

工业清洗中的腐蚀与防护

秦晓伟

索恺化学贸易（上海）有限公司

清洗在工业生产中扮演着极其重要的角色，它指的是通过物理或化学方法，将金属构件表面油污、泥垢等污染物去除的过程，为后序的电镀、涂装、焊接等工艺做准备。精密清洗，主要指的是针对新能源汽车、航空航天、电子和半导体等行业内精密零件的高要求清洗工作。

1. 清洗的概述

随着科学技术的进步，飞速发展的高精尖产品对材料的生产工艺提出了更高的要求，因此对清洗过程的管控也更加的重视。如何高效、彻底地去除零件表面的油污，在满足后序加工工艺要求的同时，不产生任何化学品残留，也不能对零件基材造成任何损伤，成了时下各大清洗方案供应商的最关注的话题。传统的清洗方式主要以水洗为主，通过利用水基清洗剂中表面活性剂的亲油基团，来捕获油脂，然后随着水剥离开工件表面，以实现清洗的目的。但是在使用过程中，水基清洗剂有非常大的局限性，即金属（尤其是有色金属）在与水接触时，除非是在特定的 pH 值范围内，否则很容易发生氧化反应。比如说铝合金在 $\text{pH}>10$ 的溶剂中，极易发生氧化，表面生出一层黑色薄膜；铜材料，在 $\text{pH}<4$ 的水中，会发生变色及有闪锈出现。因此针对不同种金属，必须要使用不同的水基清洗剂，配置不同 pH 的槽液，才能满足清洗的目的。所以在传统的金属加工工厂里，往往同时可以看到数个清洗槽并存。

在上个世纪，零部件制造商们在生产中发现，碳氢、氯化溶剂、改性醇等有机溶剂对油污有非常好的清洁效果。有机溶剂，依靠他们本身对油污相似相溶的物理特性，可以轻易地将油污给溶解，实现与工件的剥离。因为没有化学反应参与，改性醇等有机溶剂在满足清洗要求的同时，不会与基材发生任何反应。与水基清洗剂不同的是，同一槽有机溶剂可以同时清洗各种不同金属。企业只需在产线上放置一槽有机溶剂清洗剂，即可满足所有金属加工件的清洗需求，同时还不会产生污、废水。

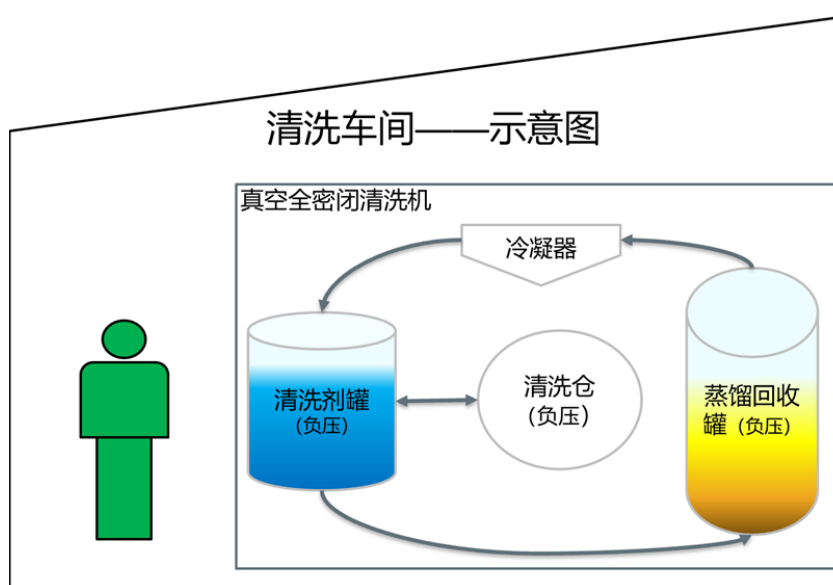


图 1 真空全密闭清洗设备系统

图 1 所示的是时下主流的真空全密闭清洗设备工作原理图。所有的清洗工序都在图中密闭设备里完成，清洗剂跟外界环境没有接触，杜绝了排放废气的可能；并且清洗剂可以在设备中不断通过蒸馏进行回收，可循环使用。该清洗方案拥有效率高，能耗低，清洗剂消耗极低，VOCs 排放极低等优势。因为这一系列特点，改性醇-密闭清洗方案，被广泛应用在汽车电子、散热器、电池、半导体等各大新材料产业中。

