

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0459-05

铝箔轧制过程中油泥形成机理^①

周亚军, 毛大恒

(中南工业大学 机电工程学院, 长沙 410083)

[摘要] 采用红外光谱、X 射线衍射和 XPS 等分析方法, 分析了铝箔轧制过程中所形成油泥的物质组成及结构。结果表明, 油泥主要由约 40% 的铝屑、60% 的轧制油及其氧化物组成的粘稠状黑色混合物; 铝屑表面脂肪酸铝盐在促使铝屑聚集成油泥过程中起着重要作用, 轧制油氧化也是生成油泥的一个不可忽视的因素; 油泥的生成与轧制油的性能密切相关, 轧制油的润滑性能差、承载能力低、酸值高、抗氧化稳定性能低均可促使油泥的生成。提出了减少或抑制油泥生成的对策。

[关键词] 铝箔轧制; 油泥; 形成机理

[中图分类号] TH117.2

[文献标识码] A

在铝箔轧制过程中生成黑色油泥是铝箔生产企业的一个普遍性问题。由于油泥粘着在轧辊、辊道表面, 难以清除, 并通过轧辊和辊道转移到轧件表面, 形成退火油斑和造成其它质量问题。为了减少油泥的影响, 各厂家采取停产清洗轧辊、更换油品及其它工艺措施, 可取得暂时的效果, 但未从根本上解决问题, 时隔不久又有油泥大量生成。由于对油泥的组成、形成机理及抑制对策缺乏系统的研究, 难以采取有效的预防措施。本文通过对在铝箔轧制过程中采集到的油泥样品进行分析, 解析了油泥的物质组成, 并结合铝箔轧制工艺、润滑油的性能, 探讨了油泥的形成机理, 以寻找减少或抑制油泥形成的对策, 为解决轧制过程中油泥污染提供了新的途径。

1 试验

对生产现场采集到的油泥样品, 先在常温下用分析纯石油醚在不断搅拌下二次浸泡、过滤; 在 50 °C 温度下烘干滤渣至恒重, 再继续在 (250 ± 10) °C 温度下烘干。将滤液置于 50 °C 恒温水浴中, 让石油醚挥发。用 FIRT-740 傅立叶变换红外光谱仪对滤液进行红外光谱分析, 其分辨率为 0.3 cm⁻¹, 波数精度为 0.01 cm⁻¹。同时用轧制油进行对比测试。

在 Microlab MK II 型电子能谱仪上对固体粉末进行 XPS 分析。测试条件为: 系统真空度 1.0 ×

10⁻⁸ Pa, X 射线管通过能力 50 eV, 电压 2.1 kV, 激发源为 MgK_α 射线, 表面用氩离子枪溅射 3 min 后测试, 以获取化学信息。并在 Siemens D500 全自动 X 射线衍射仪进行衍射测量, 分析晶体形态和物质组成。测试条件为: 用衍射束石墨晶体单色器, 闪烁计数器, 铜靶 X 射线管, 工作电压 35 kV, 管电流 40 mA, 连续扫描测量, 扫描速度为 2°/min, 2θ 角测量范围 10~90°。此外, 将固体黑色粉末与 KBr 混合制成压片, 用 FIRT-740 傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析。用 Monosarb 直读式比表面仪, 采用动态单点吸附法测定固体黑色粉末的比表面积。

铝箔轧制工艺润滑油的粘度采用 GB265-88 法测定, 酸值采用 GB264-83 法测定, 水分采用 GB260-77 法测定, 馏程采用 GB515-88 法测定, 皂化值采用 GB8021-87 法测定, 羟值采用高氯酸催化乙酸酐乙酰法测定, 碘值采用 SY2114-82 法测定, 油膜强度在 MRS-8A 四球摩擦实验机上采用 GB3142-82 法测定。

2 结果与讨论

2.1 油泥物质的组成及来源

分析油泥的物质组成是了解其来源和解释其成因的重要手段。采用石油醚浸取和烘干称重法, 测得油泥中油约为 60%, 其中易溶解于石油醚的物质约为 49%, 难溶于石油醚但在 (250 ± 10) °C 温度下

