

铝合金除灰剂的配方研发与设计

潘 骏

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 铝合金在高温清洗或强碱碱蚀加工条件下会出现一层挂灰, 其主要成分为直径极小的碳粒、硅粒。挂灰具有强烈的疏水和疏油性能, 无论是亲油性或亲水性清洗剂都很难彻底将其清洗干净。残留在金属表面的挂灰直接影响后续氧化、着色、喷涂的质量。以PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE和磺酸盐FMES为清洗成分, 通过复配渗透剂伯烷基磺酸钠PAS-80、除灰剂乙二胺二邻苯基乙酸钠EDDHA-Na、溶剂乙二醇单丁醚获得低温脱脂、除灰二合一的清洗剂, 并通过单因素实验分析了壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯、硫脲和植酸对挂灰清洗的影响, 最终确定了除油除灰二合一清洗剂的配方为: 6%PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE, 6%脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐FMES, 2%伯烷基磺酸钠PAS-80, 7%乙二胺二邻苯基乙酸钠EDDHA-Na, 5%乙二醇单丁醚, 4%壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP, 3%硫脲, 6%植酸, 61%水。

关键词: PO嵌段; FMEE; FMES; 脱脂; 除灰

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1005-4898(2023)02-0060-05

doi: 10.3969/j.issn.1005-4898.2023.02.12

0 前言

铝合金密度约为 2.7 g/cm^3 , 仅为钢铁的 $1/3$, 具有优异的抗氧化性和耐腐蚀性, 能够代替钢铁实现轻量化的目的。目前铝合金的应用已经渗透到了日常生活生产的各个方面, 如手机外壳、家用电器、汽车制造、建筑门窗等, 并且逐步扩大到了精密仪器制造等重要部门^[1]。

铝合金在加工过程需经过清洗、碱蚀等环节, 处理后往往会出现一层挂灰, 不仅影响铝合金的外观, 还严重影响铝合金的钝化、电镀、涂层等后续加工^[2]。通过显微镜观察, 这层挂灰颗粒直径很小仅为几个纳米, 因此表面积大, 与金属表面的附着力极强, 难以清洗。目前有效的去除挂灰的方法是酸洗和氧化清洗。酸洗一般用硝酸、硫酸等强无机酸, 对于硅铝合金也会用到氢氟酸。这类酸洗除灰效果较为理想, 问题是使用各种无机酸时会导致大量的酸雾, 严重影响车间的生产环境, 同时也会产生大量难以处理的酸性废水。另一种氧化剂除灰工艺一般常用双氧水作为氧化剂, 可以取得一定的除挂灰的效果, 但存在的问题是除灰速率慢, 并且双

氧水对设备和人体皮肤的腐蚀和损伤也比较大。

为了实现非强酸与非氧化体系的除灰, 首先需要清洗剂有快速的脱脂能力, 能够将挂灰还未在金属表面形成之前尽可能地清洗掉。PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE泡沫低, 分子链中有酯基和甲基两种亲油性基团, 可以与矿物油形成多点结合, 对铝合金表面的油污清洗速度快^[3]; 其磺酸盐FMES的分散力也很优异。这两种表面活性剂对挂灰都有明显的捕捉与剥离效果^[4]。为了进一步提高PO封端脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE及其磺酸盐FMES的除油和清洗挂灰能力, 通过复配渗透剂伯烷基磺酸钠PAS-80、螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠EDDHA-Na、溶剂乙二醇单丁醚, 以及其它助洗剂复配制得一种适用于铝合金表面的除油与除灰二合一清洗剂。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料: PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE及其磺酸盐FMES、乙二胺二邻苯基乙酸钠

作者简介: 潘骏(1986-), 男, 上海人, 硕士, 主要从事金属表面清洗助剂的研发与应用。

收稿日期: 2022-09-06

EDDHA-Na、伯烷基磺酸钠 PAS-80，工业级；壬基酚聚醚磷酸酯 TXP、植酸，工业级；拉伸油、润滑油；硫脲，乙二醇单丁醚、纯碱，分析纯；铝箔片、铝粉。

仪器：SITA CleanoSpector 表面洁度仪；AB 104 电子天平；Colour i6 色差仪；SKP-2 型超声波清洗机。

1.2 油污试片的制备与测试方法

1.2.1 除油率

将工业凡士林、拉伸油、润滑油和少量铝粉混合搅拌均匀。将准备好的干净铝试片准确称重 m_0 ，浸入混合油污中静置 10 min，取出后垂直悬挂于空气中老化 24 h 并准确称重 m_1 。将铝试片置入摆洗机，清洗温度 50 ℃，清洗 2 min。除油后的试片于 80 ℃ 下烘干，室温保持 24 h 后称重，质量为 m_2 。除油率的计算公式：除油率 = $[1 - (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\%$ 。

