

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99110719.5

[43] 公开日 2001 年 1 月 31 日

[11] 公开号 CN 1281902A

[22] 申请日 1999.7.26 [21] 申请号 99110719.5
[71] 申请人 中外炉工业株式会社
地址 日本大阪府
共同申请人 西北轴承集团有限责任公司
[72] 发明人 太田均 吉村义法
陶治安 包小俊

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 刘立平

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 热处理气氛中碳势的控制方法
[57] 摘要

本发明的碳势控制方法系在将由煤气组成的载气供给炉内的同时,将由甲苯或 丙酮组成的浓缩成分供给炉内,用测氧器检测热处理气氛中的碳势,根据所测 得的数据,调节所述浓缩成分的供给量,藉此可将所述碳势控制在预定值范围 内。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种热处理气氛中碳势的控制方法，其特征在于，在将由煤气组成的载气供给炉内的同时，将由甲苯或丙酮组成的浓缩成份供给炉内，用测氧器检测热处理气氛中的碳势，根据测出的数据，调节所述浓缩成份的供给量，藉此可将所述碳势控制在预定值范围内。

2. 如权利要求 1 所述的热处理气氛中碳势的控制方法，其特征在于，所述热处理气氛为气体渗碳气氛。

说明书

热处理气氛中碳势的控制方法

5 本发明涉及一种对钢材作热处理时，热处理气氛中碳势的控制方法。

以往，在进行如钢制部件的渗碳淬火、光亮淬火或退火等的热处理时，为了在炉中形成所希望的气氛，使用 N_2 气体、甲醇的裂解气体、煤气或吸热型转化气体作为载气；为将所述气氛的碳势(碳位，carbon potencial)控制在一定的值，使用了丙酮、丙烷气体、丁烷气体、甲苯等作为浓缩(富集)成份。

10 另外，为将热处理气氛中的碳势维持于所希望的值，可以通过红外气体分析装置测得气氛中 CO 分压(p_{CO})及 CO_2 的分压(p_{CO_2})，根据该测定值，算出前述热处理气氛中的 p_{CO_2}/p_{CO} 比值，控制、调节前述浓缩成份的供给量，以使该值处于预先设定的范围之内。

15 在利用丙烷气体、丁烷气体、甲醇或丙酮作为载气原料气体时的一个优点是，可以比较容易地控制碳势。反之，上述气体并不是在任何地方皆很容易获得。由此产生的问题是：要在所述不易获得上述气体的地区采用丙烷、丁烷等的液化石油气体、甲醇或丙酮作为载气往往是非常困难的。

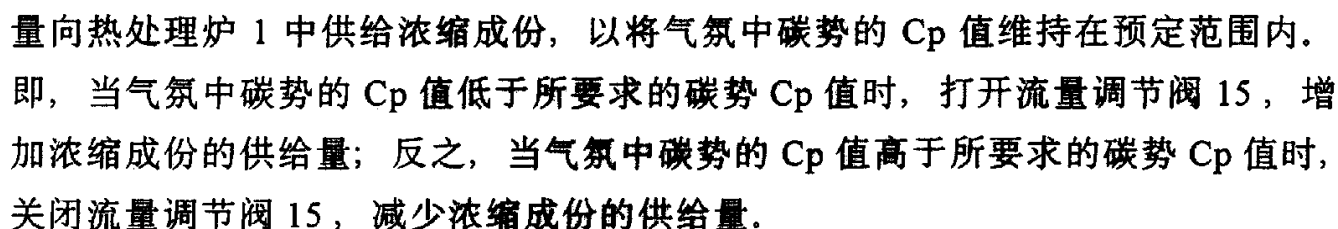
另一方面，有的地方可以大量且容易地得到如煤气的载气。将煤气用作热处理气氛中的载气时产生的问题是：无法藉由红外气体分析装置正确测得气氛中 CO 分压及 CO_2 的分压，从而无法控制热处理气氛中的碳势。因此，在上述地区，人们强烈希望开发出一种可以在使用煤气作为载气的场合控制碳势的新的碳势控制方法。

