

水基金属加工液

张康夫 王余高 编著
屠伟刚 黄本元



化学工业出版社

图例 (CIP) 目录

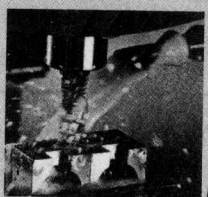
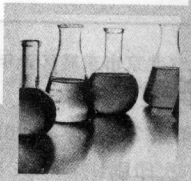
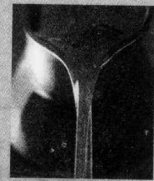
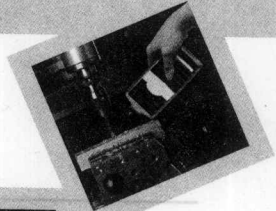
水基金属加工液 / 张康夫, 王余高, 屠伟刚, 黄本元 编著. — 北京: 化学工业出版社, 2005.11

ISBN 978-7-122-01412-2

ISBN 978-7-122-01412-2

水基金属加工液

张康夫 王余高 编著
屠伟刚 黄本元



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

水基金属加工液/张康夫等编著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 11

ISBN 978-7-122-01415-3

I. 水… II. 张… III. 金属加工-润滑剂 IV. TE626.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 165498 号

责任编辑: 段志兵

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 战河红

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 7½ 字数 203 千字

2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

前 言

金属加工液是指金属在加工过程中所需耗用的工作液。按加工方式、使用功能的差异，可以划分为冷却/润滑用、暂时性防腐蚀用、热处理用和金属清洗用四个领域。

在 ISO 6743.1—87 润滑油的分类标准中，对应的有 M 组即金属切削和成形加工用（ISO 6743.7）、R 组即金属暂时性保护防腐蚀用（ISO 6743.8）和 U 组即金属热处理用（ISO 6743.14）。金属清洗用工作液不属于 ISO 6743.1 系列，在 ISO 的其他标准中亦未被查到。

以上四类金属加工用液中，都包括所谓的油基产品和水基产品。在 M 组中，油基、水基两类产品的消耗量的比例在各国之间是有差异的，其中英国、美国、日本大致各为一半，而德国水基产品的量却只占 35% 上下。至于 R 组，油基产品即防锈油品却是主流，占 95% 以上。在 U 组中，水基产品仍在发展中，国外的品牌产品已得到愈来愈多的认可，但在总量上仍是少部分。

至于金属清洗类产品中，关于石油溶剂、有机溶剂与水基产品的耗用比例，很难统计。除了精密零件和电子元件外，在很多场合下可能还是水基产品比较实用，更适合于流水线上作业。所以水基产品的总量可能是巨大的，尤其是在表面处理和涂装前处理用。

据计算，上述 M 组、R 组、U 组产品国内年耗量为 25 万吨，其中 M 组用量最大，为 74% 上下，R 组用量为 13%，U 组用量为 8%，其他为 5%。水基产品主要集中在 M 组中，若以一半推算，大致约为 9 万吨。

本书的“水基金属加工液”是以水为基础的加工液，从分散形态讲，包括水包油型即 O/W 型乳化液、微乳化液和胶体分散。以无机盐为主的水溶液即“真溶液”一类，后者由于其性能的局限，

已逐渐淡出市场。

胶体分散体系的稳定性，涉及到被分散相、连续相、表面活性剂以及助剂的相互作用，在专业上属胶体化学范畴。胶体化学是一门经典的化学分支，随着表面活性剂的广泛应用，关于胶体电解质热力学、动力学研究越来越引起关注，使胶体化学这一分支的内容更丰富、深入。这在中外书籍中已频频可见。

胶体化学是表面活性剂应用的基础，但要深入理解并直接应用到水基金属加工液中去，需要一定的功力。HLB 概念自 1949 年提出后，因为它直接来自实践中，所以早在 20 世纪 60 年代初就被国内不少专业人员认同，近半个世纪以来一直在应用，在认识上也不断深入。所以第 1 章中对 HLB 值的应用也作了重点论述。其中有不少是作者在实践中的体会，有谬误、不足之处欢迎指正。

化工产品的环境友好是指产品本身应有低生态毒性和可生物降解性，而“清洁生产”是指在特定的生产过程中，对环境的全面控制，其中亦包括选用的相关材料本身的环境友好性。对水剂金属加工液而言，除了本身应符合环境友好要求外，在整个使用过程的所有环节都应控制污染，在最大限度上确保环境指标。所以本书最后一章即以“清洁生产”为主题。

