

文章编号: 2095—0411 (2011) 04—0023—05

薄钢板冷轧轧制油预乳液的研究^{*}

刘 佳, 杨基和

(常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 在薄钢板冷轧过程中, 轧制油的润滑性、退火清净性、冷却性、离水展着性是至关重要的。选择世界一流的奎克公司冷轧轧制油为母油参考指标, 以我国现行行业标准为乳液依据, 进行预乳液轧制油的研究。首先进行基础油筛选, 并对其油性、极压抗磨性、酸性等性能改进; 在此基础上进行预乳液研制, 着重考察其离水展着等性能。实验证明: 以菜籽油为基础油, 添加 24% 左右的高粘物质、1.7% 含硫极压抗磨剂、1.3% 酸性剂、11% 复合乳化剂和 3% 的消泡剂, 所得母油性能完全达到奎克公司薄钢板冷轧油标准, 预乳液符合行业使用标准; 其 5% 的乳化液静置 24h 后析皂量为 4.3mL、2% 乳化液静置 7min 后泡沫完全消除; 以热重分析模拟退火环境, 其油品残留量几乎为 0。最终产品符合薄钢板冷轧水基液使用要求。

关键词: 薄钢板; 冷轧油; 母油; 预乳液

中图分类号: TE 626.3

文献标识码: A

Study of Sheet Steel Cold Rolling Pre—Emulsion Oil

LIU Jia, YANG Ji—he

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Developing cold rolling steel sheet pre—emulsion oil in the process of producing cold—rolled sheet, the properties of rolling oil, such as lubrication, cooling, plate—out and anneal free of annoyance, are essential. This study selected a world—class cold rolling oil of Quaker as benchmark for the mother oil, using our current industry standard for the research on pre—emulsion rolling oil. The base oil was selected first, its performance of oil, extreme pressure, anti—wear and acidity were improved. On the basis of the above, the study focused on the development of plate—out. The experiments proved that: using the rapeseed oil as base oil, adding about 24% of the high viscosity material, 1.7% sulfur extreme pressure and anti—wear agent, 1.3% acidic agent, 11% complex emulsifier and 3% of antifoaming agents, the properties of oil reach benchmark of cold rolling oil from Quaker, pre—emulsion oil reaching industry standard. After 24h, 5% emulsion oil separating soap volume is 4.3mL. 2% emulsion oil the bubbles are completely eliminated in 7min. Using method of thermogravimetric analysis simulating annealing environment, the oil residue is nearly zero. Final products meet requirements of water—based cold—rolled sheet fluid.

key words: steel sheet; cold rolling oil; mother oil; pre—emulsion

冷轧是一种在低于金属再结晶温度下进行的生变形需要克服巨大的摩擦力。冷轧过程中包含了金属塑性成型工艺, 冷轧时旋转的轧辊要使轧件产

^{*} 收稿日期: 2011—06—13

作者简介: 刘佳 (1986—), 男, 江苏南京人, 硕士生; 通讯联系人: 杨基和。

干摩擦、边界摩擦和流体摩擦 3 种摩擦状态^[1]；干摩擦是一种无润滑的摩擦状态，在轧制过程中容易造成粘辊、烧结等现象，损伤轧机和轧件，是轧制过程工艺润滑的主要研究对象。轧制油是在轧辊与轧件之间形成一层起隔离保护作用的油膜，能有效的避免干摩擦产生，降低摩擦系数。

薄钢板的厚度小于 3mm，且轧后厚度必须匀称、表面光洁、平滑，所以在轧制过程中压力大、伴随大量的热产生，这就要求薄钢板冷轧轧制油应具备优良的润滑性、退火清净性、冷却性及离水展着性，所以冷轧厂所使用的轧制油均为水基乳化液。

奎克公司是世界一流的轧制油生产厂商，在中国市场占有率超过 60%。为了替代进口，加快轧制油国产化步伐，参照奎克公司的薄钢板冷轧轧制油为母油标准，以我国现行行业标准为乳液依据，进行轧制油预乳液的研制。

