

用净化后的天然气代替丙烷气渗碳的质量及经济效益

马学文¹, 李晓澎^{2, 3}, 李志义^{2, 3}

(1. 株洲齿轮有限责任公司, 湖南 株洲 412000; 2. 重庆义扬机电设备有限公司, 重庆 400042; 3. 重庆长江工业炉公司, 重庆 401329)

摘要: 株洲齿轮有限公司已成功以净化后的天然气代替丙烷气用于渗碳。这项工程所取得的成果表明, 更换渗碳原料气的设备改造和调试工作量小, 更换原料气后产能和产品质量提高, 生产成本显著下降。经过净化的城市天然气在热处理行业具有广阔的应用前景。

关键词: 城市天然气; 净化; 渗碳

Quality and Economic Gain of Carburizing with Purified Natural Gas instead of propylene

MA Xue-wen¹, LI Xiao-peng^{2, 3}, LI zhi-yi^{2, 3}

(1. Zhuzhou Gear Co., Ltd., Zhuzhou 412000, Hunan ; 2. Chongqing Yiyang Electromechanical Equipment co., ltd Chongqing 400042; 3. Chongqing Changjiang Commercial Furnace Co., Chongqing 401329)

Abstract : Propane gas has been successfully replaced by purified natural gas for carburizing in Zhuzhou Gear Co., Ltd. The results obtained from this indicate that equipment reformation and process debugging in the replacement of feed gas for carburizing are easy to perform, and that production capability and product quality after the replacement are enhanced and production cost 15 obviously decreased. The application of purified town natural gas to heat treatment will have a vast vistas.

Key Words: town natural gas; purifying; carburizing

上世纪八十年代末, 株齿公司引进了一套美国哈克洛夫箱式炉生产线, 采用当时比较先进的以丙烷为原料气制备吸热式气氛+丙烷气富化的渗碳技术。采用这种渗碳技术生产的齿轮, 质量稳定, 在当时生产成本也不高。因此, 株齿公司随后引进和自制的的所有渗碳设备也都采用了以丙烷为原料气的气体渗碳工艺。相应地, 株齿公司兴建了一个液化丙烷气站与之配套, 建有两个 30 吨的液化丙烷气储罐及相应的蒸发气化装置和输送管道。

随之从 3000 多元/吨涨到 8000 多元/吨(到厂价, 丙烷的生产绝大部分由天然气制造), 公司热处理生产成本急剧上升, 导致产品市场竞争力大大下降。同时, 随着城市经济建设的发展, 液化丙烷气站附近的空地全部被开发, 修建了大量的民房设施, 安全隐患日益突出。为此迫切需要寻找一种廉价安全的液化丙烷气的替代物来降低热处理生产成本, 消除安全隐患。

1 方案选择

近年来, 全球原油价格快速上涨, 液化丙烷气的价格也

2005年6月,“川气东输”工程实施到株洲,株齿公司派专人考察了国内几个主要的齿轮专业生产厂,经过较长时间的市场调研与技术分析,认为株洲的城市天然气是国家西气东输的一部分,来源稳定,价格低廉,使用方便,不需要单独建设储气装置,安全隐患小,不但可以大大节约生产成本,而且还能提高产品质量^[1-4]、缩短生产周期、提高企业竞争力。

利用天然气进行渗碳,其工艺原理与使用丙烷气相似。用天然气和丙烷气制备吸热式气氛的反应式如下(用镍作催化剂,反应温度 $\geq 1000^{\circ}\text{C}$):

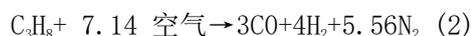
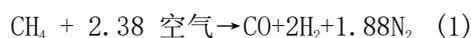


表1 用不同原料气制备的吸热式气氛理论上的成分(体积分数,%)^[6]

Table 1 Theoretical composition of endothermic atmospheres produced by different feed gases ($\Psi\%$)^[6]

原料气	吸热式气氛 (体积%)							
	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	露点
天然气	20.9	0.3	0	40.7	0.4	其余	0.6	常温
丙烷气	24.0	0.3	0	33.4	0.4	其余	0.6	

从表1可知,天然气和丙烷气相比,两种反应原理一致,产生的气氛成分也相差不多,只是通人的空气比例不同。因此改用天然气后,设备改造和工艺调整的工作量较小,同时有利于提高产品质量,缩短生产周期^[1-4]。所以,株齿公司决定采用天然气全面代替液化丙烷气,用于①制备吸热式气氛的原料气;②气体渗碳的富化气^[1-4];③渗碳设备的炉门隔离火帘及废气排放的点火嘴消耗气等。

2 设备改造及调整

株齿公司热处理现有的主要渗碳设备有:一条211配置的哈克洛夫箱式炉生产线,一条211配置的爱协林密

封箱式炉生产线,两台单推盘连续炉,一台带压淬的爱协林双推盘连续炉。配套有3台吸热式气氛发生器,其产气量为:2台140m³/h,1台70m³/h。

要在上述设备中用天然气全面代替丙烷气,事先需要做的工作有:

