

PAG 淬火剂是以特定的聚醚类非离子型高分子聚合物(PAG)加上能获得其他辅助性能的复合添加剂和适量的水而制成的。使用中,淬火液可能发生的变化主要有两类:一类是其冷却性能上的变化,另一类是其防锈和防腐蚀等性能的变化。因为使用 PAG 淬火剂的目的是调节水的冷却特性,以下将重点讨论冷却特性的变化,最后提一下防锈和防腐蚀问题。

## 1 PAG 组分的变化

淬火液的冷却特性决定于其中 PAG 组分的特性和数量。其他提供辅助性能的添加剂对淬火液的冷却特性几乎没有影响。淬火液中所含 PAG 聚合物的变化包括量的变化和质的变化两部分。

### 1.1 淬火液中聚合物量的变化

生产中,工件带出与受高温氧化分解都会使聚合物的量减少。淬火过程中,工件周围液温升高,PAG 聚合物从溶液中脱溶出来并靠其润湿性以富水的包膜形式粘附在工件表面上,从而调整工件的冷却速度。工件冷却下来后,粘附在工件表面的聚合物又会回溶到淬火液中。回溶需要一定时间,而生产中往往等不到聚合物回溶干净就将工件从淬火液中取走。因此,工件带出的液体中 PAG 含量往往高于所用淬火液中 PAG 的平均浓度。长期、大量淬火后,淬火液中 PAG 的相对浓度必然逐渐降低,而其他添加剂组分的相对含量就随之增长。因此,回溶得越充分,淬火液中 PAG 组分的相对减少就越慢,即其冷却特性越稳定。

### 1.2 PAG 的氧化分解

配制 PAG 淬火液的聚合物具有很高的化学稳定性,在室温下与一般的酸碱不发生反应。只有在 250 的高温且又有氧存在的条件下才被氧化分解。淬火过程中,粘附在工件表面的聚合物膜大部分可以因为其中及其周围的水分被气化而保持在不高于水沸点的温度。但紧接工件表面的部分仍然可能升到更高的温度而发生氧化分解。分子量低的氧化分解产物成气体跑掉,其他部分则留在淬火液中。在高温和机械剪切作用下发生断链而又存留下来的 PAG 断链产物也将不再具有原来的调整冷却特性能力,而成为非有效成分存在于淬火液中。淬火液的浓度越大,淬火中工件表面形成的聚合物膜越厚,发生这种分解的量就越多。热处理生产的产量越大,淬火液使用的时间越长,这种分解和断链残留物就越多。

## 2 非 PAG 组分的变化

### 2.1 添加剂组分的质的变化

添加剂组分无逆溶性,始终平均分布在溶液中,加上其浓度低,受高温影响少。因此,生产中发生变质的量也少,变

质产物也基本不挥发。添加剂组分的质的变化,通常只降低淬火液的防腐蚀性和消泡性等辅助性能,而基本不影响淬火液的冷却特性。

### 2.2 添加剂组分量的变化

前面谈到,淬火工件带走的液体中,PAG 组分的相对浓度往往高于淬火液的平均值。因此,经过长期使用的淬火液,添加剂组分的相对浓度总是比新配制的高。然而,生产中作补充的淬火剂通常具有固定的组分比例。于是,淬火液使用得越久,淬水量越大,以及淬火剂补充量越多,淬火液中添加剂及其变质残留物的相对浓度就越高。相反,有效 PAG 组分的相对浓度也就越低。

### 2.3 自来水含可溶物的积累

自来水中加入 PAG 淬火剂而配制成 PAG 淬火液,因此自来水也是这种淬火液的组分。生产中,自来水容易挥发,需要经常补充。

自来水不是蒸馏水,其中总含有少量但多种水以外的物质。使用中,水挥发后,原来溶解在其中的不挥发物质将留下来。结果,水中这些可溶物及其在使用中的可溶变质残留物的浓度会增高。这些物质在水中积累起来,浓度会越来越高。时间一长,有的得到饱和,更多的部分就进入沉渣中。

### 2.4 外来污染物

除淬火剂和水外,生产中不免会给淬火液带进其他物质。如工件带入的氧化皮,以及现场常见的可溶和不可溶物质。其中的不溶物有的形成沉渣,有的悬浮在淬火液中。可溶物也成为溶液的组分,并通过积累使浓度增大。这些可溶和不溶的外来物质就构成淬火液中的外来污染物。外来污染物基本不影响淬火液的冷却特性,但其中的可溶物会增大溶液的折光率。

