深圳市倍拓科技有限公司

渗碳气氛中的参比测量

渗碳工艺控制中最重要的参数就是气氛的温度和碳势。温度通常可由热电偶（温度传感器）测得。而对于碳势的控制，则可以采用现场氧探头和 Lambda 探头（L-sonde）通过对炉内气氛的氧分压进行测量来完成。但是无论是热电偶还是氧探头在残氧测量中其精度都会慢慢降低。因此，要想实现精确控制，则必须通过参比测量来调节温度和碳势。本文将分别就热电偶和氧探头以及 Lambda 探头（L-sonde）导致测量结果不准确的原因作出分析和解释，同时就如何采用参比测量校正测量结果进行详细说明。另外，参比测量中需要注意什么，参比测量提供什么信息，以及如何通过气体分析仪来对炉内气氛进行分析，都将一一探讨。第一部分着重介绍如何将气体分析作为碳势参比测量的手段。

渗碳工艺控制中最重要的参数就是气氛的温度和碳势。为了得到精准的可重复的结果，这些参数必须尽可能的精确。由于老化或者其它可能导致误差的原因，探头和传感器所给出的测量数据有可能不准确甚至是错误的。因此，为了校正这些测量结果，必须采用参比测量。否则，控制所需的结果不能被认可接受。温度通常可由热电偶测得。而对于碳势的控制，则可以采用现场氧探头和 Lambda 探头（L-sonde）通过对炉内气氛的氧分压进行测量来完成。下文将介绍传感器测量误差的原因。

一， 使用热电偶进行温度测量时出现误差的原因。

使用热电偶进行温度测量是现有工艺中的常用做法。必须再次强调热电偶仅测量温度差异。一般可以采用管夹温度作为参比。由于接头暴露于不断变化的环境温度中，管夹温度的变化也会导致测量误差。避免这种误差有几个不同的方法。最常用的方法是记录结温（接合点温度）也称为接合点温度补偿，或者使用接合点恒温器来保持接合点的温度为一个恒定值。

热电偶的温度一致性和长期稳定性与其材质时效有非常重要的关系。由于材质老化，热电偶的热电特性会出现变化，因此热电电压 K 也会变化。这是指的热电偶漂移。热电偶的漂移主要取决于以下：

- 漂移取决于温度。越接近溶合点，金属中的原子扩散速度就越快。在这种情况下，外部原子会很容易移入热电偶内。因此，两个温度感应臂是由相同的外部原子熔铸的，其热电性能增加，热电电压降低。
- 漂移取决于所用热电偶线的直径。所分布原子的扩散长度与热电偶线直径之间的比率越小，漂移越小。
- 漂移高度取决于现有气氛。强还原大气条件特别是强氧化气氛可以充分的稳定漂移。

除了热电偶老化以外，还有很多其它因素比如热力，机械力，大气以及电力影响到温度测量的准确性。K 型热电偶常用于温度控制。在渗碳气氛中使用这种热电偶经常会导致如下错误。

- 铬减损以及绿霉：特别是在含CO和CO_2，有相符水份率，温度介于 800-1000°C之间的还原性气氛中，可以在镍铬处观察到铬的选择性氧化。随着铬萃取，热电电压K会不断降低，所显示的温度值会低于实际温度。如果不及时更换热电偶的话，铬的不断损耗会最终导致破裂，通常发生在镍铬线焊接点处。破裂处发出淡绿色的光，因此命名为绿霉。。
- K 状态：是不同温度条件下合金里晶格单元的有序或者无序状态。如果镍铬镍热电偶高于 600°C，镍铬面单一晶格单元会处于无序状态。在热电偶的慢慢冷却过程中，K 状态发生，意味着晶格单元变为有序，热电电压会出现 3°C 的误差

二， 热电偶的定期检测：

ISO9000 质量管理标准要求所有测量仪器包括内置温度传感器的系统都必须具有可追溯性。意味着测量数值必须达到国家标准。标定的热电偶必须配备有效的校验证书方可实现追溯性。新的质量标准也要求对热电偶进行定期检验。