1 实验部分

实验分为两大部分：母油研制和预乳液研制。

1.1 实验原辅材料

矿物油，某炼厂；植物油，市售，食品级；各类添加剂，工业级；乳化剂，工业级。

1.2 实验方法

在基础油中加入各种添加剂，恒温 80℃，转速 900 r/min，搅拌 20min，得到轧制油母油，加入乳化剂后，相同条件下继续搅拌 10min，制得轧制油预乳液。

1.3 分析方法

密度 GB/T 2540；运动粘度 GB/T 265；闪点（开口）GB/T 261；酸值 GB/T 264；皂化值 GB/T 8021；倾点 GB/T 3535；油膜强度 GB/T 3142 四球摩擦磨损试验机 MRS-10A；热重分析 热重示差扫描量热仪 SDT Q600（美国 TA 公司）；乳化液稳定性 SH/T 0579；乳液抗泡沫性能 SH/T 0365。

2 结果与讨论

2.1 母油的研究

2.1.1 基础油的选择

基础油一般占润滑油质量的 60%以上，其性能越接近指标要求，所需要的添加剂种类和数量就越少，经济成本越低。矿物油、动植物油、合成酯是常用的润滑油基础油，由于合成酯来源少、价格高，很少被单独作为基础油使用，所以，实验选取了几种矿物油和植物油作为研究对象，性质与奎克公司母油指标对比见表 1。

表 1 奎克公司指标与几种基础油性能对比

Table 1 The performance contrast between Quaker standard and sever kinds of base oil

| 名称 | 外观 | 密度 / | 运动粘度 / | 开口闪点 / | 酸 值 / | 皂化值 / | 倾 点 / | 油膜强度 / |
|---------|--------|------------|--------------------------|--------|---------|---------|-------|-----------|
| | | 20℃ (g/mL) | 40℃ (mm ² /s) | ℃ | (mg/g) | (mg/g) | ℃ | N |
| 奎克公司指标 | 琥珀色油状 | ≥0.9 | 50—75 | ≥200 | 6—8 | 130—195 | 5±1 | 900—1 500 |
| 3# 白油 | 无色透明油状 | 0.785 2 | 1.651 7 | >220 | — | 5.14 | <4 | 167 |
| 250 加氢油 | 无色透明油状 | 0.853 2 | 29.037 6 | >220 | 0.085 | 4.21 | <4 | 470 |
| 蓖麻油 | 琥珀色油状 | 0.957 0 | 232.28 | >220 | 4.641 5 | 177.10 | <4 | 864 |
| 棕榈酯 | 白色固状 | 0.891 7 | — | >220 | 2.345 2 | 197.14 | >6 | 804 |
| 菜籽油 | 琥珀色油状 | 0.914 8 | 33.72 | >220 | 3.327 3 | 185.25 | <4 | 696 |
| 大豆油 | 琥珀色油状 | 0.912 4 | 26.32 | >220 | 3.099 2 | 177.80 | <4 | 647 |

薄钢板轧制的轧制力比普通钢板的轧制力大很多，所要求的冷轧油的润滑性要优于一般润滑油。由表 1 可知，矿物油皂化值小、油膜强度低、粘度低、润滑性差。如果使用矿物油为基础油，需要添加大量的油性剂来改善其润滑性。油性剂多为合成的脂肪酸及其皂、聚合脂肪酸、高级脂肪酸酯类有机化合物，以范德华力或化学键力在摩擦表面形成吸附膜，从而减少摩擦系数^[2]。但是这类油

性剂在退火时不能完全燃烧，退火后的薄板表面会出现烧结斑，影响清净性。另一方面，油性剂生成的润滑膜适用于低温（120℃）、低压的工况，在薄钢板冷轧这样的苛刻的工况下通常无效^[3]。相比之下，植物油为天然油脂，其组成绝大部分为甘油三酸酯和少量游离脂肪酸，所以植物油本身具有较高的皂化值和油膜强度，润滑性较好，且在退火时能完全燃烧，得到表面质量较高的产品。

