

甲烷控制碳势的研究

吴锁春

(南昌航空工业学院材料系, 南昌, 330034)

冯建勋

(石家庄军械工程学院金工教研室, 石家庄, 050003)

STUDY ON METHANE-CONTROLLED CARBON-POTENTIAL

Wu Suo-chun

(Department of Material Science of Nanchang Institute
of Aeronautical Technology, Nanchang, 330034)

Feng Jian-xun

(Shijiazhuang Engineering Institute of Army Instrument, Shijiazhuang, 050003)

摘要 从炉气的非平衡角度, 研究了常用渗剂的热分解特性, 炉气各组分与碳势间相互关系等。试验表明: 碳势和甲烷含量间有密切的线性关系, 甲烷作为控制参数是可行的, 而且乙酸乙酯最好采用甲烷参数控制。当以甲醇和乙酸乙酯为渗剂, 甲烷参数自动控制时, 碳势的控制精度及重现性均可达到较高水平, 其碳势控制精度小于 $\pm 0.03\%$ 。

关键词 碳势控制, 热分解, 甲烷

Abstract The thermal decomposition characteristics of common carburants and the dependence of the carbon-potential on the furnace atmosphere constituents from an unbalanced angle of furnace atmosphere have been studied. The test results show an existence of a close linear relation between the methane contents and the carbon-potential and the feasibility to use methane as a control parameter. Moreover, it is recommendable to use the methane parameter to control ethyl acetate. When methanol and ethyl acetate are used to be carburants and methane parameter is controlled automatically, the carbon-potential control precision and its repeatability are able to reach a higher level, where the precision $\leq \pm 0.03\%$. A new point concerning the reaction during methane-used carburization has been brought in on the basis of dynamic tests and their analysis.

Key words carbon-potential control, thermal decomposition, methane

由于对碳势控制的精度要求 $\leq \pm 0.025\% \text{ } ^\circ\text{C}$, 现有的一些控制方法, 受到炉气平衡条件的限制无法达到。本文以非平衡条件为基础^[1,2], 以甲烷含量为控制参数, 进行碳势控制制图达到高的精度。

1 试验设备及试验方法

1996年4月17日收到, 1991年5月13日收到修改稿

使用自行研制的 QPH 型气喷式红外仪碳势自动控制渗碳系统, 以 CX-106 气相色谱仪和红外线分析仪、HV-2 型定碳仪为主要测试仪器。

1.1 渗剂的热分解特性试验

采用正交试验方法。温度从 860℃ 到 920℃; 碳势从 0.4%C 到 1.2%C; 渗剂用 C_1 为丙酮、 C_2 为异丙醇、 C_3 为苯、 C_4 为乙酸乙酯、 C_5 为煤油、 C_6 为乙醇。当炉气稳定在预先设定的温度和碳势时, 用脉冲方式加入 1ml 液体体积的试验渗剂, 由于仪器记录所引起的甲烷 CH_4 和二氧化碳 CO_2 的变化, 用正交法计算出 CO_2 的变化量 k_{CO_2} 及 CH_4 的变化量 k_{CH_4} 。以优质丙酮和优质乙酸乙酯两种渗剂为主, 在不同的温度下用定碳仪和气相色谱仪分别测定其炉气的碳势和炉气各主要组分的含量, 并对组分含量之间的函数进行回归分析。

1.2 碳势控制的稳定性试验

采用甲醇和乙酸乙酯为渗剂; 温度 920℃; 装炉条件 25kg, 2.5m², 自动控制 $CH_4\%$ 在 1.30%, 连续 3.5h 测试炉气碳势随时间的变化情况。