在恒温池或者管式炉内都可进行温度传感器的检测。应用范围内至少要检测三个检查点。

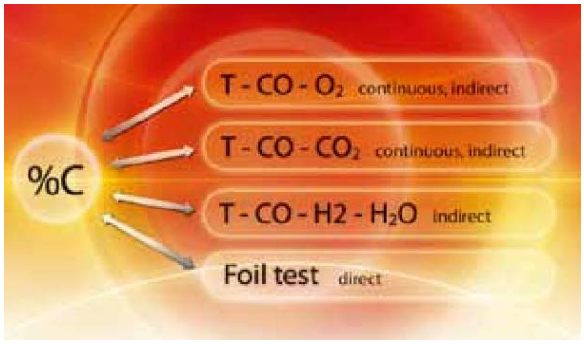
实际操作中，热电偶的现场检验已经建立，即成为现场系统。过程可控热电偶具备一个测试通道穿

深圳市倍拓科技有限公司

过连接座外部的孔。通过具有有效校验证书的铂铑铂绝缘的热电偶来完成处理工艺中的温度检测。要检测的温度传感器未从测量线路中分离。因此可用于整个测量回路。如果测量差异不在公差范围内，标定测量的漂移可以通过温度调节器补偿调节。在此情况下需要考虑到所有可能的误差，比如线性化，补偿线路，测量结温，热电偶和控制器的漂移。

三， 碳势的确定

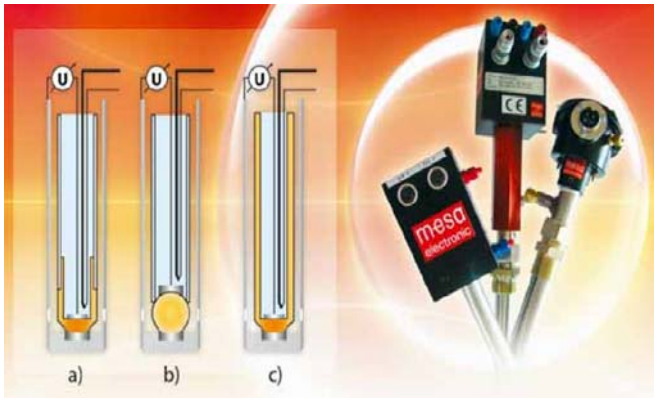
一般来说，碳势可以直接确定，也可以间接确定。直接测量法不适用于碳势的连续测量，而控制则建立在此种测量的基础上。不管怎样，直接测量法实在必要的情况下对间接测量的结果进行检查和测量。图（一）显示了渗碳气氛中确定碳势的几种方法。



图（一）渗碳气氛中决定碳势的主要因素

连续测量对于过程控制是至关重要的。市场上现有的露点传感器可用于水份分压连续测定，但不足以在渗碳气氛中进行测量。CO_2的测量是通过红外传感器连续进行的，这一测量常用于比较结果。与O_2测量相比，CO_2测量过程明显缓慢。此外，由于零点漂移的作用，二氧化碳传感器通常需要更高的维修要求。因此，通过氧探头（O_2探头或者Lambda探头）测量炉内气氛的氧分压从而控制碳势是一种更为先进可靠的方法。当然，其它方法可以用作测量结果的补偿或者参考。

四， 氧探头测量的不确定性



图（二）氧探头的不同类型：

a: 为一边封闭的氧化锆元件，被粘合或者焊接至氧化铝陶瓷管。内部是参比气体，外部是炉内气氛，氧离子通过陶瓷游移；

b: 为氧化锆球体；

c: 为连续的，封闭的，密实的氧化锆管

O_2探头（常规氧探头）的不同结构【如图（二）】及其优缺点在第五部分有说明。下面是几个常见的导致O_2探头测量结果不准确的原因。

1） 氧探头陶瓷中的气孔和裂痕增加会导致参比气体流速增加。因此，如上所述，探头电压有可能不是真实数值，除此之外，氧探头热电偶的温度值也有可能出现不真实的情况。

2）清洗剂残留以及封胶会随着探头进入炉内。这些化学物质在炉内蒸发之后会沉淀在外部铂电极。这会导致测量结果不准确并且会缩短探头的使用寿命。为了将这些清洗剂和封胶的残留物从探头元件上清除，必须对探头进行清洗。还有一个很重要的问题是外电极被炭黑污染，尤其是当处理过程被控制在接近炭黑极限的时候。而电极被煤烟炭黑熏染会导致虚假或者错误的测量结果。在这种情况下，只能用空气对探头进行循环吹扫。注意！空气吹扫的阀门必须安装在探头