4种植物油的皂化值均符合要求。棕榈酯常温下为固态、熔点为53℃、倾点较高、价格昂贵；蓖麻油虽然有最高的油膜强度，但是其粘度太大、价格较高；大豆油粘度与油膜强度都是最低；而菜籽油指标最为接近奎克公司指标，且价格最低，所以选用菜籽油为基础油。但其运动粘度、油膜强度、酸值偏低，论文针对这些方面进行改进。

2.1.2 粘度的改进

粘度高的轧制油在轧制过程中依靠自身粘滞作用形成较厚的油膜避免了干摩擦的产生，其润滑效果好，但是冷却效果较差，轧后板表面清净性较差、板面残留多、板面黯淡无光。低粘度轧制油虽然表面光亮、冷却性能良好，但润滑效果较差，不能进行高速的轧制^[4]。菜籽油粘度低于指标下限，首先考虑加入粘度指数改进剂，如聚正丁基乙烯醚、聚甲基丙烯酸酯、聚异丁烯等，但不管如何操作，粘度并没有上升，而底部均出现沉淀物。分析后认为：这些增粘剂仅适合于矿物油增粘，在植物油中溶解性差。经多次筛选后，确定一种高粘物质，其与菜籽油相容性好，增粘效果明显，且不影响其他性能，粘度随其用量的变化如图1所示。

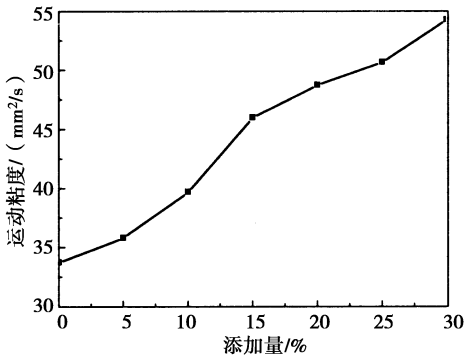


图1 高粘物质添加量对于基础油运动粘度的影响

Fig. 1 The amount of high viscosity material impact on the base oil kinematic viscosity

由图1可见，当用量达到30%时，所得混合基础油运动粘度达到54.26mm²/s、皂化值为183.32mg/g，符合了指标要求，基础油的油膜强度从696N增加到746N，但是还未达到标准，需要进一步改进。

2.1.3 油膜强度的改进

轧制过程一般都在高温、高压的工况下进行，需要加入极压抗磨剂来改善油膜强度，减少摩擦和粘辊现象。实验分别采用含硫极压剂A、含磷极压剂B和含氯极压剂C与混合基础油复配，并用PB值表征，其结果如图2。

由图2可得，当添加2%剂A时，调和油油膜强度达到980N，具有较大改善。

2.1.4 酸值改进

酸值表征油品中游离酸的含量，一定的酸值，能在轧制过程中适度的腐蚀轧件表面，使其露出新鲜金属表面与极压剂等发生反应加强极压性能，但酸值过高容易腐蚀机械，所以轧制油需要一定的酸值。筛选后，确定了一种饱和长链酸作为酸性剂，添加量达到1.5%时酸值达到6.14mg/g。

经过上述改进，所得母油指标全面达到奎克公司薄钢板冷轧轧制油的标准。

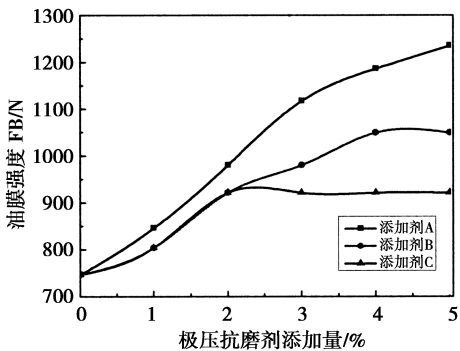


图2 基础油与不同极压抗磨剂调和的承载力变化趋势

Fig. 2 The oil film strength change of base oils and different kinds of extreme pressure antiwear additive compound

