

可控气氛渗碳的发展及应用

■ 宋学镜, 李凤海

通过渗碳及相应的热处理工艺手段, 可使低碳钢、低碳合金钢在保持心部有较高的强韧性的同时, 表面获得高的强度、硬度和耐磨性。而可控气氛渗碳能够有效控制渗碳层深度、碳含量、硬度和金相组织, 避免零件氧化和脱碳, 大幅提高热处理质量, 减少材料的浪费, 提高生产效率, 降低成本, 稳定产品性能, 延长使用寿命。因此, 可控气氛渗碳已广泛应用于井式渗碳炉、密封箱式多用炉、连续炉、网带炉及转底炉等, 针对不同机械零件进行渗碳处理。

一、常用可控气氛渗碳

1. 载气+富化气渗碳气氛

(1) 甲醇+富化气 甲醇的碳氧比(C/O)等于1, 甲醇在渗碳温度下裂解而形成弱渗碳性气体, 因此可作为载气来使用。甲醇裂解气中不论是碳的减少还是氧的增多都将破坏其平衡而产生 CO_2 , 降低气氛的碳势。碳的减少, 可能因发生炭黑沉积, 或形成 CH_4 。氧的增多, 可能由于空气或水的侵入。因此, 甲醇裂解气的碳势很易受外界

和工艺状态影响, 加富化气后碳势变化较敏感。富化气一般采用丙酮、煤油、丙烷居多。甲醇+富化气渗碳法在滴注式井式渗碳炉上应用较多。

(2) 吸热性气氛+富化气 吸热式气氛 将原料气(液化石油气或天然气、丙烷)与空气按原子碳、氧比为1混合, 送入装有催化剂的、由外部供热的反应罐内反应制得。

丙烷制备: 丙烷: 空气 = 1 : 7.14 (1m^3 丙烷气生成 12.64m^3 吸热式载气)

天然气制备: 天然气: 空气 = 1 : 2.4 (1m^3 天然气生成 4.88m^3 吸热式载气)

富化气一般采用天然气、丙烷。吸热式气氛广泛用于多用炉。吸热式气氛发生器工作温度高, 吸热式气氛在低温较容易产生积炭现象, 由于其高的氢含量和氧含量, 容易发生爆炸。

(3) 氮基气氛+富化气 在氮气中添加适当数量的碳氢化合物或碳氢氧化合物(气体或液体), 由于使用的添加物不同, 就有了不同类型的氮基气氛。其中氮气+甲醇气氛是目前广泛采用的一种类型。氮气和甲醇按一

定比例混合后进入炉内, 在高温下裂解形成渗碳气氛。当 N_2 与 CH_3OH 按某一比例混合时, 炉内裂解气氛中的 $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2$ 约为20% : 40% : 40%。这种比例的气氛与天然气为原料所制备的吸热式气氛的组成比例十分接近。为了使气氛具有较高的碳势, 还需向炉内加入少量的富化气, 如 CH_4 、 C_3H_8 或 CH_3COCH_3 (丙酮)等。氮气+甲醇在炉内裂解后气氛成分稳定, 采用氧探头很容易实现气氛碳势的自动控制。

2. 直生式渗碳气氛

即所谓超级渗碳, 是将原料气和空气直接通入炉内, 在炉内裂解生成渗碳气氛。其原料气通入量是固定的, 通过调节空气的加入量来调节炉内的碳势, 也就是说当炉内的碳势高于设定值时, 将增加空气的加入量; 反之, 当炉内的碳势低于设定值时, 将减少空气的加入量。作为原料气可以选择使用丙烷、丙酮或天然气。该种气氛在温度较低渗碳时, 容易产生积炭现象, 而使渗碳过程控制失稳。直生式渗碳气氛渗碳法在易普森多用炉上采用和推广较多。

二、气氛控制方式

气氛控制基于水煤气反应方程，因为具有一定碳势的渗碳气氛主要是由活性气体成分CO、CO₂、H₂和H₂O，以及作为惰性成分的N₂所组成，而且这些活性气体成分具有按照水煤气反应方式彼此相互作用达到平衡的特点。即符合：