2.1 按照国家及地方有关安全管理规定,完成输气管线设计及施工

因为涉及到安全资质问题,这一部分工作委托给了新奥燃气公司进行设计和施工,株齿只对工作流量进行计算。丙烷气用量列于表2。

表2 丙烷气的用量/m³·h⁻¹

Table 2 Propane gas consumptions for different furnaces

使用设备	哈克洛夫箱式炉	爱协林多用炉	单推盘连续炉	爱协林双推盘连续炉	合计
RX 气	2×10	2×10	2×45	1×40	170
富化气	2×0.5	2×0.5	2×1.5	1×1.6	6.6

点火嘴	2×1.0	2×1.0	5×1.0	3×1.0	12
火帘	2×1.5	2×1.5	4×1.5	1×1.5	13.5

(1) 根据反应式(2)，表 2 中制备吸热式气氛的

丙烷气消耗量： $170 \div 12.56 \approx 13.5 \text{ m}^3/\text{h}$

表 2 各种气氛消耗量折算为丙烷气的消耗量约为 $46 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

(2) 如果改用天然气，根据反应式(1)，制备 Rx 气的消耗量： $170 \div 4.88 \approx 34.8 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

考虑到甲烷的碳当量比丙烷低，富化气消耗可能会达到丙烷气的 3 倍，即 $20 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

点火嘴及火帘的消耗量与丙烷气相同，合计约 $80.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 。因此，当时株齿公司向新奥燃气公司申报的使用量为 $100 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

2.2 天然气净化

天然气中除含无机硫 H_2S 外，还含有大量的有机硫、硫醇（如 CH_3SH ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 等）及少量的 CH_3S 、 CS_2 等约 26 种^[3]。若天然气中硫含量高，则腐蚀设备、使催化剂中毒，而且污染环境^[1-4]。因此，天然气要很好地应用到热处理生产中，首要的问题是除硫。对于热处理来说，天然气中的含硫量越低越好^[6]，含水量越低越好^[1-5]。关于脱硫方法，文献^[3、4]已有较详细介绍，本文只介绍三种固态除硫方法。

天然气脱硫主要采用湿法和干法两种。湿法脱硫是采用某种溶液或悬浮液，通过化学反应或物理吸附，对流量大、含硫高的气体进行脱硫。在热处理生产中，因为天然气硫，从而得到符合要求的天然气。其工作流程如图 1 所示。

气用量不大，一般不采用湿法脱硫。

干法脱硫是用固体吸附剂脱硫，最常用的固体吸附剂有氧化铁和活性炭。

(1) 氧化铁 脱硫： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，

$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{热量}$

再生： $2 \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{S}$

此种脱硫剂需要在湿碱环境下工作，含水量 30%~40%，pH 值 8~10。主要用于脱除天然气中的 H_2S 。

(2) 活性炭 在优质活性载体中添加多种助剂经特殊处理制成，具有较大的表面积和合适的孔结构，在常温常压下对多种有机硫化物有良好的脱除效果，对 H_2S 也有少量的脱除效果。因此，活性炭主要用于脱除天然气中的有机硫。

(3) 采用国家发明专利技术制成的净化剂一步法脱除有机硫、无机硫、水、石油。

2.3 三种脱硫设备

(1) 常规的固态脱硫设备，采用两步脱硫法；(2) 只脱无机硫并脱水的设备（天然气汽车加气站使用）；(3) 采用净化剂的一步法净化设备（国家发明专利）。

2.3.1 两步脱硫法

将氧化铁和活性炭两种脱硫剂按一定的比例分段或混合装载到脱硫塔中，利用氧化铁脱除无机硫，活性炭脱除有

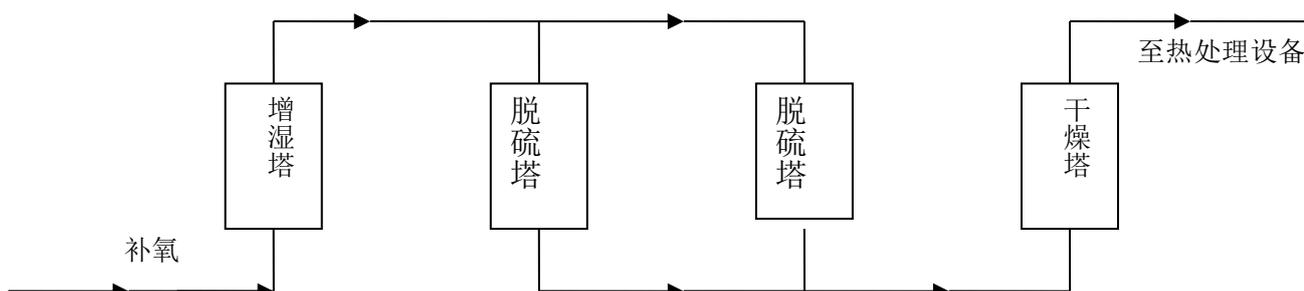


图 1 二步脱硫法的工作流程

Fig.1 Operating flow chart of desulphurizing by using two step process

干燥塔含水量要达到-40℃露点（微量水检测仪检测）并须为两套交换使用或暂停再生（如同汽车的天然气加气站）。

城市天然气与氧气混合后进入增湿塔，在增湿塔内与软水逆流接触。增湿后的天然气进入两组并联的脱硫塔，由上而下经过两层脱硫剂层，进行脱硫反应，将天然气中的 H₂S 和大部分有机硫脱除，从而得到符合要求的天然气。