20 本发明系鉴于上述以往存在的问题及所述希望而作。本发明的目的在于：提供一种可以使用煤气作为载气的热处理气氛中的碳势控制方法。

25 以下，参照附图，就本发明的一个实施方式作一说明。

图 1 所示为可适用本发明的碳势控制方法的间歇式热处理炉 1。在热处理炉 1 与由载气供给通道 11 和浓缩成份供给通道 12 一起汇合的合流通道 13 相连接。在载气供给通道 11 及浓缩成份供给通道 12 的各个通道上分别设置有流量调节阀 14、15 及流量计 16、17。又，在热处理炉 1 中，设置有检测气氛中氧分压的测氧器 18。且，上述测氧器 18 检测出的气氛中氧分压的检测数据输入控制装置 19，由控制装置 19 调节流量调节阀 15 的打开程度，以控制浓缩成份供给量。

具体地，在以预先确定的流量向热处理炉 1 中供给载气的同时，以必要的流



在具有如上所述构成的热处理炉 1 中，进行渗碳、退火等热处理，以下，就使用本发明的碳势控制方法和使用不同于本发明的碳势控制方法对渗碳产生的结果作一说明。

将流量为 $7.5\text{m}^3/\text{小时}$ 的煤气作为载气供给, 流量为 $60 \sim 70\text{cm}^3/\text{分钟}$ 的丙酮作为浓缩成份供给, 炉温保持在 940°C , 设定四种碳势 C_p 值, 测得气氛中的碳势 C_p 及气氛气体组成, 其测试结果示于表 1 及表 2.

编号	Cp (设定)	Cp (表计)	Emv	Cp (实际)
1	1.05	1.04	1117	1.02
2	1.1	1.12	1126	1.14
3	1.15	1.154	1141	1.158
4	1.2	1.18	1144	1.19

E_{mv} : 由测氧器所测得的电动势(伏)

Cp(表计): 检测器所示的碳势值(%)

以下, 相同的符号如同前述.

由表 1 可知, 热处理气氛中的碳势 C_p 的值与检测器中的显示值大致一致,

即,

$C_p(\text{实际}) = C_p(\text{表计})$. 由此, 使得对气氛中的碳势 C_p 的控制成为可能, 证实可以得到具有所希望的碳势 C_p 的热处理气氛.

又, 对从炉内取样的气氛气体组成(体积%)的成份所作测定结果如表 2 所示.

表 2

CO ₂	CO	O ₂	CH ₄	N ₂	H ₂	C _n H _m
1%	33.6%	-	3.0%	37.6%	24.4%	0.4%

如表 2 所示, CO 含量为 33.6%, 可以满足要求.

又, 将钢材部件(规格: 197726/01/02)的 C_p (设定)值设定为 1.2, 渗碳时间设定 28 小时, 进行渗碳. 其结果, 渗碳深度为 2.4mm(目标值: 2.3 ~ 2.5mm), 表面含碳量为 1.03 % (目标值: 0.85 ~ 1.05 %). 所述钢材部件满足要求.

其次, 在与前述相同的条件下, 将浓缩成份作为甲苯, 设定五种碳势 C_p 值, 测得碳势 C_p 值及气氛气体组成, 得到示于表 3 及表 4 的测试结果.

表 3

编号	C_p (设定)	C_p (表计)	Emv	C_p (实际)
1	0.8	0.801	1102	0.82
2	0.85	0.853	1116	0.845
3	1.0	1.02	1120	1.01
4	1.1	1.102	1126	1.138
5	1.2	1.201	1133	1.203
6	1.3	1.305	1156	1.32

此时, $C_p(\text{实际}) \approx C_p(\text{表计})$. 由此, 使得对气氛中碳势 C_p 所作的控制成为可能, 可以得到具有所希望碳势 C_p 的热处理气氛.

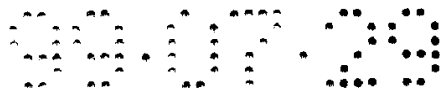
又, 对从炉内取样的气氛气体组成(体积%)的成份所作测定的结果如表 4 所示.

表 4

CO ₂	CO	O ₂	CH ₄	N ₂	H ₂	C _n H _m
1.2%	32.6%	-	6%	34.8%	26%	0.2%

如表 4 所示, 气氛中 CO 含量为 32.6%, 可以用于高温下的渗碳处理.