深圳市倍拓科技有限公司

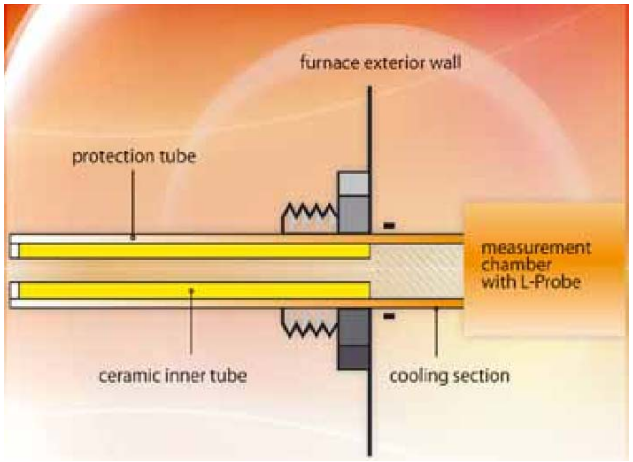
附近。如果使用长管会在吹扫之后产生很长的停留时间。另外，该阀必须关闭好，不应堵塞。

3） 如果使用铬镍钢作为保护管，那么可以在显微镜下检测到，靠近氧化锆顶端的铬部件很快就在炉内熔解消失。煤烟颗粒和氧气吸附在气孔表面。探头表面的烟灰会导致错误的测量结果，并使探头的反应时间以及吹扫之后的弛豫时间都被延长。

因此，为了确保工艺品质，必须使用参比测量对氧探头进行定期检测。

五， Lambda 探头（L-sonde，L-probe）测量的不确定性

采用Lambda探头对炉内气氛进行实际控制最重要的因素是正确的结构和安装，同时也要考虑到碳势的校正因素。基于气体取样器的设计，Lambda探头不与炉内高温直接接触。另外，Lambda探头的陶瓷不受温度变化的影响。相比之下，O_2氧探头很容易受到炉内温度变化的影响。这就是Lambda探头具有比O_2探头更长的使用寿命的根本原因。



图（三）： 使用 Lambda 探头进行测量的气体取样器构造

要想得到精确的计算结果，控制 Lambda 探头的陶瓷温度是非常重要的。因此不同的干扰，比如气体流速的改变，外部环境温度的改变，或者气体组分的改变都必须消除。MESA 公司研发的新一代智能电源 NTV44P【图（四）】就专用于控制 Lambda 探头的陶瓷温度使其保持为一个恒定值。

而且，该智能电源还可以当作变送器，比如将L-probe信号转换为O_2-probe信号。如果Lambda探头只被一个固定的电压加热，那么上述干扰会导致测量结果的不准确，从而导致碳势计算的误差。