在 GB/T 7631 系分类标准中的 M 组、R 组、U 组中都有相应的油基产品和水基产品。但在 R 组、U 组中水基产品的用量不大，在 M 组中，油基产品 MH 和水基产品 MA 的用量却大致相当。

在金属清洗液中，除了水基产品之外，还有石油溶剂、有机溶剂等。在不同场合下，都有各自的市场，也都有各自的优点和局限。随着加工工艺的改进、技术的发展，水基、油基这两类产品将各自发挥其独特的作用，且起到相互补充的作用。

在本书编写过程中，得到了南京优耐特添加剂研究所、杭州五源科技实业有限公司的大力支持，同时也得到王一建先生的指点和鼓励，编著者在此一并表示感谢。

编著者

目 录

第 1 章 表面活性剂	1
1.1 表面活性剂及其在水基金属加工用液中的应用	1
1.2 表面自由能与界面张力	3
1.2.1 表面自由能	3
1.2.2 界面张力	7
1.3 表面活性剂的性质	9
1.3.1 溶液的表面性质	9
1.3.2 吉布斯吸附公式与胶束	14
1.3.3 表面活性剂的几项重要作用及原理	16
1.4 表面活性剂的分类	23
1.4.1 阴离子表面活性剂	26
1.4.2 阳离子表面活性剂	30
1.4.3 两性表面活性剂	32
1.4.4 非离子型表面活性剂	33
1.5 表面活性剂的化学结构与性质的关系	40
1.5.1 表面活性剂的 HLB 值	41
1.5.2 表面活性剂的憎水基种类与性质的关系	45
1.5.3 表面活性剂的分子结构、分子量与性质的关系	45
1.6 乳化液的形成、稳定与破乳	48
1.6.1 乳化液的物理性质	48
1.6.2 O/W 型乳化液的形成与稳定	49
1.6.3 HLB 概念的应用和钟形曲线	51
1.6.4 O/W 型乳化液的破乳	58
1.6.5 乳化剂的用量	59
1.6.6 微乳化油与 HLB 值	60
1.7 聚醚等四类表面活性剂	61
1.7.1 聚醚（嵌段复合物）	61

1.7.2 烷基糖苷	65
1.7.3 烷基醇醚胺	66
1.7.4 磷酸酯盐	67
1.7.5 硼酸酯盐	68
参考文献	70

第2章 水基金属冷却、润滑用加工液	72
2.1 水基金属冷却、润滑用加工液分类	74
2.1.1 GB 7631.5 中金属加工润滑剂的分类	75
2.1.2 JIS K 2241 中水溶性切削油的分类	79
2.1.3 GB/T 6144 等三个国内标准	82
2.2 水基金属冷却、润滑用加工液的作用	86
2.2.1 润滑作用	86
2.2.2 冷却作用	88
2.2.3 清洗作用	90
2.2.4 防锈作用	91
2.2.5 其他相关作用	92
2.3 水基冷却、润滑金属加工液的选择和使用	97
2.4 水基冷却、润滑金属加工液的组成及维护	104
2.4.1 组成	104
2.4.2 复合乳化剂及浓缩液	109
2.4.3 使用中的维护	110
2.5 四球机试验与润滑性的评定	115
附 2-1 水的硬度换算及软化	120
附 2-2 美军规格 MIL-C-46113B (MR) 透明切削液浓缩物	122
附 2-3 与切削液相关的文献标题目录	127
参考文献	133

第3章 水基金属清洗剂	134
3.1 偏碱性的水基金属清洗剂	135
3.1.1 残留油污的多样性	136
3.1.2 清洗工艺的多样性	137
3.1.3 清洁生产	143
3.2 乳化清洗与半水清洗	145