又, 将钢材部件(规格: 2077/60 球状)的 C_p (设定)值设定为 1.2, 渗碳时间设定为 60 小时, 进行渗碳. 其结果, 得到渗碳深度为 3.4mm(目标值: 3.0 ~ 4.0mm),



表面的含碳量为 1.00 % (目标值: 0.85 ~ 1.05 %). 所述钢材部件满足要求。

可是, 在使用煤气作为载气的场合, 则使用红外线气体分析装置无法控制碳势。其原因可以认为是由于在热处理气氛中 CH_4 过剩。

在使用所述红外气体分析装置时, 当热处理气氛中的 CH_4 浓度低于 2 % 时, 5 则对碳势的控制是可能的; 随着前述 CH_4 浓度增大, 则碳势的控制发生异常。在载气为煤气的场合, 前述 CH_4 浓度为 3 ~ 6 %。该 CH_4 浓度增大的原因在于煤气中的硫化氢 H_2S , 这一点, 已在本发明的试验过程中得以判明。

当煤气中的硫化氢 H_2S 含量低于 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 则 CH_4 浓度低于 2 %, 此时, 可以使用红外气体分析装置。反之, 当煤气中的 H_2S 含量高于 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 则 10 CH_4 浓度显著增加。如前所述, 从无烟煤获得的煤气的 H_2S 含量约为 20 ~ $50\text{mg}/\text{m}^3$, 在载气为该煤气的场合, 炉内热处理气氛中的 CH_4 浓度为 3 ~ 6 %, 给红外气体分析装置的使用带来不便。

另一方面, 测氧器系根据由氧浓差电池原理而发生的电动势来检测热处理气氛中的氧分压, 以所述测定值为基础, 根据下式, 可以从炉内气氛的化学平衡反 15 应式算出碳势 C_p 。

即, 在加热钢材部件时, 在还原领域中, CO 、 CO_2 和钢材料中的 C 之间发生如下的反应:



上式为可逆反应, 该反应的平衡式表示为:

$$20 \quad K_1 = p\text{CO}^2 / p\text{CO}_2 \cdot A_c \quad (2)$$

K_1 : 平衡常数

A_c : 活度系数

K_1 : 平衡常数与活度系数 $A_c = 1$ 时的值一样。

又, 活度系数 A_c 为平衡于钢表面的气氛的固溶碳的含量中碳的活度 a_2 对钢 25 中的饱和碳含量中的碳活度 a_1 的比值以 a_2/a_1 表示的系数。

渗碳藉由被吸附于钢表面的 CO 分解为 C 和 CO_2 , 而此 C 又在钢中扩散、固溶而得以进行。所生成的 CO_2 和 H_2 的反应, 如下式所示地反应生成 CO , 促进了 (1) 式的渗碳反应。



上述反应为半水性气体反应, 其平衡式为:

$$30 \quad K_2 = (p\text{CO} \cdot p\text{H}_2\text{O}) / (p\text{CO}_2 \cdot p\text{H}_2) \quad (4)$$

K_2 = 平衡常数

p_{H_2O} : H_2O 分压

p_{H_2} : H_2 分压。

又, 藉由下式(5)进行渗碳反应



5 其平衡式为:

$$K_3 = (p_{CO} \cdot p_{H_2}) / (p_{CO_2} \cdot A_c) \quad (6)$$

K_3 : 平衡常数。

这些平衡常数 K_1 、 K_2 、 K_3 的值可分别藉由其各自的反应式从左向右进行时反应自由能变化 ΔF 的数值, 从下式求得。

$$10 \quad \ln K = -\Delta F / R \cdot T \quad (7)$$

R : 气体常数

T : 绝对温度(K)

活度系数 A_c 可根据 Schenk 等人的研究, 用下式表示。

$$\log A_c = \log \{N_c / (1 - 5N_c) - 0.9N_c^2\} + 2105/T - 0.6735 \quad (8)$$

$$15 \quad N_c = C / (21.5 + 0.785C)$$

N_c : 钢中的 C 原子分率

C : 钢中的 C 的 wt %

气氛中所含有的所有气体进行平衡反应的结果, 分别达到各自的平衡值, 保持平衡。因此, 下述各个反应式也能成立。



其平衡式为:

$$K_4 = p_{CH_4} / p_{H_2}^2 \cdot A_c \quad (10)$$

K_4 : 平衡常数

p_{H_2} : H_2 分压

25 下述反应式也成立。



其平衡式为:

$$K_5 = p_{CO} / (p_{O_2}^{1/2} \cdot A_c) \quad (12)$$

(11)中的微量 O_2 可根据下式, 从测氧器所检测得到的电动势算出:

$$30 \quad E = \{(R \cdot T) / (Ne \cdot F)\} \cdot \ln(p_{O_2}' / p_{O_2}'') \quad (13)$$

