



粉末冶金用网带热处理炉的碳势控制

李其龙** 徐伟 张东

(合肥波林新材料股份有限公司, 安徽合肥 230088)

摘 要: 铁基粉末冶金零件网带热处理炉的碳势控制, 相对比较复杂, 它的影响因素很多。本文总结了影响淬火碳势稳定的多种因素, 包括碳势控制中重要部件碳势控制仪和氧探头; 并从企业生产实际出发, 对碳势控制中的关键因素气氛和烧碳进行系统的论述。

关键词 碳势; 氧探头; 粉末冶金零件; 渗碳剂

Carbon-Potential Control of Heat Treatment Furnace for Powder Metallurgy Parts

Li Qilong, Xu Wei, Zhang Dong

(Hefei Bolin Advanced Materials Co., Ltd, Hefei Anhui, 230088, China)

Abstract: Carbon-Potential control of heat treatment furnace is very complex, due to many factors. Influencing factors of carbon-potential control are summarized in this article. Carbon-potential controller and oxygen probe are key components of a carbon-Potential control system. The key factors of carbon-potential control: the atmosphere control and burning carbon are discussed starting from the production fact of the enterprise.

Key words: Carbon Potential; Oxygen Probe; PM Parts; Carburizing

对于化合碳量 $\geq 0.3\%$ 的铁基粉末冶金零件, 为了增加其强度、硬度和耐磨性, 可进行热处理, 推荐在保护气氛或真空条件下进行^[1]。20 世纪 60 年代, 网带式热处理炉进入热处理生产领域, 其加工的产品大多为标准件或一些小型零件, 具有连续作业, 生产效率高等特点^[2], 非常适合粉末冶金零件的热处理加工, 铁基粉末冶金零件的热处理, 具有其独有的一些特点^[3]。一般来说, 热处理工艺控制, 包括时间控制、温度控制和碳势控制, 时间控制和温度控制可以通过调节网带移动速度和热电偶获得控制, 相对简单一些, 碳势控制比较复杂, 它的影响因素很多, 关于碳势控制的文献较多^[4,5], 但大部分都是对一些原理进行剖析^[6], 而本文从生产实际出发, 详细介绍了网带热处理炉碳势控制的相关内容, 主要涉及到碳势控制过程、气氛控制、烧碳以及实际生产

中的一些碳势控制问题, 这些内容都是企业在实际生产中经常用到的, 本文特别是对于企业相关生产或技术人员在实际工作中, 具有一定的参考意义。

1 碳势控制

碳势是指在一定的温度下, 一定成分的炉内气氛与加热至奥氏体化后零件钢的碳含量, 在该温度下与气氛达到平衡时的气氛碳浓度^[6]。网带炉的碳势控制是由氧探头、碳势控制仪、电磁阀组成的闭环控制系统, 通过 PID 调节气氛组成实现碳势控制的。图 1 碳势控制过程示意图, 安装在网带炉内的氧探头将炉内气氛信息采集出来送到碳控仪, 经计算机程序计算后以碳势值显示, 即测定碳势, 将测量碳势值与设定碳势值比较后输出偏差, 再通过 PID 调节后以模拟量或开关量形式输出, 该输出值驱动

* 安徽省科技攻关计划项目(1501021006)

** 通讯作者: 李其龙, 男, 工程师, 硕士。E-mail: li-qilong@163.com

收稿日期: 2015-03-31

执行机构(电磁阀、可逆马达等)动作以控制渗碳剂或载气的流量,从而达到稳定控制炉内气氛碳势的目的,使其符合工艺要求,测定碳势会有一定的波动范围,正常情况下,会在设定碳势的上下0.05%附近浮动,一般不超过0.07%,超过0.10%的,可以判断碳势异常。

