

文章编号: 1674-2869(2017)05-0427-05

复配制备水基金属切削液及其性能的研究

李杰¹, 张彬², 刘琼^{2,3*}, 郑平², 吴田^{1,2}

1. 湖北第二师范学院物理与机电工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 湖北第二师范学院化学与生命科学学院, 湖北 武汉 430205;

3. 武汉工程大学化工与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 三乙醇胺硼酸酯和三乙醇胺油酸皂为主要成分, 十二烷基二甲基甜菜碱作为主要添加剂, 复配制备水基金属切削液. 通过调整复配制备切削液的成分配比, 系统地测试与评估其防锈性, 防腐性、润滑性. 实验结果表明, 硼酸酯和油酸皂的复配作用使得配制的切削液具有优良的防锈性、润滑性, 质量分数为 2.5% 及 5% 的水基金属切削液稀释液各项性能优良, 并且十二烷基二甲基甜菜碱的加入降低了切削液对皮肤的刺激性, 从而减轻了对人体的伤害. 此外, 采用复配技术制备的切削液性能稳定, 易于存储, 环境友好, 在金属加工或机械加工中具有广泛的应用前景.

关键词: 三乙醇胺硼酸酯; 三乙醇胺油酸皂; 复配; 切削液; 防锈性

中图分类号: TG502.16 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.05.004

Preparation and Performance of Water-Based Metal Cutting Fluid

LI Jie¹, ZHANG Bin², LIU Qiong^{2,3*}, ZHENG Ping², WU Tian^{1,2}

1. School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China;

2. College of Chemistry and Life Science, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China;

3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Water-based metal cutting fluid was prepared from the main starting materials such as triethanolamine borate, triethanolamine oleic soap and dodecyl dimethyl betaine. The properties of water-based metal cutting fluid were systematically measured and evaluated by adjusting the composition proportion of the mixture. The experimental results show that the water-based metal cutting fluid exhibits superior anti-rust and lubrication performance by the combination of triethanolamine borate and triethanolamine oleic soap, the properties of the water-based metal cutting fluid diluent with mass fractions of 2.5% and 5% are excellent, and the addition of dodecyl dimethyl betaine can reduce the stimulation of cutting fluid to skin, thereby reducing the harm to the human body. In addition, the cutting fluid prepared possesses stable performance, easy storage and environmental friendliness. It is expected that the as-prepared cutting fluid will apply to the metal working and machining fields.

Keywords: triethanolamine borate; triethanolamine oleic soap; combination; cutting fluid; anti-rust performance

收稿日期: 2016-12-18

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划指导项目(B2017210); 湖北第二师范学院重点学科(应用化学); 湖北省教育厅重点项目(D20153001)

作者简介: 李杰, 博士, 讲师. E-mail: lijie@hue.edu.cn

*通讯作者: 刘琼, 博士, 讲师. E-mail: 240200025@qq.com

引文格式: 李杰, 张彬, 刘琼, 等. 复配制备水基金属切削液及其性能的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(5): 427-431.

LI J, ZHANG B, LIU Q, et al. Preparation and performance of water-based metal cutting fluid[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5): 427-431.

切削液是金属加工或机械加工工艺中常用的冷却剂和防锈剂,作为机械加工重要的配套材料,切削液主要功能是润滑、冷却、清洗、防锈等,能改善工件表面质量,提高加工精度,延长刀具寿命,提高工件表面的防蚀能力.近年来,随着金属切削加工技术的发展,对切削液提出了更高的要求.金属切削液正逐步由高能耗、高污染的油基切削液向低成本、低污染的水基切削液方向发展.但是与油基切削液相比,水基切削液的润滑性、防锈性稍差^[1-2].近年来,随着润滑剂、防锈剂和抗菌剂等研究的深入,采用复配技术研究开发具有较高防锈性和润滑性的水基金属切削液成为最新的发展趋势.

