

文章编号: 1004-0609(2003)04-1036-05

绿色环保型的铝材轧制润滑添加剂的研制及其性能^①

周亚军, 毛大恒, 肖 刚, 李 丽

(中南大学 机电工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在深入剖析铝材轧制工艺润滑特性的基础上, 采用可生物降解的材料, 通过对其多种复配机理的研究, 研制了一种绿色环保型的 CSAQ 铝材轧制润滑添加剂。通过四球试验机、TG 和 DTA 热分析、兼容性试验及其它理化分析方法对 CSAQ 添加剂进行了性能测试, 结果表明: CSAQ 添加剂具有优良的润滑性、良好的热稳定性和退火清洁性, 且与多种基础油和添加剂兼容。急性毒理试验表明: CSAQ 添加剂测不出 LD₅₀, 小鼠每日最大耐受量为 80 mL/kg。因此, 其毒性极其轻微, 对人体和环境无毒害作用, 符合德国 WGK 的标准, 为绿色润滑添加剂。在工业实际应用中效果良好, 可满足现代高速铝材轧机对润滑添加剂的性能要求。

关键词: 环境保护; 铝材轧制; 润滑; 添加剂

中图分类号: TH 117.2

文献标识码: A

高速铝材轧制润滑剂的研究在我国起步较晚, 在 20 世纪 90 年代以前, 我国主要依靠进口, 以满足国内需要。但通过近 10 年的努力, 已成功研制开发了高性能的铝材轧制润滑剂^[1~3], 在国内数十台大中型高速铝轧机上替代进口同类产品。随着国家环境保护立法和执法力度的加强, 以及环保意识的提高, 人们愈来愈关注轧制生产时因润滑油泄露而造成的污染环境, 迫切需要一种“绿色环保型”的润滑剂。“绿色环保型”的润滑剂亦是可生物降解的润滑剂, 国外进行了多年的研究^[4, 5], 开发了多种产品并推广应用, 国内也有一些综述性的研究报道^[6, 7]。绿色环保型的润滑剂与普通润滑剂的不同之处在于: 不仅要求所研究的润滑剂具有普通润滑剂的性能, 而且具有良好可生物降解性。本文作者在剖析铝材轧制工艺润滑特性的基础上, 采用可生物降解的材料, 通过对其多种复配机理的研究, 研制了一种绿色环保型的铝材轧制润滑添加剂, 并通过工业轧制的实际应用, 取得了满意的效果。

1 研究过程及配方

1.1 铝材轧制工艺对工艺润滑油的要求

现代铝材加工企业采用高速轧制工艺, 轧制速度多在 500~1 100 m/min, 甚至高达 1 500 m/min, 道次压下量在 50% 以上, 总变形量在 90% 以上, 具

有高速、大压下量、大变形量的特点, 其轧制变形区为以边界润滑为主的混合润滑。因此, 轧制油应具备较高的承载能力、良好的润滑性能。而成品制备需经多道次的轧制才能完成, 为了消除加工硬化效应和调整产品的力学性能, 又需对铝材进行中间退火处理和成品退火处理(不经脱酯清洗)。因此, 润滑油也应具有良好的热解性能, 退火后不形成油渍、褐色油斑。退火清洁性和润滑性这对矛盾对轧制润滑油提出了苛刻的要求。

由于铝材轧制工艺的特殊性, 工艺润滑油通常由基础油和添加剂在生产现场调配而成, 以满足不同轧制工艺的要求。基础油是碳原子数为 11~15、粘度为 1.7~2.5 mm²·s⁻¹ 的白色矿物油^[1], 高档基础油经过脱硫脱氮脱芳烃处理, 低毒, 生物降解性中等。由于基础油为非极性的烃类化合物, 在金属表面形成物理吸附膜, 油膜承载能力低, 润滑性能差, 主要起着冷却作用和充当润滑添加剂的载体。为了提高基础油的性能, 需要添加具有减摩抗磨、抗擦伤、抗氧化、防锈等多种添加剂, 且添加剂还应具备退火清洁性。铝加工企业为了使用方便, 多用复合添加剂, 以便调控轧制工艺。

