

清洁热处理工艺材料及其应用

金荣植

热处理生产过程离不开工艺材料的消耗，如清洗剂、渗剂、防渗涂料、淬火冷却介质、喷丸用丸粒等，为避免和减少污染的产生，首先应采用清洁的热处理工艺材料，如环保清洗剂、聚合物淬火冷却介质、生态淬火冷却介质、高压气体（如N_2、H_2、He、Ar）等，在达到环境友好的同时获得优良的产品质量。

一、环保清洗剂及其应用

清洗可以提高热处理生产效率和热处理质量，与热处理有关的环保清洗属于清洁热处理范畴。在工件热处理前后，应根据工件表面污物的类型优先选择环保清洗剂。

1. 使用无氯代烃清洗溶剂

（1）常用的碱液清洗剂（质量分数为5%的Na_2CO_3溶液）无毒，用过的清洗液含油，不可直接排放，应把油分离回收再用。由润湿剂和醇类物质配制的专用清洗剂能与水无限互溶，渗透性和去污能力很强，可以使黏附在金属工件表面的油脂脱落。此清洗剂不含亚硝酸盐与磷酸盐，无毒，但用后需除油。

JB/T 4323.1《水基金属清洗剂》对金属清洗剂的技术要求：产品（清洗剂）应对人体无害，无强烈刺激气味；产品使用浓度大不大5%（质量分数）。

表1为某公司生产的多种热处理用清洗剂。

表1 热处理用清洗剂

清洗剂型号与名称	用途	特性
KR-200水基金属清洗剂	热处理前后以及机加工工序间的清洗，适用于清洗金属表面的淬火油、切削油、磨削油、拉拔油、防锈油等各类油污	低泡高效，清洗能力强，较强的防锈能力，不含亚硝酸盐、磷酸盐等危害水体的物质，安全环保，对工件及清洗设备无腐蚀
KR-F300多用炉专用清洗剂	属于水溶性的碱性低泡型水基金属清洗剂，适合于具有溢流装置的多用炉清洗设备	油水分离性好，具有防乳化能力，不影响化学热处理效果，不含亚硝酸盐、磷酸盐等危害水体的物质，安全环保
KR-F400齿轮专用清洗剂	用于齿轮热处理前后的清洗	不影响齿轮化学热处理质量，具有较好的油水分离性和防锈性，不含亚硝酸盐、磷酸盐等危害水体的物质，安全环保
KR-FJ200重油垢清洗剂	用于机加工、热处理等工序过程中所使用到的切削油、淬火油、防锈油、研磨膏等	清洗后金属表面低残留、易漂洗，在某些工艺下，可代替汽油、煤油、柴油的清洗，不含亚硝酸盐、磷酸盐等危害水体的物质，安全环保
KR-L200网带炉专用清洗剂	适合于网带炉清洗机的水溶性的碱性低泡型金属清洗剂，用于热处理工件的淬火前后清洗	低泡高效，具有一定的油水分离性，废水处理容易，较好的防锈性能，清洗后短期存放不需防锈处理，不含亚硝酸盐、磷酸盐等危害水体的物质，安全环保
KR-R溶剂金属清洗剂	是一种安全高效的碳氢溶剂金属清洗剂，适用于各种金属工件的擦洗、浸洗和喷淋，对油脂、炭黑等污物具有极好的溶解能力，可用于碳氢溶剂型真空清洗机	闪点高、安全性好，无毒性，对矿物油污垢有极佳的溶解去污能力，清洗后金属表面无残留，对工件及清洗机无腐蚀，安全环保

（2）清洁度要求高的零件需经过溶剂清洗，即用溶剂使黏附在工件表面的油脂溶解后脱离。以前常用三氯乙烯或三氯乙烷等溶剂蒸气除去工件表面油脂。由于含氟氯烃溶剂（如三氯乙烯、二氯甲烷、四氯乙烯、三氯乙烷）对大气环境产生二次污染，可采用有机溶剂（如戊烷）清洗、碳氢溶剂真空清洗等代替含氟氯烃溶剂清洗。

2. 用超临界液体CO_2代替氟氯烃清洗工件

美国GCG Technologies Inc公司开发了一种Deflex Process清洗技术，用超临界液体CO_2代替氟氯烃（CFCs）清除多种材料上的污染物和油污，清洁环保。