## 3 常见浓度测量方法

当前,使用 PAG 淬火剂的工厂用来测量浓度的方法有折光仪法、粘度法和真实浓度法。根据上述 PAG 淬火液的变化规律,下面逐一对此 3 种方法加以分析评价。

### 3.1 折光仪浓度法

所有溶解进水中的物质都会改变水溶液的折光率。溶质对溶液折光率的贡献与其在该溶液中的浓度成正比,而溶液的总的折光率又是各溶质对溶液折光率的贡献的简单叠加值。根据这种规律,用折光仪测出的将是溶液中所有溶质的总的折光率。因此,新配制的 PAG 淬火液的折光率是其中的 PAG 聚合物组分和添加剂组分的折光率之和。如图 1 中 A 所示。前面谈到,淬火液使用后,PAG 聚合物的相对浓度会降低,而添加剂组分的相对浓度则要升高。同时,由于水分挥发,自来水中的可溶物质的浓度也会升高。此外,淬

火液不免要受到污染,可溶污染物也要增大溶液的折光率。这样,使用后淬火液的折光率就是由聚合物、添加剂、水的自身污染物和外来污染物等4部分对折光率的贡献相加而成的。如图1中B所示。可以看出,生产中用折光仪测量淬火液浓度时,为了保持一定的PAG浓度,必须使用更高的折光仪读数浓度。淬火液的使用时间越长,淬火量越多,污染越严重,要求的折光仪浓度就越高。不明白这个道理,继续按新配制淬火液时的折光仪读数控制淬火液浓度,就会因其中PAG聚合物浓度偏低,冷却速度偏快而引起淬火开裂。

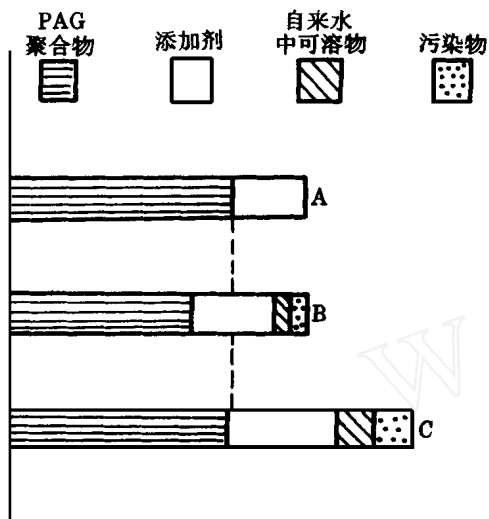


图1 PAG淬火液总折光率的构成  
A. 新配制的溶液 B. 使用后的溶液  
C. 使用后具有相同PAG量的溶液

### 3.2 粘度测量法

PAG淬火液的粘度随淬火剂的浓度增高而增大。在PAG淬火剂中,PAG聚合物组分对淬火液的粘度提高起着决定性的作用,而其他组分(包括污染物)的影响相当小。因此,用测量粘度的办法能比较好地排除其他组分的影响,测出溶液中PAG组分的浓度。

但是,对于使用较久的PAG淬火液,用粘度测量法会高估了溶液中的有效浓度。可能出现的危险仍然是溶液冷却速度过快。

### 3.3 真实浓度测量法

真实浓度测量法是北京华立精细化工公司首先提出来的。这种方法是利用PAG聚合物特有的逆溶性,采用加热分离的办法,把溶液中有逆溶性的聚合物与无逆溶性的其他组分分离开,再计算淬火液浓度的折光仪测试法。由于能测定溶液中有逆溶性的聚合物浓度,因此能在稍长的使用时间内比较好地测量和控制淬火液浓度。由于不受其他组分含量多少的影响,而且只需一只普通的折光仪,应当说它是比较好的测定溶液中PAG总量的方法。