2. 清洗中遇到的腐蚀问题

但随着该清洗方案的推广，清洗供应商们观察到有并发问题出现。那就是在使用一段时间之后，清洗剂剂不可避免的出现了‘变质’：有酸臭的气味出来，并会伴有着设备腐蚀、工件腐蚀的现象出现。经深入分析发现，原来在金属加工所用加工油之中，含有大量的脂肪酸酯、乳化液、各种添加剂等等。因为清洗设备中各部位一般处在负压状态，并且温度一般较高(约 100℃)，被洗下来的脂肪酸酯等添加剂在这个条件下很容易发生裂解，生成酸。酸的存在与积聚，会给设备及工件带来极大的风险。



图 2 清洗过程中会有酸产生

脂肪酸酯等碳氢化合物裂解产生的酸，通常是有机化弱酸，以甲酸，乙酸居多。有机弱酸的危害相对较小，在产生初期，该酸并不会对设备或工作造成明显的破坏作用。但是如果放任不管，让有机酸不断积聚，等其超过一定阈值之后，就会对一些金属基材造成极大的腐蚀危害。如图 3 所示，在某个设备中发生了管路腐蚀的现象，经检测酸是有机酸，经过两年的时间积聚，达到了惊人的 16628 ppm 醋酸当量的高度；此时 pH=2.7。

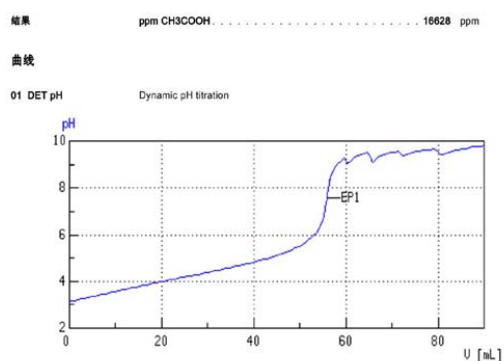


图 3(a) 酸含量高达 16628 ppm 醋酸当量 (b) 被腐蚀的管路

不同与有机弱酸的皂反应，由氯、硫化物添加剂裂解生成的强酸所引起的腐蚀，会来的迅速的多。在检测出氯离子浓度已经高达 260 mg/L 之后，因为没有及时干预，仅仅过了两周，设备就因腐蚀而严重损毁，如图 4 所示。该腐蚀发生时，酸含量仅有 800 ppm 醋酸当量，pH 却低到 2 以下。为了将被腐蚀的罐体修复，工厂花费了十几万以更换配件，花重金购买清洗剂，并且还不得不停掉整条生产线等待修复。造成了非常大的损失，让整个生产团队都背负了很大压力。



图 4 洗含氯油致罐体腐蚀

3. 酸化、腐蚀解决方案的发展

为了彻底的解决清洗过程中出现的腐蚀问题。科学工作者们，经过深入的分析了后，决定从罪魁祸首-酸那着手，以根治问题。最初，科学工作者们采用最直接了当的方法：加强碱——氢氧化钠，去中和酸，没有酸不就没有腐蚀了吗！针对大量存在甲酸、乙酸等有机弱酸，添加强碱去中和无疑是最好的方式。但是在实际应用中学者们很快就发现，那氢氧化钠(固体)本身并不溶于碳氢、氯化乙烯、改性醇等有机溶剂，因此无法直接与溶剂中存在的有机酸反应。氢氧化钠水溶液，与碳氢、氯化溶剂也是不溶，虽可溶于改性醇中，但是它的存在会影响到清洗质量——工件在清洗干燥后表面会出现白斑。并且，更严重的是，强碱会破坏清洗设备中的密封圈。该密封圈通常由氟、硅化物材料制成，长期处在强碱性环境中极易发生老化，引起破损。由此，经多次实践，最终得出结论是使用强碱这条路行不通。

