4 。

有机防锈剂的作用机理是很复杂的。C.A.巴列金^[5]提出下列一些主要现象：

- (1) 防锈剂在金属上的物理吸附；
- (2) 构成防锈剂的胶体-分散性保护膜；
- (3) 构成表面化合物。

当然，带有氧化作用的阴离子 NO_2 和 CrO_4 的有机化合物是属于起钝化阳极作用的防锈剂，并且在许多方面它们的作用与无机亚硝酸盐和铬酸盐很相似。

此类防锈剂同样是《危险的》，这就是说，它们在溶液中要有很高的浓度才能对金属起保护作用。

防锈剂的作用可归纳为可逆的物理吸附作用，不可逆的化学吸附作用和钝化作用。

防锈剂与钝化剂之间的差异仅在于它们与金属表面结合的程度。当采用防锈剂时，发生的是动力平衡过程，此时，被吸附物质的膜不断进行脱附作用和重新恢复；当采用钝化剂时，金属表面上的保护层的厚度达 $200 \text{ \AA}$ ，并很牢固。

胺类有机防锈剂因与铁离子发生作用而生成不溶解的络合物（化学吸附作用）。假如金属与胺类生成可溶性的络合物（例如铜），则这种化合物不但不阻止它的腐蚀，相反，还激发了它的腐蚀。

还应当指出，水溶性有机防锈剂与金属生成的化合物，有些只能在氧或氧化剂的存在下才起保护金属的作用。例如，苯甲酸钠在氧的存在下生成带有三价铁的不溶解的络合物即为防锈剂，但没有氧（在氮的介质中）就生成带有二价铁的水溶性盐类，并不能保护金属。

根据物理特性和金属的防锈方法，水溶性防锈剂可分为接触性的和挥发性的。

接触性的只是在与金属制品直接接触的情况下才能起保护作用。

揮發性的防銹劑是以較高的飽和蒸汽壓散布于周圍空氣中，吸附在金屬表面，達到金屬的防銹作用。它是在一定的（閉合的）容積（容器、包裝紙或貨箱）內構成保護氣團來保護金屬。

亞硝酸二異烷基胺，亞硝酸二環己胺和碳酸環己胺等化合物都具有很高的揮發性。

水油溶性防銹劑居于有機水溶性和油溶性防銹劑兩者之間，因帶有足夠的支鏈烴基，而使之溶于礦物潤滑油。同時，由于強大的極性表面活性，而使其具有良好的親水性和乳化性。

它們的作用机理較其他防銹劑研究得較少，并且也很複雜，因為其作用机理是由有機水溶性和油溶性防銹劑的許多作用要素所組成，而這些又取決于與它們的乳化性和溶劑化性有關的一些特性（見三、2.）。

油溶性防銹劑是由兩部分組成的，一是高分子有支鏈的烴基，它能使整個分子溶于油；一是保證化合物具有保護性能的官能基（或幾個官能基）。

作為這種官能基的有：硝基和氨基或磺酸鹽和含氧的基（如酯基、羧基及羥基）。

在作用机理和保護特性方面，水溶性和油溶性防銹劑之間的基本區別，就在于油溶性防銹劑在水中不產生離解成離子的溶液。因此，假如亞硝酸鈉和亞硝酸二環己胺具有很多共同點，它們兩者對有色金屬都起鈍化作用和激發腐蝕的作用的話，那末油溶性硝基防銹劑，如硝化礦物潤滑油與它們就截然不同，它具有另一作用机理，並能保護黑色和其他任何有色金屬。

皮爾茨和法爾列烏認為，根據油滴在水表面（或水滴在油表面）的接觸角，可以評定油溶性防銹劑的效能，但這種觀點並未得到証實^[13]。已經驗證，用鹼中和的硝化礦物潤滑油所活化的油滴的作用特征，首先取決于金屬的性質，而與它的保護作用無關。例如，用苛性鈉中和的硝化礦物潤滑油在水中構成穩定的球狀滴，而用氧化鉛中和的硝化礦物潤滑油在水表面上構成立即漫