因为氧化铁脱硫剂需要在一定的湿度下工作，置换反应还需要氧气参与，故在脱硫塔之前设置了必要的增湿补氧设备，而在脱硫之后，需要干燥设备去水。氧化铁脱硫时，对水的含量要求较严，为 30%~40%，水分低则活性不足，水分高则使氧化铁呈悬浮状态，都影响脱硫效果。置换时需要的氧气含量也很严格，一般为 0.1~0.4(体积分数,%)。因此，采用氧化铁脱硫，不但流程长，控制过程也很复杂，用气量不大时，不适宜采用这种方式。而且氧化铁和活性炭都有一个硫容量的问题，所脱的硫在设备内出不来，会使脱硫效果不断衰减。当脱硫剂的硫容量达到一定程度时，脱硫塔的压降非常大，脱硫指标很低，如果此时外界压力低，一般为 0.2MPa 以下，使出口压力低于一定值（一

般为≤0.04 MPa），该工艺过程将会停止。而且这种脱硫剂的再生操作很复杂，在一般的生产车间难以完成。因此，这类设备的供应商都是提供一次性的脱硫剂，在使用中脱硫效果不停地衰减，一般 2 年就整体更换脱硫剂。

脱硫+脱水法的原理同上。

2.3.2 一步净化法

天然气净化后的指标为：有机硫≤3mg/m³，无机硫≤1mg/m³，无石油，水份≤-60℃（露点，采用露点仪检测）。由于此种净化剂的再生操作非常简单，可以在车间定期再生，因此当外界压力很低时（最低可达 0.01MPa），该脱硫法不会出现因压降大而停产的现象。当天然气含硫量出现异常时（如在重庆地区，就已出现两次天然气气矿脱硫设备发生故障，天然气含硫量高达 1100 mg/m³的情况），只要缩短再生周期，不会停产。净化剂使用寿命（指服役能力）10 年以上，最长的已经服役了 22 年。

因此，株齿公司选择了一步净化法来净化天然气，购买了 3 台采用属国家发明专利的天然气净化设备，每台净化能力为 20m³~30m³/h，短时允许使用 40m³/h。表 3、表 4 是天然气净化前后的对比。

表 3 净化前株洲市天然气成分（体积分数，%）

Table 3 Composition of unpurified natural gas in the City of ZhuZhou (Ψ%)

组分	甲烷	乙烷	丙烷	CO ₂	N ₂	总硫	检测单位
比例	97.11	0.57	0.10	1.4	0.82	12.56 mg/m ³	长岭炼化中心实验室（2006-02-16）

表 4 2006 年净化后的天然气的总含硫量/mg · m⁻³

日期	8.2	8.3	8.4	8.7	8.9	8.11	8.13	8.15	检测单位
1#	0.105	0.224	0.376	0.922	1.397	1.733	-	-	株齿化验室 2006-08
2#	-	-	-	0.140	0.250	0.407	0.663	1.44	
3#	0.616	0.854	1.258	2.127	-	-	0.232	0.417	

注：3 台净化罐的工作顺序是：2 台工作,1 台再生备用。每台工作时间为 10 天左右。再生时间约 10 小时，由于管路某一段时间天然气含硫太高，我们曾再生了 72 小时，总算吐清了净化剂中吸的硫……

2.4 改造设备

株齿公司原来使用丙烷气的压力为 0.1Mpa，现在使用的城市天然气压力低于这个数值。根据新奥燃气提供的数据，公司天然气入口处的压力范围为 0.02-0.07 Mpa 压力变小后，相同管道内气体流量减少，对于原来的设备（主要是吸热式气氛发生器）就需要改动。

2.4.1 吸热式气氛发生器

利用丙烷做原料气时：原料气密度 $\rho_{C_3H_8} = 1.96kg/m^3$ ，管径 $d_{C_3H_8} = 25mm$ ，原料气压力 $P_{C_3H_8} = 0.1MPa$ ；利用天然气为原料气时：原料气密度 $\rho_{CH_4} = 0.7168kg/m^3$ ，管径 $d_{CH_4} = 50mm$ ，原料气压力 $P_{CH_4} = 0.02 \sim 0.07MPa$ 。

根据已知条件，原料气可视为不可压缩气体，其管内流动的总流方程为：

$$P = \rho gh + \frac{1}{2} \rho v^2 + \frac{\lambda l}{2d} \rho v^2 + \frac{\xi}{2} \rho v^2 \quad (3)$$

方程左端为气源压力，右端第一项 ρgh 为位能损失；第二项 $\frac{1}{2} \rho v^2$ 为气流动能；第三项 $\frac{\lambda l}{2d} \rho v^2$ 为沿程阻力损失，其中 λ 为沿程阻力系数，通常 $\lambda = 0.02 \sim 0.04$ ；第四项 $\frac{\xi}{2} \rho v^2$ 为局部阻力损失， ξ 为局部阻力系数。