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59775041)

[收稿日期] 1999-07-03; 修订日期: 1999-12-21

[作者简介] 周亚军(1965-), 男, 工程师。

可挥发或裂解的物质约为 11%，固体物约为 40%。对溶解于石油醚的物质进行红外光谱分析，并以铝箔轧制工艺润滑油为对照，结果见图 1，图 2。分析

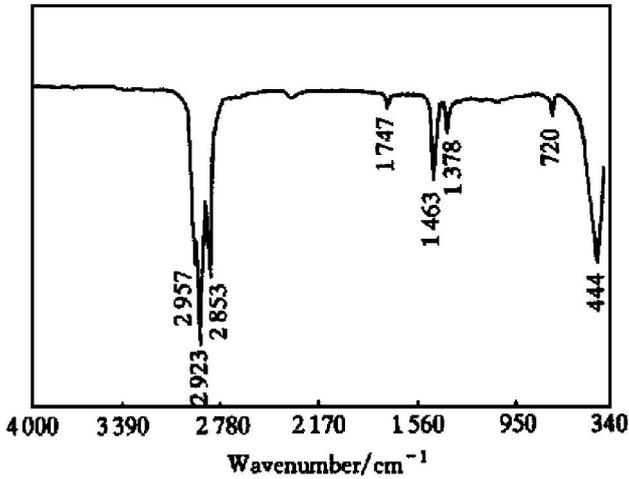


图 1 石油醚浸取物的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of substance extracted with petroleum ether

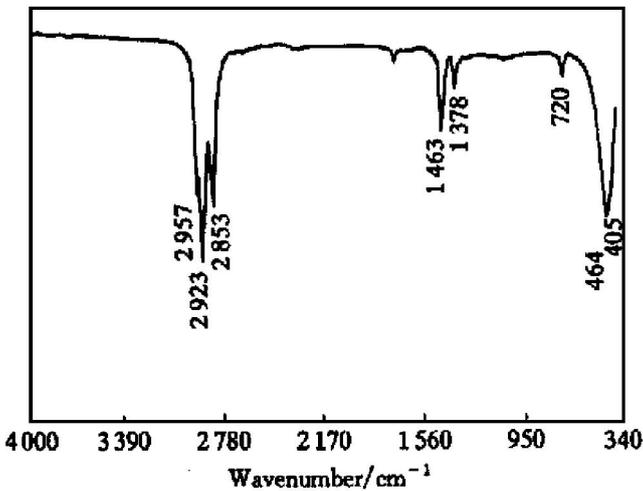


图 2 铝箔轧制润滑油的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of lubricating oil for rolling aluminum foil

分析图 1 和 2 可知，波数为 2853 cm^{-1} 到 2957 cm^{-1} 的强吸收带及波数 1463 cm^{-1} ， 1378 cm^{-1} ， 720 cm^{-1} 处吸收峰为对应亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 和甲基 ($-\text{CH}_3$) 的特征吸收峰，波数 1747 cm^{-1} 对应饱和酯的特征吸收峰，波数 1303 cm^{-1} 对应脂肪醇羟基的面内弯曲振动峰，波数 1072 cm^{-1} 对应 $\text{C}-\text{O}(\text{H})$ 伸缩振动峰。图 1 和图 2 基本一致，这表明油泥中渗附油品的化学成分与轧制润滑油基本一致，是由基础油、脂肪醇和酯等物质组成的混合物。油泥经石油醚浸取后，在相当于铝箔轧制工艺退火温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干，大约有 11% 的物质被挥发或裂解。

其中，一部分可能是化学吸附的铝箔轧制添加剂，其吸附能较大，在常温下难以被石油醚解吸。硬脂酸在金属表面为化学吸附，其吸附层可达近数十个分子层厚，铝材轧制添加剂以多分子层吸附于摩擦副表面，形成薄膜润滑。另一部分可能是轧制润滑油氧化生成的酸、胶质和不溶性沉淀物。