3.3 清洁度与产品质量	146
3.4 标准、指标及选择	148
3.4.1 标准	148
3.4.2 清洗能力	148
3.4.3 腐蚀性与防锈性	150
3.4.4 pH 值及储备碱度	151
3.4.5 泡沫性能	152
附 3-1 JB 4323—85 水基金属清洗剂	152
附 3-2 部分机械产品清洁度标准目录	154
参考文献	155
 第 4 章 水基防锈用液	 156
4.1 中性介质缓蚀剂	156
4.1.1 中性介质缓蚀剂分类	158
4.1.2 常用的中性介质缓蚀剂	159
4.2 水基防锈材料	162
4.2.1 RB 类水溶性防锈剂	164
4.2.2 RH 类水基防锈材料	165
4.2.3 RM 类水基防锈材料	166
4.3 应用范围与试验方法	171
4.3.1 应用与试验方法	171
4.3.2 液相全浸腐蚀试验	172
4.3.3 铸铁试片水滴与重叠试验	173
4.3.4 铁屑滤纸法	174
4.3.5 湿热条件下的防锈性能	175
参考文献	176
 第 5 章 水基金属淬火用液	 177
参考文献	180
 第 6 章 水基金属加工用液与清洁生产	 181
6.1 清洁生产	182
6.2 环境友好的金属用液	183
6.2.1 环境友好润滑剂的生态标志	184

6.2.2	润滑剂的生物降解	186
6.2.3	润滑剂的毒性评估	189
6.2.4	环境友好润滑剂的应用	192
6.2.5	润滑剂生物降解性评估方法	193
6.3	水基金属加工用液的废水处理	195
6.3.1	水基金属加工用液使用中的管理	195
6.3.2	净化装置	200
6.3.3	水基切削液的再生处理	206
6.3.4	水基切削液的废液处理	207
	参考文献	219
附录	金属加工液产品简介	220

第 1 章

表面活性剂

1.1 表面活性剂及其在水基金属加工液中的应用

表面活性剂一词来自于英文 surfactant, 即为 surface active agent 的缩合词。在欧洲, 技术人员则常用 tenside 来称呼它。

表面活性剂从分子结构上讲是两亲分子, 它们活跃在表面、界面上, 能明显地降低表面、界面能或表面、界面自由能。在一个极低的浓度下, 溶液中的表面活性剂则形成不同的有序的分子组合物, 也即胶束, 从而又使表面活性剂有一系列的应用功能。

虽然民用洗涤产品仍是表面活性剂的用量大户, 但各种表面活性剂不但在传统工业, 而且在高新技术领域都发挥着重要的作用, 有“工业味精”的称呼。表面活性剂在工业中的应用范围极广, 包括乳化剂、润湿剂、防锈剂、润滑剂、防酸雾剂、缓蚀剂、防尘剂、防雾剂、浮选剂、增稠剂、流平剂、防结块剂、铺层剂、分散剂、催化剂、抗静电剂、起泡剂、稳泡剂、消泡剂等数十种功能, 也可以说几乎渗透到各个应用领域。在近年来兴起的“纳米”应用中, 要在水、油等介质中让“纳米”物质能稳定分散, 也是依赖表面活性剂的“修饰”来完成的。

表面活性剂这一学科, 是物理化学中胶体化学中的一个分支, 随着表面活性剂特有的物理化学性能在应用上愈来愈被关注, 与其应用相关的基础研究至今仍方兴未艾, 只要查一下有关的表面活性剂专著, 就可以看到其中大部分是近十年来出版的, 其作者多为著名高校的教授。

要将众多复杂、深奥、微观的基础概念直接应用到水基金属加工液的研究中去，可能还需要经历一个相当长的实践过程，但这亦是水基金属加工液发展的必经之路。作为一本实用的书，这里只有将表面活性剂中最一般、最基本的基础概念作一简明的概述，要深入了解还是直接查阅上述专业著作为宜。

表面张力是表面活性剂学科中的关键词，由于表面张力是一个有方向、有大小的量，所以是一个矢量，而表面自由能则是一个没有方向性的标量。在一个高度分散的体系中，如乳化液、微乳化液中，油与水之间存在极大的表面，所以用表面自由能更为方便、实用。其实表面张力、表面自由能都是源于界面分子与内部分子受力的差异，所以不但数值相同，而且量纲也相同。

表面活性剂在水、油中都形成胶束，它除了与表面活性剂的结构相关外，还与溶液中的其他物质相关，如无机盐电解质等。关于表面活性剂的结构与性能的关系，直接关系到表面活性剂的合理选择，这对各类金属水基加工液的应用是至关重要的。