根据现场情况，在实际计算中，可忽略（3）式中位能损失 ρgh 及局部阻力损失 $\frac{\xi}{2} \rho v^2$ 的影响，因此，（3）式可简化为：

$$P = \frac{1}{2} \rho v^2 \left(1 + \lambda \frac{l}{d} \right) \quad (4)$$

因此，原料气改变前后的关系式可视为：

$$\frac{P_{CH_4}}{P_{C_3H_8}} = \frac{\rho_{CH_4}}{\rho_{C_3H_8}} \cdot \frac{1 + \lambda l_{CH_4}/d_{CH_4}}{1 + \lambda l_{C_3H_8}/d_{C_3H_8}} \cdot \frac{v_{CH_4}^2}{v_{C_3H_8}^2}$$

即 $v_{CH_4}^2 = \frac{P_{CH_4}}{P_{C_3H_8}} \cdot \frac{\rho_{C_3H_8}}{\rho_{CH_4}} \cdot \frac{1 + \lambda l_{C_3H_8}/d_{C_3H_8}}{1 + \lambda l_{CH_4}/d_{CH_4}} \cdot v_{C_3H_8}^2$ (5)

取 $\lambda = 0.03$ ，并将已知条件带入（3）式得：
 $v_{CH_4} = (1.008 \sim 1.885)v_{C_3H_8}$ 。

又由流量计算公式 $Q = \frac{1}{4} \pi d^2 v$ 可得：

$$Q_{CH_4} = \left(\frac{d_{CH_4}}{d_{C_3H_8}} \right)^2 \cdot \frac{v_{CH_4}}{v_{C_3H_8}} \cdot Q_{C_3H_8} = (4.032 \sim 7.540) Q_{C_3H_8}$$

不同压力下，DN50mm 管道内的天然气流量与 DN25mm 管道内 0.1MPa 丙烷气流量的比值如表 5 所示：

表 5 不同条件下天然气流量与丙烷气流量的比值

Table 5 Flow ratios of natural gas to propane gas under different conditions

从上述计算可知,当天然气压力在 0.02~0.07Mpa 范围时,将管道口径由 DN25mm 增加到 DN50mm,天然气的流量可以达到 0.1MPa 且为丙烷流量的 4.032-7.540 倍。制备相同体积的吸热式气氛,天然气的消耗量不到丙烷消耗量的 3 倍。

因此,将管道口径由 DN25mm 增加到 DN50mm, 0.02~0.07Mpa 的天然气能够满足吸热式气氛发生器的生产需求。同时还要注意调整发生炉前的减压阀,使入口压力为 8KPa。

2.4.2. 对于渗碳设备炉门的隔离火帘高度,也有如下计算方法:

紊流燃料自由射流扩散火焰高度为:

$$h_{ft} = \frac{\beta d_0}{8\sqrt{3/2} \cdot C \cdot C_{0x,\infty}} \quad (6)$$

其中 β - 消耗单位质量燃料所需氧的质量; d_0 - 喷嘴直径; $C_{0x,\infty}$ - 环境处氧化剂浓度; C - 常数(0.0128)。

由化学反应原理可以得知

$$\beta_{C_3H_8} = 3.64Q_{C_3H_8}; \quad \beta_{CH_4} = 4Q_{CH_4}。$$

如果火帘管道不改动,因此(6)式可以改变为:

$$v_{CH_4}^2 = \frac{P_{CH_4}}{P_{C_3H_8}} \cdot \frac{\rho_{C_3H_8}}{\rho_{CH_4}} \cdot v_{C_3H_8}^2,$$

得 $v_{CH_4} = (0.739 \sim 1.383)v_{C_3H_8}$ 。由流量计算公式

$$Q = \frac{1}{4}\pi d^2 v \text{ 得, } Q_{CH_4} = (0.739 \sim 1.383)Q_{C_3H_8} \text{ 所以}$$

$$\frac{h_{ft_{CH_4}}}{h_{ft_{C_3H_8}}} = \frac{\beta_{CH_4}}{\beta_{C_3H_8}} = \frac{4Q_{CH_4}}{3.64Q_{C_3H_8}} = (0.813 \sim 1.522), \text{ 即}$$

$$h_{ft_{CH_4}} = (0.813 \sim 1.522)h_{ft_{C_3H_8}}$$

从上述计算可知,当天然气压力在 0.02~0.07Mpa 范围时,不需变动管道,也不需要调整减压阀,火帘高度可以达到 0.1MPa 丙烷火帘高度的 0.813~1.522 倍,可以满足

P_{CH_4}/MPa	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07
$Q_{CH_4}/Q_{C_3H_8}$	4.032	4.937	5.701	6.374	6.982	7.540

