

机械工业技术革新技术改造选编

滴注式红外线 碳势自动控制

易泓可 朱文庆 编著
杨世璇 宋子濂

机械工业出版社

机械工业技术革新技术改造选编

滴注式红外线碳势自动控制

易泓可 朱文庆 编著
杨世璇 宋子濂

机械工业出版社

内容提要 目前国内外广泛采用红外线气体分析器对可控气氛渗碳热处理进行碳势自动控制。本书以用于滴注式可控气氛渗碳的 QGS-04 型红外线气体分析器和 KH-02 型碳势自动控制仪为主,对碳势自动控制的原理、仪器结构、性能、电路特点及使用方法等作了系统的介绍。本书可供从事可控气氛渗碳热处理的工人和技术人员阅读,对于使用红外线气体分析器进行检测和自动控制的工作人员也有参考价值。

滴注式红外线碳势自动控制

易泓可 朱文庆 编著
杨世璇 宋子濂

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $2 \frac{3}{4}$ · 插页 2 · 字数 58 千字

1980 年 1 月北京第一版·1980 年 1 月北京第一次印刷

印数 0,001—5,400 · 定价 0.24 元

*

统一书号: 15033 · 4754

前 言

滴注式可控气氛渗碳新工艺，采用红外线气体分析法来控制炉气碳势，近几年来在国内得到了很大的发展，这对改善机械零件的渗碳质量，提高机械零件的耐磨性和疲劳强度等性能，以延长其使用寿命，有着很大的现实意义。尤其是KH-02红外线碳势自动控制仪的试制成功，以及采用工业甲醇-煤油作为滴注剂的试验成功，为这项新技术的推广使用，提供了有利的条件。

为了使这项新技术能迅速推广，为了便于机械工业热处理工艺人员和仪表、电气维修人员学习，本书对红外线自动控制仪的原理、结构和具体电路都作了较为详细的叙述。本书在编写过程中得到了有关单位的大力支持和帮助，许多单位提供了宝贵的资料和意见，在这里谨向他们表示衷心的感谢。

滴注式红外线碳势自动控制技术正在迅速发展，还有许多问题有待于进一步探索和研究，由于我们水平不高，本书难免存在缺点和错误，恳切期望广大读者批评指正。

编 者 1978.11

目 录

前言

第一章 滴注式可控气氛热处理	1
一、滴注式可控气氛热处理的特点	1
二、滴注式可控气氛的产生	2
三、红外线气体分析法控制碳势的基本原理	4
第二章 红外线气体分析器	10
一、基本原理	11
二、QGS-04 型的光学系统	18
三、QGS-04 B 型的电气线路	24
四、QGS-04 B 型的使用	35
第三章 碳势自动控制仪	41
碳势自动控制方案的选择	41
二、KH-02 型碳势自动控制仪	44
三、CO ₂ -CH ₄ 联合控制仪	48
四、碳势自动控制仪的基本电路	53
第四章 红外线碳势自动控制系统及工艺	74
一、井式渗碳炉碳势自动控制系统	74
二、滴注式气氛渗碳炉	76
三、碳势自动控制装置的使用方法	77
四、影响碳势控制精度的主要因素	81

第一章 滴注式可控气氛热处理

一、滴注式可控气氛热处理的特点

可控气氛热处理是近代发展起来的一项热处理新技术，它可以使机械零件在无氧化、无脱碳的保护气氛中加热，以实现光亮淬火。这不仅有利于提高零件的热处理质量，而且可以节约大量的金属材料，提高了材料的利用率。另外，它还可以使机械零件在可控气氛中进行渗碳或碳氮共渗，使零件表面的含碳量严格控制在合理的范围内，从而保证了渗碳质量，显著地提高零件的耐磨性和疲劳强度，增加了零件的使用寿命。特别是可控气氛热处理过程可以全面实现机械化、自动化、减少了劳动强度，提高了劳动生产率。因此可控气氛热处理在生产中的应用是热处理工艺的一次创新，近20年来在国内外得到了很快的发展。