1.2.2 除灰率

将上述制得油污铝试片放入马弗炉 800 ℃ 烧制 30 min，待表面油污完全碳化后取出冷却，沸水中煮 2 min 除去试片表层的黑灰。将处理后的铝试片置入摆洗机，清洗温度 50 ℃，清洗 2 min，清洗后的试片于 80 ℃ 下烘干，室温保持 24 h。测试除灰前的铝片亮度 L_0 和除灰后的铝片亮度 L_1 ，除灰率的计算公式：除灰率 = $[(L_1 - L_0) / L_0] \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 正交试验因素水平的确定

PO 封端 FMEE 具有除矿物油性能好、泡沫低、易漂洗等特点，分子链结构中有末端甲基和引入的环氧丙烷甲基^[5]，多个极性甲基基团可同步吸附于油污分子表面，将油剂快速地分散于工作液中，可以预防挂灰的生成。磺化盐 FMES 分散性能优异，分子结构中带负电荷的 $-SO_3^-$ 基团易于吸附铝材表面，对挂灰产生明显的排斥和剥离效果。伯烷基磺酸钠 PAS-80 渗透性能优异，能帮助工作液渗透入铝材表面和挂灰的结合处，减弱挂灰的附着

力^[6]。乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 对铝、锌、铜等金属离子螯合作用明显，可以破坏铝合金表面的金属离子沉积，同时松动金属离子所吸附的挂灰，对挂灰有优异的清洗能力^[7]。乙二醇单丁醚主要起到的作用是降低铝合金的表面张力，提高硬表面的亲水性，对憎水性的挂灰形成一层拒染膜，有效地阻止挂灰在铝材表面的吸附与生长。以 PO 封端 FMEE 及其磺酸盐 FMES、伯烷基磺酸钠 PAS-80、乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na、乙二醇单丁醚为因素确定了正交试验因素水平，如表 1 所示，试验测试结果与极差分析见表 2 和表 3。

表 1 正交试验因素水平表

水平	用量/(g·L ⁻¹)				
	FMEE	FMES	伯烷基磺酸钠	乙二胺二邻苯基乙酸钠	乙二醇单丁醚
1	2	2	2	2	2
2	4	4	4	4	4
3	6	6	6	6	6
4	8	8	8	8	8

表 2 正交实验结果

项目	用量/(g·L ⁻¹)						除油率/%	除灰率/%
	FMEE	FMES	伯烷基磺酸钠	乙二胺二邻苯基乙酸钠	乙二醇单丁醚			
1	2	2	2	2	2	52.55	13.17	
2	2	4	4	4	4	56.17	15.32	
3	2	6	6	6	6	59.46	21.55	
4	2	8	8	8	8	62.10	24.09	
5	4	2	4	6	8	59.37	26.15	
6	4	4	2	8	6	63.18	26.30	
7	4	6	8	2	4	67.33	17.01	
8	4	8	6	4	2	66.75	17.53	
9	6	2	6	8	4	63.47	23.17	
10	6	4	8	6	2	62.92	19.77	
11	6	6	2	4	8	65.73	20.10	
12	6	8	4	2	6	63.51	18.75	
13	8	2	8	4	6	69.39	19.96	
14	8	4	6	2	8	62.33	18.15	
15	8	6	4	8	2	63.88	19.33	
16	8	8	2	6	4	71.72	19.52	

表3 正交试验极差分析

项目		FMEE	FMES	伯烷基磺酸钠	乙二胺二邻苯基乙酸钠	乙二醇单丁醚
除油率/%	均值1	57.570	61.195	63.295	61.430	61.525
	均值2	64.157	61.150	60.732	64.510	64.672
	均值3	63.907	64.100	63.002	63.367	63.885
	均值4	66.830	66.020	65.435	63.157	62.382
	极差	9.260	4.870	4.703	3.080	3.147
除灰率/%	均值1	18.533	20.613	19.773	16.770	17.450
	均值2	21.748	19.885	19.887	18.227	18.755
	均值3	20.447	19.498	20.100	21.747	21.640
	均值4	19.240	19.973	20.208	23.223	22.123
	极差	3.215	1.115	0.435	6.453	4.673