足生产要求。

2.4.3.其他

采用天然气制备吸热式气氛后,因为通往炉内的气体流量及密度基本不变,所以吸热式气氛管道口径和流量计不变。富化气流量变化不大,管道口径不变,但要注意,管道内的压力已由 0.1MPa 减少到 0.02~0.07MPa,要将炉前减压阀调整到适当位置,使设备入口压力达到 5KPa 左右;同时,因为富化气的密度变化比较大,流量计的刻度牌也要更换。

3. 工艺调试及结果

3.1.吸热式气氛发生器的生产工艺如表 6,测得的吸热式气氛的各种组分如下所示:表 7。

表 6 吸热式气氛发生器的工艺参数

Table 6 Operating parameters of endothermic gas generator

加热温度/°C	天然气压力/MPa	天然气:空气 =1: 2.4	产气量 /m ³ ·h ⁻¹	出口压力/KPa
1040	0.05	空气 60m ³ /h, 天然气 25m ³ /h	140	6~8

表 7 吸热式气氛的成分(体积分数,%)

Table 7 Composition of endothermic gas (Ψ%)

组分	CO	CO ₂	CH ₄	检测设备
比例	31	0.50	检测不到	CO、CO ₂ 、CH ₄ 红外分析仪等

3.2.渗碳炉(以爱协林双排连续炉为例)推料周期: 40 min, 产品材料: 22CrMo H 钢, 渗碳工艺参数如表 8。

表 8 渗碳工艺参数

Table 8 Process parameters of carburizing

在料管筐的九个点用方形台阶试样（见图 2）分析碳浓度分布，在料管筐的九个点用齿形试样进行表面金相组织和硬度试验，结果见图 3 和表 9~表 11。

区位	加热	强渗 1	强渗 2	高温扩散	低温扩散
温度 /°C	900	930	930	900	850
碳势 (%C)	-	1.20	1.20	0.75	0.75

表 9 用方形台阶试样在料管筐的 9 个点测得的碳浓度（质量分数，%）

Table 9 Carbon concentrations by using square terraced specimens at 9 pocket (wt%)

距表面距离/mm	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	平均值	检测设备
0.1	0.73	0.74	0.74	0.77	0.75	0.74	0.75	0.73	0.73	0.74	PDA-5500II 型直
0.5	0.67	0.69	0.63	0.69	0.69	0.68	0.68	0.68	0.66	0.67	读光谱仪
1.0	0.53	0.55	0.49	0.53	0.54	0.54	0.56	0.53	0.49	0.53	
1.5	0.40	0.43	0.41	0.42	0.43	0.43	0.45	0.4	0.40	0.42	

表 10 用齿形试样在料管筐的 9 个点测得的碳浓度（质量分数，%）

Table 10 Carbon concentrations measured by using tooth shape specimens at 9 points in pocket (wt%)

检验项目	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
残余奥氏体（级）	4	4	3	4	3	4	4	4	3
马氏体（级）	4	4	3	4	3	4	4	4	3
碳化物（级）	1	1	1	1	1	1	1	1	1
心部铁素体（级）	1	1	1	1	1	1	1	1	1
有效硬化层深/mm	1.60	1.60	1.65	1.65	1.60	1.70	1.65	1.60	1.60
表面硬度/HRC	62	62	60	61	61	62	60	60	62
心部硬度/HRC	42.7	41.3	42.0	43.0	40.0	42.5	42.0	42.0	42.5
表面非马组织/mm	0.004	0.004	0.006	0.004	0.005	0.006	0.005	0.007	0.004

*注：（1）浅腐蚀，若试验使用镶嵌试样，其结果还要好些；（2）原淬火油碳黑较多，一年后结果还要好，现淬火油中的炭黑逐渐减少，产品达到光亮银灰色无炭黑。渗碳淬火件表面层非马氏体组织控制非常稳定。

3.3 国内部分厂家渗碳淬火件表面层非马氏体组织金相 表面层非马氏体组织金相检查结果见表 11，金相照片见图 4 检查湖南株齿、重庆旺成、长春一汽等厂家渗碳淬火件表 2~图 5。

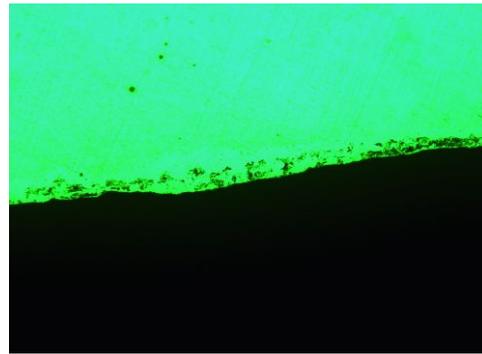
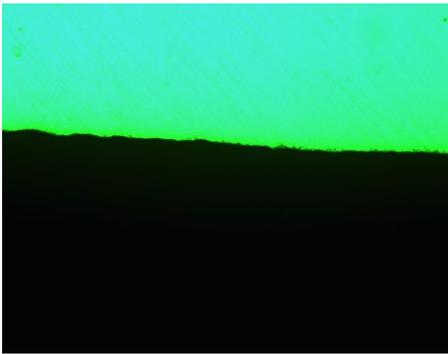
表 11 部分渗碳淬火件表面层非马氏体组织金相检测结果^[8]