可控气氛热处理可分为发生炉式和滴注式两种。发生炉式就是把原料气(丙烷,丁烷等)与一定量的空气相混合,通过发生炉内1000℃以上的高温和镍触媒而裂解成吸热式气氛,然而通入工作炉内,加入适量的富化气而形成可控气氛,它适用于大批量连续化生产,生产效率很高。滴注式是把有机液体直接滴入工作炉内,由热分解而产生可控气氛。滴注式与发生炉式相比较,由于制备气氛的方式不同而具备以下的特点。

1. 滴注式可控气氛热处理,因为不需要发生炉,可控气氛在短时间内就可以稳定,所以炉子的启动或停止比较方便。因此它既适用于连续化生产,又适用于间歇式生产。

2. 滴注式可控气氛热处理, 因为只有一个工作炉, 所以设备简单, 设备费用和维修费用都很低。

3. 操作简单, 技术容易掌握。只要改变滴注剂的种类或比例就可以进行光亮淬火、渗碳、碳氮共渗等工艺。

因为滴注式可控气氛热处理具有上述特点, 所以为了提高零件的渗碳质量和使用寿命, 目前我国发展滴注式气氛热处理具有非常重要的现实意义。

二、滴注式可控气氛的产生

滴注式可控气氛的制备就是把一种或几种 C—H 二成份系、C—H—O 三成份系或 C—H—O—N 四成份系的有机液体直接滴入工作炉内, 由热分解而产生可控气氛。根据滴注剂的种类不同; 在同一个炉内可进行光亮淬火, 渗碳及碳氮共渗等。

现以制备可控渗碳气氛为例。可控渗碳气氛一般是利用两种不同类型的有机液体按照一定的比例同时向炉内滴注, 在高温下裂解形成渗碳气氛。一种液体是能够形成保护气氛的载气体, 它的作用就是排气阶段与炉内空气中的氧气相作用产生保护气氛, 并在渗碳期使炉内保持一定的正压力, 同时对渗碳气氛起着稀释作用, 所以也称之为稀释剂。另一种液体是能够增加炉气碳势的液体。它的作用是在排气阶段加速中和炉内的氧化性气氛, 并使炉气碳势提高到预定值。在渗碳阶段它的作用是通过 KH-02 控制其滴量的多少来调节和保持炉气碳势, 以达到可控气氛渗碳的目的。这种液体称之为渗碳剂。现将常用的滴注剂分别叙述如下:

1. 稀释剂

一般常选用甲醇 (CH_3OH) 作为稀释剂, 这是因为甲醇分子中只有一个碳原子, 其 $\text{C/O} = 1$, 甲醇在高温下主要按

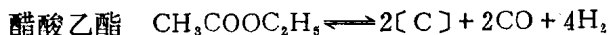
下式分解:



此外还有少量的 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 等气体。因此甲醇裂解后的成份相当于吸热式气氛中的弱碳成份, 是一种理想的稀释剂。

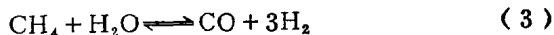
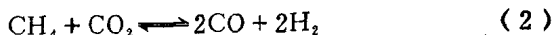
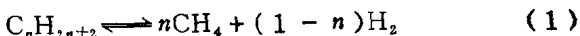
2. 渗碳剂

一般常选用 C—H—O 三成份系的有机液体, 其 C/O > 1。它们在高温下裂解除了产生大量的 CO 、 H_2 等气体外, 还产生活性碳 [C], 供奥氏体钢表面吸收并向内部扩散。这一类有机液体包括醇类, 酮类和酯类等。例如丙酮、醋酸乙酯的渗碳反应如下:



另外渗碳剂还可采用 C—H 二成份系的有机液体, 例如甲苯, 煤油等。我国有些单位采用了工业甲醇作为稀释剂, 价廉易得的煤油作为渗碳剂。

煤油是一种多碳的碳氢混合物, 其成份包括烷烃 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)、环烷烃 (C_nH_{2n})、芳香烃 ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$)。其中以烷烃为例, 在利用工业甲醇作为稀释剂所制备的吸热式气氛中, 煤油在高温下主要以下列方式进行反应。

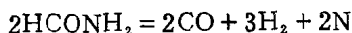


从上述反应式可以看出, 如果在工业甲醇所制备的气氛中, 严格控制煤油滴量, 使炉气中 CH_4 含量控制在 1% 以

下,那么炉气反应就有可能按式(1)、(2)、(3)的方式进行,炉气将以式(5)为主要的渗碳反应。如果煤油滴量过大,炉气中的 CH_4 含量增加,那么就不可忽略式(4)的渗碳反应,于是利用红外线 CO_2 气体分析法来控制炉气碳势将产生较大的偏差。所以在采用工业甲醇与煤油作为滴注剂时,甲醇与煤油的滴注比例将是保证碳势控制的关键。

3. 碳氮共渗剂

一般常选用 C—H—O—N 四成份系的有机液体。例如甲酰胺在 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 热分解如下:



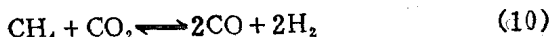
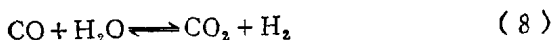
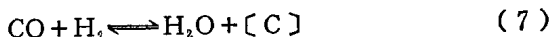
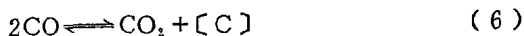
由上式可知,采用甲酰胺的热分解气体可以同时渗碳和渗氮。

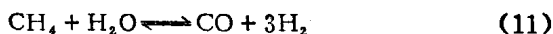
另外还有将不同性质的有机液体,根据不同碳势要求预先加以混合后再使用,得到了比较稳定的炉气成份和碳势,在这里就不多述了。

三、红外线气体分析法控制碳势的基本原理

所谓炉气碳势,就是在渗碳温度下,奥氏体钢与炉气成份之间达成平衡时的碳浓度。

如上所述,在滴注式可控气氛中主要成份为 CO 和 H_2 ,还有少量的 CO_2 , CH_4 , H_2O 及 O_2 等。在高温下,这些成份之间以及与奥氏体钢之间存在着以下的重要反应





上述反应方程式都是可逆的，在一定温度下，反应所进行的方向，取决于以下几种气体的比率： $[\text{CO}]^2/[\text{CO}_2]$ 、 $[\text{CH}_4]/[\text{H}_2]^2$ 、 $[\text{H}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ 等。在滴注式可控气氛渗碳中，因稀释剂甲醇滴量为一定，所以炉气中 $[\text{CO}]$ 与 $[\text{H}_2]$ 可认为是常量。因此炉气碳势就可以通过改变炉气中微量的 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 和 O_2 的含量来控制。于是便产生了红外线 CO_2 控制法、红外线 CO_2 - CH_4 联合控制法、露点法、氧势法等等。现重点将红外线气体分析法控制炉气碳势的原理叙述如下：

式(6)、(7)是在渗碳温度下，在钢的表面上进行的渗碳反应，是红外线 CO_2 法控制碳势的基础。设式(6)的平衡常数为 K_1 ，则 K_1 可由下式表示：

$$K_1 = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2} a_c} \quad (13)$$

式(13)中的 P_{CO} 、 P_{CO_2} 是在渗碳温度下炉气中 CO 与 CO_2 的分压， a_c 为奥氏体钢中碳的活度也称之为碳当量，其定义为：

$$a_c = \frac{\text{平衡碳浓度}[\text{C}]}{\text{加热温度下 } r\text{-Fe 饱和碳浓度}} \quad (14)$$