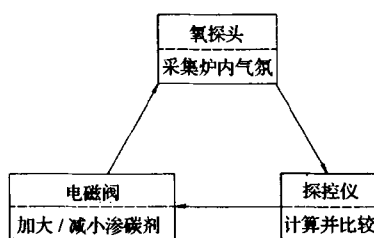


图1 碳势控制过程示意图

Fig. 1 Sketch map of carbon-potential control process

在碳势控制中,要使用到多种部件/气体,表1对这些部件/气体的功能进行归纳总结,表2列举了各部件/气体出现的问题和可能导致的后果;在这些部件中,最重要的部件是碳势控制仪和氧探头,碳势控制仪显示的数值是否正确,是通过定碳来确定的,具体的步骤可以参考定碳标准^[7],定碳应在炉内气氛稳定时进行,用定碳片准确测定炉内实际碳势值,将测定的实际碳势值作为当时炉内的标准碳势值,将这个值与当时碳控仪的显示值比较,如有偏差,可以调整碳控仪的补偿参数值来修正碳势显示值,使其符合实际碳势值。热处理炉,在设备及产品质量稳定的情况下,定碳周期可以较长;在设备安装或停产再次启动需要定碳;不同批次产品、设备大修启动、停炉时间长、仪表有问题、氧探头故障等都需要定碳,根据生产实际确定是否需要定碳。

碳势可以通过检测炉内气氛中的 H_2O 、 CO_2 、 O_2 含量进行获取^[8],对应的仪器有露点仪、二氧化碳分析仪、氧探头等^[6]。氧探头作为碳势控制技术关键的传感器部件,同其他类型的碳传感器,如露点仪,二氧化碳分析仪等相比,具有反应速度快(响应时间 $\leq 1ms$)、碳势控制精度高($\pm 0.05\% C$)、准确性好、直接测量,以及不需要取气等诸多优点,因此广泛用于网带式热处理炉。

氧探头的价格相对较高,从国产的几千元一支到进口的上万元一支,其工作环境十分恶劣,应特别注意保养。氧探头的氧化锆陶瓷脆性很大,耐急热急冷性差,新造的网带炉一定要经过烘炉和对炉膛

进行预渗碳以后才可插入氧探头。探头最好在冷炉时装卸。如必须在工作温度下进行装卸,则应该缓慢插入或拔出。尤其是在高温工作状态下的安装,必须缓慢插入,一般应以 $20 \sim 40 mm/min$ 的速度缓慢插入,否则可能会因探头核心部位爆裂而导致损坏。

表1 碳势控制中各部件/气体的功能

Table 1 The functions of the components/ gases of carbon-potential controller

| 部件/气体名称 | 主要功能 |
|---------|--------------------|
| 氧探头 | 采集炉内混合气体的信息 |
| 碳势控制仪 | 对氧探头采集的信息计算后以碳势值显示 |
| 电磁阀 | 控制富化气或载气的流量,稳定炉内碳势 |
| 炉体 | 对炉内气体进行密封 |
| 风扇 | 使碳势均匀化 |
| 富化气 | 增加碳浓度,提高碳势 |
| 载气 | 稀释碳浓度及保持炉内气压的作用 |
| 保护气 | 保护工件不被氧化和保证炉内气压的作用 |
| 气体管道 | 输送气体的管道 |
| 气体控制阀 | 控制气体的流量 |
| 炉口挡板 | 控制平衡气体进入炉内程度 |
| 尾气排放控制阀 | 控制炉内气体排出的速度 |
| 基准空气 | 通入氧探头内腔用于碳势测量基准的空气 |
| 烧碳空气 | 吹扫氧探头的空气 |
| 平衡空气 | 直接通入炉膛而用于降碳势的空气 |

表2 各部件/气体可能出现的问题

Table 2 The problems emerged in the components/gases

| 部件出现的问题 | 导致的后果 |
|-----------|------------------|
| 富化气气源压强不足 | 电磁阀不工作、碳势偏低 |
| 炉体气密性差 | 碳势偏低、产品氧化、产品硬度偏低 |
| 电磁阀损坏 | 产品积碳、硬度过高、碳势偏高 |
| 风扇损坏 | 产品硬度不均匀、碳势波动较大 |
| 氧探头表面结碳 | 碳势不稳定、碳势偏高、碳势不变 |
| 尾气排放量太大 | 碳势偏低、产品氧化 |
| 氧探头损坏 | 碳势不稳定 |
| 载气管道泄漏 | 碳势波动较大、产品硬度不均匀 |
| 参比气流量过大 | 碳势偏低 |
| 保护气控制阀损坏 | 产品氧化、碳势偏高、碳势偏低 |
| 保护气流量太大 | 碳势偏低、产品硬度不足 |