硼酸酯是一种新型的极压润滑添加剂,具有油膜强度高、摩擦系数低,以及良好的减摩抗摩性能等特点,且对人体无毒害作用,因而广泛地应用于水基金属切削液中^[3-4].例如,胡晓兰等^[5]合成的硼酸酯,含有硼、氮两种极压活性元素,在摩擦金属表面时发生化学反应生成边界润滑膜,增强了润滑性能.杨启如等^[6]研究的油酸二乙醇酰胺硼酸酯不仅具有良好的摩擦性能和水解稳定性,而且还能作为防锈剂抑制钢铁腐蚀.目前,越来越多的硼酸酯,如咪唑啉硼酸酯^[7]、含氮硼酸酯^[8]以及有机硼化合物SW-2^[9]等广泛的应用于防锈型切削液中.但是,硼酸酯单独作为防锈剂使用时,其防锈效果不佳.目前,利用多种无毒添加剂的协同效应来复配成高效的防锈切削液已取得了良好的效果^[10-11].油酸皂作为金属切削液中常用的添加剂,具有良好的清洗和防锈性能,常用于钢、铁、铝、合金钢、钟表元件等金属加工的清洗,并且能够增强金属的润滑性能^[12-13].因此,在此研究中,通过将硼酸酯与油酸皂进行复配,来制备具有优良的防锈性、润滑性,且性能稳定,对环境友好的金属切削液.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:油酸(工业级,酸值:196~204,碘值:85~95);硼酸(化学纯);三乙醇胺(分析纯);十二烷基二甲基甜菜碱(工业级);聚乙二醇-200(化学纯);二甲基硅油(工业级).

主要仪器:予华98-3型油浴锅及水浴锅;DZF-6050型恒温箱;绿博士/B-2型润滑油摩擦试验机.

1.2 制备方法

1)称取11 g油酸置于100 mL的圆底烧瓶中,

磁力搅拌下水浴加热至75 ℃,并保持此温度,待油酸全部溶解后,向烧瓶中缓慢加入12 g三乙醇胺,保持温度75 ℃,反应2 h后得到褐色澄清溶液,降温至35 ℃后保温待用.

2)在装有回流冷凝管的500 mL二口烧瓶中加入硼酸6.2 g与三乙醇胺59.7 g,磁力搅拌下油浴加热至130 ℃,保持此温度,反应4 h后,降温至100 ℃,在搅拌下,依次向三口烧瓶中加入步骤1)制备的全部反应溶液,聚乙二醇-200 5 g,二甲基硅油1 g,十二烷基二甲基甜菜碱2 g、水193 g,搅拌均匀,得到亮黄色澄清透亮溶液.

3)将步骤(2)制备的切削液原液用蒸馏水稀释成质量分数分别为1.5%、2.5%、5%的稀释液,待用.

1.3 测试方法

1)外观评定

外观按照GB/T 6144—2010 4.5进行评定.检查外观,应无分层、沉淀、成均匀液相.

2)储存安定性评定

储存安定性按照GB/T 6144—2010 5.1进行评定.如无分层、相变及胶状现象,即恢复原状,则为合格.

3)消泡性测试

消泡性按照GB/T 6144—2010 5.4进行测试.将切削液稀释液倒入100 mL具塞量筒中,使液面在70 mL处,盖好塞,上下摇动1 min,上下摇动的距离约为1/3 m,摇动频率为100~120次/分钟.然后,在室温下静置10 min,观察液面残留泡沫体积,不大于2 mL为合格.

4)腐蚀性测试

腐蚀性按照GB/T 6144—2010 5.6进行测试.

铸铁片:无锈,光泽如新A级;无锈但轻微失光B级;轻锈和轻微失光C级;重锈或严重失光D级,其中A级为合格,其它为不合格.

5)防锈性测试

防锈性按照国标GB/T 6144—2010 5.7进行测试.

单片防锈性试验.用滴液管吸取切削液稀释液,按梅花格式滴入5滴,于一级灰口铸铁试片的磨光面上(试片制备按照SH/T 0218),每滴直径为4 mm~5 mm.然后将试片置于底部注入蒸馏水的干燥器的隔板上,蒸馏水的液面为底部高度的1/3~1/2,合上干燥器盖,置于已恒温到(35±2)℃的恒温箱中,连续实验24 h,取出试片,进行观察.

叠片防锈性试验.将准备好的一级灰口铸铁

试片平放于干燥器的隔板上,试片的磨光面向上(试片制备按照SH/T 0218),用滴液管吸取切削液稀释液,涂布在试片上,然后再用另一试片的磨光面重叠其上.观察距试片边缘1 mm以内两叠面无锈蚀(光亮如初)或无明显叠印为合格.

6) 润滑性能的评定

切削液的润滑性能的实验室评定,采用绿博士/B-2型润滑油摩擦试验机,所添加砝码的重量代表切削液的润滑性,至电机停止转动时,添加的砝码越多,被测切削液的润滑性越好.