E : 电动势 (V)

Ne : O_2 的离子价($Ne=4$)

F：法拉第常数

pO_2' ：标准气体的 O_2 分压

pO_2'' ：测得气氛的 O_2 分压

将常数代入上式中简化，得到

$$E = 0.0496 \cdot T \cdot \log(0.2091/pO_2'') \text{ (单位: mv)} \quad (14)$$

从(12)式和(14)式，得到如下所述的测氧器电动势和 pCO 之间的关系式。

$$E = 0.0496 \cdot T \cdot \log(0.2091 \cdot K_s^2 \cdot Ac^2/pCO_2) \quad (15)$$

为消除在前述的渗碳反应和各种反应的结果生成的 CO_2 及 H_2O ，补充消耗的 CO ，添加浓缩成份。

图 2 所示为可适用本发明的碳势控制方法的推进式连续气体渗碳炉 2。在所述推进式连续气体渗碳炉 2 由 # 1 ~ # 8 的八个渗碳区组成，钢材部件分别沿二列轨道被运送至各个区内。又，# 1 区进行钢材的加热，# 2 区 ~ # 6 区进行钢材部件的渗碳处理，其各区结构基本上如同图 1 所示的热处理炉 1 的结构。又，在 # 7 和 # 8 区进行渗碳处理之后的钢材部件的冷却保温。

即，在 # 2 区 ~ # 6 区上，连接有汇合载气供给通道 11 和浓缩成份供给通道 12 的合流通道 13。在载气供给通道 11 及浓缩成份供给通道 12 的各个通道上分别设置有流量调节阀 14、15 及流量计 16、17。又，在炉 2 中，设置有检测气氛中的氧分压的测氧器 18。且，上述测氧器 18 检测出的气氛中氧分压的检测数据输入控制装置 20，由控制装置 20 调节流量调节阀 15 的打开程度，以控制浓缩成份的供给量。

具体地，在以预先确定的流量向各个区域内供给载气的同时，以必要的流量向所述各个区域供给浓缩成份，以将气氛中碳势的 C_p 值维持在预定范围内。

在图 2 中，*记号表示检测数据输入控制装置 20，※记号表示控制信号从控制装置 20 输出。

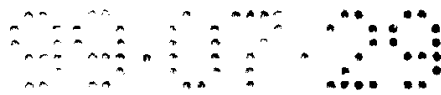
以下，就使用所述连续气体渗碳炉 2 进行气体渗碳处理的情况作一说明。

在该气体渗碳处理中，将前述煤气作为载气，将甲苯作为浓缩成份。

各个区域的温度等条件如表 7 所示。

表 7

区域	1	2	3	4	5	6	7
温度(℃)	910	940	940	940	940	940	860
C_p 设计值($C_p\%$)		1.2	1.25	1.25	1.25	1.20	
煤气流量(m^3/h)		8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	
甲苯流量(ml/min)		30-40	30-40	20-30	20-30	20-30	



钢材部件为铁轨轴承环(规格: 197726), 其大小为 $\phi 30 \times 50(\text{mm})$ 。

渗碳结果如下所述, 满足目标的基准。

渗碳深度: 2.3 ~ 2.5mm

表面含碳率: 0.9 ~ 1.0 %

5 表面的金属组织: 2 级, 无粗大碳化物

表面硬度: (二次淬火后)HRC64 ~ 65

芯部硬度: HRC38 ~ 42

发明效果

10 由上所述可知, 根据本发明, 为了在使用煤气作为载气的同时, 使用甲苯或丙酮作为浓缩成份, 且监视炉内热处理气氛中的碳势, 采用可测定气氛中的氧分压的测氧器, 根据所测得的数据, 调节浓缩成份的供给量, 由此, 可进行所述碳势的控制。