该方法是将液态CO_2在30℃和7550kPa压力下通入盛有零件的容器中，载满污物的溶液从容器中泵出并立即膨胀成气体，气体经压缩冷凝后可重复使用，沉积下来的切削油等污染物可收集回收利用。超临界态的高能溶液既不是液体，也不是气体，既具有液态性质，也具有气体的扩散性。超临界CO_2表现出溶解选择性，根据压力、温度及混合效果可以覆盖三氯乙烷溶剂等的溶解范围。

针对污染物的选择溶解是超临界CO_2的主要优点之一。使用超临界CO_2清洗工件无需干燥工序，工件也不会产生锈蚀，清洗速度比真空清洗快数十倍。

二、环保淬火冷却介质及其应用

1. 聚合物淬火冷却介质及其应用

聚合物淬火冷却介质是以聚合物、添加剂和缓蚀剂作为溶质的水溶液。聚乙烯醇（PVA）、聚烷撑二醇（PAG）、聚丙烯酸盐（PSA）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）和聚乙烯恶唑啉（PEOX）等聚合物溶液无毒，改变溶液浓度可调整其冷却能力，使其冷速变化在水油之间，以适应不同钢种的淬火冷却。在某些场合代替油淬火，可避免油烟污染。

表2为聚合物淬火冷却介质分类及使用特点。目前市场上销售的部分聚合物淬火冷却介质及其主要性能见表3。

环保效果：国内某公司委托上海市预防医学研究所对淬火中的UCON E（质量分数15%）淬火槽挥发气的测定结果表明，甲醇与醋酸乙酯均未检出，甲醛均值0.022mg/m^3（标准限值0.0015~0.04mg/m^3），氧化氮均值0.049mg/m^3（标准限值0.035~0.06mg/m^3），工作场所的有害物质均低于有关的标准限值。

2. 生态淬火冷却介质

美国好富顿公司研究采用植物油代替矿物油，一是认为植物油是可再生资源；二是植物油对环境无害，并预见未来理想液态淬火冷却介质是生态淬火冷却介质，其是以植物油为基加入添加剂（如提高抗氧化能力的添加剂）的天然淬火油。例如好富顿公司开发的植物油基生态淬火油Bio Quench 700。

（1）生态淬火冷却介质性能。图1为好富顿公司测试的植

表2　聚合物淬火冷却介质分类及使用特点

分类	使用特点
PAG淬火冷却介质（聚烷撑二醇）	PAG对机械降解相对稳定，具有逆溶性，热分离温度（浊点）在65~85℃。盐对PAG淬火冷却介质的污染会严重影响其冷却性能，因此用盐浴加热奥氏体化的工件一般不宜用PAG淬火剂
聚乙烯恶唑啉（PEOX）溶液	PEOX作为非黏性淬火冷却介质主要用于感应淬火
PVA淬火剂	PVA是聚乙烯醇溶液，用于感应淬火的喷冷时的浓度为0.05%~0.3%，也可用于工件的整体浸入淬火。其工作温度应严格保持在25~45℃。该介质的冷却能力介于水油之间，可减少淬火工件变形，避免开裂
PVP（聚乙烯吡咯烷酮）	PVP不显示热分离特征，一直可使用到水的沸点，但对浓度的微小变化、介质温度及搅拌都很敏感。一般使用浓度约10%，外加防锈及防腐剂等添加剂
PAO（聚氧化烷撑）	PAO是一种共聚物，具有逆溶性，热、机械稳定性较好，使用寿命长，带出量少，而且浓度可在现场测定，是目前使用最广泛的聚合物淬火介质之一