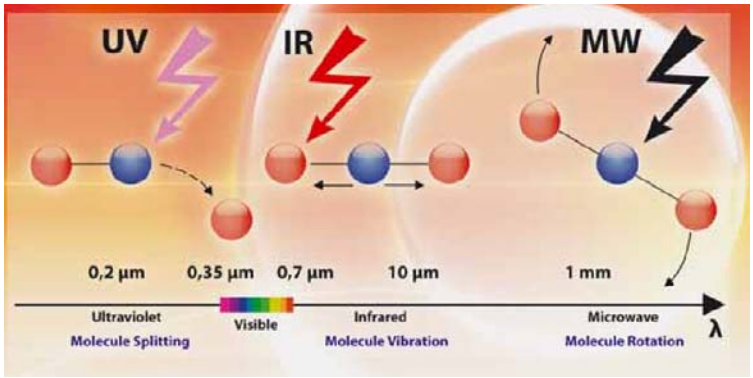
图（四）：智能加热电源 NTV44P

尽管Lambda探头的使用寿命比O_2探头更长，但是其使用过程中也会发生泄漏。跟O_2探头一样，清洗剂残留以及封胶在炉内蒸发会导致测量结果不准，并导致探头寿命缩短。因此在碳势控制中，必须通过结果比较或者参比测量来进行检测是非常重要的。

深圳市倍拓科技有限公司

六， CO和CO_2测量的参比测量

对于渗碳气氛中一氧化碳和二氧化碳浓度的测量，红外吸收测量是非常有效的。电磁辐射的能量与其频率成比例，与波长间接比例。如果电磁辐射遇到分子微粒，根据辐射的能量，每个单一原子都可以分裂，或者引发分子振动旋转【如图（五）】。在这个过程中，可以说辐射能量在被吸收。

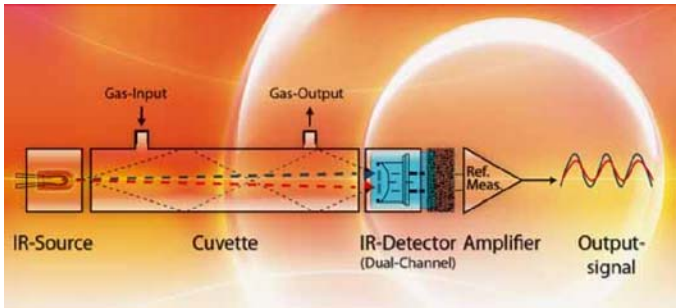


图（五）：
电磁辐射对分子的影响

如果分子受到波长在红外线范围内的电磁辐射的碰撞，他们会活跃振荡。分子的特性在于他们仅在特定频率下振荡。因此每个分子都有特定的振荡范围。换句话说，分子只在特定能量下振荡。因此，如果一个分子（比如二氧化碳）遇到电磁辐射，其波长完全符合分子的振荡能量，那么辐射就会被分子吸收，分子开始振荡。分子的这一特性是红外吸收测量的原理。

七， 非分光红外光谱（NDIR）

图（六）显示了双光束技术 NDIR 传感器的原理设计。NDIR 的意思是非分光红外光谱。气体通过一个测量室导电。一个红外（IR）光源发出宽谱红外光穿过气体。非分光的意思是探测器仅测量特定波长的辐射。



图（六）：NDIR 双光束波长传感器的原理结构

探测器仅检测被测组分吸收的光谱范围。如果被分析的气体中有测量组份，比没有组分的情况要吸收更少的辐射。如果被分析气体中的辐射被其它光谱范围的气体减弱的话，这不会导致误差，因为测量检测器不会检测到辐射。

参比检测器仅仅测量特定波长的辐射，该辐射不会被待测气氛的组分所吸收。换句话说，它测量的是红外光源的基本强度。由于两个检测器的测量信号存在差异，可以确定气体浓度。双光束测量法的主要优势就在于红外光源的时效和光学元件的污染都可以得到补偿。相比采用单光束测量法的价格便宜的传感器，该传感器的精度和长期稳定性可以得到显著的提升。

由于红外吸收测量属于浓度测量，压力和温度变化都会影响测量结果。10mbar 的气压变化就相当于被测浓度值 1%的明显变化，1°C 的测量室温度变化就相当于 0.3%的被测浓度值变化。因此，只能所使用的传感器必须带有压力和温度补偿功能。

深圳市倍拓科技有限公司

八， 使用 MESA 新一代气体分析仪 MGas 5 进行碳势参比测量。

MGas 5 【如图（七）】有便携式和嵌入式安装两种设计。它专用于测量CO，CO_2，CH_4和H_2。根据硬件配置（安装的气体传感器种类）不同，可以测量多种不同的气体组合。除了上述气体的直接测量以外，它还可以计算碳势和露点。