1.2 绿色环保型润滑添加剂的基本要求

按照德国“蓝色天使”的规定, 绿色环保型的润滑油添加剂本身应具有良好的生物降解能力(生物

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(1999064906); 国家中小科技型企业创新基金资助项目(01C26224300195)

收稿日期: 2002-09-26; 修订日期: 2003-01-20

作者简介: 周亚军(1967-), 副研究员, 博士研究生。

通讯联系人: 周亚军, 副研究员; 电话: 0731-8879044; E-mail: yjs@com@mail.csu.edu.cn

降解能力> 20%, OECD302), 不含致癌物、致基因诱变和畸变物及氯和氮, 其本身及最终产物的生态毒性和累积毒性低。毒性大小以半数致死量(LD₅₀)或半数致死浓度(LC₅₀)来表示; 按照德国的 WGK 的标准(物质对水生环境的影响), LC₅₀或 LD₅₀大于 0.1% 或 1 000 μg/g 可视为绿色环保型的润滑添加剂^[5, 6], 反之则是对环境有害的。这样就限制了可作为润滑添加剂的种类。

1.3 适用于铝材轧制的绿色环保型的添加剂

铝材轧制复合添加剂多为油性剂、极压剂、抗氧剂、防锈剂、助溶剂和分散剂等复配而成, 对铝材及生产设备无锈蚀作用, 并在使用时不产生有毒有害的物质, 符合国家劳动卫生法规的要求。这样的常用绿色环保型的添加剂主要有^[6, 8]: 抗磨剂有 10 碳原子以上的长链脂肪酸、醇、酯、胺、酰胺及其衍生物, 合成酯; 抗磨/极压剂有磷酸酯、亚磷酸盐类及 Li、Ca、Al 的有机皂类化合物; 抗氧剂有胺类、苯酚类及维生素; 防锈剂有有机胺、油酰胺、有机铝皂类。此外, 合成多元醇酯和双酯也是绿色环保型的润滑剂^[4, 5], 具有无毒、生物降解性好(一些双酯的生物降解率在 90% 以上)、优良的粘温性和低温流动性、良好的高温性和热氧化稳定性、良好的润滑性及与其它添加剂良好的相容性, 对磨屑有良好的清洗性和分散性。

1.4 配方研究

脂肪酸、醇、酯及一些磷系极压剂是铝材加工常用的减摩抗磨添加剂, 有关它们在铝-钢摩擦副表面的作用机理, 不少资料已作了较为详细深入的研究和探讨^[9-13]。但是要能满足工业生产技术的要求, 还需要对这些添加剂进行进一步的筛选和复配, 以提高油品的综合性能。脂肪酸虽能在金属表面形成较强的化学吸附膜, 具有较强的减摩抗磨性能, 但退火时易形成退火油斑, 污染铝材表面, 影响产品质量。长链脂肪醇、酯一方面能与金属副表面形成氢键型的物理吸附, 另一方面能够在摩擦条件下发生摩擦化学反应, 在金属表面生成有机铝盐, 形成边界膜, 阻止摩擦副直接接触。此外, 醇酯复配还可强化润滑剂与金属表面间的作用力, 呈现协同减摩效应。长、短碳链油性剂的复配, 可提高油膜在金属表面的结构强度和韧性, 提高润滑性能, 且能提高长链化合物与基础油的互溶性及退火清洁性。天然脂与合成酯的复配, 能增强酯热氧化稳定性, 增强油品的使用期限, 又能保持润滑性

能。油性剂与极压剂的复配, 能显著提高油品的抗磨性能, 防止轧辊粘铝及减少铝材表面擦痕, 可满足高强铝合金轧制及其一些特殊工况的要求。通过调配不同的油性剂、极压剂、抗氧剂的量和种类进行复配试验, 经过反复实验室试验和工业试验, 不断调整配方, 最终确定铝材轧制润滑添加剂(CSAQ)的配方(见表 1)。按照国标或石油行业标准对其理化性能进行了分析, 并与 ESSO 添加剂进行了对比(见表 2), 表明其性能与国际同类产品相当, 可满足工业生产的要求。