2 结果与讨论

2.1 切削液的理化性能评定

复配制备的水基金属切削液原液为淡黄色、澄清透明液体,长期放置(大于半年)不分层、无沉淀,无相变,其稀释液为半透明液体,耐硬水能力强,放置数天后无沉淀,pH值及消泡性均符合要求,结果如表1所示.

表1 切削液的表现性能

Tab. 1 Apparent properties of cutting fluid

液别	项目	结果
liquid category	item	result
浓缩液	外观	无分层、无沉淀、呈均匀液状
	储运安定性	无分层、相变及胶体状
	透明度	半透明
质量分数	pH值	8~8.5
5%稀释液	消泡性/[mL(每10 min)]	小于2 mL

2.2 腐蚀性

将4块同样规格一级灰口铸铁试片(8.7 cm×6.1 cm×0.3 cm)先用砂纸打磨,再用丙酮擦洗二次,热风吹干并称重后,迅速放入蒸馏水以及分别为1.5%、2.5%、5%的切削液稀释液中,试片顶端距液面10 mm左右,实验结束后取出试片,除尽附着的腐蚀产物,分别用蒸馏水和丙酮洗涤干燥后称重.其腐蚀性能评定结果如表2所示.利用1.3节中5)计算一级灰口铸铁在蒸馏水中以及不同质量分数切削液稀释液中的腐蚀速率以及不同质量分数切削液稀释液对一级灰口铸铁试片的缓蚀率结果如表3所示.

表2结果表明,质量分数为2.5%和5%的水基金属切削液稀释液,腐蚀性能合格,而质量分数为1.5%稀释质量分数的水基金属切削液防腐性能不能达到要求.从表3中可以看出,质量分数为1.5%

~5%的切削液稀释液,对一级灰口铸铁的缓蚀率随质量分数升高呈递增趋势,当质量分数达到5%时,其缓蚀率达到98.8%.

表2 不同质量分数切削液稀释液的腐蚀性能评定

Tab. 2 Evaluation of corrosion property of cutting fluid with different mass fractions

质量分数	时间	结果	级别
mass fraction / %	t / h	result	rank
0	24	重锈,严重失光	D级
1.5	24	轻锈,轻微失光	C级
2.5	24	无锈,光泽如新	A级
5	24	无锈,光泽如新	A级

表3 不同质量分数切削液稀释液的腐蚀速率与缓蚀率

Tab. 3 Corrosion rate and inhibition rate of the cutting fluid with different mass fractions

质量分数	腐蚀失重	腐蚀速率	缓蚀率
mass fraction / %	corrosion weightlessness / mg	corrosion rate / $\times 10^{-2} (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	corrosion inhibition / %
0	32.5	25.5	
1.5	5.4	4.2	83.5
2.5	1.7	1.3	94.9
5	0.4	0.3	98.8

由于三乙醇胺硼酸酯、三乙醇胺、三乙醇胺油酸皂均属于有机缓蚀剂,均由极性基团和非极性基团组成,其极性基团能吸附在金属表面,改变金属在溶液中的双电层结构,提高金属离子化过程的活化能;非极性基团远离金属表面作定向排列,形成一层疏水的薄膜,将腐蚀介质与金属表面隔离,阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质转移,使得金属腐蚀速率大大降低^[14].切削液质量分数越高,有机缓蚀剂的含量越高,对一级灰口铸铁的腐蚀速率越小.

2.3 防锈性能

表4结果表明,质量分数为1.5%~5%的切削液稀释液对一级灰口铸铁均有较好的防锈性能,试验时间内,各组切削液稀释液的防锈性能均合格.

本文复配制备的切削液稀释液能达到好的防锈效果,主要是由于三乙醇胺硼酸酯和三乙醇胺油酸皂分子中含有的N原子及O原子均含有孤对电子,可与Fe的d电子空轨道形成配位键,而发生化学吸附,形成配合物膜,改变金属表面状态,阻止氧气和水等分子与金属表面接触,从而起到防锈的作用^[15].