但是,也同粘度测量法一样,只按这种方法控制浓度,时间一久,实际的冷却速度会偏高。因此,如不加注意,也有淬裂危险。

### 3.4 关于PAG淬火液的有效浓度

淬火冷却中,不仅能从工件周围超过浊点的水中脱溶出来,而且还可能同其他脱溶出来的PAG聚合物一起粘附在工件表面上的这部分PAG的浓度,我们把它叫做有效浓度。取淬火液在烧杯中作加热试验发现,新配制的淬火液,当被加热到沸腾温度时,脱溶出来的聚合物能全部呈絮状团聚在一起,并因裹带了水蒸气而首先浮在液面上。经过长期使用过的PAG淬火液被加热到沸腾温度时,就可能有一部分脱溶出来的聚合物不是与其他聚合物相聚成絮状,而是独自像雪花一样下沉到杯底。这样的淬火液,用粘度法或真实浓度法测量的浓度虽较高,但其冷却特性却与较低浓度的新配淬火液相当。显然,呈雪花状下沉的那部分聚合物就属于非有效部分。采用粘度法或真实浓度法都不能将非有效聚合物分开,因而也不能准确地控制经过长期使用的淬火液的冷却特性。雪花状脱溶物的形成原因尚不清楚,但估计与淬火液的污染和高温下大分子量的PAG的断链产物中有逆溶性的部分有关。

存在于溶液中的某些污染物,包括一些悬浮物,它们如果能聚集在脱溶出来的PAG表面上而使界面能低于聚合物与溶液的相界面的界面能,则PAG聚合物该部分表面就将失去与其他PAG聚合物接触并团聚的条件。表面上聚集了这些污染物的脱溶PAG小珠子,因为失去了聚团和黏附到工件表面的能力,便成了无效的脱溶物。

综上所述,PAG淬火液中具有逆溶性的组分并不都能起到调节冷却特性的作用。因此,当淬火液使用较长时间后,为保证与新配制时相同的有效浓度,必须采用更高的真实浓度。如图2所示。

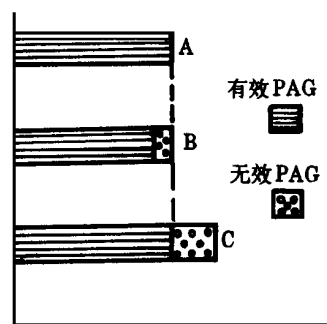


图2 PAG淬火液中的有效和非有效组分  
A. 新配制的溶液 B. 使用后的溶液  
C. 使用后具有相同有效PAG量的溶液

## 4 最好的办法是凭冷却特性来控制浓度

使用PAG淬火剂的目的是把它作为水的添加剂加入水中来调节其冷却特性。因此,热处理生产中要求控制的也应当是淬火液的冷却特性。前面提到的折光仪测试法,粘度测试法,以及真实浓度测试法的采用,是利用与这些参数的间接关系来反映淬火液的冷却特性。

前面分析了常用浓度测量方法对使用较长时间的淬火液测出的浓度往往高于实际的有效浓度。如果不加以修正,

容易引起淬裂。修正的办法有两种,一是凭经验从工件的淬火效果来调整浓度,二是用冷却特性仪来控制浓度。

凭经验调整浓度的做法是对工件的淬火态硬度作记录,作成图表,用来观察同类工件的硬度变化趋势。当发现工件的淬火硬度连续偏高到一定程度时,及时采取升高淬火液浓度等办法来降低实际的冷却速度。这就可以防止出现淬裂。而当发现工件的硬度连续一段时间偏低或硬度高低不均以及有较大变形时,考虑降低淬火液浓度来增大冷却速度。经验法需要经验和严格的管理,需要责任心,但却很有效,很可靠,适于由工程技术人员来做。

用冷却特性仪来控制浓度,具体的做法是定期测量淬火液的冷却特性,主要凭其 300℃ 冷速来确定溶液的有效浓度,再用折光仪按比例来控制浓度。有条件的工厂自己购买一台冷却特性仪,并安排专人进行测定。其他工厂可送样到淬火介质生产厂去进行测量。

测定水性淬火液的冷却特性可以选用配备符合国际标准(ISO 9950)的镍铬合金探头的国内外冷却特性仪。

## 5 关于 PAG 淬火液的防锈性和防腐性

PAG 淬火剂都含有一定量的防锈剂,所配水溶液总是具有高于自来水的防锈性。因此一般不担心淬火液的防锈性问题。当发现防锈性不足时,可以补加少量防锈剂。

PAG 淬火液的腐败变化往往发生在溶液先受油之类的有机物污染,然后又较长时间未使用,尤其在天气较热的夏季。腐败的现象为发臭,变黑。至今,尚没有一种防腐剂能够保证长期停用的受污染淬火液不发生腐败变质。试验证明,变黑和发臭都不影响淬火液的冷却特性,也不影响用折光仪法,用粘度法以及用真实浓度法测量的浓度值。通过生产中的循环搅动带入空气,过一段时间臭味就会消失,溶液

