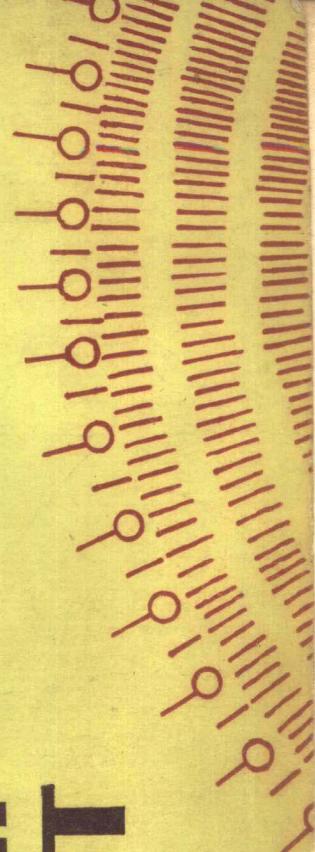


张康夫 余大南 编著



防锈油脂与 乳化切削油

国防工业出版社

防锈油脂与乳化切削油

张康夫 余大南 编著

国防工业出版社

内 容 简 介

本书系统地总结了国内防锈油脂及乳化切削油方面的工作，详细地介绍了本专业范围的工艺问题，并从理论上加以阐述。

全书包括油溶性缓蚀剂、防锈油脂及其试验方法、表面活性剂、金属切削乳化油等几大部分。书后以附录的形式编入了五个附表，以便使读者对国内的产品及试验方法有一个全面的了解。

特别应该提到的是，本书专门谈到了以添加表面活性剂的水溶液代替石油溶剂清洗金属制件的方法，以及乳化液含油废水的处理与再生问题，对节省石油及环境保护工作有一定现实意义。

本书可供航空与空间、军械、机床、轴承、工模具、电器与电子、造船、汽车、冶金等行业中，从事金属材料、制件清洗、防锈、封存及切削润滑的工程技术人员和工人使用。对有关的石油、化工生产厂及院、校师生也有参考价值。

防锈油脂与乳化切削油

张康夫 余大南 编著

*
国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*
850×1168¹/32 印张 12¹/2 317 千字

1983年5月第一版 1983年5月第一次印刷 印数：0,001—5,000册

统一书号：15034·2448 定价：1.55元

前　　言

金属在大气条件下，主要由于电化学作用而造成的破坏，习惯上称为锈蚀。金属制品在生产、运输、储存和使用过程中，因为锈蚀而带来的损失是巨大的。特别对于军工和特种用途的产品，锈蚀不但会造成经济上的损失，而且还会造成政治上的严重后果。所以搞好防锈工作具有重大的经济和政治意义。

金属防锈的方法很多，但选用添加油溶性缓蚀剂的防锈油脂来保护金属制件仍是较普遍的方法。防锈切削乳化液直接关系到工序间防锈，从其组成讲，也可以认为是以水为溶剂的稀释型防锈油。由于乳化涉及到表面活性剂的性质和应用，所以又列入了表面活性剂这一章。大家知道，表面活性剂又是水溶液清洗剂的主要组成部分，“以水代油”作清洗以节省石油溶剂，改善劳动条件、安全防火也是不少单位所关心的问题。再则，表面活性剂的很多性质也同样适用于油溶性缓蚀剂，因为从分子结构上看，油溶性缓蚀剂也是表面活性剂，只不过是以油为介质。为此，本书用了较多的篇幅对表面活性剂作了介绍。在这次公开发行时，编者除了对上述内容又作了补充外，还增添了切削乳化液三废处理等有关内容。