油泥中的固体物主要为黑色粉末和银白色铝箔。对固体黑色粉末进行 X 射线衍射分析，其衍射花样相当简单，为单一晶相物质。各衍射线的 2θ 角、 d 值和相对强度列入表 1 中。经检索 PDF 卡片发现，除了第 5 条谱线的相对吸收强度 (I/I_1) 与金属铝的 PDF 卡片上值有差异外，其余 4 条谱线的 d 和 I/I_1 与金属铝 PDF 卡片的数值相比较，在 5% 的误差范围内完全相对应，可以确认样品为金属纯铝。这表明油泥的固体粉末物质是轧辊表面与铝箔之间相互摩擦所产生的磨屑。由于在钢铝摩擦副中，铝材的硬度仅是钢的硬度的 $1/5\sim 1/6$ ，故磨损作用多发生在硬度低的铝材一侧。而铝材表面氧化膜的剪切强度高于基体金属的剪切强度，以及压力加工过程中铝材表面加工硬化等因素的综合作用，摩擦剪切作用多发生在金属基体中，而不是在氧化膜处，所以油泥中的固体粉末为金属铝粉。

表 1 固体粉末 X 射线衍射的 2θ 角、 d 值和相对强度

Table 1 2θ , d values and relative intensity of X-ray diffraction of powder samples

No.	Sample of powder			PDF card of aluminum	
	$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	I/I_1	$d/\text{Å}$	I/I_1
1	38.483	2.3430	100	2.338	100
2	44.719	2.0297	44	2.024	47
3	65.100	1.4351	24	1.431	22
4	78.243	1.2238	22	1.221	24
5	83.214	1.16	10	1.169	24

以上分析表明，油泥是由铝屑、片状铝箔、基础油、添加剂及其氧化物组成的粘稠状混合物。由于该物质粘附于轧辊和轧件表面，难以清洗，所以在铝箔退火后，表面出现黑色斑痕，产生粘卷，严重影响产品质量。

2.2 磨屑的表面物质结构

在铝箔轧制过程中，轧辊的粗糙度一般为 $0.2\sim 0.04\text{ }\mu\text{m}$ ，因而，轧辊与轧件摩擦而产生的磨屑粒径小，具有很高的比表面积。对磨屑进行比表面测试，其比表面积高达 $84.25\text{ m}^2/\text{g}$ 。若磨屑不为多孔介质，据此比表面积可计算出磨屑的平均粒径为 $0.025\text{ }\mu\text{m}$ 。

从铝屑表面的红外光谱分析图(图 3)可见，在

波数 897 cm^{-1} 处有一明显的吸收峰,该吸收峰为 Al_2O_3 的特征吸收峰;并在波数 1610 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 处有弱的吸收峰,出现了脂肪酸盐的特征吸收峰。这表明磨屑表面可能有氧化铝及脂肪酸铝盐的存在。