那么有没有那么一种相对较弱的碱，即可以溶于有机溶剂，又能提供碱性，还不会影响到清洗质量？带着这样得考虑，学者们开始把眼光投放到有机化合物之中，在里面寻找，并最终锁定了有机胺化合物。学者们发现，如异丙醇胺等有机胺化合物，可以完全与改性醇等有机溶剂互溶，并且其沸点也相对较低，可以跟其他清洗剂一起被蒸馏回收，从而参与到整个系统循环里去；与弱酸生成的产物是酯类化合物，不会影响到清洗质量。由此可见，有机胺无疑是最好的选择。然而经过多年应用，效果却让人大失所望：有机胺对酸化情况的稳定与控制的作用，非常有限。有机胺作为弱碱，只有很少的部分会跟甲酸、醋酸等弱酸，并且该反应还可逆，很容易就达到了平衡状态，在初期时酸含量虽会下降，但

是随着清洗的进行，酸值又很容易回升上去，无法彻底解决问题。为了提高降酸效果而大量使用有机胺，也极易给设备的密封圈造成损伤，得不偿失。

无机强碱不行，有机弱碱也不行。学者们继续开始思考，究竟该如何打破酸化失控的困局，实现腐蚀防治的目的。如果直接与酸中和，降酸行不通的话，那么有没有可能换个方向，从其他方面降低酸的积聚，从而实现避免腐蚀风险的目的？带着这个思路，索恺化学的工程师们在长期观察中注意到，95%的酸是在蒸馏回收罐中产生的。蒸馏回收罐是通过利用清洗剂与油污的沸点差来让两者剥离，实现溶剂回收再生的；这个罐体的温度是整个系统中最高的，清洗剂与油污在里面不断被煮沸，并且还常有金属粉末混杂在其中。在金属粉末催化作用下，温度越高，油污中的脂肪酸酯、极压添加剂等就越容易裂解，生成各种酸。如果能在这个罐体中添加特定的抑制剂，或抑酸剂，可能会非常有帮助。按照这个思路，工程师们最后找到了一种噻唑类化合物上，该化合物可以与溶剂良好互溶，对抑制酸的生成有非常显著的作用；并且该化合物只在蒸馏单元工作，不会参与到再生循环，因此不会影响到清洗进程，进而会对工件、设备不会有任何损伤。无疑是最优选择。经过长期实践使用，发现该噻唑类化合物的抑酸作用非常显著，如图 5 所示，改性醇 DOWCLEN 1601 中酸含量的上升得到了极大的延缓，一个月时间里酸含量仅上升了 20 ppm 醋酸当量。

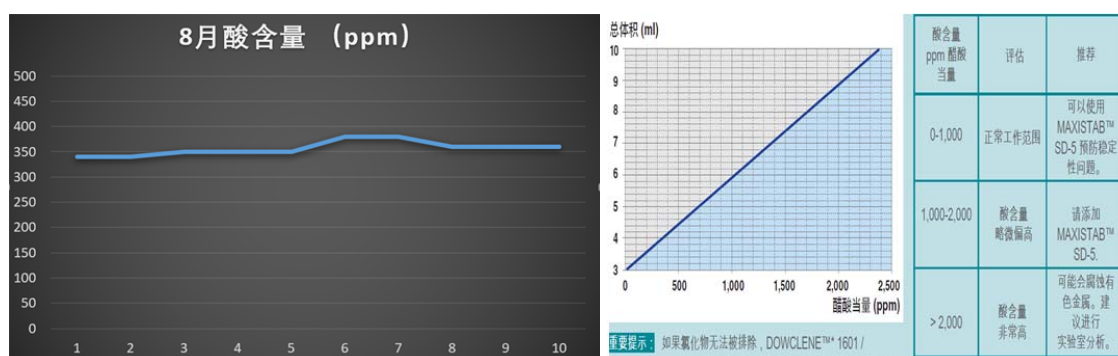


图 5 清洗线 8 月份检测数据

4. 结语：

随着新能源汽车、电池、半导体、航空航天等行业的大力发展，技术进步对材料提出了更苛刻的要求。高洁净度，高性能的新材料正被越来越多的行业所需求着。对清洗的重视也水涨船高。企业主们对工艺稳定性的关注与日俱增。“真的停不起”一位知名新能源汽车零部件制造厂商如是说，守着现场十二台大型清洗机正日夜不停地赶工，令他一刻也不敢松懈，“生产稳定对我们太重要了，你们一定要帮我做好管控，千万不能因为腐蚀而让设备宕机！”客观来说，持续性地添加抑酸物质给产线地管理上带来了压力。长远来看，研发出一个能一次使用，长时间有效的抑酸防腐方案，可能会是未来两年的发展方向。