表 1 铝材轧制润滑添加剂的配方
Table 1 Formulation of lubricant additive of aluminum rolling oil

Component	Content (mass fraction)	Function
Fatty alcohol	40% ~ 70%	Film strengthener
Fatty ester	5% ~ 20%	Film strengthener
Synthetic ester	5% ~ 20%	Film strengthener
Phosphate	0% ~ 1.5%	EP additive
Hydroxylated phenol	1% ~ 1.5%	Antioxidant
Special surfactant	1% ~ 3%	Dispersant
Base oil	2% ~ 8%	Dissolvent

表 2 CSAQ 与 ESSO 添加剂的理化性能比较
Table 2 General property comparison of CSAQ and ESSO additives

Property	CSAQ	ESSO additive
Appearance	Transparent	Transparent
Density/(g·cm ⁻³)	0.84~ 0.86	0.84~ 0.86
Acid value	≤0.2	0.1~ 0.2
Iodine value	≤2	≤2
Impurity/%	Zero	Zero
Saponification value	70~ 110	40~ 120
Oil stain after annealing	2 level	2 level
Moisture/%	0.05	0.05
Viscosity at 40 °C/(mm ² ·s ⁻¹)	6~ 9.2	6~ 9

2 CSAQ 添加剂的性能评价

2.1 摩擦学性能

轧制变形区的润滑是以边界润滑为主的混合润滑, 润滑吸附膜承受轧件变形所需的正压力, 如果润滑吸附膜能够承受大于金属变形屈服强度的压力, 那么这层吸附膜就能防止轧辊与轧件的直接接触, 保持良好的润滑状态。因此, 油膜强度(P_B)是反映润滑油承受力的一个重要参数。在 MA-2 型四球试验机上, 按 GB/T3142 的方法对 CSAQ、Wylor12 两种添加剂及与 MOA95 基础油配制的轧制油进行

了油膜强度试验,结果表明:CSAQ 与 Wylor12 的 P_B 值相当,均为 392 N;而用 CSAQ 配制的轧制油具有比用 Wylor12 配制的轧制油更高的油膜强度(图 1)。

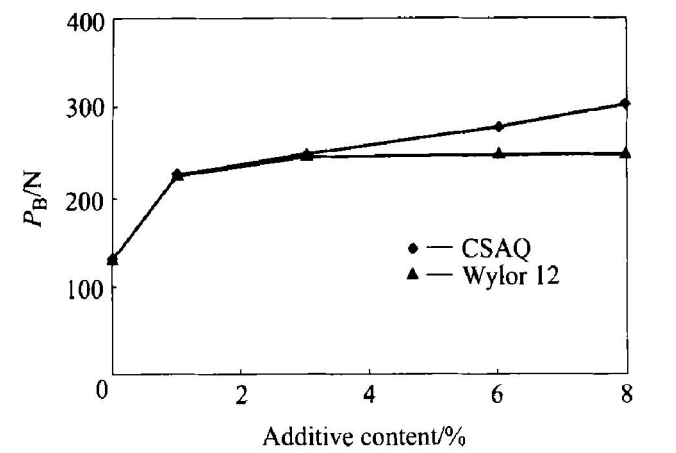


图 1 两种添加剂的油膜强度比较
Fig. 1 P_B values of two additives

2.2 相容性

相容性试验方法参考了美国军用标准 MIL-L-8383C 和 FTM3440 标准方法。将 CSAQ 与 ESSO 公司生产的添加剂 Wylor10、Wylor12 或者与多种基础油以不同的比例进行混配,然后装入 100 mL 的量筒中,在 60 ℃恒温 1 周,观察是否产生分层或沉淀,试验结果见表 3。

表 3 CSAQ 添加剂与其它添加剂及基础油的相容性试验

Table 3 Compatibility between CSAQ and other additives or various base oil

Sample No.	Additives or base oils		CSAQ content/%	Deposition mass/g	Appearance
	Name	Content/%			
1	Wylor10	80	20	0	Clear and transparent
2	Wylor10	50	50	0	Clear and transparent
3	Wylor12	80	20	0	Clear and transparent
4	Wylor12	50	50	0	Clear and transparent
5	MR924	90	10	0	Clear and transparent
6	MOA82	90	10	0	Clear and transparent
7	ZL2	90	10	0	Clear and transparent
8	Somentor35	90	10	0	Clear and transparent
9	MR921	90	10	0	Clear and transparent
10	MOA81	90	10	0	Clear and transparent
11	ZL1	90	10	0	Clear and transparent
12	Somentor34	90	10	0	Clear and transparent

Wylor10 and Wylor12 are additives, others are base oil.