本书稿自1964年来，曾以多种形式与读者见过面，虽几经修改、充实，但由于编者的理论水平与实践经验有限，所以仍会存在错误，请读者批评、指正。

本书的附表由黄平健、方福林同志协助整理。有关资料的整理、绘图、抄写及校对工作承丁惠林、汤爱娣、胡才芬、蒋福琴

等同志协助，在此表示感谢。

本书稿蒙朱永昌、闫邱提钧老师审阅，并提出了不少宝贵意见，谨致谢忱。

编 者

目 录

第一章 油溶性缓蚀剂

§ 1 油溶性缓蚀剂的作用机理	1
1-1 三种不同类型的吸附	1
1-2 油溶性缓蚀剂的作用机理	4
§ 2 油溶性缓蚀剂的结构与性能	9
2-1 缓蚀剂的极性基团	9
2-2 缓蚀剂的烃基	10
2-3 缓蚀剂在油中的分散	12
2-4 缓蚀剂与油品（或溶剂）的适应性	14
2-5 温度对缓蚀剂吸附的影响	15
2-6 皂类缓蚀剂的中和性	16
2-7 缓蚀剂的复合使用	18
2-8 缓蚀剂的水膜置换性	19
§ 3 油溶性缓蚀剂的分类	22
3-1 高分子羧酸及其皂类	22
3-2 酯类	27
3-3 胺类及其它含氮有机化合物	28
3-4 磷酸盐及其它含硫有机化合物	33
3-5 磷酸酯、亚磷酸酯及其它含磷有机化合物	35
§ 4 常用油溶性缓蚀剂	38
4-1 石油磺酸钡	38
4-2 二壬基萘磺酸钡	40
4-3 环烷酸锌	43
4-4 硬脂酸铝	44
4-5 氧化石油脂及其皂类	46
4-6 羊毛脂及其衍生物	48

VI

4-7 十二烯基丁二酸	51
4-8 山梨糖醇单油酸酯	54
4-9 吡唑啉及其衍生物	56
4-10 苯骈三氮唑及其衍生物	58
4-11 Z型添加剂	62
4-12 N-油酰肌氨酸及其盐类	63
§ 5 石油产品的其它添加剂	64
5-1 抗爆性添加剂	65
5-2 清净分散添加剂	66
5-3 抗氧、抗腐添加剂	72
5-4 油性和极压添加剂	73
5-5 抗氧、防胶和金属钝化添加剂	77
5-6 降凝添加剂	78
5-7 粘度添加剂	80
5-8 抗泡添加剂	83
附表 石油产品有关技术指标含义及标准号	88

第二章 防 锈 油 脂

§ 1 液体防锈油	93
1-1 置换型防锈油	93
1-2 封存用防锈油	94
1-3 防锈润滑两用油	98
§ 2 溶剂稀释型防锈油	104
2-1 溶剂稀释型软膜防锈油	104
2-2 溶剂稀释型硬膜防锈油	109
2-3 水乳化型防锈油	115
§ 3 防锈脂	116
§ 4 有关油封的几个工艺问题	120
4-1 清洗	120
4-2 干燥	128
4-3 去锈	129
4-4 油封	136
4-5 包装	138

4-6 其它	141
--------	-----

第三章 防锈油脂的试验方法

§ 1 直接试验方法	145
1-1 关于试片的制备	145
1-2 湿热试验	147
1-3 盐雾试验	148
1-4 防锈油脂腐蚀试验	151
1-5 置换型防锈油对人汗的三性试验	153
1-6 防锈油脂重叠性试验	154
1-7 锈蚀评定	155
1-8 静力水滴试验	156
1-9 凝露腐蚀试验	157
§ 2 间接试验方法	161
2-1 水滴接触角度法	161
2-2 电导法	162
2-3 电桥法	163
2-4 脉冲电流法	164
2-5 极谱法	165
2-6 光度法测量水膜置换性	167

第四章 表面活性剂

§ 1 表面活性	171
1-1 表面自由能	171
1-2 界面张力	174
§ 2 表面活性剂的性质	177
2-1 溶液的表面性质	177
2-2 吉布斯吸附公式与胶束	181
2-3 表面活性剂的几项重要作用及原理	184
§ 3 表面活性剂的分类	190
3-1 阴离子表面活性剂	193
3-2 阳离子表面活性剂	197

3-3 两性表面活性剂	199
3-4 非离子型表面活性剂	201
§ 4 表面活性剂的化学结构与性质的关系	209
4-1 表面活性剂的H. L. B. 值	209
4-2 表面活性剂的憎水基种类与性质的关系	219
4-3 表面活性剂的分子结构、分子量与性质的关系	222
§ 5 乳化液的形成、稳定与破乳	225
5-1 乳化液的物理性质	225
5-2 乳化液的稳定性	234
5-3 H. L. B. 概念的应用和钟形曲线	243
5-4 O/W型乳化液的破乳	251
5-5 乳化剂的用量	252
§ 6 金属净洗剂	253
6-1 净洗剂的要求和作用原理	253
6-2 助洗剂的品种	257
6-3 净洗剂的应用	264
6-4 清洗能力的评定	267