平衡常数 K_1 与温度的关系，根据F. E. Harris的表达式表示如下：

$$\log K_1 = \frac{-8870}{T} + 9.060 \quad (15)$$

式中 T ——绝对温度 ($t + 273^\circ\text{C}$)。

由式(13)、(14)、(15)可以看出, 当温度 T 一定时, K_1 为常数, $r\text{-Fe}$ 中饱和碳浓度也为一常数。CO 与 H_2 含量为定值。于是将常数项合并后, 根据分压比等于组成比, 式(13)可改写为

$$[C] = K'_1 \frac{1}{[CO_2]} \quad (16)$$

由式(16)可知, CO_2 与 C 含量之间成反比, 如果 CO_2 上升, 则 C 下降, 反之亦然。因此通过测量和控制 CO_2 含量, 就可以控制炉气碳势 $[C]$, 这就是红外线 CO_2 法控制炉气碳势的理论基础。

式(8)是平行于渗碳反应而进行的气体间的反应, 称之为水煤气反应。设此反应的平衡常数为 K_3 , 则 K_3 可用下式表示:

$$K_3 = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \quad (17)$$

上式中 P_{CO} 、 P_{H_2O} 、 P_{H_2} 、 P_{CO_2} 分别为 CO、 H_2O 、 H_2 、 CO_2 的分压。

平衡常数与温度的关系可以用 F. E. Harris 的表达式表示:

$$\log K_3 = -\frac{1826}{T} + 1.65 \quad (18)$$

式中 T ——绝对温度 ($t + 273^\circ\text{C}$)。

式(17)、(18)表示, 当温度 T 一定, 组成也一定的吸热式气氛中, H_2O 与 CO_2 之间的相互关系。它可与式(13)、(15)结合, 通过露点测试法来控制炉气碳势。

式(9)、(10)、(11)表示炉气中主要由渗碳剂的加入

而引起的 CH_4 的反应。由式 (9) 可得其平衡常数表达式为:

$$K_4 = \frac{P_{\text{CH}_4}}{(P_{\text{H}_2})^2 a_c} \quad (19)$$

式中 P_{CH_4} —— CH_4 的分压。

$$\log K_4 = \frac{4650}{T} - 5.77 \quad (20)$$

同理当 T 一定时, 式(19) 可改写为:

$$[\text{C}] = K'_4 [\text{CH}_4] \quad (21)$$

由式 (21) 可以看出, $[\text{C}]$ 与 $[\text{CH}_4]$ 含量成正比, 若炉气中 $[\text{CH}_4]$ 提高, 则 $[\text{C}]$ 也提高。这就从理论上阐述了 CH_4 含量对碳势的影响。如果炉气中 CH_4 含量较少, 并为一恒定值时, 对炉气碳势控制精度影响不大。但是如果 CH_4 含量偏高时, 那么仅仅利用式 (6) 的平衡观点来控制炉气碳势就会出现较大的误差。尤其是当渗碳剂的滴量过大, 以及控制碳氮共渗的碳势时, 因 CH_4 含量的增加, 就不能忽视 CH_4 对碳势的影响。

为了提高碳势控制精度, 尤其是为了控制碳氮共渗时的碳浓度, 近几年又采用了红外线 CO_2/CH_4 比值控制法、红外线 CO_2 当量控制法 (CO_2 当量 = $\text{CO}_2 - K\text{CH}_4$), 这就同时考虑了 CH_4 对碳势的影响。