2.2 各因素对除油率的影响

由表3可知,对除油率的影响因素排序为PO嵌段FMEE>FMES>伯烷基磺酸钠>乙二醇单丁醚>乙二胺二邻苯基乙酸钠。铝材表面油污主体成分是长碳链矿物油,PO嵌段FMEE为十六碳长碳链结构,与矿物油有相似的碳烃结构。根据相似相溶原理,FMEE对矿物油有优异的增溶作用,能够将矿物油乳化为水包油微乳液,使油污乳化均匀地分散在脱脂液中,所以FMEE对矿物油的清洗影响最大。脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐FMES属于阴离子型表面活性剂,带负电荷亲水基 $-SO_3^-$,可以与带负电荷的油污产生静电排斥作用,与带正电荷的油污产生静电吸引作用,两种静电作用都可将油污松动并加速剥离脱落,所以FMES对除油的影响也比较大^[8]。伯烷基磺酸钠PAS-80渗透力出众,对铝材表面油污有卷离作用,能协助工作液沿油脂边缘渗透入油污与铝材的接触面,提高脱脂工作液的脱脂效率。乙二醇单丁醚对油脂有较强的溶解力,特别是低温条件下对油脂有明显的去除作用,相对于表面活性剂,溶剂的除油速率较慢,因此对除油率的影响较小。乙二胺二邻苯基乙酸钠是金属螯合剂,对脱脂没有直接影响。在工厂脱脂工艺中,由于脱脂槽内工作液更换频率较低,有些工厂甚至半年更换一次工作液,由于工作液中存在铝离子污染

现象^[9],使得工作液脱脂效率大打折扣。乙二胺二邻苯基乙酸钠可以螯合金属铝离子,延长脱脂工作液的耐用性。

2.3 各因素对去除挂灰的影响

铝材表面的挂灰一般是在高温或强碱加工条件下形成的,主要成分为直径极小的碳粒、硅粒。挂灰具有强烈的疏水和疏油性能,无论是亲油性或亲水性清洗剂都很难彻底将挂灰清洗干净^[10]。通过表3可知,对清洗挂灰的影响因素排序为乙二胺二邻苯基乙酸钠>乙二醇单丁醚>PO嵌段FMEE>FMES>伯烷基磺酸钠。乙二胺二邻苯基乙酸钠含有螯合基团 $-COO^-$,与挂灰以范德华力结合形成配位体,多个配位体能聚合形成牢固的八面体,稳定地分散于工作液中,并且乙二胺二邻苯基乙酸钠对纳米级颗粒有很好的分散力,所以对挂灰的清洗影响最明显。乙二醇单丁醚可以降低挂灰颗粒的表面张力,将挂灰由拒水性转换为亲水性,从而易于脱落进入工作液,所以乙二醇单丁醚对挂灰清洗影响也较大。表面活性剂对挂灰清洗影响不明显,乳化力好的PO嵌段FMEE、分散性能优异的FMES以及渗透力出众的伯烷基磺酸钠PAS-80等三种不同类型的表面活性剂,对挂灰的清洗效果均不理想。

通过正交实验分析,根据影响因素的排序并参考表2中除油率最高的16号实验和除灰率最好的6号实验,得到最优化的用量为:PO嵌段FMEE用量6 g/L,FMES用量6 g/L,伯烷基磺酸钠PAS-80用量为2 g/L,无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠用量7 g/L,乙二醇单丁醚用量5 g/L。为了进一步提高该清洗体系的除灰性能,复配壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP、硫脲和植酸等助洗剂,以提高其清洗性能。

2.4 磷酸酯用量对除灰的影响

壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP是由磷酸单酯双酯和三酯组成的混合物,具有很好的去污性,并有优良的抗静电性,可以消除挂灰与金属表面的静电荷,减弱挂灰与金属表面的电荷吸引力。在上述确定的表面活性剂的用量基础上,添加壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP,并分析TXP的用量对除灰的影响。