表面活性剂的合成随着其应用的范围愈分愈细，所以与表面活性剂物理化学的深层次研究一样，也是一门在发展中的学科，环境友好型表面活性剂又直接与水基金属加工液的环境友好相关。

表面活性剂系两亲分子，一般认为一部分是极性基团即亲水基团，而另一部分为非极性基团即亲油基团。为此对于一个表面活性剂分子而言，存在一个亲水亲油基团的强度相对性，即亲水亲油平衡值，并用 hydrophile-lipophile balance 的缩写 HLB 值表示。

关于 HLB 值概念的应用，国内早在五十年前已在选择农药乳化剂时得到应用，在切削、成型乳化油中也沿用了四十余年。随着各类水基金属加工液的发展，各类添加剂的选择、组合和综合性能与它们之间 HLB 值的相关性，得到了越来越多的关注，相关的实验结果在应用上也逐渐被认可。

在本书所涉及的水基金属加工用液中，表面活性剂都起到至关重要的作用。在水基冷却、润滑加工用液中，其中的乳化液、微乳化液、合成切削液均与表面活性剂的乳化、加溶作用相关；在水剂清洗用液中与表面活性剂的分散、渗透作用相关；在水剂防锈用液

中，与表面活性剂的化学吸附、胶束分散作用相关；在水基淬火液中，与表面活性剂的逆温性相关。

在水基加工用液中，有机类添加剂已广泛被采用，而这些有机类添加剂，多数本身就具有表面活性剂的分子结构，其中有水溶性的也有油溶性的。它们在水剂中的分散及作用也都遵循表面活性剂的基本规律。

表面活性剂虽是一门古老的学科，但随着科技发展，其应用领域也在不断地扩展，所以又是一门在发展中的学科。

本章仅就表面活性剂的一般知识做一概括，在今后的发展中，表面活性剂的胶体电化学的属性及其热力学、动力学的理论，将会得到越来越深入的研究，并将推动表面活性剂的应用，提高到更新更高的层次，其中也包括在水基加工用液这个领域中的应用。

1.2 表面自由能与界面张力

油被水乳化时界面面积大大增加，例如将 10cm^3 油分散在水中成为半径为 $0.1\mu\text{m}$ 的小颗粒，界面面积约有 300m^2 ，比原来界面增加了一百万倍。在此种情况下，表面及界面的特性即上升到非常重要的地位。为此对表面活性作一讨论是十分必要的。

1.2.1 表面自由能

物体表面分子和内部分子所处的境遇不同，因而能量也不相同。如图 1-1 所示，对处在液体内部的分子 A 来说四周分子对它的力是相等的，彼此互相抵消，所以分子 A 在液体内部移动无需做功。处在表面的分子 B 却不同，液体内部分子对它们吸引力大，

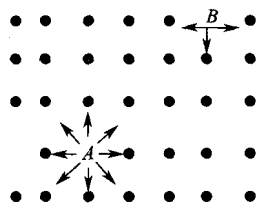


图 1-1 平面的分子

而外部（普遍情况下是空气）气体对它吸力小，也即表面层分子受到向内的拉力，所以液体表面都有自动缩小趋势。假如把一个分子由内部迁移到表面就需要对抗吸力做功，也就是说：表面分子能量比内部分子为大。增加一个体系的表面需做功，也就增加了体系的总能量。一般体系表面面积不大，可以不考虑，但在高度分散体系中表面的性质就有决定意义。

表 1-1 即为将 1cm^3 的立方体分割成不同程度立方体粒子时表面大小改变和按计算得出的表面自由能的值。

表 1-1 立方体形的粒子在分割时表面大小的改变

立方体边长/cm	分割后立方体积的个数	总表面积	总表面自由能/erg
1	1	6cm^2	4.37×10^2
1×10^{-1}	10^3	60cm^2	4.37×10^3
1×10^{-2}	10^6	600cm^2	4.37×10^4
1×10^{-3}	10^9	6000cm^2	4.37×10^5
1×10^{-4}	10^{12}	6m^2	4.37×10^8
1×10^{-5}	10^{15}	60m^2	4.37×10^7
1×10^{-8}	10^{18}	600m^2	4.37×10^8
1×10^{-7}	10^{21}	6000m^2	4.37×10^9