表4 不同质量分数切削液稀释液对一级灰口铸铁的防锈效果

Tab. 4 Effect of different mass fractions of cutting fluid dilution on the first grade gray cast iron

材料和条件 material and condition	质量分数 mass fraction / %	时间 t / h	结果 result
一级灰口铸铁 (单片, 35 °C±2 °C, RH≥95%)	50	24	5滴无锈
	25	24	5滴无锈
	15	24	5滴无锈
	0	24	锈蚀严重
一级灰口铸铁 (叠片, 35 °C±2 °C, RH≥95%)	50	8	无叠印、无锈蚀
	25	8	无叠印、无锈蚀
	15	8	无叠印、无锈蚀
	0	8	锈蚀严重

2.4 润滑性

表5结果表明,相比于空白样蒸馏水,不同质量分数切削液稀释液的润滑性均有明显的提高,同时,随着切削液稀释液质量分数的增加,润滑性也随之不断增强。

表5 不同质量分数切削液稀释液的试液润滑性评定

Tab. 5 Evaluation of liquid lubrication of cutting fluid dilution with different mass fractions

质量分数 mass fraction / %	砝码负荷 weight load / kg
5	≥4
2.5	4
1.5	3.5
0	1

油酸是一种润滑性能比较好的油性剂,但其不溶于水,在其分子链中引入亲水基团,通过配比可以生成水溶性油性剂,用三乙醇胺与油酸发生反应,可以生成水溶性油性剂三乙醇胺油酸皂^[16]。三乙醇胺油酸皂作为油性剂添加在切削液中,其极性基团吸附在金属表面上,碳氢链中的甲基横向吸附,构成牢固的吸附膜,起到润滑作用,在一定负荷和温度范围内可以阻止金属的直接接触、减轻磨损。同时,利用具有极压润滑性的三乙醇胺硼酸酯与之复配,使得制备的切削液具有优良的润滑性。

2.5 使用试验

不同质量分数的水基金属切削液稀释液,在夏天使用,其防锈性、润滑性均较好,切削液没有

异味,对操作者的皮肤无刺激,不伤手^[17]。

复配物质十二烷基二甲基甜菜碱,是一种两性表面活性剂,在酸性和碱性条件下,都具有优良的稳定性,与阴阳、非离子表面活性剂配伍性良好,不但对皮肤异常温和,而且可降低阴离子对皮肤的刺激性,有优良的抗静电发泡、耐硬水,防锈、杀菌等特性^[18]。十二烷基二甲基甜菜碱的添加,不仅可以降低切削液对皮肤的刺激,还能够增强切削液的杀菌和防锈性能。

3 结 语

本文采用三乙醇胺硼酸酯和三乙醇胺油酸皂复配制备的水基金属切削液为亮黄色透明溶液,无分层、无沉淀、呈均匀液状,可长期储存,其稀释液性能稳定,无沉淀,pH值及消泡性均符合要求。其中,质量分数为2.5%及5%的水基金属切削液稀释液对一级灰铸件具有良好的防锈性能、防腐性和润滑性能。十二烷基二甲基甜菜碱的加入降低了切削液对皮肤的刺激性。该切削液的制备工艺简单、原料易得、生产成本低,且对环境友好,性能稳定、使用方便。

参考文献:

- [1] 李玮,马涛,林广山. 水基金属切削液的研究进展[J]. 合成润滑材料,2009,36(4): 19-23.
LI W, MA T, LIN G S. Research progress of water based metal cutting fluid [J]. Synthetic Lubricants, 2009,36(4): 19-23.
- [2] 陈伟亚,吴璧耀,李世荣,等. 工业园产业规划循环经济模式分析与研究——武汉化工新城生态工业园产业规划实证研究之一[J]. 武汉工程大学学报,2007,29(1):37-41.
CHEN W Y, WU B Y, LI S R, et al. Analysis and research on circular economy model of Industrial Park——An empirical study on industrial planning of eco industrial park in Wuhan new town [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2007, 29(1): 37-41.
- [3] ZHENG Z, SHEN G, WAN Y. Synthesis, hydrolytic stability and tribological properties of novel borate esters containing nitrogen as lubricant additives [J]. Wear,1998,222(2): 135-144.
- [4] 王会镇,刘萍,陈明军,等. 高效水基型金属切削液的制备[J]. 西华大学学报(自然科学版),2017,36(1): 55-59.
WANG H Z, LIU P, CHEN M J, et al. Synthesis of high efficiency water based metal cutting fluid[J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2017, 36