物油和矿物油的淬火冷却性能曲线。由图1可见，植物油的最大冷速向高温移动，几乎没有蒸汽膜阶段，最大冷速高、最低冷速小，故植物油冷却均匀，工件畸变小。

（2）应用效果。在密封多用炉中使用生态淬火冷却介质两年半内，被处理的钢材有油淬工具钢、合金渗碳钢和低中碳素钢，工件截面尺寸为0.4~100mm，油温60~105℃。据用户报告，处理后的工件硬度、力学性能、尺寸稳定性和表面状态都合格。对AISI 52100钢（相当于GCr15钢）轴承套圈在美国某一轴承厂的连续淬火炉中进行12个月的生产试验。与此同时，还对120℃的生态油和普通淬火油的冷却性能作了对比测试，其结果见图2。用植物油淬火后的零件硬度、尺寸稳定性、圆度和普通淬火油都没有区别，而锥形零件的圆度却比普通淬火油时小得多。植物油闪点高，热油淬火安全，且工件带出油的损失比普通淬火油少60%。

（3）环保效果。植物油容易降解，其降解率可达75%以上，欧洲有降解80%~100%的试验数据，而矿物油只能降解10%~40%。植物油的沸点和闪点都比矿物油高，油烟毒性很小，还可以再生，不易水解、抗氧化能力强、低温黏度低、黏度范围窄。目前植物油价格比矿物油虽贵，但使用寿命长，工件淬火质量好，对环境相对友好，在一定程度上可得到补充。

3. 淬火冷却介质的碳足迹

为了减少热处理油烟排放，开发环保减碳的新型替代产品，好富顿公司在淬火冷却介质开发及应用方面做了大量工作。表4为好富顿公司在对比淬火冷却介质（主要指聚合物水溶液）和淬火油在碳排放方面的监测数据。

三、以高压气体淬火代替油淬火

工件在奥氏体化温度加热后施加0.5~2MPa高压气体淬火可达到静止油或高速循环油甚至水的

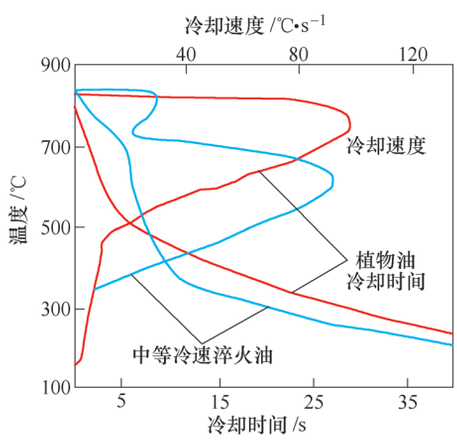


图1 生态淬火油和普通中速淬火油在60℃的冷却性能比较

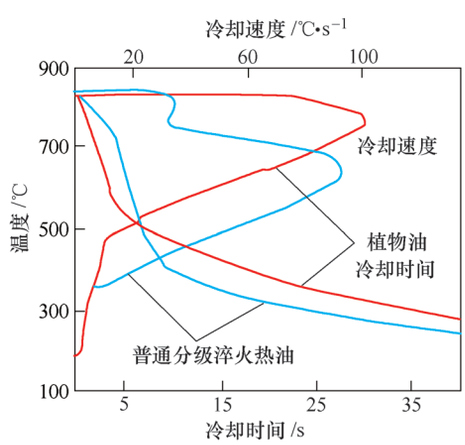


图2 生态淬火油和普通淬火油在120℃时的冷却性能比较

表3 部分聚合物淬火冷却介质及其主要性能

产品性质	华立		德润宝		好富顿	科润		陶氏	
	PAG 今禹8-20	PAG 今禹8-60	Aqua-tensid	Ferr-qu-ench LQR	PAG Aqua-Quench 251	PAG KR6480	PAG KR6380	UCON A	UCON E
相对密度（20℃）/g.cm^{-3}	1.09	1.09	1.093	1.04	1.078	1.09	1.07	—	1.075
运动粘度（40℃）/cSt	360±40	280±30	290~340	~500	280±20	480	380	（37.8℃）475~604	（37.8℃）242~297
防锈性	合格	合格	—	—	≥5%有良好防锈性	—	—	通过	通过
pH值	9.0~11.0	9.0~11.0	9.65~10.05	9.5	9.5	9±1	9±1	7.5~9	7.5~9
浊点/℃	70	73	67	—	74	70±5	70±5	倾点 -16	倾点 -11

淬火效果，目前可部分采用高压气体淬火代替油淬火。其最大优点是避免油淬产生的烟气污染，而且可免去常规碱液清洗工序和含油液体的排放问题。处理后的零件表面清洁度高，无需后续清洗和喷丸清理工序，无SO_2、CO排放问题，因此属于清洁热处理技术。