炉气碳势测试方法, 除了上述的间接方法外, 还有用钢箔定碳法与热丝法的直接测试方法, 各种不同的炉气碳势测试方法的比较, 如表 1 所示。

表1-1 各种不同的炉气碳势测试方法比较

测试方法		原 理	测试精度	反应速度	连续自动控制	备 注
直接测试法	钢箔定碳法	将厚度为0.1mm, 含C量 $<0.20\%$ 的钢箔, 直接插入渗碳炉内, 进行穿透渗碳, 当与炉气达成平衡后取出, 此时钢箔的平衡碳浓度, 即代表了炉气碳势	良	慢	不能	可以配合间接控制炉气的方法进行测试碳势控制曲线
	热丝法	利用极细的钢丝, 直接插入渗碳炉内, 使内外含碳量均匀化, 根据奥氏体钢中的含碳量与其电阻成正比例的原理进行连续测试	良	较快	能	钢丝易损坏和污染, 因此常用来校验炉气碳势, 不用于自动控制碳势
露点测试法	氯化锂法	利用LiCl的吸湿性来测试炉气中的露点	良	慢	能	反应速度太慢, 测量范围受限制
	冷镜面露点法	首先将镜面冷却, 当炉气碰及冷镜面时, 从反射光的减少, 可得知镜面结雾情况, 开始结雾的温度就是露点	良	快	能	这个方法对于气体的露点反应非常灵敏, 但镜面不可由气体污染, 否则误差较大
气体分析法	奥氏分析法	利用吸收液来吸收气体, 然后通过测量气体容积减少的方法来分析气体	稍良	慢	不能	测量时间很长

(续)

测试方法		原 理	测试精度	反应速度	连续自动控制	备 注
	气相色谱法	利用吸附剂对不同气体的吸附能力不同采用热导池的分析方法	最好	快	不能	可同时分析炉气各组分,但连续自动控制有困难
气 体 分 析 法	红外线气体分析法	利用异性双原子以上的气体分子对红外线波长选择性吸收的原理,通过测试炉气中 $\text{CO}_2\%$ 或 $\text{CH}_4\%$ 来控制碳势的方法	最好	快	能	可以测试污染气体,对微量气体测试也极灵敏。已广泛应用
	氧电极法	利用高温氧浓差电池的原理,通过测试炉气中氧势来控制碳势的方法	好	最快	能	氧探针寿命太短,目前处于实验阶段

由表 1-1 可以看出,红外线气体分析法是目前测试炉气碳势最好的方法。红外线气体分析法具有反应灵敏,测试精度高,可以在较宽的环境温度下正常工作的优点。并可进行多点测量和控制,能用于碳氮共渗气氛。但红外线气体分析仪结构比较复杂,维修技术要求比较高,此外价格也较贵。

滴注式气氛热处理的红外线碳势控制方式,根据制备滴注式渗碳气氛的特点,采用断续控制渗碳剂的滴量比较合理,而断续控制又可分为两位式调节和比例脉冲式调节两种。实践证明,采用比例脉冲调节能获得较好的效果。

第二章 红外线气体分析器

红外线气体分析器是利用气体对红外线的选择吸收和受热膨胀的原理制成的工业气体分析仪器，它可以对多组份混合气体中的某一种气体成分进行测定。红外线气体分析器与其它类型的气体分析仪器相比，主要优点是：

(1) 分析对象极为广泛 从原则上讲，凡是在红外光谱图上有吸收峰的物质都可以用它来进行分析。

(2) 灵敏度高 当前红外线分析器能够测量的气体浓度可达 10^{-6} ，最大浓度为 100%。

(3) 反应速度快 从气样进入红外线气体分析器到仪器指示达 90% 的指示值，对 QGS-04 型红外线气体分析器来说不超过 15 秒。

(4) 精确度高 红外线气体分析器的精度为 2~3 级，特殊需要时可以达到 0.5~1 级精度。

(5) 自动控制程度高 能够连续取样、连续分析、连续显示，便于实现对生产过程的自动连续控制。

(6) 使用方便 被测气体不需进行复杂的预处理，正常运行过程中，只需定期更换预处理装置中的过滤物质以及每周对仪器进行一次校验。

红外线气体分析器已经广泛应用于化工、石油、冶金、采矿、电力等工业部门的生产流程中，并且在医学、农业科学研究和环境污染测定等领域中发挥了一定的作用。随着可控气氛热处理的迅速推广，红外线气体分析器又进入了一个