2.2 预乳液研制

轧制油使用过程中既要具有良好的润滑性，又要具有优良冷却性和离水展着性。因此，母油需掺水形成水基液使用。在轧制过程中，乳液喷射在钢板表面，当温度超过100℃后，乳液中水汽化，迅速带走大量热，同时乳化液产生相变，未气化的油滴铺展在钢板表面，形成连续的油膜。由于冷轧过程的这种特殊性，如果乳液过于稳定而在轧制时不易破乳，轧制油的离水展着性下降，使其在轧件表面形成不连续的油膜，起不到润滑的效果^[1]。因此，合理的控制离水展着性成为控制水基液的润滑性和冷却性的关键，所以，乳液的稳定性指标应在一定的范围内。以秦鹤年^[5]所拟定的乳液标准为依据（见表2）进行离水展着性能研究。

表2 乳化液质量指标

Table 2 The emulsion quality index

| | | | |
|-------|------|--------|----------|
| 5%乳化液 | 乳液外观 | 皂化层/mL | 试验方法 |
| | 乳白色 | 不大于5.0 | |
| 2%乳化液 | pH | 泡沫/mL | H/T 0365 |
| | 7—8 | 不大于2.0 | |

由表2可知，体积分数为5%的乳化液静置

24h 后析皂量在 5mL 以内，满足轧制过程中润滑和冷却需要。

油和水是热力学不稳定体系，需加入乳化剂改善油—水表面张力，使其互溶乳化剂有离子型和非离子型两类，离子型乳化剂可能与极压剂产生对抗作用，且对于乳化用水要求较高，所以选择非离子

型乳化剂作为研究对象。

2.2.1 乳化剂单剂的选择

分别选用 W/O 型乳化剂 S 类、M 类、O/W 型乳化剂 TW 类、TX 类、O 类、E 类等多种单剂，按质量分数为 10% [6] 加入母油中，按 SH/T 0579 的测试方法检测析油析皂量，其结果见表 3。

表 3 单剂乳化效果

Table 3 Emulsifying effect of a single dose

| 项目 | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 | M | TW-1 | TW-2 | TX-1 | TX-2 | TX-3 | O | E |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|---|---|
| 析油析皂量/mL | 5 | 5 | 5 | 6.8 | 6.5 | 5.5 | 5.5 | 6 | 7 | 5 | 6 | 7 |
| 乳液颜色 | C | B | B | A | A | A | A | C | C | B | B | B |

说明：A 为乳白色，表示乳化效果很好；B 为半透明，表示乳化效果一般；C 为透明，表示乳化效果差。

由表 3 可知，S 类乳化剂析皂量大于等于 5mL，且大部分乳液呈透明或半透明状；TX 类析乳液状况也不好；O、M、E 类析皂量较高；而 TW-1、TW-2 形成的乳液析皂量较少，且成乳效果很好，所以确定 TW-1、TW-2 为主乳化剂。

由表 4 可知，使用 S-1、S-2 复配的乳化效果较好，但析皂量仍然高于指标要求，因此考查了乳化剂用量对效果的影响，如图 4 所示。

表 4 乳化剂复配比例及其析油析皂量

Table 4 The proportion of emulsifier compound and the amount of separate out soap and oil

| 项目 | TW-1： B 剂 | 析油析皂 量/mL | TW-1： B 剂 | 析油析皂 量/mL |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|
| S-1 | 37.5：62.5 | 5.8 | 40：60 | 6.3 |
| S-2 | 49：51 | 5.6 | 52：48 | 6.2 |
| S-3 | 59：41 | 6.4 | 62：38 | 6.7 |
| S-4 | 51：49 | 7.1 | 53.7：46.3 | 7.8 |
| M | 15：85 | 8.0 | 17：83 | 8.5 |