气体淬火最大的特点是淬火无蒸汽膜阶段，工件整个淬火过程传热更为均匀，畸变规律性更强。

气淬一直用于高淬透性工件的淬火，近年来已将其应用领域扩展到普通油淬或水溶液淬火的钢种。

1. 高压气淬用气体

工件在真空炉加热或低压渗碳（碳氮共渗）后，采用高压N_2、He、H_2进行气体淬火。通过循环使用N_2、He、H_2的气冷系统，从而大幅提高了冷却能力。高压气体淬火易于通过计算机程序控制气体流速、压力和流向，改变气体的冷却特性，使工件冷却均匀，马氏体转变区使用小风量，从而减小工件淬火畸变。

钢件渗碳后在气体中冷却比在液体中冷却的均匀，因此淬火畸变也小。批量的合金钢渗碳件在气体中冷却要达到油淬的冷速，必须使气体保持在1MPa以上压力，而且尚需具备良好的气体本身的热交换（冷却）和流动循环条件。各种气体的传热性能有很大差别，氢气（H_2）的传热性最好，其次是氦气（He），再次是氮气（N_2）。N_2冷却性能虽差，但价格最低，因此目前多采用N_2进行高压气淬。

表4　好富顿公司淬火冷却介质的碳足迹

产品		评述	挥发性有机化合物/（$g·L^{-1}$）
聚合物水溶液	Aqua-Quench 110	ACR，净产品（原液）	4.0
	Aqua-Quench 251	PAG，净产品（原液）	0.0
	Aqua-Quench C	PVP，净产品（原液）	0.0
	Aqua-Quench 3600	PEOX，净产品（原液）	0.0
淬火油	Houghto-Quench 100	18 cSt，没有添加剂的石蜡基础油	1.0
	VHoughto-Quench G	中速，有抗氧化剂和提速剂的18 cSt油	8.0
	Houghto-Quench K	高速，有抗氧化剂和提速剂的18 cSt油	21.0
	Mar-Temp 335	有强有抗氧化剂和提速剂的70 cSt回火油	2.0
	Mar-Temp 755	有强有抗氧化剂和提速剂的70 cSt回火油	2.0
	Mar-Temp 2565	有强有抗氧化剂和提速剂的70 cSt回火油	1.0
	Bio Quench 700	有抗氧化剂的140 cSt植物基础油（生态油）	0.0

注：碳足迹指直接或间接支持人类活动所产生的温室气体总量，通常用产生的CO_2吨数来表示。1cSt=$10^{-6}m^2/s$。

国际上已经普及0.5~0.6MPa的高压气淬炉，ϕ60mm高速工具钢在工业装炉量下，用0.5~0.6MPa的高纯度N_2冷却，可获得64~65HRC的硬度，热硬性良好。采用气体N_2、H_2回收技术可使成本大幅降低，促进了混合气淬技术的普及推广。

Ipsen公司开发的双室高压气淬炉，当真空双室炉气淬时，可用0.1~2MPa的N_2或He。国产如WZDGQ-60型单室高压气淬炉（≤1.0MPa）。采用高纯度氮气99.999%（体积分数）进行气淬，可以用于有效厚度≤400mm工件的直接气淬和分段气冷淬火。

2. 气体的分级淬火技术

法国ECM公司注册了分级气淬（Interrupted gas quenching）方法，分级温度可设置于180~200℃，通过等温停留使工件进行自回火，因而可以取消淬火后的一般回火工序，从而节省了能源。

法国ECM公司开发了一套气体淬火专用程序软件，即Quench AL冷却模拟软件。在气淬过程中，通过气体的压力和搅拌速率的变化可用来控制淬火强度。采用可变强度的分级淬火可以使已畸变零件的畸变程度控制到最小。在*Ms*点附近进行等温，减少零件表面与心部的温差，使得之后的马氏体转变产生更少的应力畸变。

针对不同装炉量、材料淬透性及产品要求，使用了最新的变频驱动技术，气体（如N_2）注入压力0~2MPa，采用两个130kW的电动机，0~100%可调。借助这两个优势，可使得淬火冷却工艺和奥氏体等温转变图尽可能地接近，避开某些畸变极易产生的临界阶段。