第五章 金属切削乳化油

§ 1 切削乳化液的作用	272
1-1 润滑作用	272
1-2 冷却作用	274
1-3 洗涤作用	275
1-4 防锈作用	276
§ 2 乳化油的分类、组成及配制	279
2-1 乳化油的分类	279
2-2 乳化油的组成	282
2-3 乳化油及乳化液的配制	288
§ 3 切削乳化液的选用	289
3-1 按切削速度和进刀量的不同选择	289
3-2 按加工精度选择	290
3-3 按加工材料选择	290
3-4 按加工种类选择	290

§ 4 乳化液的三废处理与再生	291
4-1 破乳	293
4-2 水质净化	304
4-3 乳化油的再生	309
4-4 乳化液三废处理的经济效果	313
附 有关乳化液污水水质检验方法	315

附 表

附表 I 国内油溶性缓蚀剂	328
附表 II 国内防锈油脂	347
附表 III 防锈油脂主要试验方法	367
附表 IV 国内部分表面活性剂及净洗剂	371
附表 V 国内乳化切削油、切削水	383
主要参考资料	389

第一章 油溶性缓蚀剂

§ 1 油溶性缓蚀剂的作用机理

1-1 三种不同类型的吸附

从分子结构上讲，油溶性缓蚀剂的分子都是由极性部分和非极性部分两个基团构成的。其极性部分与金属、水等极性物质有亲合能力，非极性部分（即烃基），因其结构相似于油，所以具有亲油、憎水的能力。正是由于缓蚀剂分子的这种不对称结构，其极性基憎油、亲金属、亲水，而其非极性基亲油、憎水，所以它们容易吸附在油-气界面和油-金属的界面。为此，油溶性缓蚀剂都是属于能显著降低油的表面张力的表面活性剂。

金属表面的原子和金属内部的原子处境是不同的。金属内部的原子受到四周金属原子引力是对称的，所以彼此抵消。而金属表面的原子只受到内部原子的吸力。所以金属表面上的原子受到不平衡的作用力，有剩余力，因而有吸附其它物质的趋势。当气体、水、油的分子或表面活性物质由于热运动而碰撞到金属表面时，这些物质就会与金属表面的原子发生作用而吸附在金属表面上。根据吸附时作用力的不同，吸附可分为物理吸附、化学吸附和化学吸着三类。

1. 物理吸附 物理吸附是一种物理现象。吸附物和被吸附物分子之间是靠范德华尔力相互吸引而联系在一起的。范德华尔力包括取向力、诱导力和色散力。

取向力，当极性分子靠近金属表面时，由于其固有偶极的静电力作用，即同性相斥、异性相吸，于是就按一定的取向吸附在金属表面上。例如，当极性分子负的一端靠近金属表面时，它排斥金属中的自由电子使金属表面带正电荷，使金属内层为负电荷。由

于极性分子的负端与相邻的金属表面的正电荷距离近，因此它们之间的静电引力比距离较远的负端的斥力要大得多，所以总的结果产生一个吸引力。这由于极性分子在金属表面取向而引起的力，称为取向力。取向力的存在使得极性分子与金属表面靠得更近。

诱导力，由于极性分子靠近金属表面先产生了取向力，而更进一步使金属表面的异性电荷又作用于极性分子，使极性分子发生变形，即使极性分子正、负电荷重心更加分开，产生了诱导偶极，更加强了极性分子与金属表面之间的作用力。这由于极性分子变形而产生的附加力，称为诱导力。诱导力一般都远小于取向力。

色散力，非极性分子的电子和原子核在不断运动过程中会经常发生瞬时的相对位移，使非极性分子的正、负重心不重合产生了瞬时偶极，为此能象极性分子产生取向力一样和金属表面产生引力，这种力叫做色散力。当然极性分子也存在着电子和原子核的相对位移，所以也存在着色散力。