Table 11 Partial cementite quenching surface layer non-martensite organization metallography examination result

图号	材料	厂家	设备	工艺种类	气源	淬火介质	有效	非马厚度（ μm ） [#]	
----	----	----	----	------	----	------	----	------------------------------------	--

							硬化深度	齿节	齿根	备注
图 2	22CrMo	湖南株齿	Aichelin 双推盘炉	渗碳淬火	净化天然气	快速光亮 淬火油	1.6	≤ 5.0	40 (无黑带)	
图 3	20CrNiMo	重庆旺成	Ipsen 真空炉		C ₂ H ₂	高压 N ₂	0.90	12.5	13.0	Cr/0.35-0.65; Ni/0.35-0.75
图 4							1.1	13	30 (轻黑带)	
图 5	20CrMnTi	长春一汽	自制推盘炉		未净化天然气	MARQUENCH 875 分级 淬火油	1.40	17.5		无稀土时, 非马为 23 μm

#: 1). 浅腐蚀; 2) 100 \times ; 3) 非马氏体组织层, 只呈现第二个黑网^[8, 9]



a) 齿节 100 \times (非马层深 $\leq 5 \mu\text{m}$)

b) 齿根 100 \times (非马层深 $40 \mu\text{m}$)

图 2 株齿公司非马金相照片(硬化层为 1.60mm)

Graph 2 Zhutooth company non-markin picture (The hardened level is 1.60mm)

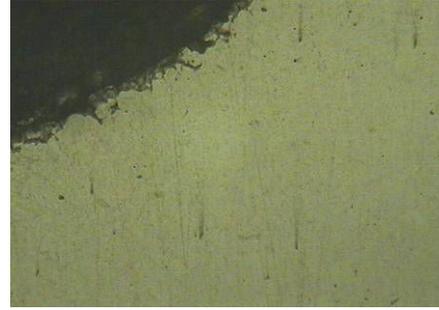


a) 齿节 100× (非马层深 12.5 μm)

b) 齿根 100× (非马层深 13.0 μm)

图3 重庆旺成齿轮非马金相照片(硬化层为 0.90mm)

Graph 3 Chongqing Wnagchen the gear non-mark in picture prosperously (The hardened level is 0.90mm)

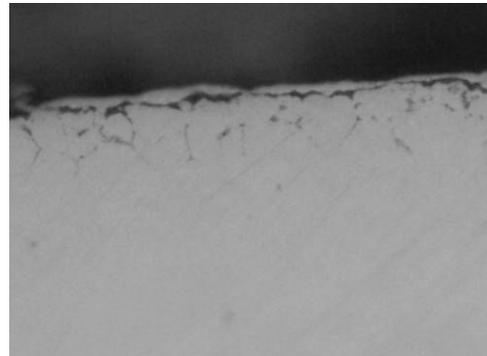
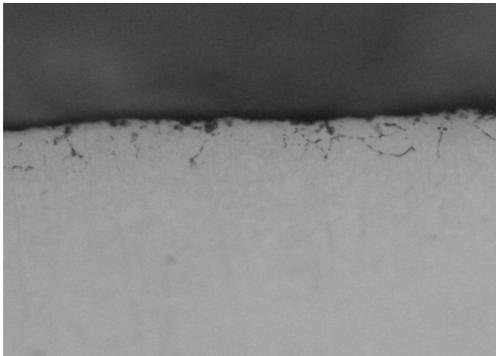


a) 齿节 100× (非马层深 13 μm)

b) 齿根 100× (非马层深 30 μm)

图4 重庆旺成齿轮非马金相照片(硬化层为 1.10mm)

Graph 4 Chongqing Wnagchen the gear non-mark in picture prosperously (The hardened level is 1.10mm)



a) 有稀土 (非马组织层深17.5 μm)

b) 无稀土 (非马组织层深23 μm)

图5 长春一汽未净化天然气(Rx气氛)齿节非马相组织

Graph 5 Changchun FAW has not purified the natural gas (the Rx atmosphere)the tooth festival non-hose to organize

3.4 部分非马金相组织检查简评

(1)重庆旺成齿轮公司采用 Ipsen 低压真空渗碳技术炉,在有效硬化层深度 0.8mm 情况下,一般非马氏体组织

≤3 μm,但也有时候超过 3 μm。本人认为是由于使用的气源为 C₂H₂ (重庆地区为天然气制造,含总硫约 6mg/m³波动、水份为常温),非马氏体组织层深将随无机硫、有

机硫、水份的含量波动而波动，与空气密度（1.27kg/m³）相比，乙炔为 1.17，甲烷为 0.72，丙烷为 1.9。甲烷最轻，分子链最小，最易裂解，不易在在炉内产生死角，（不少厂家用甲烷和乙炔做对比试验，由于乙炔是天然气制造，已经脱硫处理，含总硫 6mg/m³左右，而甲烷未经净化使对比度的研究欠公平，其结果是“误区”）。若采用净化后的天然气，一般总硫可控制为 1mg/m³、水份（露点）-50℃以下，必然有好转。所得的渗碳系数等数据，必然是新的发现……。期待你去发现……。必将载入史册！