1.3 重现性试验

以甲醇和乙酸乙酯为渗剂, 炉温 920℃, 不同装炉条件 (见表 1), 测试碳势和甲烷含量的相互关系。

表 1 重现性试验装炉条件

试验炉次	I	II	III
装炉面积 m ²	2	2	1
装炉重量 kg	50	30	30

2 试验结果及分析

2.1 渗剂的热分解特性

2.1.1 相同液体体积条件下的指标评价

根据试验数据, 渗剂 C_i 与 k_{CO_2} 、 k_{CH_4} 的直观分析如图 1 所示。不同渗剂所引起的 k_{CO_2} 、 k_{CH_4} 是不同的, 其大小排列规律为

k_{CO_2} (由小→大) 丙酮、乙酸乙酯、乙醇、异丙醇、苯、煤油;

k_{CH_4} (由大→小) 丙酮、异丙醇、煤油、乙醇、乙酸乙酯、苯。

把有机液体渗剂分为含氧类渗剂和不含氧类渗剂两大类。含氧类渗剂对 CO_2 的影响较不含氧类渗剂的影响为小。

2.1.2 单位摩尔气体体积条件下的指标评价

试验设备为气喷式渗剂供应系统, 故有必要研究在该条件下的单位摩尔气体体积下各

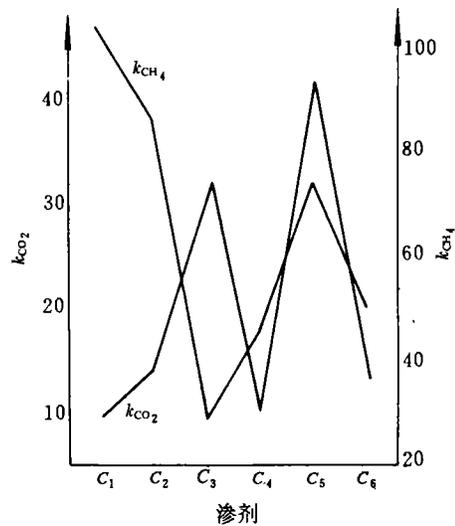


图 1 k_{CO_2} 、 k_{CH_4} 对渗剂 C_i 的直观图

种渗剂对于指标的影响, 由试验数据计算结果如下

k_{CO_2} (由小 \rightarrow 大) 乙醇、乙酸乙酯、异丙醇、丙酮、苯、煤油;

k_{CH_4} (由大 \rightarrow 小) 煤油、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、乙醇、苯。

2.1.3 渗剂碳当量对指标的影响

所谓碳当量即产生 12g (即 1mol) 碳所需要的液体量。试验结果表明, 含氧类渗剂 CH_4 的变化幅度与其碳当量呈反向关系, 如用 Z 表示:

CH_4 变化量 / 加入渗剂摩尔数, 如图 2 所示。

由此, 对含氧类渗剂而言, 甲烷的变化幅度代表了该渗剂碳当量的高低, 即甲烷含量表明了该渗剂供碳能力即碳源的“贫”与“富”。这对选用碳势控制参数提供了基础。

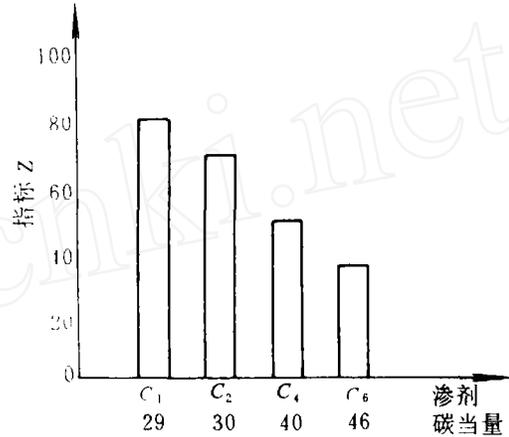


图 2 指标 Z 直观分析图

2.1.4 不同渗剂的分解特性曲线

各种渗剂的分解特性可以分为两大类, 一类为丙酮、苯、异丙醇、乙醇、煤油, 甲烷和二氧化碳的变化如图 3 所示。另一类为乙酸乙酯, 如图 4 所示, 由于乙酸乙酯的加入, 二氧化碳出现反常峰值。如用二氧化碳作为控制参数, 则控制的反馈信号将是一个错误的信息, 无法实现碳势的自动控制。但对这两类渗剂而言, 都可采用甲烷做为控制参数。