图（七）：德国 MESA 新一代气体分析仪 MGas 5.X

MGas 5 可以执行两种不同的方法决定碳势。第一种是根据CO和CO_2的测量以及工艺温度。工艺温度可以通过热电偶测得或者直接输入固定值。第二种方法是根据O_2和CO的测量以及工艺温度。如果采用第二种方法，则需要将MGas 5 与氧探头或者Lambda探头相连接。

该仪器配备有模拟和数字的输入输出，某些可以由用户自行设定。带有 USB 接口的 16Mb 内存可以用来存储数据，电脑软件用于数据填写和数据可视化【图（八）】。另外可以选择性配置 MOD-bus，以太网（Ethernet）或者总线（profibus），以及用于连接氧探头或者 lambda 探头的端口。而且，可以设定自动标定的时间或者开启手动标定。

图（八）：
数据存储和数据可视化软件

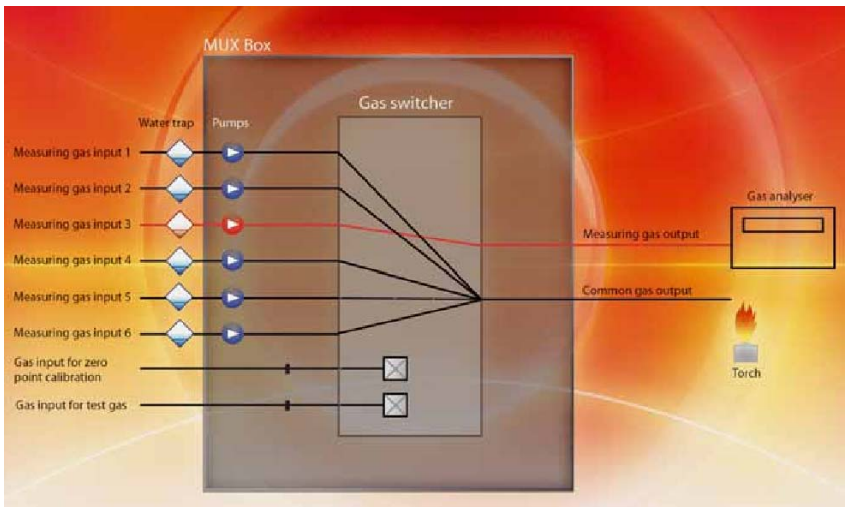
MGas G5 还有一个值得关注的功能，就是其集成软件可以激活气体多路器 MUX。【如图（九）】。

图（九）：
气体多路器 MUX

通过气体多路转换器，用户只需一台气体分析仪就可以在线分析至少六个取样点取出的气体。主要的气流图可参见图（十）。所有的气体输入都是固定流速，与待分析的测量点无关。由此可以避免转换气体

深圳市倍拓科技有限公司

输入之后的长时间停滞状态。标定气体可以通过 MGas 上的各个标定输入点通入，而不用管测量周期。通过 MGas 5 所集成的用于激活气体多路转换器的软件，操作人员就可以非常简便的控制所有相关参数（比如转换时间，不同通道的测量时长，自动标定循环时间等等）。



图（十）：
气体多路转换器 MUX 的原理结构

九， 气体取样，标定，以及CO_2量程选择

要想使用气体分析仪实现精准测量，我们需要特别强调以下三点：

1， 正确的取样：要对炉内气氛进行正确测量，其中最重要的一点就是气体取样器的结构（图十一）。该结构也可以同样用于定碳仪的箔片取样。其设计与图（三）中的气体取样器类似，即采用内陶瓷管将炉内气体导引至炉膛外。在取样器的保护钢管上作有标记，标注内部陶瓷管的末端位置。多余钢管部分用于气氛冷却。