在实际生产中,有一些细节需要注意,如未清洗的工件所带入的油气对炉内气氛影响明显,在进料之前,必须先要将工件表层上的油脂清洗去净^[9];渗碳剂的加入,可以用喷头使液滴雾化,能够减少积碳^[10];而在网带炉运行过程中,与碳势控制最直接的是承载气、渗碳剂、保护气;运行一段时间后,炉内就会积碳,为了消除积碳对碳势控制的影响,就需要进行烧碳;因此,对网带炉进行气氛控制和烧碳是碳

势控制的关键。

2 气氛控制

甲醇一般作为载气使用,即承载气,它的存在能够均衡炉腔内的碳势,使碳势更均匀。载气起到稀释碳浓度和保持炉内气压的作用,热处理过程中其流量一般保持不变,它同时具有保护气和渗碳剂的功能。

选用甲醇作为载气,是因为甲醇有较大的产气量:标准状况下(STP)气体摩尔体积为 22.4 L/mol,在载气完全裂解的条件下,1 mol 甲醇重量为 32g,可以裂解为 2 mol 的 H₂和 1 mol 的 CO,因此甲醇的产气量为(2+1) * 22.4/32 = 2.1 L/g;且裂解温度低,在 600 ℃就开始裂解;在 800 ℃可充分裂解,产生较大气量,保持炉内正压,并迅速排出炉内空气;在 850 ~ 950℃下,甲醇的裂解产物有多种形式,如 CH₄、[C]、H₂O 或 CO₂、[C]、H₂等,能裂解出少量的活性碳原子,不易形成碳黑,表 3 为不同温度裂解的甲醇裂解气成分;使用甲醇,碳势一般可以达到 0.7% 左右,但其用量过大,生产成本会增加。

表 3 不同温度裂解的甲醇裂解气成分 %^[11]

Table 3 Composition of the atmosphere resulting from cracking methanol at different temperatures %

| 炉温/℃ | CO ₂ | CO | H ₂ | CH ₄ | H ₂ O |
|------|-----------------|------|----------------|-----------------|------------------|
| 950 | 0.2 | 32.4 | 66.2 | 0.60 | 0.60 |
| 850 | 0.6 | 31.4 | 64.2 | 1.74 | 1.44 |

渗碳剂,也称富化气,在高温时可以直接裂解出大量的活性碳原子,通过渗碳剂的通入量,可以显著影响气体中活性碳原子的数量,达到改变碳势的目的;渗碳剂一般选用碳氧比大于 1 的有机化合物,在 2000 年以前,因其便宜,且用量少,通常选用煤油作为渗碳剂^[12],但由于其成分复杂(C₉₋₂₀H₂₀₋₄₂),成分的变化将造成炉气成分的波动,故目前应用已大为减少。

渗碳剂可以选用的物质有乙醇、甲烷、醋酸乙酯、丙烷、丁烷、异丙醇、丙酮、苯、甲苯等,表 4 列出了这些渗碳剂的碳化量,所谓渗碳剂的碳化量,就是指渗碳剂在完全裂解条件下,100 g 渗碳剂能够产生的活性碳原子的重量。选用渗碳剂时,选择碳化量大的渗碳剂不仅用量少,且裂解等量的活性碳原子时,一般释放出来的 H₂量也较少,当调解渗碳剂的流量时,对碳势控制精度的影响较小。

由表 4 可知,甲烷的产气量为 2.8 L/g,产气量要比甲醇大,但载气一般不选用甲烷,原因是甲烷的价格约 1.1 万元/吨,而甲醇的价格只有 0.2 万元/吨左右,相同的产气量,甲烷的成本更高;而且甲烷与甲醇相比,较易形成碳黑。