2.2.2 最佳 HLB 值的确定

由于单剂乳化未能达标，考虑采用复配来增加乳化效果，减少析皂量。首先确定母油的最佳乳化区间。不同的油品体系存在不同的最佳 HLB 值 [7,8]，以 TW-1、TW-2 为主剂，选取 W/O 型乳化剂 S-3，分别复配成不同 HLB 值的复合乳化剂，均以质量分数为 10% 添加到母油中，其结果如图 3。

由图 3 可以确定该母油的最佳 HLB 值为 10。

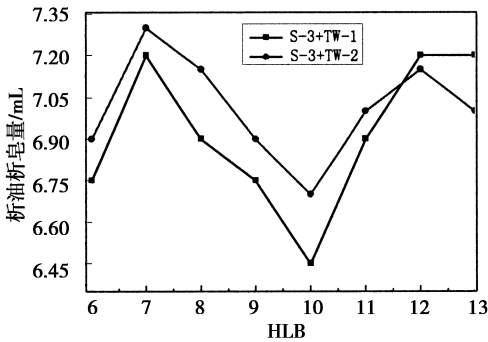


图 3 不同 HLB 的乳化液析油析皂量

Fig. 3 The amount of separate out soap and oil from emulsion in different HLB

2.2.3 乳化剂的复配与用量

在 HLB=10 的前提下，以 O/W 型乳化剂 TW-1、TW-2 为主剂，选用 W/O 型乳化剂 S 类、M 类（以 B 剂表示）与其复配，按 $HLB = HLB^A \times W\%^A + HLB^B \times W\%^B$ [7,8] 计算配比，当 HLB=10 时，各种复配比例及乳化效果见表 4。

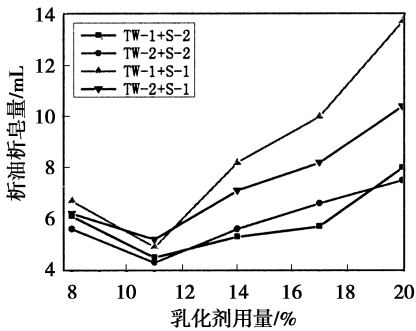


图 4 不同乳化剂用量对于乳化效果的影响

Fig. 4 The emulsifying effect cause by different use level of emulsifier

由图 4 确定用量为 11% 的 TW-2 与 S-2 复配的复合乳化剂形成的预乳液效果最好。体积含量为 5% 预乳液形成的乳液在室温下静置 24h 后，溶液呈乳白色，析皂量为 4.3mL，pH=7.5，具有一定的防锈、抗腐蚀作用，达到标准；而体积比为 2% 预乳液形成的乳液静置 10min 后泡沫层 > 10mL，未达到指标要求。

2.2.4 消泡剂的选择与复配

在乳液配置时表面活性剂容易在液体表面形成均匀的分子层，其亲水基留在水中，而亲油基留在空气中，这样能形成稳定性强、常态下不容易破裂

的泡沫^[7,8]。泡沫中充满空气,空气比热(1.004kJ/(kg·K))远小于水的比热(4.2kJ/(kg·K)),在乳液喷射量不变的情况下,泡沫多会导致轧制油乳液的冷却效果下降,出现局部热擦痕破坏板面质量,同时还不利于乳液的输送。经过实验筛选,并考虑经济效能,实验选用一种油溶性消泡剂调和,在预乳液中添加量为3%。预乳液体积含量为2%的乳液泡沫层在7min内完全消除;制得的5%乳液,静置24h后析皂量下降为4.1mL, pH=7.5,均到达表3标准。

2.2.5 轧制油退火清净性能考察

一般来说,如果轧制油能满足低温退火清净性要求,则一定能满足高温退火清净性。所以,利用热重分析(TGA)可以来模拟工业炉退火环境,最终以轧制油残留量来分析它的退火清净性^[9]。

热重分析仪退火清净性试验条件如下:
温度:室温(22℃)加热至500℃;
样品量:(20±0.5)mg;
保护气体:N₂;
气体流速:(50±5)mL/min;
升温速率:10℃/min。