注： $1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$ 。

从表 1-1 中可见，分割越细则表面积越大，表面自由能愈大，体系从热力学上讲也就愈不稳定。

表面自由能 r 的物理意义，就是在指定条件下将表面积增加一个数量级时体系能量的增加。其单位一般选用 erg/cm^2 。以上是从能量的角度比较液体表面层分子与内部分子差异而得出的表面自由能概念。若从受力差异上讲，即可引出表面张力概念，其单位是 dyn/cm^2 ($1\text{dyn}/\text{cm}^2 = 0.1\text{Pa}$)。表面张力、表面自由能单位不同，量纲是一样的，虽然引入的角度不一样，但本质是一样的，都是物体表面层分子受力不均所引起的，所以数值也是相同的。为了讲述方便，下面有时选用“能”的概念，有时则选用“力”的概念。

表 1-2 中所列举的是一些常见的纯液体及油类的表面张力。表 1-2 引入的表面张力数值是指平面上的情况，即在很大液面上，因为表面张力与液滴的曲率也有关。如图 1-2 所示，同一种液体在平

表 1-2 一些常见液体及油类的表面张力

单位: dyn/cm²

项 目	表面张力	项 目	表面张力
汞	485.0	正辛醇	27.53
水	72.80	氯仿	27.13
四溴乙烷	49.67	四氯化碳	26.66
硝基苯	43.38	甲基丙基甲酮	24.15
硝基甲苯	36.82	二异戊酮	24.24
溴苯	36.26	正辛烷	21.77
一氯丙酮	35.27	正己烷	18.43
油酸	32.50	乙醚	17.10
二硫化碳	31.38	蓖麻油	39.0
苯	28.86	橄榄油	35.8
辛酸	28.82	棉子油	35.4
甲苯	28.40	液体石蜡	33.1

注: 1dyn=10⁻⁵N。

面或在曲面上受力的情况是不相同的。在平面情况下, 处于界面的分子左、右两旁吸力相互抵消。而在曲面情况下, 却有合力。显而易见, 曲率愈小, 合力值愈大, 也即曲率半径愈小的水滴 (或其他液体) 表面张力或表面自由能愈大。

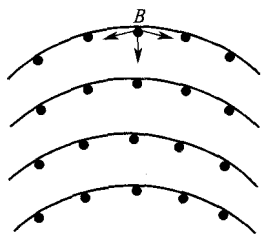


图 1-2 曲面的分子

我们知道水滴蒸气压是指在两相平衡下气相压力的值。若表面曲率愈大表面张力愈大。那么表面层分子受到内部引力愈大, 为此与其平衡的蒸气压一定也需愈大。表 1-3 列举了在 20℃ 时, 水滴半径与蒸气压的对应值, 当液滴半径 R 变小时, 对应的 P_R/P 值, 其中 P_R 是对应于半径为 R 的某一液滴的平衡蒸气压值, P 为平面液滴的平衡蒸气压, 为 17.5mmHg。

表 1-3 20℃ 时水滴半径与蒸气压的对应值

R/cm	P_R/P	R/cm	P_R/P
10^{-4}	1.001	10^{-6}	1.111
10^{-5}	1.011	10^{-7}	2.950

从热力学上也可推算出下列关系式：

$$\frac{P_R - P}{P} = \frac{2rM}{R'TDR}$$

式中， r 是表面张力； M 是分子量； D 是相对密度； R' 是常数； T 是绝对温度； R 是液滴半径。

这样一来，表 1-1 中关于能量计算就应该修正了。因为在液滴大小不同情况下表面自由能不一样，液滴愈小表面自由能愈大。随着分散度的增大，表面能也增加。由此引起体系性质的改变，除了液体蒸气压增加以外，如固体溶解度的增大，固体熔点的降低等都是。

一定量的物质，在同样条件下分散度愈高，表面积愈大，体系能量也就愈大。这在热力学上讲是不稳定的，为此总有自动凝集成大滴并尽可能地收缩表面成球形的趋势，以减少表面积，求得处于较低的能量状态。