当然，真空炉的设备投资很大、产量较小，是具有局限性的。

（2）从图 2、图 3、图 4 可见：齿节非马组织重庆旺成不如湖南株齿，而从齿根来看株齿较厚。不能单纯从非马组织厚薄来比较内氧化的多和少。由于株齿采用快速光

亮淬火油淬火，比旺成的高压气淬冷却快。在齿节得到表现非马氏体组织较少；在齿根部位由于相对冷却较慢，非马氏体组织较旺成厚，暴露了株齿相对内氧化多。

（3）比较图 2、图 5、表 11：都是采用 RX 气氛天然气渗碳，而株齿采用了国家发明专利“净化的天然气”，并且株齿有效硬化层深度为 1.60mm，其非马组织在齿节处非常低。当然，有一点必须说明，株齿非马组织齿根较厚、齿节较薄，说明该厂采用了快速光亮淬火油其冷却较快……，对齿节有一定的效果。众所皆知：齿轮的使用状态是以齿节为首，因此针对 GB/T9450-2005《钢铁渗碳淬火硬化层深度的测定和校核》，应强调齿轮非马的测定除了应浅腐蚀外，还需指出齿节为验收标准，齿根为参考值^[8]。

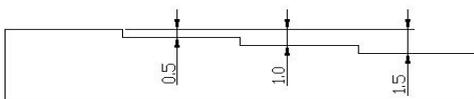


图 6 方形台阶试样简图

Fig.6 Schematic diagram of square terraced specimen

图 7 碳浓度曲线

Fig7. Carbon concentration gradient

表 12 改用天然气后的产品质量

Table 12 Quality of gears produced by natural gas

	2006 年 7 月	8 月	9 月	10 月
产品件数	154769	115233	160241	178099
齿块数/不合格数	922/7	818/5	895/9	853/6
合格率(%)	99.24	99.38	98.99	99.29

4. 分
析
4.1 渗

的推
料周
期

碳速度加快

45min/盘，改为天然气后的推料周期为 40min/盘。这主

同样的产品，要达到 1.6mm 的有效硬化层深度，原来

要是因为天然气净化后能够充分裂解，用红外仪检测吸热

式气氛中 CO 含量高达 22%，最高达到 31%；而采用丙烷气 CO 只有 17%，因此净化天然气的渗碳能力提高了。资料^[6]表 1 资料^[7]表 13 此数据均未注解其纯度……。由于：甲烷未净化而丙烷一般是天然气制造含硫 6mg/m³左右，并且

含水使丙烷气 CO 含量实际与理论差距很大。其原因：现行生产中的天然气、丙烷、丁烷均不是纯的，除有机硫、无机硫、水、石油外，天然气不是 100%的甲烷，而存在有丙烷、丁烷等……。同样，丙烷也不是 100%……

表 13^[7] 渗碳气氛碳传递系数 β

Table 13^[7] carbon pass quotiety β in cementite re

	吸热式 天然气	吸热式 丙烷	直生式 天然气+空气	直生式 丙烷+空气	直生式 天然气+CO ₂	直生式 丙烷+ CO ₂
CO %	20	23.7	17.5	24	40	54.5
H ₂ %	40	31	47.5	35.5	48.7	39.5
β (×10 ⁻⁵) cm/s	1.25	1.15	1.30	1.34	2.62	2.78

注：渗碳温度 950℃ 碳势 1.15%

4.2 富化气流量变化不大

使用丙烷气时，富化气的流量约为 6.6m³/h，原来按照碳当量预计，改用天然气后的流量将达到丙烷气的 3 倍，

即 20m³/h 左右，但实际只有 9.3m³/h，不到预计值的一半。

这主要归因于天然气渗碳的另一机制即 CH₄→C_{ad}+H₂^[1-4]的优势。用不同设备渗碳时的富化气用量见表 12。

表 14 富化气用量对比

Table 14 Enriching gas consumptions for different fumaces

使用设备	Holcroft 箱式炉 (1300kg)	爱协林多用炉 (800kg)	单推盘连续炉 (780×440mm)	爱协林双推盘连续炉 (560×560mm)	合计
丙烷气/m ³ ·h ⁻¹	2×0.5	2×0.5	2×1.5	1×1.6	6.6
天然气/m ³ ·h ⁻¹	2×0.8	2×0.6	2×2.0	1×2.5	9.3

4.3. 出现异常问题的原因及解决措施

2006 年 6 月底，当天然气刚开始应用时，3 台连续炉 5 区氧探头检测到的 O_m 值不稳定，一般都偏高，有时达到 1135—1145mv（之前为 1105mv 左右）。而产品全部非马超标，一般为 0.024—0.028mm，最严重的达到 0.036mm，持续时间长达 7 天。经过分析，我们认为有如下原因：