ECM公司比较了气体分级淬火和强度不变的气体直接淬火之间的区别。对于传动齿轮，其齿

向畸变的平均值从13μm减少到4μm。对于传动齿环，外径的畸变减小为原来的1/4。而且，在以上两种试验中，在炉内装料区的各个部位检测到的结果是高度一致的。即该工艺同时解决了畸变问题和畸变一致性问题。

在国内，上海汽车变速器公司等用于轿车变速器齿轮、齿轮轴等低压真空渗碳、高压气淬。

四、用流态粒子代替盐浴

流态粒子炉可采用的粒子有石墨，Al_2O_3或SiO_2颗粒，使用的气体可以是压缩空气、燃烧气体产物或含活性成分（N、C）的气体，热源可以是气体燃烧，也可以是电阻加热。

这种炉子升温快、传热系数高、节能效果显著，并可以实现少无氧化，加热均匀，没有废盐渣的排放污染问题，由于石墨粒子不停地流动，会有细小的粒子向炉外飞出，在排风口处增加布袋式除尘器，除尘效果可达99%。其属于清洁热处理设备与技术。

流态粒子炉能够实现无氧化加热，是一种简易且经济的保护气氛炉，当采用石墨粒子为介质，以空气为流化气源时，由于气化效应，在中温段（840~930℃）炉气以中性或还原性气氛为主，不需要再通其他保护气，即可实现无氧化、无脱碳加热。若采用Al_2O_3粒子，以工业氮气为流化气源，即可实现无氧化加热。

盐浴炉启动慢，散热大，能源利用率低，有些还有毒性。流态炉启动快、能耗与污染少、设备投资少，加热效率接近盐浴，因此流态炉是代替盐浴炉的重要途径之一。

流态粒子炉还可以代替硝盐炉进行等温淬火，避免“三废”污染。

用流态粒子炉取代盐浴炉应用：对滚珠丝杠螺母、轴承环、汽车高强度U形螺栓等标准紧固件、冶金轧辊等进行加热淬火，不仅提高了热处理质量，而且达到了节能环保的目的。

五、用湿砂代替干砂喷砂

传统的干式喷砂加工时，因砂粒高速撞击金属表面，容易破碎而产生大量粉尘，污染环境。热处理用干砂喷砂机因效率高、效果好，使用量很大，但产生的粉尘（主要是SiO_2粉尘）大，对工作现场及周围环境造成污染，影响公众健康。

对此，可以采用湿式喷砂机代替干式喷砂机，不但效率高、表面质量好，而且无粉尘产生，环保、节能。GB 15735《金属热处理生产过程安全、卫生要求》规定，喷丸设备应优先利用湿法喷砂设备。

湿式喷砂机，即液体喷砂机，一改传统的干式喷砂方法，它是将砂（磨料）置于水中制成磨液，用磨液泵和压缩空气，通过喷枪将磨液高速喷射到工件上，从而达到清理和光饰的目的。液体喷砂高效，磨料消耗少，能够提高工件表面粗糙度和强度，并从根本上改变了对环境的污染问题。

湿式喷砂设备选择参见表5。

表5　热处理用高压水射流喷砂机规格及技术参数

分类	电动机功率/kW	工作压力/MPa	清理能力/（$m^2 \cdot h^{-1}$）	应用范围
零件喷砂机	20~40	22~30	70kg/min	小型零件，大批量清理
	20~40	22~30	15~30	中型零件，大批量清理
	18.5	22~30	10~15	中小型零件，小批量清理
	20~40	22~30	15~30	短杆状零件，大批量清理
	18.5	22~30	10~15	大型零件清理
专用喷砂机	20~90	25~30	1件/5s	汽车传动轴全自动清理

作者简介：金荣植（1962—），男，高级工程师，哈尔滨汇隆汽车箱桥有限公司副总工程师，已在专业杂志上发表论文100余篇，其中有5篇被美国工程索引（Ei）收录，1篇获中国热处理行业协会优秀论文奖，已出版8部热处理著作，获省、市科技成果各一项，获4项发明专利和2项实用新型专利。

MW 20170419