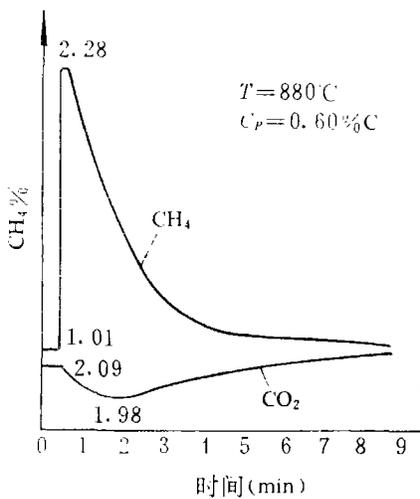


图 3 丙酮分解特性图

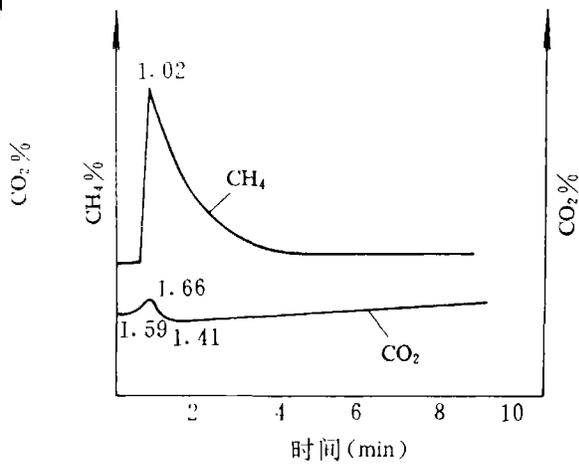


图 4 乙酸乙酯分解特性图

2.1.5 渗剂的选用

从渗剂对炉气基本成分的影响及产生碳黑程度等方面的综合考虑, 选用乙酸乙酯和丙酮作为渗剂, 以研究甲烷作为控制参数的可行性及控制精度等问题。

2.2 碳势和炉气各组分的相互关系

测试数据的回归分析结果如表 2 所示

表 2 回归分析表

试验条件	回归方程		相关系数 R	显著性值 F	剩余标准 离差 S	查表值	
	序号					$R_{0.01}$	$F_{0.01}$
甲醇 醋酸乙酯 920 C	I	$C_p = -5.75 \times 10^{-2} + 0.834(\text{CH}_4\%)$	0.98	2688	0.021	0.393	7.28
	II	$C_p = 7.54 \times 10^{-2} + 0.426(\text{CO}_2\%)$	0.96	453.4	0.028	0.393	7.28
甲醇 乙酸乙酯 860 C	III	$C_p = 0.398 + 0.143 \times (\text{CH}_4\%)$	0.95	254	0.027	0.463	7.35
	IV	$C_p = 7.72 \times 10^{-2} + 0.7873(\text{CO}_2\%)$	0.90	118	0.028	0.463	7.35
甲醇 丙酮 920 C	V	$C_p = -0.122 + 0.472 \times (\text{CH}_4\%)$	0.97	376	0.027	0.418	7.35
	VI	$C_p = 8.03 \times 10^{-2} + 3.415(\text{CO}_2\%)$	0.95	326	0.054	0.418	7.35

2.2.1 回归方程的可靠性 由表 2 R 、 F 数据可知, 碳势 C_p 和甲烷含量 $\text{CH}_4\%$ 间存在线性关系, C_p 和 $\text{CO}_2\%$ 间存在非线性的双曲线关系。 C_p 和 $\text{CH}_4\%$ 间的线性关系, 为 CH_4 作为碳势控制参数提供了有力条件。