因为工艺需要，5 区会自动通入作为富化气的天然气，而 5 区原来的工作温度只有 840℃，在此温度下，CH₄分解

不完全，残留 CH₄ 较多，通过仪器检测 5 区 CH₄ 含量会达到 4% 以上。

标准氧探头有一对铂电极，在 CH₄ 含量 < 1% 时工作正常。但当气氛中的 CH₄ 含量较高（如 2%~10% 或更多）时，由于铂是 CH₄ 分解的强触媒，改变了氧探头附近的气氛成分，导致氧探头给出错误的信号（主要是 O_m 值测量偏高）。建议采用特殊合金电极并附加补偿电解质的氧探头能够解决这个问题。我们将五区温度提高到 850℃，并在 5 区采用国外进口氧探头或不带铂电极的国产氧探头很好地解决了这个问题。

4.4 碳势提高，炭黑甚少：

原来使用丙烷气时，2~3个月炉膛要烧一次炭黑。我们完全使用天然气已有2年多时间，因生产繁忙，所有连续

炉不能停炉烧炭黑。但从窥视孔观察炉膛，看不到明显的炭黑，淬火后的产品表面也无炭黑沉淀。

5. 经济效益

5.1 直接经济效益分析结果见表 15

表 15 使用丙烷气和天然气的成本对比

Table 15 Comparison of costs of carburizing by using propane gas and natural gas

1-6月	总产量/t	丙烷气消耗量/t	总费用/元	每吨产品消耗丙烷气成本/元
	5,006.69	135.52	1,091,419	217.99
7-10月	总产量/t	天然气消耗量/m ³	总费用/元	每吨产品消耗天然气成本/元
	2,920.8	180,057	374,518.6	128.22

表 15 数据说明，2006 年 1~6 月，热处理采用丙烷气时，平均用气成本为 217.99 元/吨。7~10 月改用天然气后，平均用气成本为 128.22 元/吨。

以 2006 年 1~10 月每月平均产量 792.75 吨计，每月节约成本：

$$792.75 \times (217.99 - 128.22) = 71,165 \text{ 元/月,}$$

每年节约成本：7116512 元/月 × 12 个月 = 853,980 元/年。

5.2 渗速加快，整个公司相当节约了 2 台 1000kg 多用炉

5.3 潜在经济效益

(1) 丙烷气的含硫量一般在 6mg/m³ 左右、露点为常温，而净化后的天然气一般在 1mg/m³ 左右、露点 (-60℃) 以下。因此，对热处理设备中的氧探头、炉底板、各控制系统、吸热式发生器中催化剂等寿命均会大幅度提高。据资料介绍，有的厂家净化设备已使用 22 年，还未更换过净化剂，而且设备也未大修^[1,2,3]，上千万价值的热处理设备因吃净化的天然气寿命提高一倍，经济价值可观。

(2) 由于炭黑非常少，渗碳炉烧炭黑的周期可大大延长，不但提高了设备利用率，还可避免对热处理淬火油的污染和淬火油冷却能力的下降，延长了淬火油的使用周期。

(3) 渗碳淬火后，产品表面非马氏体组织非常少 ≤ 5 μm (浅腐蚀)，表面硬度达到 61HRC 以上 (HV1 转换)，产品光亮、银灰色、无炭黑，碳化物极度弥散，采取各种措施后齿轮尽可能不磨齿或少磨齿，大大降低成本，具有非常好的竞争力。

6. 结束语

在热处理生产中采用净化后的城市天然气代替液化丙烷气，其设备改造和工艺调试工作量小，产能提高，产品质量明显上升，生产成本显著下降。

采用天然气作富化气时，在低温区段裂解不充分，要注意适当调整温度并采用特殊氧探头。

采用一步法净化城市天然气，硫和水分含量低，净化剂再生操作简单，产量质量稳定，在热处理行业中具有广阔的应用前景。

参考文献

1. 李志义，李晓澎。渗碳淬火件表面非马氏体形成的原因和防止措施[J]。金属热处理，2000，25 (11)：37。
2. 李志义，李晓澎。可控气源的选择[J]。金属热处理，1996，21 (1) 52。
3. 李志义，田荣华，葛友海，胡培中，熊军，熬思渝等。采用天然气渗碳[J]。国外金属热处理，2004，25 (1)：41

4. 李志义, 田荣华, 葛友海, 等。天然气渗碳的另一机理 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ 极其优化措施[A]。第八次全国热处理大会论文集[C]。北京: 机械工业出版社, 2003: 288。
5. 李志义, 气体渗碳淬火件、气体氢碳共渗件质量提高的途径[J]。热处理 2007, 22, (3): 1
6. 樊东黎主编。《机械工程标准手册》编委会。机械工程标准手册 热处理卷[M]。北京: 中国标准出版社, 2003: 169, 220
7. 樊东黎主编。热处理手册第 4 版第一卷第六章化学热处理 (M) 机械工业出版社 2008, 1, 321
8. 李志义等再述渗碳淬火件表面层非马氏体组织形成的原因和防止措施。08, 8 上海中国热处理活动周宣讲[J] 齿轮传动 2011.6; 79~86
9. 李志义、李晓澎等。浅谈热处理气源和金相标准中的某些问题 [J] 金属热处理 2008, 33, (3) 112-115

注: 此文已刊登在《天然气处理与加工》2012 年第三期
P1~P10