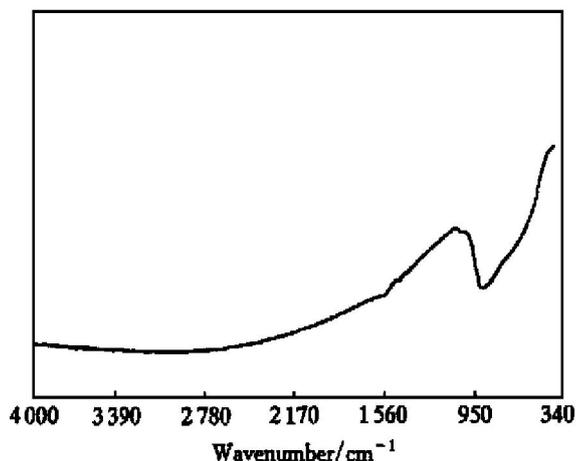


图3 磨屑的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of grinding scraps

进一步对铝屑表面进行的 XPS 分析结果表明,铝屑表面化学元素为 C, O, Al(表 2),其中 C 含量为 35.59%, O 含量为 33.83%, Al 含量为 30.58%。 $\text{Al}2p$ 的电子结合能为 74.8 eV ,对应的化合物是 Al_2O_3 。而 X 射线衍射分析结果已表明铝屑中晶相物质只有金属铝而无氧化铝,故铝屑表面应是无定形结构的 Al_2O_3 。 $\text{O}1s$ 的电子结合能为 531.20 eV ,对应的是 Ag, Ca, Mg, Mo, Al 等多种金属的氧化物; $\text{C}1s$ 的电子结合能为 284.700 eV ,对应有苯、苯环、甲基、聚酯等有机化合物或基团。这些分析表明铝屑表面膜主要由无定形的氧化膜、脂肪酸铝盐及其吸附或粘附的润滑油及其氧化产物组成。

表2 铝屑表面的 XPS 分析结果

Table 2 XPS survey of grinding scrap surface of aluminum

Element	Half height width/mm	Binding energy /eV	Relative intensity /%
C1s	3.20	284.70	35.59
O1s	2.80	531.20	33.83
Al2p	4.00	74.60	30.58

2.3 轧制工艺与油泥形成的关系

油泥的物质组成和结构表明,油泥是铝箔轧制过程中摩擦及摩擦化学的产物,与轧制工艺有着密切的关系。铝箔轧制过程具有轧制速度快、轧制压力大、摩擦副接触界面温度高的特点,其塑性变形

区通常处于以边界润滑为主的混合润滑状态。当出现润滑油油膜薄、油膜强度偏低、变形区接触压力过大等不利因素时,边界润滑膜遭到破坏,使微凸体接触点大大增加,摩擦磨损加剧,产生大量的微小铝屑。在静电引力、化学吸附力及物理吸附力等多因素的综合作用下,这些铝屑互相碰撞,相互聚集,形成更大颗粒。

在铝箔轧制工艺条件下,大部分轧制能转换为摩擦热和金属塑性变形热,使轧件表面温度上升到 $80\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,轧辊表面温度达 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$,而塑性变形区温度更高。高温加速了润滑油的氧化。在摩擦条件下,润滑油很易氧化成过氧化物、醇和酮,然后进一步氧化变成羟基脂肪酸、脂肪酸、醛、含氧酸等。过氧化物和有机酸与铝、氧化铝反应,形成脂肪酸铝盐。在受热和氧的作用下,羟基脂肪酸、脂肪酸、醇失水缩合生成内酯、交酯和半交酯,进一步形成胶质及其它不溶性化合物,使油品颜色加深,并产生不同形态的沉淀物。

此外,摩擦化学反应所生成的铝皂,在铝屑聚集成油泥的过程中起着重要的作用。虽然磨屑表面的铝皂数量不多,但铝皂长碳链的烃基为烷烃和添加剂分子通过烃链间缔合作用为物理吸附提供了条件。当硬酯酸定向排列时,互相平行的烃链间的吸附能高达 80 kJ/mol 。烃链间缔合自由能大大增加了铝屑与铝屑之间、铝屑与油品之间的作用力,加快了铝屑之间的聚集;而铝屑之间的毛细孔隙,进而又增加铝屑对轧制油的吸附,形成大颗粒的油泥。同时,铝屑表面的非极性基团与轧件和轧辊表面润滑膜的非极性基团相互作用,增加了油泥在轧件和轧辊表面的粘着力,因而油泥难以被润滑油完全清洗,粘附于轧辊和轧件表面。

2.4 轧制油性能与油泥形成的关系

2.4.1 轧制油的润滑性能对生成油泥的影响

铝箔轧制油是在轧制基础油中添加适当的油性化合物,以满足润滑性能和光亮退火的要求。当油品的润滑性能不足时,铝材表面磨损加剧,生成大量磨屑,为油泥的生成提供了凝结核的物质基础。对产生油泥较重的某厂铝箔轧制工艺润滑油进行了理化性能、摩擦学特性分析测试,结果见表 3。