散的薄膜，但是，这两种油的保护性能却是相同的（见表 10）。

用各种金属的碳酸盐也得到了相同的结果：它们的保护效能与在水面上油滴接触角的大小根本无关。因此，对油溶性防锈剂作用机理的解释，必须从这种物质被吸附的薄膜的结构特点和其独特性能方面，尤其应当从它们不透水蒸汽和不被水破坏的特性方面来探求。

B.B. 斯柯切莱季和 C.Д. 瓦西里也夫^[14]指出，普通矿物润滑油的保护性能之所以低，是因为这种油的薄膜即使厚度很大也能透过足以促进剧烈腐蚀过程的水蒸汽量。矿物润滑油的含氧量远远超过水：氧的溶解系数（布金系数）在矿物油内要比在水中大 4~5 倍。水之所以能通过润滑油（比润滑油少些），是因为润滑油的有机物质的分子间有自由的空间，而使水通过润滑油扩散。

石油润滑油由于保护性能低（对于水和腐蚀性气体有穿透性），而使某些作者从防锈的观点上只能把它当作一种非常便于添加防锈剂的介质来进行研究。

在覆盖表面上，由于蒸汽（或气体）的吸附速度和从表面脱附速度超过扩散速度许多倍，所以水分渗透润滑油或润滑油层的动力学可以根据扩散速度来评定。一般水蒸汽同润滑油是不起作用的。通过润滑油的水蒸汽量（ m ）可由下列公式计算^[5]：

$$m = \frac{\pi(p_0 - p)}{\delta} S t,$$

式中 p_0 和 p ——对应于润滑油两面的水蒸汽压力； S ——润滑油的面积； t ——时间； δ ——油膜的厚度； π ——比例系数（水通过该润滑油的渗透性）。

润滑油和润滑油的透水率是在图 1 所示的（ВНИИ НП 研究出来的）装置上进行测定的。

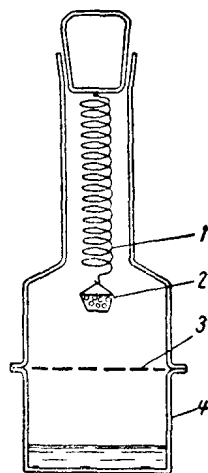


图 1 润滑油和润滑油透水率测定装置

1—石英螺旋；2—盛有吸收剂的小皿；3—带润滑油的隔膜；4—水瓶

在仪器內的石英螺旋上挂着盛有吸水剂的小皿。在隔离水瓶与吸水剂的金属网或滤紙上涂着一层潤滑油或潤滑脂。仪器置于恒溫器內。硅胶（磷酸酐）的重量随着水分渗透潤滑脂层而增加，并拉紧校准过的螺旋。C.A.巴列金和Г.Б. 罗特米史特洛娃曾用这一方法测定普通的和加防銹剂的潤滑油和潤滑脂的透水率〔5〕。他們的一部分研究結果示于图 2 和图 3。

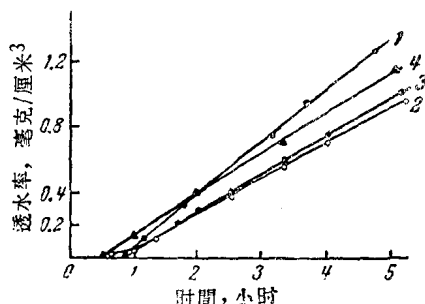


图 2 加有防銹剂的变压器油的透水率与時間的关系

1—变压器油； 2—同样油加 3%1,4-氧氮杂环己烷； 3—同样油加 3%1,4-氧氮杂环己烷羧酸盐； 4—同样油加 3%1,4-氧氮杂环己烷苯甲酸酯

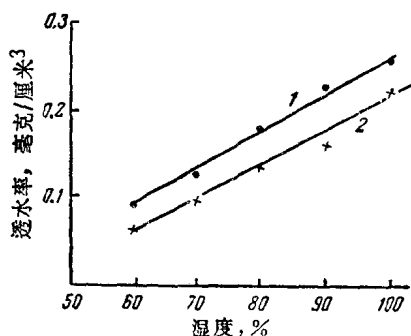


图 3 透水率与介质相对湿度的关系

1—工业凡士林； 2—同样油加 3%单乙醇胺

如图所示，在潤滑油和潤滑脂內加防銹剂，减少了石油覆料的透水率。同时应当指出，这些試驗所选择的是并不很强的防銹

剂。

我們曾重复了 B.B. 斯考尔契列吉和 C.Д. 瓦西里也夫^[14]的潤滑油膜透水性的試驗 (图4)。对普通的和加防銹剂的潤滑油都做了試驗, 其結果見表 1。

透過潤滑油膜蒸發的水量

表 1

(溫度 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$)