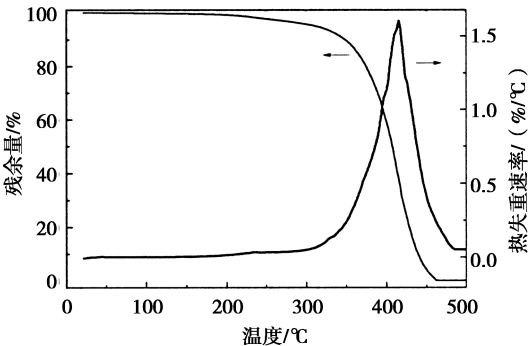


图5 热重曲线

Fig. 5 Thermo gravimetric curve

从油品的TGA曲线可看出,油品在300℃~480℃,失重曲线快速下降,明显失重,480℃后其残留量几乎为0,说明表面清净性很高。油品分解过程只有一个阶段,所以油品的热稳定较高。

2.3 油品最终配方

最终确定的薄钢板冷轧水基轧制油的预乳液配方为58.093%的菜籽油、24.897%的高粘物质、1.72%含硫极压抗磨剂、1.29%饱和长链酸、11%复合乳化剂(S-2:TW-2=49:51,HLB=10)和3%的油性消泡剂,所得冷轧轧制油母油和预乳液性能指标如表5。

表5 产品性能指标

Table 5 The product quality index

| 分析项目 | 产品指标 | 实测性质 |
|--------------------------------|-----------|--------|
| 油基外观 | 琥珀色油状 | 琥珀色油状 |
| 密度(20℃)/(g/mL) | ≥0.9 | ≥0.9 |
| 运动粘度(40℃)/(mm ² /s) | 50—75 | 54.26 |
| 开口闪点/℃ | ≥200 | ≥220 |
| 酸值/(mg/g) | 6—8 | 6.14 |
| 皂化值/(mg/g) | 130—195 | 183.32 |
| 倾点/℃ | 5±1 | <4 |
| 油膜强度/N | 900—1 500 | 980 |
| 乳液外观 | 乳白色 | 乳白色 |
| 5%乳化液析油析皂量/mL, 24 h | 不大于5.0 | 4.1 |
| 5%乳化液 pH | 7—8 | 7.5 |
| 2%乳化液抗泡性/mL, 10 min | 不大于2.0 | 0 |

3 结 论

(1)以菜籽油为基础油,加入24.897%的高粘度油、1.72%含硫极压抗磨剂、1.29%酸性剂、11%复合乳化剂(TW-2:S-2=52:48,HLB=10)和3%的油性消泡剂调和,所得产品性能完全达到奎克公司母油标准,预乳液性能达到我国行业使用标准。

(2)利用热重分析模拟工业退火,在480℃后母油残留量几乎为0,在拥有较佳润滑性能的同时具有优异的轧后退火清净性和热稳定性。

参考文献:

[1] 陆承东, 罗运柏. 钢板轧制润滑剂 [J]. 润滑与密封, 2004 (4): 64—66.
[2] 水天德, 张景河, 余志英, 等. 现代润滑油生产工艺 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
[3] 梁治齐. 润滑剂生产及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[4] 秦鹤年, 罗宇. 冷轧钢板轧制乳化液的研制 [J]. 润滑与密封, 2009, 34 (8): 79—83.
[5] 秦鹤年. 乳化型轧制液的质量标准研究与制定 [J]. 润滑油, 2003 (3): 50—54.
[6] 王士庭, 孙建林, 赵永涛, 等. 板带钢冷轧乳化液稳定性与润滑性研究 [J]. 石油炼制与化工, 2010, 41 (4): 58—62.
[7] 周耀华, 张广林. 金属加工润滑剂 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
[8] 张康夫, 王余高, 屠伟刚, 等. 水基金属加工液 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
[9] 据正川, 涂劲松, 张志东. 热重分析评价铜轧制油的退火清净性 [J]. 合成润滑材料, 2007, 34 (2): 17—19.