新的应用领域。

一、基本原理

1. 红外线的基本知识

我们知道, 可见光、不可见光、热辐射以及无线电波等都是电磁波, 它们之间的差别主要是波长或频率不同。近代物理学已经证明, 电磁波谱包括波长从几千米到 0.04 埃 ($1 \text{ 埃} = 10^{-4} \text{ 微米} = 10^{-10} \text{ 米}$)、相应的频率为几赫到 10^{20} 赫的巨大范围, 整个电磁波谱可以分成很多界限不严格的波段或谱区, 见表 2-1。

表2-1 电磁波谱表

波 段			波 长		
低频振动			20000米以上		
无 线 电 波	长 波	20000~2000 米	可 见 光	红 光	0.76~0.62微米
	中 波	2000~200 米		橙 光	0.62~0.585微米
	短 波	200~10 米		黄 光	0.585~0.56微米
	超短波	10~0.5 米		绿 光	0.56~0.51微米
	毫米波	0.5 米以下		青 光	0.51~0.48微米
红 外 线	远红外段	1000~100 微米	紫 外 线 伦 琴 射 线 γ 射 线	蓝 光	0.48~0.45微米
	中红外段	100~15 微米		紫 光	0.45~0.38微米
	近红外段	15~0.76 微米		紫 外 线	4000~50 埃
			50~0.04 埃		
			0.04 埃以下		

由上表可以看出, 电磁波的波长变化到一定程度就会变成具有不同性质的另一种辐射。

红外线属于不可见光范围, 它的波长从 0.75 微米到 1000 微米之间, 在电磁波谱上占据了一个比可见光更宽的区域。通常还把红外波段分为近红外段, 波长为 0.75~15 微米; 中红外段, 波长为 15~100 微米; 远红外段, 波长为

100~1000 微米。远红外段已经和电磁波的微波波段相重叠。

红外线的最大特点是热效应。在整个电磁波谱中以红外波段的热功率最大，红外线被物体吸收后就会转变成热量，使物体的温度升高。另一方面，温度高于绝对温度 0°K 的物体都会产生红外辐射，因此红外线也被称为“热辐射”。

红外线技术已经广泛地应用于许多领域，不同用途所使用的波长也不相同，在气体分析器中所使用的波长是近红外段，它的特性接近红光，遵守光线的直线传播、反射、折射等规律。

2. 红外线的产生

前面已经提到，凡是温度高于绝对温度 0°K 的物体都会产生红外线，也就是说它们都是红外线的辐射源。进一步的研究发现，物体发出的辐射是“连续光谱”，而且不同波长的辐射强度不同。由图 2-1 可以看出，物体温度上升时，辐射强度也随之增加，但增加的程度随波长的不同而变，物体的温度越高，具有最大辐射强度的波长越短。

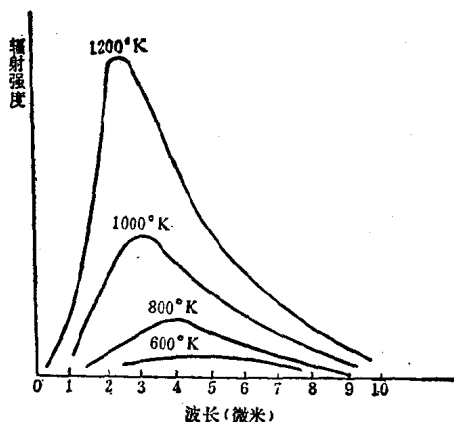


图2-1 物体辐射强度与波长及温度之间的关系

⊖ 分子的热运动完全停止的温度就是绝对温度 0°K ，绝对温度和摄氏温度之间的关系是 $T^{\circ}\text{K} = t + 273.16^{\circ}\text{C}$ 。