图（十一）：气体取样器

通过这种设计可以实现：

由于气体取样器的钢管部分不直接接触热反应气体，温度因冷却而降低，相应的就可以避免炭黑污染堵塞取样管。

由于一直到冷却部分，气体都有充分的热绝缘，所以可以避免其它平衡状态下的逆反应

由于陶瓷管宽度减小，气流速度相应更快。

气体的热绝缘到炉膛外壁为止。

气体在到达炉膛外壁的时候流速明显变慢，这是由于陶瓷管宽度变大的原因。

当气体离开热绝缘部分之后就进入冷却部分，气体组分会迅速冷却至冷凝。因此避免其它平衡状态下的逆反应。气体的其它平衡状态可以影响气体组分的测量及碳势计算。

2，标定：

在本文开头曾经说过，所有传感器的特性就是随着使用时间的增加而开始出现漂移。因此，定期对

深圳市倍拓科技有限公司

传感器进行标定是非常重要的，否则就无法得到精确可靠的测量结果。传感器的中性点通常利用氮气进行标定。对于较长时间的在线测量，我们建议定期校准中性点。接下来就要利用已知组分的测试气体（样气）来进行标定。我们建议采用与炉内气体成分相同或者类似的组分，比如，如果是甲烷分离出来的吸热式气体作为载气，那么测试气体（样气）的组分应该是 20% CO，0.5% CO_2，40% H_2，2% CH_4 ，剩余部分为 N_2。测量精度是由氧气分析质量确定的，通常会有大约气体水平 1%的误差。

3，二氧化碳量程的选定

正确选择二氧化碳量程在相当大的程度上影响到碳势计算的精确性。考虑到碳势、温度和CO_2三者之间的关系，很明显在普通渗碳气氛中，量程为 0...0.5%CO_2（体积百分比）就够了。由于测量数值有 1%的差异，因此可以达到 0.005%CO_2的精度。在一氧化碳占 20%的气氛中，如果温度为 920°C，碳势为 1.10%C，则对应碳势精度为 0.05%C。如果所使用的二氧化碳传感器量程大大超出此范围，那么测量以及碳势计算是非常不可靠的，根本不再适用于碳势的参比测量。如果想利用气体分析仪测量具有更高二氧化碳值的气氛中（比如硬化处理），那么建议使用带有两个二氧化碳传感器的气体分析仪。MGas5 就有这种配置，可以自动转换量程。它能够根据测量值来决定应该选用哪个传感器。如果测量值是在两个传感器的转换范围内，那么测量可以通过两个传感器进行，结果也可以相应固定，从而提升测量精度。

十， 通过气体分析得到的其它结论

在实际应用中，气体分析不仅仅用于碳势的参比测量。它同样可以提供有关炉子和炉内气氛的更多信息。因此CH_4的测量结果可以表现出炉内气氛是否处于平衡状态。如果数值过高，则表示气体裂解不好。CO和H_2的关系表示水份浸入炉内。这些示例表明气体分析对于了解渗碳气氛出现问题的原因起到非常重要的决定因素。没有气体分析，就不可能快速发现并解决问题。

对于吸热式气体发生机的检查，气体分析同样也是非常有帮助的。通过CO和CH_4的测量，我们就可以了解反应罐和催化剂状态的相关信息。如果反应罐和催化剂状态良好，那么CH_4的数值就低于 1%，CO的数值与测量值大概相当（对于甲烷裂解的吸热式气氛，CO大概是 20%，对于丙烷裂解的吸热式气氛，CO大概是 23.8%）。如果CH_4的数值高于 1%，CO的数值低于期望值，那么就表示催化剂出现炭黑，或者反应罐泄漏。在这种状态下，气体分析是解决问题的重要工具。

十一， 总结

参比测量对于品质管理而言是必不可少的。在渗碳工艺中，温度和碳势是非常重要的参数，必须加以控制，并且必须定期加以检查。在实际应用中，对温度的参比测量主要通过热电偶现场检查为主。对于碳势而言，参比测量有好几种方法。本文介绍的方法，即使用 NDIR 传感器进行的气体分析，是解决问题的重要工具。

注：原文作者：Džo Mikulović, Dragan Živanović, Florian Ehmeier （MESA ELECTRONIC GMBH）
由深圳市倍拓科技有限公司翻译整理。如需引用，请注明出处。