表 2 结果表明,所研制的 CSAQ 铝材轧制润滑添加剂与 ESSO 公司的添加剂及国内外众多基础油混配后,不分层,不沉淀,可形成均质、透明的油品,具有良好的相容性。

2.3 热重分析

CSAQ 铝轧制润滑油添加剂在 DUPONT9900 热分析仪上,在静态空气气氛中进行热重分析(TG)和差热分析(DTA),分析结果见图 2。

图 2 热重(TG)曲线表明:铝材轧制润滑添加剂的初始挥发温度为 103.1 ℃,高于轧制时轧件和轧辊的表面温度 70~80 ℃。因此,在轧制时不易挥发,能起到良好的润滑作用。当温度高于初始挥发温度后,挥发急剧增加,温度升至 220 ℃时,绝大部分添加剂已经挥发,挥发量达 95% (质量分数),以后,随着温度的增加,添加剂仅有极少量热解,热解量仅为 1.6% (质量分数)。添加剂的总挥发热解量为 96.6% (质量分数),残余量仅 3.4% (质量分数)。而在实际生产中,添加剂是加入基础油中的,基础油的馏程在 210~270 ℃,铝板带箔的退火温度在 220~400 ℃。在此温度区域,添加剂已基本挥发完全,不会影响铝材的退火清洁性。热重分析表明 CSAQ 复合添加剂在轧制生产时具有良好的热稳定性,而在退火时又有优良的热解清净性。

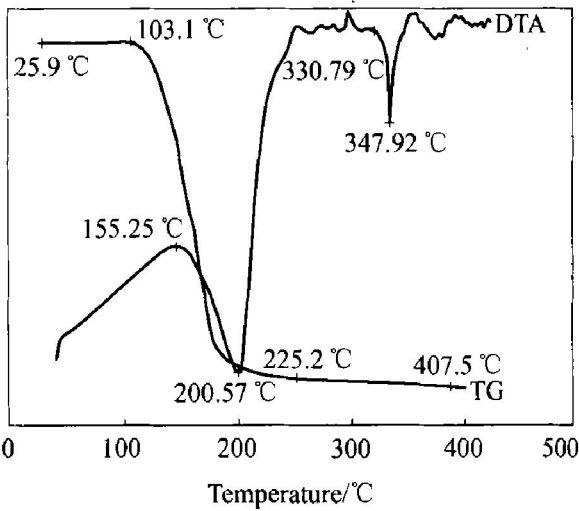


图 2 CSAQ 铝材润滑添加剂的 TG 及 DTA 曲线

Fig. 2 TG and DTA curves of CSAQ additive used in rolling aluminum

2.4 润滑剂的热氧化安定性

在 DTA 分析中,样品温度的变化是由于相转变或化学反应吸热或放热效应引起的。一般说来,熔化、蒸发、升华、脱氢反应、断裂或分解反应等产生吸热效应,DTA 曲线呈现为向下的吸热峰;而结

晶、氧化和一些分解反应产生放热效应,DTA 曲线表现为向上的放热峰。因此,润滑剂的热氧化安定性可用起始氧化温度来表征。起始的氧化温度愈高,油品抗氧化性能愈强,愈不易氧化分解。从图2的 DTA 曲线可知,CSAQ 铝材轧制润滑添加剂有宽阔的起始放热峰,其峰值温度为 155.25℃,高于油品使用温度。这表明 CSAQ 润滑添加剂具有良好的热氧化安定性,能抑制轧制油的氧化,减少过氧化物、醇和酮、酸、羟基酸等物质生成,防止油品酸败和油泥形成,延长润滑油的使用周期。