15 因此, 如前述渗碳结果已证实那样, 可以在适当维持炉内的碳势的同时, 进行热处理, 例如, 进行渗碳处理, 可以达到获得品质良好热处理制品效果。

附图的简单说明

图 1 所示为使用本发明的控制方法的间歇式热处理炉的整体结构图。

图 2 所示为使用本发明的控制方法的推进式连续气体渗碳炉的整体结构图。

20 图中, 1 为间歇式热处理炉; 2 为推进式连续气体渗碳炉; 11 为载气供给通道; 12 为浓缩成份供给通道; 13 为合流通道; 14、15 为流量调节阀, 16、17 为流量计; 18 为测氧器; 19、20 为控制装置。

说明书附图

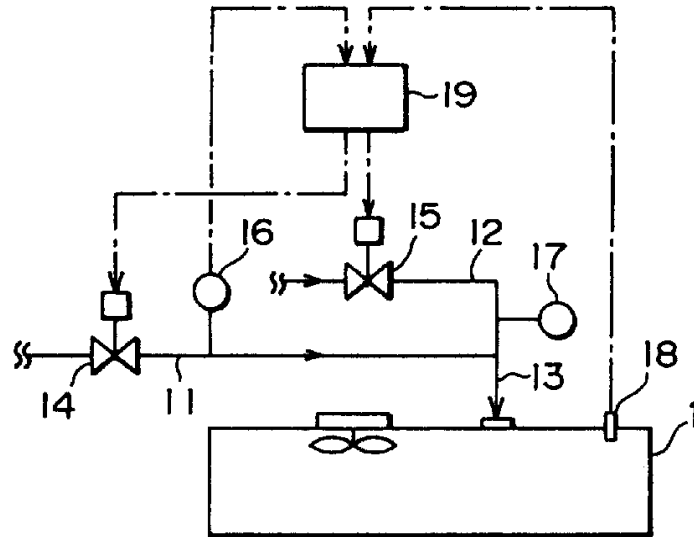


图 1

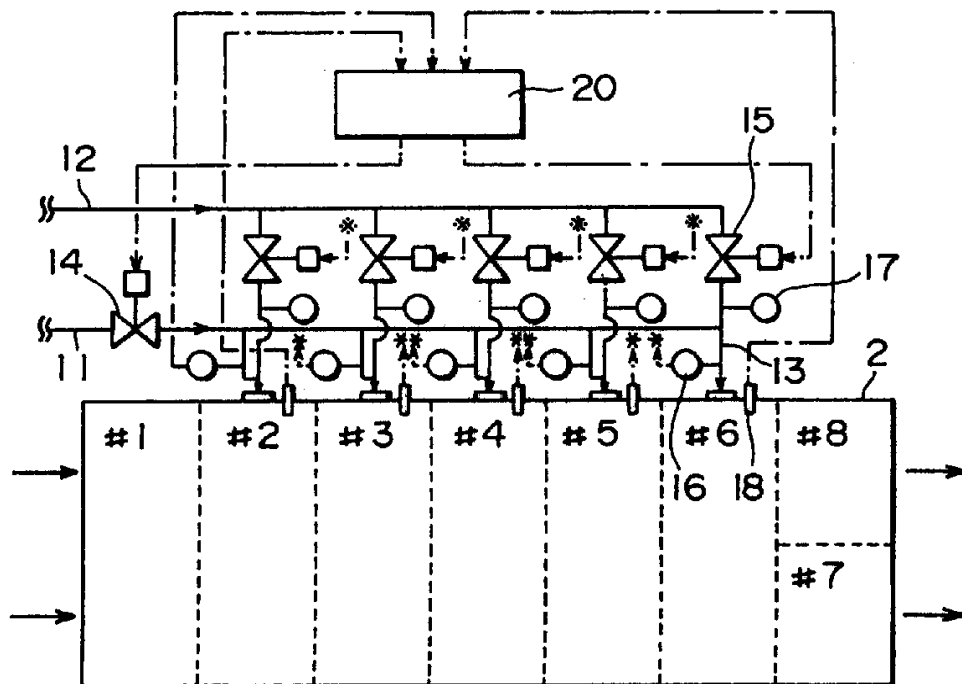


图 2