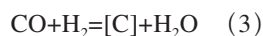


并依据下面三个与钢表面进行碳交换的关系式，推演了三种不同的碳势控制方法。



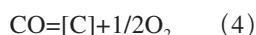
该平衡式提供了通过测量渗碳气氛中CO₂含量方法来确定碳势的依据，即CO₂红外仪控制法。

从式(1)、式(2)两式得出：



这个平衡式(异质的水煤气平衡式)是通过露点法测定碳势的依据。

从CO分解反应可以看到渗碳作用和氧势之间的关系：



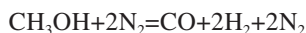
是氧探头控制碳势的依据。

以上三种方法，因露点法和红外仪法测量值的精度，特别是测量值与炉气变化的不同时、迟滞性，露点仪基本被淘汰，红外仪仅用于辅助控制，目前广泛应用的是测量精度高，测量值与炉气变化无迟滞的氧探头控制法。

三、氮基气氛的控制要点

氮基气氛由于其制备的易得性，在可控气氛渗碳中的应用相当普遍，但需注意几个要点。

按照标准状态下气体方程，氮基渗碳气氛遵循下列平衡计算，以达到炉内裂解气氛中的CO:H₂:N₂为20%:40%:40%。



1mol甲醇重量为32g，甲醇密度为0.7913g/mL，那么就可计算出1L甲醇的产气量。

$$\begin{aligned} (22.4 + 44.8) \div 32 &= 2.1 \text{ m}^3/\text{kg} \\ 2.1 \text{ m}^3/\text{kg} \times 0.7913 \text{ kg/L} &= 1.6617 \text{ m}^3/\text{L} \end{aligned}$$

则每升甲醇可产CO， $1.6617 \times 33.3\% = 0.5484 \text{ m}^3$ ；H₂， $1.6617 \times 66.7\% = 1.1084 \text{ m}^3$ ；与H₂配等量的N₂，以满足组分需求，所以，甲醇(L)：氮气(m³)=1：1.11。

采用氮基气氛进行可控气氛渗碳的关键是要保证CO、H₂、N₂的含量必须稳定，就是要通过甲醇、氮气流量的严格控制，保证甲醇(L)：氮气(m³)=1：1.11，若其中一个发生变化，另一个必须按此比例随着变化。同时要保证气体压力恒定，因为同等流量气压不同，实际流量是不一样的。

低于760℃不引入富化气，高于540℃才通入甲醇。气氛的通入量一定要使炉压为正。富化气要设定一个通入量上限，防止积炭使氧探头失效。

另外，在482~704℃内，会发生2CO=C+CO₂的反应(博多阿德反应)，这是进气孔积炭堵塞的主要原因。

四、氧探头的使用注意事项

氧探头从总体结构上可分两大类：整体式和组合式。整体式

结构氧探头的优点是气密性好，内阻小，输出信号强度较高且稳定，探头的互换性好。缺点是一旦损坏不能修复(早期以英国Kent为代表，现在以MMI为代表)。组合式结构氧探头，氧化锆头、电极、氧化铝管等元件各自独立，可以任意更换，再生能力强，可修复，但氧化锆头内外的气密性是关键(以瑞典锆球式为代表)。

(1) 氧探头使用温度必须高于650℃。

(2) 氧探头在炉中工作时，洁净的参比空气要持续、恒量、恒压通入。

(3) 氧探头最好冷态装卸，插入深度控制在50~100mm为宜。热态时必须缓慢将氧探头从热炉膛中拔出或插入，拔出或插入的速度控制在30~40mm/min。

(4) 积炭是造成氧探头失效的主要原因。一定要设定富化气丙酮、丙烷等的最大通入量，否则会使氧探头上产生严重积炭，从而造成氧探头永久性损坏。同时，要周期性进行烧炭黑，一般每炉结束后做一次。

(5) 定期检测氧探头内阻，防止失效状态下运行。

作者简介：宋学镜，河北宣化工程机械股份有限公司，从事热处理工作三十多年，擅长可控气氛热处理，感应热处理。李凤海，河北宣化工程机械股份有限公司。