也随之恢复到原来的颜色。这种腐败变质是由厌氧细菌引起,通入空气即有杀菌效果。与淬火剂生产厂联系,补加很少一点杀菌剂,即可以杀灭细菌,消除臭味,并使淬火液变回为淡黄色。

## 6 生产现场减缓淬火液变化的措施

在生产现场采取以下措施可以减缓 PAG 淬火液的变化: 延长工件淬火冷却后在淬火液中的停留时间,以利工件上粘附的聚合物充分溶解; 对刚出淬火槽的工件做进一步的自来水清洗,并将清洗用水作为补充水加入淬火槽中;

加强管理,减少淬火液的污染; 有条件的工厂自己购买一台冷却特性测试仪,用冷却特性来控制淬火液浓度; 暂时没条件的工厂应当定期取样送淬火剂生产厂进行冷却特性测试,并用冷却特性仪控制浓度。通常,连续生产时,最好每 3 个月进行一次取样测量; 当所用的 PAG 淬火液使用了较长时间,污染积累较多,用折光仪测出的浓度已经相当高,浓度测量和冷却特性控制比较困难时,可以与北京华立精细化工公司联系,对淬火液进行一次“去污更新”处理,把其中的污染物大部分清除掉,让其中的有效成分存留下来。处理后的淬火液又可以在比较低的折光仪浓度上使用,淬硬效果和防止变形特点与新配制的淬火液相当。

## 7 PAG 淬火液整槽更换问题

由于使用和污染,PAG 淬火液的变化始终不会停止。因此,不管如何使用和维护,都有必须做整槽更换的寿命周期。淬火量大,管理维护差,淬火液的寿命就短。相反,淬火量少,或管理维护好,则寿命就长。国外使用 PAG 淬火介质的工厂,为保证热处理工件有稳定的质量,都根据自己的使用特点,规定了必须做整槽更换的时间。多数工厂是一年左右一换,长的是几年一换。

(收稿日期:1998 年 10 月 24 日)

(上接第 32 页)

表 4 两种热处理工艺的差别及效果

工艺	装炉量 (件)	冷却时 间/min	冷却 温度	回火 次数/次	$\sigma_b$ /MPa	HRC
原工艺	6	无规定	无规定	1	538	62
新工艺	3	30	室温	2	1373.7	60

按新工艺试验后  $\sigma_b = 1373.7\text{MPa}$  已经达到设计要求 ( $\sigma_b$  1080MPa),并且保险系数达 1.764(设计要求 1.387)

采用新工艺生产的齿轮已在使用厂家运行数年,未发现断齿现象。最多的已使用 6 年,现仍在正常运行中。

(上接第 38 页)

成一片扁平的雾状向槽边两侧的吸气口中迅速流去,通风排毒净化车间环境的效果显而易见。

而后用 QDF 热球式电风速计对每个受控液槽进行能否达到  $V_x$  的校核性测定,测点均选在工作液面高度,  $B/2$  中心线的中点。测试结果可见表 1,说明设计完全成功。

## 3 结论

(1) 齿表面存在较多的低强度残留奥氏体和淬火马氏体组织是引起本批齿轮早期失效的主要原因。

(2) 表面残留奥氏体和淬火马氏体组织过多是淬火冷却不充分造成的。

(3) 淬火冷却到室温和充分的回火工艺,能有效地避免齿轮断齿现象。

### 参考文献

- 1 北京航空学院 102 教研室. 钢铁热处理及合金钢 上册. 1974
- 2 本溪钢铁公司第一炼钢厂,清华大学机械系金属材料教研室. 钢的过冷奥氏体转变曲线(第一图册). 1978

## 5.2 通风系统噪声控制效果

测试仪器:丹麦 2203 精密声级计。测试对照标准:GBJ 87—85《工业企业噪声控制设计规范》。

测试结果见表 2,说明当风机工作时,无论车间内还是车间外的环境噪声都达到了国家标准的要求。噪声控制的设计也是成功的。