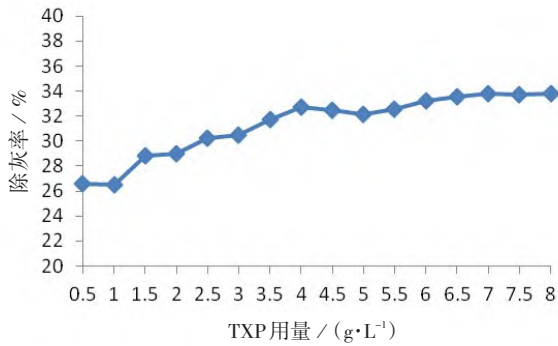


图1 TXP用量对除灰率的影响

通过图1可知，壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP有一定的助洗除灰效果。随着壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP用量的提高，除灰率相应提高。当壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP用量超过4 g/L后，除灰率稳定在32%左右，几乎没有提升。因此，通过壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP中和挂灰所带的电荷有助于清洗剂的除灰，最佳用量为3.5~4 g/L。

2.5 硫脲对除灰的影响

硫脲含有可以与金属发生吸附反应的活性基团，可以密集地排列在金属表面，在铝合金表面形成一层致密的保护膜，能起到明显的缓蚀作用。这层硫脲缓蚀膜也有助于防止挂灰的吸附与生长。在所确定的表面活性剂的用量基础上添加硫脲，并分析硫脲的用量对除灰的影响。

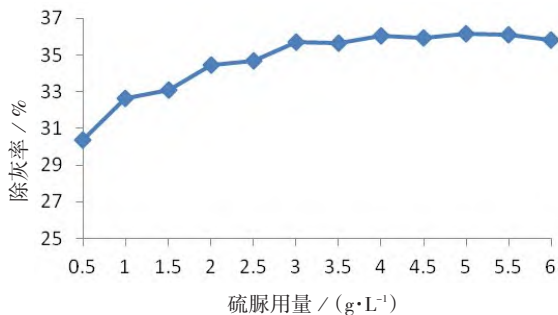


图2 硫脲用量对除灰率的影响

通过图2可知，硫脲用量为0~3 g/L时，除灰率随硫脲用量增加相应提高；当硫脲用量超过3 g/L后，除灰率变化不大。由此可知，硫脲的最佳用量为3 g/L。过多的添加硫脲，不仅不会提高清洁率，还会导致清洗剂的成分相互不兼容。

2.6 植酸用量对除灰的影响

植酸又称肌醇六磷酸酯，是一种环状多元醇磷酸酯，对Al³⁺有特别强的螯合能力。植酸中的磷酸根基团和羟基可与Al³⁺结合生成植酸铝形成稳定络合物，在铝材表面逐渐沉积成一层致密的保护膜，

在保护金属免受空气氧化腐蚀的同时可显著减少挂灰的生成。在所确定的表面活性剂的用量基础上添加植酸，并分析植酸的用量对除灰的影响。

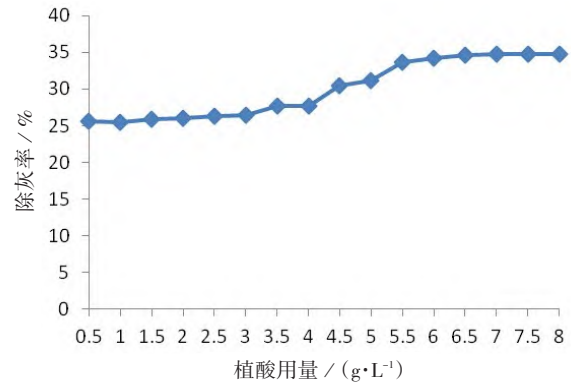


图3 植酸用量对除灰率的影响

通过图3可知，植酸用量为0~6 g/L时，除灰率随植酸用量增加相应提高；当植酸用量超过6 g/L后，除灰率变化不大。由此可知，植酸的最佳用量为6 g/L，此时的除灰效果最佳。最终通过单因素实验确定了最佳的除油与除灰的清洗剂各组分的用量为：PO嵌段FMEE用量6g/L，FMES用量6 g/L，伯烷基磺酸钠PAS-80用量为2 g/L，无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠用量7g/L，乙二醇单丁醚用量5 g/L，壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯用量4 g/L，硫脲的用量3 g/L，植酸的用量6 g/L。根据用量比例复配除油除灰二合一清洗剂的配方如表4。

表4 除油除灰清洗剂的配方

类别	名称	配比/%
清洗剂	PO嵌段FMEE	6
分散剂	磺酸盐FMES	6
渗透剂	伯烷基磺酸钠PAS	2
除灰剂	乙二胺二邻苯基乙酸钠	7
除灰剂	乙二醇单丁醚	5
抗静电	磷酸酯TXP	4
助洗	硫脲	3
助洗	植酸	6
其它	水	61