表 3 的数据表明,该轧制油的润滑性能较差,润滑油油膜的承载能力低(仅为 24 kg ,低于正常轧制工艺润滑油的 $30\sim 32\text{ kg}$),使得在轧制变形区钢铝摩擦副中的部分微凸体很容易穿透润滑油膜而直接接触。此外,该油品粘度偏大(为 $2.12 \times 10^{-6}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),是正常箔轧油品的 1.18 倍,这降低了润

表3 某厂铝箔轧制润滑油的理化性能指标

Table 3 Chemical and physical properties of aluminum foil rolling oil

Acid number (KOH)/(mg·g ⁻¹)	Hydroxyl number (KOH)/(mg·g ⁻¹)	Saponification number (KOH)/(mg·g ⁻¹)	Viscosity (40℃) /(10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹)	Water content /%	Iodine number(I) /(mg·g ⁻¹)	Distillate range /℃	Load carrying capacity/kg
0.23	5.0	5.34	2.12	0.00	0.1978	205~275	24

滑剂的润湿性和铺展性,易造成轧制区润滑不均匀,出现局部干摩擦,使摩擦磨损增加,产生大量的铝屑。

2.4.2 轧制油的酸值对油泥生成的影响

轧制油中的有机酸能与铝屑表面的 Al₂O₃ 发生化学反应,生成脂肪酸铝盐(即铝皂),铝皂增加了铝屑与铝屑之间、铝屑与油品之间的作用力,加快了铝屑之间的粘连,增加铝屑对轧制油的吸附,促使油泥的形成。因此,轧制油中的有机酸越多,酸值越高,则越易生成油泥。某厂箔轧油的酸值(KOH)为 0.23 mg/g(表3),高于正常铝箔轧制油 0.02~0.04 mg/g,在轧制过程中产生油泥亦很严重。

2.4.3 轧制油的碘值对油泥生成的影响

碘值是衡量轧制润滑油中不饱和碳链多少的量,关系到轧制油的抗氧化稳定性,它与轧制基础油精制工艺有密切关系。高碘值的油品含不饱和碳链多,这些不饱和碳链更容易断开,与氧和水发生化学反应,生成有机过氧化物,再分解成醇和酮,然后进一步氧化变成脂肪酸、醛、含氧酸等,使得油品中酸值升高,进而促使铝皂的生成。还有一部分断开的碳链,在 Fe₂O₃ 及 Al₂O₃ 的催化作用下,可再次聚合,生成胶质、漆膜等大分子量的化合物,与尘埃、磨屑粘合在一起形成油泥。

2.5 预防油泥形成的措施

油泥是在轧制生产过程中诸多因素的综合作用下生成的。预防油泥形成除了调整轧制工艺和强化油品过滤这些工艺措施外,更应加强油品管理,采用优质的轧制基础油和高性能的添加剂,提高轧制油的润滑性能和稳定性。此外,在生产过程中,对轧制油中添加剂含量实施动态监测,以保证添加剂始终在合理的范围内,减少轧辊与轧件的摩擦磨损,以达到减少直至消除油泥的生成。对于已生成油泥的轧制油,可采取如下方法来减少油泥的生成趋势。

1) 添加极性物质。在润滑油的润滑性能不足的情况下,添加少量适宜的极性化合物,以提高轧制油的油膜强度,降低摩擦磨损,减少铝屑的产生,降低铝屑之间碰撞形成大颗粒的几率,从而达到减少或消除油泥的生成。在满足退火清洁性的前

提下,添加少量 C14~18 的长链脂肪醇、酯类极性物质,及其二元醇、二元酯和具有多个非极性基团的化合物,均可显著提高摩擦界面的油膜承载能力。

2) 适当添加抗氧化剂。在金属压力加工过程中,由于表面金属氧化物的催化作用,润滑油很容易形成自由基而氧化,易产生酸、胶质和不溶性沉淀。抗氧化剂通过表面吸附作用降低表面的催化活性,或分解有机过氧化物而起作用,如酚类抗氧化剂 T501。有些抗氧化剂同时也具有一定的抗磨性能,如亚磷酸正三丁酯。