2.5 生物毒性

绿色环保型的轧制润滑添加剂不仅应满足轧制工艺的需要,而且应基本无毒或毒性轻微,不危害人体健康,与环境具有良好的兼容性,可生物降解。采用 GB15193.3-94 急性毒性试验方法,选用清洁级昆明种小白鼠,对 CSAQ 轧制添加剂进行了生物毒性试验。

供试小鼠体重 20~30 g,50 只,雌雄各半。先对 10 只小鼠进行预试,测不出 LD₅₀,故进行最大受量测定^[14]。再取 20 只小鼠,隔食 12 h 后,灌喂轧制润滑添加剂 0.8 mL/只(此为最大给药体积,最大给药浓度),每次间隔 8 h,共给药 2 次/d,给药后连续观察 7 d 动物的毒性反应,包括行为活动、精神状态、食欲、大小便,以及毛发、呼吸、鼻、眼、口腔有无异常分泌物,体重变化及死亡等情况。结果是动物在给药后 24 h 内排泄油性粪便,48 h 内逐步恢复正常大便,动物全部成活,且体重平均增加 16.8%。第 8 天处死小鼠解剖,肉眼观察心、肝、脾、肺、胃、肠等主要脏器,未见表面与切面异常。按上述方法重复一次,结果相同。

结果表明:小鼠 ig 给药每日最大耐受量为 80 mL/kg,观察 7 d,未见急性毒性反应。这表明该添加剂的毒性极小。按德国 WGK 的标准,绿色环保型的润滑添加剂 LD₅₀>1 000 μg/g,可见 CSAQ 铝材轧制添加剂对环境生态毒性极低,为绿色环保型的润滑添加剂。

3 工业生产应用

将所研制的 CSAQ 铝材轧制添加剂在深圳华益铝厂有限公司、宁波双圆有限公司、兰州铝业股份有限公司西北铝加工分公司等多家工厂进行实际应用。在轧制工艺中,CSAQ 铝材轧制添加剂良好的润滑性能和退火清洁性得到了用户的认可。其主要

特点是冷轧道次加工率有较大的增加,从 7.0 mm 轧至 0.5 mm 可减少 1~2 道次,表面质量明显提高,油斑废品率降低 2~3 百分点。用 CSAQ 润滑添加剂与清江 MOA-80 基础油配制的轧制润滑油在 d254 mm/d660 mm×1 625 mm 万能铝箔轧机上使用 2 年多,效果良好。所轧制的铝箔表面光亮洁净,针孔数少,综合成品率高,质量好。

4 结论

1) 在深入剖析铝材轧制工艺润滑特性的基础上,采用可生物降解的材料,通过多种复配机理的研究,研制了 CSAQ 铝材轧制复合润滑添加剂。

2) CSAQ 轧制添加剂具有优良的润滑性,良好的热稳定性和退火清洁性,且与多种基础油和添加剂兼容,在工业实际应用中效果良好,可满足现代高速铝材轧机对润滑添加剂的性能要求。

3) 急性毒理试验表明:CSAQ 添加剂毒性极其轻微,不会对人体和环境产生毒害作用,为绿色环保型的润滑添加剂。

REFERENCES

- [1] 毛大恒,邓伯禄,刘光连.铝箔轧制工艺润滑油的研制[J].中南矿冶学院学报,1994,25(3):364-369.
MAO Da-heng, DENG Bai-lu, LIU Guang-lian. The research and exploitation on the aluminum foil rolling lubricant[J]. Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1994, 25(3): 364-369.
- [2] MAO Da-heng. Development of a new generation of additives for aluminum rolling lubrication[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(2): 138-143.
- [3] 谭建平.铝材轧制润滑机理及高效润滑剂配方模式设计[D].长沙:中南工业大学,1993.195-248.
TANG Jian-ping. The Lubrication Mechanism in Aluminum Rolling and Model Design for the Lubricant Development[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1993. 195-248.
- [4] Voltz M. Biodegradability of lubrication base stocks and fully formulated products[J]. Syn Lubr, 1995, 12(3): 215-230.
- [5] Rebecal G, Gogere M, Peter A W, et al. Biodegradable lubricants[J]. Lubr Eng, 1998, 54(7): 10-17.
- [6] 巩清叶,余来贵.环境友好润滑剂及其添加剂的摩擦学研究现状[J].润滑与密封,2000(5):65-68.
GONG Qing-ye, YU Lai-gui. The tribology environmental friendly lubricants and additives[J]. Lubrication Engineer-