3 结论

(1) 在铝片脱脂与除灰工艺中PO封端FMEE和磺酸盐FMES对除油的影响效果最明显，螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠和溶剂乙二醇单丁醚对除挂灰的影响效果最明显，表面活性剂对除灰作用不

大。

(2) 在清洗工艺中添加壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP、硫脲、植酸都有助于除灰率的提升。最终确定了除油除灰二合一清洗剂的配方为: PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE 6%, 脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐FMES 6%, 伯烷基磺酸钠PAS-80 2%, 乙二胺二邻苯基乙酸钠EDDHA-Na 7%, 乙二醇单丁醚 5%, 壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯TXP 4%, 硫脲 3%, 植酸 6%, 水 61%。

参考文献

- [1] 颜建辉. 浅谈铝型材碱蚀工序的工艺控制[J]. 铝加工, 2002 (4): 31-32.
- [2] 何定洋, 刘静安. 铝板带材清洗工艺探讨[J]. 铝加工, 2005 (6): 25-26.
- [3] 唐安喜. 低泡沫环氧丙烷封端FMEE的合成与性能研究[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30 (3): 38-42.
- [4] 贾路航. 表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用[J]. 安徽化工, 2013, 39 (6): 37-40.
- [5] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用[J]. 化学工业, 2012, 30 (7): 30-32.
- [6] 唐安喜. 二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE合成中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2022 (2): 34-39.
- [7] 于兴凯, 卫杰刚, 左建民. 乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成以及在皂洗中的应用[J]. 染整技术, 2012 (9): 35-38.
- [8] 房秀敏. 非离子表面活性剂复配与浊点的关系[J]. 印染助剂, 1999 (2): 3-6.
- [9] 张静云. 壬基酚聚氧乙烯醚的生物降解行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [10] 蒋国新, 陈泽宗, 姜贻成. 钢铁件除蜡或除油后表面挂灰去除剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37 (16): 722-724.

Research and design of ash remover for aluminum alloy

Pan Jun

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co.,Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: A layer of ash will appear on the aluminum alloy under the condition of high temperature cleaning or strong alkali corrosion, which is mainly composed of carbon particles and silicon particles with little diameter, no matter it is lipophilic or hydrophilic cleaning agent, it is very difficult to clean the ash thoroughly. The ash hanging on the metal surface directly affects the quality of subsequent oxidation, coloring and spraying. A low temperature degreasing and ash removing cleaning agent was prepared by compounding the PO block fatty acid methyl ester ethoxylatesFMEE and FMES with the penetrating agent PAS-80, the ash removing agent EDDHA-Na and the solvent 2-butoxyethanol, the influence of phosphate ester, thiourea and phytic acid on the cleaning of ash was analyzed by single factor experiment. The formula of the two-in-one cleaning agent was determined as PO block FMEE 6%, FMES 6%, PAS-80 2%, EDDHA-Na 7%, 2-butoxyethanol 5%, TXP 4%, thiourea 3%, phytic acid 6%, pure water 61%.

Key words: blocked with PO; FMEE; FMES; degrease; ash removing

中南大学一项研究获突破

Al-Cu-Li合金疲劳裂纹扩展(FCP)作为疲劳损伤容限的常用性能参数之一,对影响材料的安全保证起着至关重要的作用。中南大学采用FCP试验来评价不同轧制工艺对Al-Cu-Li合金板材疲劳性能的影响,研究了晶粒结构对热轧(HR)和冷轧(CR)Al-Cu-Li合金疲劳裂纹扩展行为的影响。尤其是对晶粒和取向内晶界的影响,并给出了这些合金板在固溶处理后冷轧和热轧的晶粒形貌和晶体学表征。随后,详细分析了这些微观结构对这种不同取向合金的拉伸性能和FCP行为的影响。中南大学的研究发现,回复再结晶是HR试件在固溶过程中的主要机理,当裂纹尖端遇到亚晶界时,会发生明显的减速。而微裂纹亚晶界的聚结加快了裂纹扩展速度。在不同取向, HRT和CRT试样在LT取向下的疲劳抗力高于TL取向下的Paris阶段疲劳抗力,这归因于晶界的阻塞效应。当疲劳裂纹进入施密特因子值较低的晶粒时,大量滑移系统难以启动,导致应力集中,裂纹扩展受阻。