- (1): 55-59.
- [5] 胡晓兰,梁国正. 硼酸三乙醇胺酯的合成及表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (2): 69-72.
HU X L, LIANG G Z. Synthesis and characterization of boric acid triethanolamine ester [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, 20 (2): 69-72.
- [6] 杨启如,张学凤,杨红刚. 油酸二乙醇酰胺硼酸酯对钢铁缓蚀性能的影响 [J]. 材料保护, 2002, 35 (2): 21-22.
YANG Q R, ZHANG X F, YANG H G. Effect of oleic acid two ethanol amide borate on corrosion inhibition of iron and steel [J]. Materials Protection, 2002, 35 (2): 21-22.
- [7] 傅俊红,胡丽天. 咪唑啉硼酸酯的制备及其减摩抗磨机理研究 [J]. 摩擦学学报, 2007, 27 (1): 29-34.
FU J H, HU L T. Study on the preparation of imidazoline boric acid ester and its friction and wear resistance mechanism [J]. Tribology, 2007, 27 (1): 29-34.
- [8] 张佳,杨红刚,陈琛. 环境友好型含氮硼酸酯的防锈性能研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33 (12): 73-76.
ZHANG J, YANG H G, CHEN C. Study on the corrosion resistance of environmentally friendly nitrogen-containing borate ester [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33 (12): 73-76.
- [9] 胡志孟. 一种新型的水溶性有机硼化合物润滑和防锈添加剂 [J]. 材料保护, 2000, 33 (4): 47-48.
HU Z M. A new type of water soluble organic boron compound lubricating and antirust additive [J]. Materials Protection, 2000, 33 (4): 47-48.
- [10] 李月,衣守志,吴家全. 环保型水基防锈剂的研制 [J]. 材料保护, 2011, 44 (5): 31-33.
LI Y, YI S Z, WU J Q. Development of environmentally friendly water-based antirust agent [J]. Materials Protection, 2011, 44 (5): 31-33.
- [11] 姬学亮,王芳,姬红. 复配型高水溶性金属切削液的研制 [J]. 江苏化工, 2008, 36 (4): 21-23.
JI X L, WANG F, JI H. Preparation of mixed type high water solubility metal cutting fluid [J]. Jiangsu Chemical Industry, 2008, 36 (4): 21-23.
- [12] 杨宏. 油酸在水基金属加工液中的应用研究 [J]. 润滑与密封, 2004, 7(5): 71-72.
YANG H. Study on Application of oleic acid in water base metal working fluid [J]. Lubrication Engineering, 2004, 7(5): 71-72.
- [13] 陈远霞,周海,陈文纳. 油酸二乙醇酰胺磷酸酯的合成及其防锈润滑性能研究 [J]. 化工技术与开发, 2008, 37 (3): 10-13.
CHEN Y X, ZHOU H, CHEN W N. Study on Synthesis of two oleic acid amide phosphate and its anti rust lubricating property [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37 (3): 10-13.
- [14] 李淑芬,赵永武. 新型复合硼酸酯环保型防锈切削液的研制 [J]. 江南大学学报(自然科学版), 2008, 7 (5): 587-590.
LI S F, ZHAO Y W. Development of a new type of environmentally friendly antirust cutting fluid [J]. Journal of Southern Yangtze University (Nature Science Edition), 2008, 7 (5): 587-590.
- [15] 李志林,韩立兴,陈泽民. 水基防锈剂的研究进展 [J]. 表面技术, 2006, 35 (5): 51-53.
LI Z L, HAN L X, CHEN Z M. Research progress of waterborne antirust agent [J]. Surface Technology, 2006, 35 (5): 51-53.
- [16] 张秀玲,贾晓鸣. 三乙醇胺及在水基切削液中的作用 [J]. 润滑油, 1999, 14 (5): 36-37.
ZHANG X L, JIA X M. Triethanolamine and its application in water based cutting fluids [J]. Lubricating Oil, 1999, 14 (5): 36-37.
- [17] 闫福安,王文芳. 水性环氧脂-丙烯酸树脂杂化体的制备 [J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(7): 5-10.
YAN F A, WANG W F. Preparation of waterborne epoxy acrylate resin hybrid [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(7): 5-10.
- [18] 梁志能. 十二烷基二甲基甜菜碱的合成、性质和应用 [J]. 广州化工, 1989, 8(4): 13-16.
LIANG Z N. Synthesis, properties and application of two alkyl methyl betaine twelve [J]. Guangzhou Chemical Industry, 1989, 8(4): 13-16.