由于分子中的电子、原子核经常地发生相对位移，所以尽管每一个分子的瞬时偶极存在时间很短，但从宏观上讲却始终有色散力在起作用。

非极性分子与金属表面之间只存在色散力，而极性分子与金属表面之间却存在有取向力、诱导力、色散力三种。色散力的大小取决于瞬时偶极的大小，也即取决于分子变形性的大小，一般讲分子量愈大变形性愈大，色散力也就愈大。油与金属表面的吸附是依靠色散力。

物理吸附的范德华尔力是一种短程力，它和距离的7次方成反比，在距离稍远时，如大于5 Å 时这种作用力就很小了。

与化学吸附相比较，物理吸附具有下列特点：物理吸附的作用力小，吸附时放出的热量也较小，仅在100~1000卡/克分子范围内，接近于气体液化热。所以物理吸附是不牢固的，容易脱附。物理吸附对各种金属无选择性，其吸附速度比化学吸附快，也不需要活化能。在物理吸附时，没有电子转移、化学键的形成和破坏等现象。

物理吸附可以是单分子吸附层，也可以是多分子吸附层。随着温度的升度，被吸附物质的分子热运动加剧，使物理吸附明显减弱。

2. 化学吸附 化学吸附时，被吸附物质的分子与金属表面分子之间是依靠化学键而相互联系在一起的，实质上就是发生了表面化学反应。化学吸附时化学键力包括离子键、共价键和配位键。

离子键就是被吸附物和金属表面分子发生了电子转移，被吸附物可以得到电子变为负离子，也可失去电子给金属变为正离子。所说的共价键就是被吸附物和金属表面分子共有电子对，但由于共有的电子对往往不在中间，为此形成偶极。若这共有电子对偏向金属则被吸附物一端就略为正一些，反之就负一些。

如果被吸附物分子中含有孤立的电子对，而金属原子中有空轨道，则被吸附物分子的电子对会给予金属原子而形成配位键。某些含N、O、S等原子的极性化合物往往由于这些分子能够给出独对电子而形成配位键，吸附在金属表面上。

由于形成化学键时放出能量较大，所以在化学吸附时放出的热量也较大，一般为10~100千卡/克分子，接近于化学反应热。为此化学吸附比物理吸附牢固得多，不易脱附。由于这样大的吸附热一般都大于吸附物本身的离解能，所以常导致吸附物分子离解，这样净放出的能量便不大。随着温度的升高，化学吸附速度加快。化学吸附是有选择性的，而且总是单分子层的。化学吸附是不可逆过程，在化学吸附时虽然形成化学键，但还未生成具有新相的化合物。此时金属原子仍保留在原有晶格上，也即所形成的化学键还不足以把金属原子从它原有的晶格上拉开。

应当指出，物理吸附和化学吸附并非绝然分开的，有些情况介于二者之间。从它们的吸附本质基本上都起源于电性，也说明了这一点。实际上，这两种情况可以同时相伴发生。有时根据温度等外界条件的变化，吸附力的性质也可以改变。

3. 化学吸着 若形成化学键时放出的能量能超过极性物质的离解能和金属表面原子的晶格能之总和，那么在金属表面即可

生成具有新相的化合物，也即形成一层表面薄膜。化学吸着是一种由于多相反应逐渐遍及至整个吸附剂而引起的吸附过程，在这一过程中极性分子和金属表面结合并相互作用而产生新的独立相。随着外界温度的升高，平衡朝着有利形成化学吸着的方向转移。

同样化学吸附和化学吸着之间也并非绝然分开的，随着吸附物质的极性强弱、金属种类的不同、介质及外界条件的差异也是可能相互转换的。

1-2 油溶性缓蚀剂的作用机理

1. 油溶性缓蚀剂的作用及定义 纯的矿物油脂涂在金属表面上不能防止大气对金属的腐蚀。如以 45 钢做试片，若涂上 10 号机械油放在温度 49°C、相对湿度 >95% 的静态潮湿箱中，一般不到几个小时就明显地锈蚀了。