在实际选用渗碳剂时,除了碳化量,还应考虑其它因素,如碳势要求在 0.3 ~ 0.6 时,选用甲烷较为适合,原因是它所需补充的活性碳原子不多,且甲烷不易分解形成碳黑;当碳势要求在 0.6 ~ 0.9 时,选用丙烷、丁烷比较适合,网带炉渗碳产量大,且连续生产,活性碳原子需求非常大,渗碳过程无需扩散期而一直需要提供大量碳源,且丙烷、丁烷裂解析出的 H₂相对较少,在提供大量活性碳原子的前提下分解产生的 H₂量相对较少。在甲醇作为载气的条件下,渗碳剂可以优先选用乙酸乙酯,原因是乙酸乙酯与甲醇的裂解产物都含有等比例的 CO 和 H₂,只是 1 mol 的乙酸乙酯裂解时会多产出 24g 的活性碳原子,因此不管炉气碳势控制值多少,只要改变渗碳剂的注入量即可,而不会改变甲醇裂解气的基本成分,对碳势控制的精度有利。乙酸乙酯的裂解性能不如丙酮,所以用丙酮的更多。丙酮有一定的毒性,其毒性主要是对中枢神经系统的抑制、麻醉作用,如果丙酮泄露,容易对现场人员造成危害。在毒性对比方面,甲苯高于丙酮,苯高于甲苯,虽然苯和甲苯的碳化量较高,但其毒性较大,因此其使用范围并不广泛。乙醇无毒,但碳化量数值较小。每种渗碳剂都有缺点和优点,实际中可以根据需要进行选择。

表 4 常用渗碳剂及有关参数

Table 4 The carburizing in common use and its relative parameters

| 渗碳剂 | 分子量 | 完全裂解产物 | 碳化量/ g | 产气量/ (L/g) |
|------|-----|------------------------------|-----------|---------------|
| 乙醇 | 46 | CO + 3H ₂ + [C] | 26.09 | 1.95 |
| 乙酸乙酯 | 88 | 2CO + 4H ₂ + 2[C] | 27.27 | 1.53 |
| 异丙醇 | 60 | CO + 4H ₂ + 2[C] | 40 | 1.87 |
| 丙酮 | 58 | CO + 3H ₂ + 2[C] | 41.38 | 1.54 |
| 甲烷 | 16 | 2H ₂ + [C] | 75 | 2.8 |
| 丙烷 | 44 | 4H ₂ + 3[C] | 81.82 | 2.04 |
| 丁烷 | 58 | 5H ₂ + 4[C] | 82.76 | 1.93 |
| 甲苯 | 92 | 4H ₂ + 7[C] | 91.30 | 0.97 |
| 苯 | 78 | 3H ₂ + 6[C] | 92.30 | 0.86 |

保护气主要是保护工件在高温时不被氧化和保证炉内气压的作用,保护气必须是化学性质稳定,且不易与保护物发生化学反应的气体,一般是不和反

应物反应的气体,为了降低生产成本,且价格相对较低。工业生产中保护气一般为氮气,原因就是其成本较低,除了氮气,还有使用氨分解气的。在热处理过程中,在炉中通入少量氨气 2% ~ 5%,可阻止碳黑析出并加速渗碳。

3 烧碳

3.1 氧探头烧碳

用氧探头进行碳势控制,实际上是对炉气的氧含量作单因素控制,而在炉气中还存在着 CO 、 CO_2 、 H_2 等多种组份,用氧探头进行碳势控制是将其他组份看成是常数的基础上进行测量计算,所以如果其他组份有变化,则碳势也将受到波动,但用氧探头进行碳势控制所引起的误差,要比用其他组份控制碳势的误差小得多,这也是氧探头目前能够被大量应用的主要原因之一。