潤滑油	在 5 晝夜內硫酸銅的增重, 克	
	潤滑油膜 5 毫米	潤滑油膜 10 毫米
變壓器油	0.45	0.38
AC-6	0.32	0.22
MC-20	0.34	0.22
磷酸鈣潤滑油溶液 (活性物質15%)	0.005	0.001
硝化油 (活性物質10%)	0.008	0.003
AC-6 + 10% MHH-5 (氧化石油脂抽出物)	0.005	0.005
AC-6 + 10% 1,4-氧氮雜環己烷	0.15	0.09

此項試驗選擇了變壓器油, AC-6和 MC-20 三種粘度不同的潤滑油。經 5 晝夜的試驗, 既沒發現加防銹劑的各種潤滑油的透水率有很大的差別, 也沒在油膜厚度加大 1 倍後發現減少水的蒸發量。

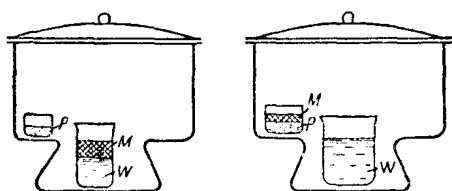


图 4 透水率測定器

W—水; M—潤滑油層; P—無水硫酸銅 (吸水劑)

在潤滑油內添加磷酸鈣、硝化礦物潤滑油和氧化石油脂, 油膜的透水率可降低為純油的百分之零點幾。這說明油溶性防銹劑在潤滑油內構成疏水的膠體 (膠束) 結構, 或者說這個結構能與水的分子結合, 並將其封閉在自己的膠束內。

所以，在金属表面上油溶性防锈剂所结成的吸附膜，既能物理地阻碍水分和腐蚀性物质渗透到金属表面上，又具有疏水性能（从金属表面把水排挤出去）；还能使水分溶剂化，并将其封闭在自己的胶束内。显然，此时被活化的矿物润滑油膜同金属的结合，既有物理吸附，也有更牢固的化学吸附。

在某些情况下，油溶性防锈剂的分子能与外界腐蚀性物质发

生化合作用。例如，碱度超过理论量的碱性磷酸盐^[18]能与酸性腐蚀气体（二氧化硫、硫化氢）结合，防止金属腐蚀。

И. С. 維利考夫斯基等^[5]认为，脂肪酸和酯酸在金属表面上所构成的保护膜是由三层组成的（见图 5）。

烃基背向金属方向的第一个分子层是由按次序排列的表面活性物质的分子构成，并以范德华力和其他分子相互連結。

由固态晶体结构，松软的液态晶体结构及空间细胞结构所组成的三层薄膜厚度可达 0.1 微米以上。

从 B.B. 瓦依施道柯等人的报告^[15]援引来的图 6、图 7、图 8 可以判断油溶性防锈剂如何改变石油覆料的結構。

在潤滑脂內加过防锈剂之后，其結構变成微粒状态，微粒之間几乎沒有空隙，而且多层微粒相互覆盖。显然，这样的潤滑脂的透水率較未加防锈剂的要小許多倍。

因此，只有那种能在金属表面构成薄膜不透水并与水不发生作用的油溶性表面活性物质才是油溶性防锈剂。

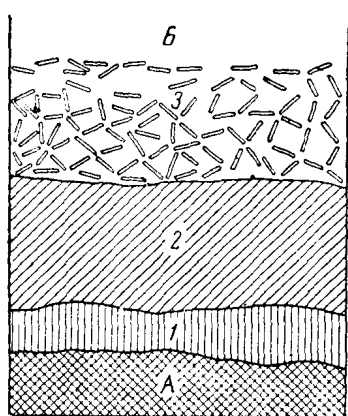


图 5 在金属表面上矿物油內酯酸的結構

A—金属；B—矿物油；1—固态晶体结构；2—液态晶体结构；3—空間細胞結構