2.2.2 回归精度的比较 由表 2 知, C_p 与 CH_4 的回归精度高于 C_p 与 CO_2 的回归精度, 这说明在相同条件下以选择甲烷做为控制参数为好。

2.2.3 温度对 C_p 与 $\text{CH}_4\%$ 回归关系的影响 Wagman 等人的热力学数据^[3], 说明了甲烷渗碳能力随温度而增大, 比较表 2 中回归方程 I、III 知, 试验结果证实了这点。但甲烷作为碳势控制参数, 受温度影响较大。其一, 渗碳温度太低, 碳势的回归精度则较差; 其二, 炉温的波动或漂移会影响炉气碳势的的稳定。

2.2.4 渗剂对回归关系的影响 比较表 2 序号 I、V 得知, 采用 $\text{CH}_4\%$ 作为控制参数时, 以选用乙酸乙酯较丙酮更为适宜。由于丙酮的分解产物与甲醇的分解产物不同, 丙酮的持续加入对炉气基本组分有影响。

2.3 甲烷参数控制碳势的稳定性

该试验结果如表 3 所示,

表 3 稳定性试验结果

时间(min)	0~20	35~55	70~90	120~140	155~175	193~213
$\text{CH}_4\%$	1.30	1.36	1.34	1.34	1.31	1.33
$\text{CO}_2\%$	0.74	0.71	0.68	0.68	0.68	0.70
$C_p(\%C)$	1.024	1.037	1.045	1.083	1.050	1.059

数据表明, 当炉气进入稳定阶段, 在 $\text{CH}_4\%$ 自动控制条件下, 甲烷的变化 $< 10.03\%$, 二氧化碳变化 $< \pm 0.03\%$, 在此过程中碳势 C_p 的变化 $< \pm 0.03\%C$, 说明在长达 3.5h 内, 甲烷作为碳势控制参数可使碳势控制精度达 $< \pm 0.03\%C$ 的水平。

2.4 甲烷参数控制碳势的重现性

表 4 重现性回归分析表

炉次	回归方程 $C_p(\%C)$	相关系数 R	显著性值 F	标准离差 S
I	$C_p = -0.035 + 0.811(\text{CH}_4\%)$	0.99	1645	0.019
II	$C_p = -0.0108 + 0.847(\text{CH}_4\%)$	0.98	1603	0.019
III	$C_p = -0.035 + 0.832(\text{CH}_4\%)$	0.97	1801	0.020

重现性试验结果见表 4, 在不同的装炉条件下, 碳势和甲烷含量间的关系仍为线性关系。比较表 4 中 II、III 回归方程相差不大, 而 I、II 回归方程相差较大, 可见装炉重量对

C_p 和 $CH_4\%$ 的影响比装炉面积的影响大。

3 甲烷控制碳势的理论探讨

控制甲烷含量可以有效地控制炉气碳势, 现对实际炉气条件下炉气反应速率进行了分析。

3.1 测试方法的理论推导

设炉气中有 n 个反应组分 $A_1 A_2 \cdots A_n$, 其反应的化学计量式以通式表示:

$$\sum_{i=1}^n v_i A_i = 0 \quad i = 1, 2, \cdots, n \quad (1)$$

在一个容器中, 如有多个化学反应, 其数目为 m , 则复合反应的化学方程, 可类似式 (1)

$$\sum_{i=1}^n v_{ij} A_i = 0 \quad j = 1, 2, \cdots, m \quad (2)$$

$j = 1, 2, \cdots, m$ 中 j 为第 j 个反应

i 为参加化学反应的第 i 个组分。

v_{ij} 为第 j 个反应中组分 A_i 的化学计量系数。

式(2)相当于

$$v_{11} A_1 + v_{21} A_2 + \cdots + v_{n1} A_n = 0$$

$$v_{12} A_1 + v_{22} A_2 + \cdots + v_{n2} A_n = 0$$

.....