3) 增加油品的清洗和分散性能。在产生油泥非常严重的情况下,加入含有适量环烷烃和异构烷烃的基础油,以降低油品的粘度,增加轧制油的润湿性和清洗性能,把磨屑从轧件和轧辊表面清洗下来。加入少量的无灰清净分散剂,可以将铝屑或生成的胶质及其他不溶性氧化物加以吸附并分散在油中。在油品循环过滤时,这些物质可被活性白土吸附,从轧制油中分离出来,不再进一步凝聚而形成油泥。

3 结语

铝箔轧制过程中生成的油泥是铝屑、片状铝箔、基础油、添加剂及其氧化物组成的粘稠状黑色混合物。其中,铝屑、片状铝箔等固体物质约为 40%,在铝箔退火温度下可挥发的有机物约为 60%。

铝屑的粒径小,比表面积高,且其表面有脂肪酸铝盐(即铝皂)。铝屑通过毛隙孔吸附、铝皂烃基的烃链间缔合作用等表面吸附力,增加了铝屑与铝屑之间、铝屑与油品之间的作用力,促使铝屑之间聚集成大颗粒的油泥,同时也加大了油泥的粘附力。此外轧制油氧化生成的半胶质、胶质及其它不溶性氧化物,也是油泥生成的一个不可忽视的因素。

油泥的生成与轧制油的理化性能有密切的关系,轧制油的润滑性能差、承载能力低、酸值高、抗氧化性能低以及不饱和碳链多均可促使油泥的生成。

[REFERENCES]

- [1] Sutcliffe M P F and Johnson K L. Lubricant in cold strip rolling in the mixed regime [J]. Proc I Mech E, 1990, 204: 249- 261.
- [2] Sheu S and Wilson W R D. Mixed lubricant of strip rolling [J]. Tribology Trans, 1994, 37(3): 483- 493.
- [3] Stinton H C, et al. A study of friction polymer formation [J]. ASLE Trans, 1982, 25(3): 335- 360.
- [4] RONG Yong-yuan(容永源). 汽油发动机油泥的形成与模拟评定[J]. Lubricating Oil(润滑油), 1999, 14(1): 52- 56.
- [5] MAO Da-heng, WANG Wei-juan, CHENG Jun, et al. Performance of lubricating oil film in aluminum foil rolling [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(1): 30 - 35.
- [6] MAO Da-heng(毛大恒). 提高 1400 轧机工艺润滑性能的研究[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1996, 6(2): 137- 140.
- [7] MAO Da-heng(毛大恒). 铝箔轧制工艺润滑油的研制 [J]. Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy(中南矿冶学院学报), 1994, 25(3): 365- 369.
- [8] HUANG Wei-jiu(黄伟九). 润滑环境下金属加工界面若干分子行为研究[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1998: 19- 24.
- [9] XIAO Gang(肖刚) and TANG Jian-ping(谭建平). 一种高润滑性能铝箔轧制油研制[J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1995, (Suppl.): 196- 198.
- [10] 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.

Mechanism of producing oil sludge in process of rolling aluminum foil

ZHOU Ya-jun, MAO Da-heng

(College of Mechanical and Electrical Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The constitutes and structures of oil sludge produced in the process of rolling aluminum foil were analyzed by means of infrared spectrum analysis and X-ray diffraction analysis and XPS analysis. The results showed that the oil sludge is a kind of viscous black mixture of about 40% aluminum powder, 60% rolling lubricant and its oxidate, and the aluminum soap in the surface of aluminum powder plays an important role in accelerating aggregation of aluminum powder, and the oxidation of rolling lubricant is not a negligent factor of producing oil sludge. The oil sludge formation is correlative with the lubricant character, the poor behaviors of the lubricant, such as low carrying capacity and/or high acid value and/or low inoxidizable stabilization, can result in formation of oil sludge, the countermeasure in reducing or restraining oil sludge was introduced accordingly.

[Key words] aluminums; foil rolling; oil sludge; producing mechanism

(编辑 袁赛前)