氧探头的碳黑污染会给探头的毫伏指示造成误差,氧探头前缘延伸至端部设有一可感测炉内氧含量的测氧探头,其材质一般是由敏感度极高的氧化锆所制成。在高温工作炉内,如覆盖有积碳时,使得氧探头附近的氧含量减少;此时氧探头反映的是附近的气氛,而没有反映实际炉内的气氛,碳势控制仪自动控制下的渗碳剂流量减少,以至炉内实际碳势下降,零件渗碳不足。因此氧探头一般都具有碳黑清除机构,可以自动清洗(烧)氧化锆球、氧化锆片和电极表面的积碳,定期使用烧碳空气吹扫氧探头,吹扫周期一般 2 ~ 4 h,依据使用碳势的高低可适当调整,平时使用碳势较高,缩短吹扫周期,碳势较低,可以适当延长吹扫周期;吹扫时间以 1 ~ 2 min 较好,一般不超过 3 min,时间太短烧碳效果不明显,时间长了,氧探头附近温度会升的很高,严重影响氧探头的寿命,还会有较多的空气进入炉内,影响炉内的碳势,吹扫气量一般为 250 ~ 400 ml/min。很多网带炉都配备气泵和烧碳箱,自动进行此工作,各系统的时间设置有差异,烧碳结果从碳控仪就能看出,烧碳时碳势显示明显下降 0.5 甚至更多,说明烧碳效果好;下降很少或还上升说明烧碳效果不好,可能会有堵塞,应检查烧碳空气的量和空气管路及供气系统,自动烧碳后,10 min 左右碳势可以恢复到设定值,超过 20 min 没有达到设定值的,可以判断碳势异常。

虽然氧探头中都配备有烧碳箱,但不能过分依赖自动控制功能,除了自动烧碳,还有手动烧碳,即

人工操作,按下烧碳箱按钮,使烧碳空气进入炉内,手动烧碳时间一般在 0.5 min 左右,在短时间内通过多次手动烧碳,可以使测量碳势显示值为 0,不能归零则可以判定测量的碳势有问题。但切忌反复连续多次烧碳,因为过多的手动烧碳会缩短氧探头的使用寿命,甚至会直接烧坏氧探头。

3.2 网带炉的烧碳

网带炉使用一段时间后,在炉膛内部就会积碳,如不及时除去,这些积碳会影响气体的流通和热量的传导,造成碳势不均匀,表现出来的结果就是有些工件表面有积碳现象,和工件质量的不稳定,因此需要定期停炉除碳。烧碳可以清除炉膛内的积碳,包括氧探头附近的,烧碳时先关闭加热电源,降低到一定温度,一般在 800℃ ~ 820℃,然后放去封闭水,使空气进入炉膛,开始烧碳,烧碳时温度上升,当温度升到一定温度,不超过 930℃,打开封闭水,使空气不能进入炉膛,接着开始降温,如此反复,直至烧碳时炉内没有黑烟,烧碳结束。烧碳时,关闭渗碳剂和保护气,减少载气流量,使炉内积碳自燃。在使用丙烷或丁烷作为渗碳剂时,更易产生碳黑,应加大烧碳的频率,如果不定期清理疏通,极可能在生产中因碳黑堵塞使丙烷、丁烷无法输入而不得不停产。烧碳不及时,会在炉膛内上表面形成一些像冰凌一样的悬挂物,即碳凌,碳凌越多越粗大,说明炉膛内积碳越严重,有时会需要用长杆除去碳凌。

炉膛除碳不完全会造成:

- 1) 氧探头无法准确测量炉内气氛,影响气氛流通、碳势检测 and 产品质量,造成积碳加快;
- 2) 碳包覆在保护管外,影响发热体保护管,使热量散不出来,造成保护管及发热体损坏;
- 3) 热电偶因积碳造成测温不正确,使发热体发出大于所需热能,造成发热体损坏和产品质量问题;
- 4) 搅拌风扇因积碳过多,造成晃动,甚至卡住不动,严重时连搅拌电动机也会烧坏;
- 5) 网带变脆或变形^[13];
- 6) 转动托辊轮卡住或变形,严重时会造成辊轮断裂。