在大气腐蚀中，水和氧是造成腐蚀的两个主要因素，而纯矿物油却不能有效地阻挡它们。

实验证明：水蒸气可以穿透油膜，而且以恒速进行。水蒸气透过 2 毫米厚的变压器油层的速度为每昼夜 2 毫克/厘米²，当油膜从 2 毫米增加到 20 毫米厚时也很少能减弱水蒸气的穿透速度，若在变压器油中调入 50% 的凡士林，也只能使水蒸气的穿透速度减少一半。为此单靠增加油膜厚度来提高防锈性并不总是有效的。

氧是大气腐蚀中有效的阴极去极化剂，若能完全阻止氧气到达金属表面也能防止金属锈蚀。但实际上氧在润滑油中的溶解度比在水中还高，如氧在水中的溶解度 20°C 时为 1×10^{-2} 克/厘米³，而在变压器油中的溶解度 25°C 时为 15.6×10^{-2} 克/厘米³，这是由于氧是非极性分子，所以在非极性的润滑油中的溶解度比在极性的水中溶解度要大。由此可见油膜并不能有效地阻止氧到达金属表面。油膜实际上也不能阻止 H₂S 和 SO₂ 等腐蚀介质穿透。

若在 45 钢片上涂添加 2% 的二壬基萘磺酸钡的 10 号机械油，仍放在上述温度、湿度的潮湿箱中，钢片可达 100 小时不锈。

这种在矿物油中仅添加少量的并能显著提高油膜保护金属抵

御大气腐蚀的物质称为油溶性缓蚀剂。

2. 油溶性缓蚀剂的作用机理 油溶性缓蚀剂是油的表面活性剂。在金属涂有添加缓蚀剂的润滑油时，缓蚀剂的极性分子是定向地吸附在油-金属界面、油-空气界面的，而溶解在油中的缓蚀剂分子也不是单个单个分子溶解，而是几十个到几百个分子按一定的形式集合而形成胶束状态分散在油中。这两个界面吸附和胶束分散减缓了水、氧和腐蚀介质的穿透，从而减缓了大气腐蚀。

油溶性缓蚀剂的分子从其结构上讲都是由极性和非极性两个基团所构成，而金属是极性的，基础油即润滑油是非极性的，这样在热运动中缓蚀剂分子由于有极性基团，所以就有从油中“逃出”而吸附到油-金属表面的趋势，而由于它的非极性部分结构的烃基相似于润滑油，因此又有溶入油中的趋势。这两种趋势相互矛盾的结果，使缓蚀剂分子的极性头吸附在金属表面上，而非极性尾溶于油中。也即发生了缓蚀剂分子在油-金属界面上的定向吸附现象。其吸附趋势的大小及牢固程度取决于缓蚀剂分子中极性基与非极性基的结构、金属的种类等。同样的金属、同样的浓度缓蚀剂，分子极性越强越易吸附在油-金属界面，而且吸附得越牢固。

由于定向吸附的结果，缓蚀剂在油-金属界面上的浓度远大于它在油中的浓度。也即由于吸附的结果，缓蚀剂在油-金属界面上发生了相对集中，所以防锈油中虽然加入缓蚀剂的量不多，但由于它在油-金属界面相对集中，所以仍有防锈效果。

缓蚀剂的极性分子又是依靠什么力定向吸附在油-金属界面的呢？有的人认为：极性分子和金属及其它介质相互作用下，在金属表面形成水不溶或难溶化合物。从而阻止金属离子化过程，又减少腐蚀介质透过的速度，也即认为是化学吸着存在。但也有人认为是物理吸附，也即认为是极性分子的取向力、色散力等在起作用。更多的人却认为是化学吸附。有不少实例可以证明这一点，如磷酸钙在油中的定向吸附，加入少量水后即使吸附速度大大增加。同样氧化铝、氧化亚铜在苯溶液中吸附硬脂酸的量由于

痕迹水的存在（甚至是十万分之一），而增加几百倍。很显然吸附速度、吸附量由于少量水的存在而加大是因为水会引起缓蚀剂极性分子部分离解为离子，从而进一步和金属形成化学吸附的缘故。12~16烯基丁二酸要有痕迹水存在才具有防锈性的事实也同样说明了化学吸附的存在。