- ing, 2000(5): 65-68.
- [7] 曹月平, 余来贵. 环境友好润滑剂及其添加剂[J]. 润滑油, 1999, 14(5): 17-21.
- CAO Yue-ping, YU Lai-gui. Environmental friendly lubricants and additives[J]. Lubricating Oil, 1999, 14(5): 17-21.
- [8] Fessenbeck A, Rohrs I, Pegnolou R. Additives for environmentally acceptable lubricant[J]. NLGL Spokesman, 1996, 60(6): 9-25.
- [9] 毛大恒, 肖刚, 成钧. 轧制润滑添加剂的复合机理(I)[J]. 中南工业大学学报, 1996, 27(4): 467-470.
- MAO Da-heng, XIAO Gang, CHENG Jun. The mechanism of compound effect of rolling lubricant additive(I)[J]. Journal of Central South University of Technology, 1996, 27(4): 467-470.
- [10] 扈艳红, 刘维民. 脂肪醇对铝-钢摩擦副的润滑作用[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(1): 73-75.
- HU Yan-hong, LIU Wei-ming. Investigation of aliphatic alcohols as lubricating additives for aluminum-on-steel contact[J]. Tribology, 2000, 20(1): 73-75.
- [11] 谭援强, 王学友, 黄伟九, 等. 润滑剂作用能力的分子轨道指数判据[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(4): 280-283.
- TANG Yuan-qiang, WANG Xue-you, HUANG Wei-jiu, et al. Molecular orbital index criteria for lubricant property[J]. Tribology, 2000, 20(4): 280-283.
- [12] 刘维民, 夏延秋, 薛群基. 磷氮型极压添加剂对钢-铝摩擦副摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(5): 331-335.
- LIU Wei-ming, XIA Yan-qiu, XUE Qun-ji. Effect of P-N type extreme pressure and anti-wear additive on the friction and wear behavior of aluminum-steel sliding pair[J]. Tribology, 2000, 20(5): 331-335.
- [13] Reich R A. Can fatty esters exhibit extreme pressure behavior when used as boundary additive in hot rolling aluminum metal[J]. Lubr Eng, 1988, 54(4): 10-16.
- [14] 中华人民共和国卫生部药政局. 中药新药研究指南[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1994. 203.
- Drug Management Bureau, Ministry of Health, P. R. China. Guide to Chinese Drug Research[M]. Beijing: People Health Press, 1994. 203.

Development of environmental friendly lubricant additives used in rolling aluminum and its properties

ZHOU Yan-jun, MAO Da-heng, XIAO Gang, LI Li

(College of Mechanical and Electrical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: On the base of deep analysis of lubricating character of rolling aluminum, the CSAQ environmental friendly lubricating additive was developed, which was made from complex compound of biodegradable materials such as fatty alcohol, fatty ester, synthetic ester, anti-wear agent and antioxidant agent. The analysis of additive properties, including P_B (the four balls method), TG-DTA, compatibility and other physical-chemical properties was carried out. The results indicate that CSAQ additive possesses excellent lubrication, thermal stability, annealing cleanness, and good compatibility with other additives and various base oils. Moreover, acute toxicity tests of CSAQ additive show nonexistence of LD_{50} and ig dosage of daily maximum tolerance intake of 80 mL/kg. Therefore, CSAQ additive is of both less poison and security as well as an environmental friendly lubricating additive according to Germany WGK standard. It was successfully applied to rolling aluminum operation in practice, which achieved the satisfying result.

Key words: environmental protection; aluminum rolling; lubrication; additive

(编辑 袁赛前)