4 总结

网带炉的碳势控制是由氧探头、碳势控制仪、电磁阀组成的闭环控制系统,其中最重要的部件是碳势控制仪和氧探头,在保证炉温均匀性和温度精确

控制前提下采用氧探头和碳控仪,一般可使碳势控制在 $\pm 0.02\%$ C的范围,载气和富化气必须稳定供应,在2h内炉气变化量不得大于10%;选用合适的气氛和在恰当的时候烧碳是碳势控制的关键;总的来说,碳势控制的要点如下:

1)碳势检测一般选用氧探头,装卸氧探头时应缓慢插入或拔出,网带炉使用时,应定期使用烧碳空气吹扫氧探头,必要时可以手动短时多次进行手动烧碳;

2)一般选择甲醇作为载气;在较低碳势下,可以选择甲烷作为富化气,在碳势较高时,可以选择丙烷、丁烷作为富化气;保护气可以选择氮气或氨分解气;

3)网带热炉连续使用时,应定期停炉烧碳,烧碳时,关闭渗碳剂和保护气,减少载气流量,使炉内积碳自燃,烧碳温度一般在 $800 \sim 930^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献

[1] MPIF 35-2007, Materials Standards for PM Structural Parts, [s].

- [2] 魏兴钊,董小虹,钱初钧,等.网带式热处理炉的技术改造与创新.第九次全国热处理大会.2007.
- [3] 韩凤麟.铁基粉末冶金零件热处理.粉末冶金工业,2006,16(6):27-30.
- [4] 于洋.烧结钢烧结过程中的气氛控制及其对性能的影响(1).粉末冶金技术,2002,20(4):239-243.
- [5] 丁华堂.铁基粉末冶金零件烧结过程氧化、脱碳的原因及解决办法.粉末冶金工业,2008,18(5):36-39.
- [6] 陈永勇.可控气氛热处理.北京:冶金工业出版社,2008.
- [7] JB/T 10312-2001 钢箔测定碳势法,[s].
- [8] Chen Y C. Automatic control of the carbon potential of furnace atmospheres without adding enriched gas. Metallurgical Transactions B,1993,24B:883-888.
- [9] 蒋志俊,张伟民,钟燕群,等.网带炉中渗碳气氛分布的研究.金属热处理,2005,30(1):79-82.
- [10] 王中玉,徐中福,张增岐,等.用氧探头控制金属网带式淬火炉碳势的试验.金属热处理,1990,15(7):16-19.
- [11] 陈志远.氮基气氛热处理.北京:机械工业出版社,1988.
- [12] 张实地,陈德森.煤油渗碳碳势控制技术研究.热处理,1994,9(3):23-25.
- [13] 唐建良.热处理连续炉网带使用寿命低原因分析及改善对策.金属热处理,2015,40(5):191-192.

增材制造创新中心在重庆市开张营业

中国快速制造中心,在中国西南重庆市开设了一个新的增材制造创新中心。该中心根据城市经济与信息技术委员会旨意,帮助包括航空,汽车卫生保健等行业开发新技术与产品。

委员会声称,投资交易已与15家公司和研究单位,在机器人技术与智能设备方面签订了协议。中心定于2016年元月开始试运营。

译自: Metal AM《金属增材制造》Vol. 1 No. 4 WINTER 2015 p. 14

萧玉麟 ylx93@aliyun.com

Xiaoyulin123@126.com

粉末冶金的工艺及优点

粉末冶金工艺的基本工序是:(1)原料粉末的制取和准备(粉末可以是纯金属或它的合金、非金属、金属与非金属的化合物以及其他各种化合物);(2)将金属粉末制成所需形状的坯块;(3)将坯块在物料主要组元熔点以下的温度进行烧结,使制品具有最终的物理、化学和力学性能。

优点:(1)制取难溶金属、化合物、假合金、多孔材料

(2)节约金属,降低产品成本

(3)可制取高纯度材料

(4)能保证材料成分的配比的正确性和均匀性