表面张力与温度也有关系。大多数液体上的表面张力皆因温度升高而降低。如水 20℃ 时表面张力为 72.8dyn/cm²，56℃ 时为 66.18dyn/cm²。从分子理论讲也是较直观的，因为温度升高，表面分子的动能增加，这样有利于它们挣脱大块液体吸引，表面自由能则下降。液体有一个临界温度，在此温度时，分子间内聚力趋于零，表面张力也将趋于零。有人提出了下列经验公式：

$$r(MU)^{2/3} = K(T_c - T - d)$$

式中， M 是分子量； U 是比容； T_c 是临界温度； K 约为 2.2； d 为另一常数其值约为 6。

从上式可见，当实际温度 T 比临界温度低 6℃ 时，表面张力值就已等于零了。

物质的表面张力大小取决于物质分子本身性质，若分子极性大、分子量大，一般讲表面层分子受到内部分子吸引力大，所以表

面张力值也大。在分子量相近的物质中，如水的分子量只有 18，但表面张力值却有 72.8 dyn/cm^2 ，这是因为水分子中氢-氧间有一个 109° 角度，而使水分子有永久偶极而引起的。这永久偶极加强了内部水分子对表面水分子的吸引力。

在表 1-2 中比较正辛醇、正辛烷、正己烷的表面张力值可见，它们是依次递减的。这和分子极性减弱的方向也是一致的。而同系物中，随着分子量的增加，表面张力也是增长的，如正己烷、正辛烷。

1.2.2 界面张力

上面所讲的是液-气表面间的情况。表面张力实际上就是液-气界面张力，此气可以是空气或者是该液体的饱和蒸气。

在乳化液中更重要的是油和水两种液体间的界面张力。两种不相溶的液体接触即产生界面。下面我们来讨论一下处于界面层中分子受力情况。处于界面层分子同时受到两种液体的作用力，由于力的不平衡性，就是界面张力的来源。

表 1-4 列举了几种液体对水的界面张力值。

表 1-4 几种液体对水的界面张力 (20°C) 单位: dyn/cm^2			
项 目	界面张力	项 目	界面张力
汞	375.0	己酸乙酯	19.80
正己烷	51.10	油酸	15.59
正辛烷	50.81	乙醚	10.70
二硫化碳	48.36	硝基甲醇	9.66
四氯化碳	45.0	正辛醇	8.52
溴苯	39.82	正辛酸	8.22
四溴乙烷	38.82	一氯乙酮	7.11
苯	35.0	甲基异丙烯基甲酮	6.28
氯仿	32.8	橄榄油	22.90
硝基苯	25.66		

为了比较直观地了解界面张力，我们不妨对照一下对应的表面张力来分析。

其中一些物质如汞、油酸、乙醚、正辛酸、正辛醇等它们与水的界面张力小于其表面张力。而另一些物质如正己烷、正辛烷、

苯、二硫化碳与水的界面张力却大于表面张力。

从表 1-3 和表 1-4 中可得出这样的结论：极性物质与水的界面张力小于其表面张力，而非极性物质与水的界面张力却大于其表面张力。前者由于界面分子受到两边液体的引力，所以抵消了一部分，使界面张力变小，而后者表面层分子一边受到斥力一面受到引力，所以界面张力值加大了。

为了比较定量地说明表面张力与界面张力的关系，在这里介绍附着和内聚两个概念。

如图 1-3 所示，若将液体 I 和 II 从 S 处扯断，即产生两个新的表面，其截面积若为 1cm^2 ，它所需要的功即为 $2r_1$ 和 $2r_2$ ，这个功叫做该液体的内聚功，以 W_c 表示。若是将两个不同液柱在 S 处扯断，就产生两个新的表面，表面张力分别为 r_1 、 r_2 ，为此我们所需要的功为 W_A ：

$$W_A = r_1 + r_2 - r_{12}$$

式中， W_A 称为附着功。

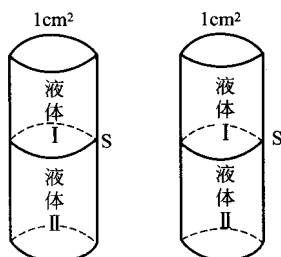


图 1-3 附着和内聚两个概念的图例

以上公式严格讲只适用于完全不相溶的液体，但是没有液体是完全不相溶的，由于互溶不可忽略，为此有人提出了下面规则，认为界面张力与表面张力间的关系是

$$r_{12} = r_1 - r_2$$

式中， r_1 、 r_2 不是纯液体的表面张力值，而是为另一液体饱和的液体的表面张力。这规则符合很多体系，但也有例外情况。

少量不溶于水的物质能在水面上展开，产生一种特别的界