$$v_{1m} A_1 + v_{2m} A_2 + \cdots + v_{nm} A_n = 0$$

由于气氛中独立反应数 $K=4$, 取以下 4 个独立反应



可相当于

$$CO_2 + [C] - 2CO = 0$$

$$H_2O + [C] - CO - H_2 = 0$$

$$CO + 3H_2 - CH_4 - H_2O = 0$$

$$2CO_2 - O_2 - 2CO = 0$$

通过测试组分 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2 , 则可计算式 (3) ~ 式 (6) 反应的反应速率。

3.2 结果分析

试验温度 $920^\circ C$, 在增供乙酸乙酯情况下, 测试式 (3) ~ 式 (6) 组分的变化率, 结果如表 5 所示, 式(4)的反应速率 \bar{r}_4 , 式 (5) 的反应速率 \bar{r}_5 , 总为正值, 即进行方向向右, 将式 (4) 与式 (5) 相加, 即有



表 5 反应速率测试结果

序号	φ_{CH_4}	φ_{CO_2}	φ_{CO}	φ_{H_2}	\bar{r}_3	\bar{r}_4	\bar{r}_5	\bar{r}_6
1	-0.11	0	-0.016	0.126	-0.078	0.204	0.11	0.039
2	-0.156	-2.2×10^{-3}	0	0.1578	-0.152	0.310	0.156	0.075
3	-0.136	0	-0.109	0.245	0.083	0.162	0.136	-0.04
4	-0.081	0	-0.025	0.210	0.072	0.034	0.081	-0.036
5	-0.105	0	0	0.1053	-0.105	0.211	0.105	0.053

说明甲烷总是做为反应物而提供活性碳, 碳原子向工件内部的扩展造成渗碳能力的降低是由甲烷分解碳源来补偿提高的。

由独立反应意义知, 式 (7) 的反应速率 r_7 , 取决于式 (4)、式 (5) 的反应速率, 即 $\bar{r}_7 = \min\{\bar{r}_4, \bar{r}_5\}$, 所以式 (7) 的反应速率并非很慢, 这与 Collin 等人的观点^[5]不同。造成这一差异的原因是甲烷在单独作为渗碳组分时, 供碳能力可能较弱, 但有另外其它组分 CO_2 、 H_2O 等时会加快式 (7) 的反应速率。实际炉气中甲烷组分对碳势有很大影响, 所以控制甲烷含量可较好地控制炉气碳势。

4 结 论

(1) 渗剂的选用对碳势控制影响很大, 在 QPH 渗碳系统上采用甲醇+乙酸乙酯较为适宜;

(2) 根据乙酸乙酯的热分解特性, 它不利于 CO_2 参数控制碳势, 对含氧类有机渗剂有利于甲烷参数控制碳势;

(3) 碳势和甲烷含量间存在线性关系, 这有利于甲烷作为控制组分;

(4) 甲醇+乙酸乙酯为渗剂, 自动控制 CH_4 参数使波动小于 $\pm 0.03\%$, CO_2 波动小于 $\pm 0.03\%$, 控制精度达 $< \pm 0.03\%$, 控制精度达 $< \pm 0.03\%$, 重现性为 $< \pm 0.05\%$ 。

盛选吾、朱绮鸿等同志参加了试验工作, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 朱葆华. 碳势控制. 国外金属热处理, 1984; (5) 72~77
- 2 潘健生, 潘惠泉, 柏承楠编. U. Wyss 先生讲学资料. 国外金属热处理, 1984; (5) 77~89
- 3 Wagman. Part of journal of research of the National of Standards, 1945; 34:(2) 143~161
- 4 王育峰, 谢辉, 任志俊. 碳势的精确控制. 金属热处理, 1989; (8) 38~43
- 5 Collin R. Influence of Reaction Rate on Gas Carburizing of Steel in a $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{N}_2$ Atmosphere. 1972;(10) 777~784