所有金属（包括白金）在大气中都被氧化物所覆盖，所以准确的讲，化学吸附是缓蚀剂的极性分子和金属氧化物作用。这从热力学上讲，通过计算也能得到证实。如硬脂酸与铜在苯中反应，其反应自由能 ΔF 为 +7.87 千卡/克分子，为此不能生成硬脂酸铜和氢。若铜表面有氧化膜存在却不然，那就可以生成硬脂酸铜和水，因为此时的反应自由能 ΔF 为 -6.23 千卡/克分子。从热力学上讲 ΔF 为负值，说明反应是能自发进行的。

关于极性分子在油-金属界面上与金属的吸附，事实上物理吸附、化学吸附、化学吸着而成膜都是可能的。这要根据缓蚀剂极性的强弱、金属的种类及状态、介质的差异、外界条件的不同而决定。如醇类缓蚀剂极性很弱，它在金属表面吸附得不牢固，在稍高的温度下便脱附。它的缓蚀作用也很弱，为此估计是物理吸附，也即是靠着分子的偶极与金属表面的静电相互作用（库仑力）而吸附的。而极性较强的羧酸及其皂类、磷酸盐、盐基性较强的胺类等有效的缓蚀剂，在痕迹水的存在下，在适当的 pH 值下能部分离解而产生化学吸附，而另一些极性更强的化合物如二辛基正磷酸盐、甲基十二烷基正磷酸盐、 α -羟基十八酸等防锈性也很好，但却使钢铁表面形成一层深灰色的相膜，这是因为这类化合物水解以后酸性太强能与铁反应生成相膜的缘故。另外有一些含 N、O、S 的缓蚀剂分子可以通过共价键、配位键而和某些金属形成化学键，甚至形成相膜。例如铜能取代一个苯骈三氮唑分子中 NH 官能团旁的氢原子，以共价键连接。同时又与另一个苯骈三氮唑分子上的氮原子的自由电子对形成配位键，在铜表面生成半永久性的聚合络合物。若铜表面是以氧化物形式存在，膜的厚度

只有50 Å，则是单分子的化学吸附。若金属铜是还原状态，那膜厚可达5000 Å，也即生成相膜。

实践证明，仅仅是缓蚀剂极性分子在界面上的吸附还不能起到缓蚀作用，即使缓蚀剂极性分子是32层的多分子层，如果没有油层存在，也不起作用。这是因为缓蚀剂的分子在定向吸附时，不可能很紧密，而油的分子可以在缓蚀剂吸附少的地方进行物理吸附，并深入到定向吸附的极性分子之间，借助于油分子与极性分子烃基基团的物理吸附共同堵塞孔隙，使吸附膜更加完整，也使吸附不牢固的极性分子不易脱附。这样的吸附膜既能阻止金属离子化的倾向，又有效地阻滞水、氧等腐蚀介质的浸入。

缓蚀剂极性的分子在油-金属界面的定向吸附，其极性部分向金属，而烃基部分溶在油中。在另一个界面，即油-气界面也是定向吸附的，其极性部分向空气，而非极性部分仍溶在油中。一般讲，缓蚀剂在油-气界面上定向吸附的单分子“膜”，不论从紧密程度还是牢固程度都不及在油-金属界面上的吸附。但这一层吸附膜却能减缓非极性的腐蚀性介质如氧的穿透。这是由于缓蚀剂的极性部位向着油-气界面中气的一方。其极性部分构成的一层吸附，一定程度上抵御着非极性氧分子的进入。

介于二界面定向吸附之间的是溶有缓蚀剂的油，而其中的缓蚀剂分子在很低的浓度以上，以胶束状态分散在油中。这个浓度称为临界胶束浓度，简写为C.M.C.。由于油是非极性的，所以缓蚀剂的极性部位聚在一起，而非极性部位向外溶在油中。胶束的形状可能是呈球状，也可能是层状。这种胶束，如高分子羧酸、磷酸及其皂类，在矿物油中一般是由50~300个分子集合而构成。正是由于这些胶束的存在，便能将油中的水溶剂化在胶束中，从而显著地降低了油膜的透水率。若在润滑油中添加10~15%磷酸钙及氧化石油脂抽出物后，油层透水率可降低为纯润滑油的3%到6%。在某些情况下，缓蚀剂分子的胶束还能将一些腐蚀性介质溶剂化在自己的胶束中。如碱度超过理论量的碱性磷酸盐能与酸