

发动机气门积碳的熔盐清洗工艺^{*}

姚帅帅, 贾秀杰, 王 兴, 李剑峰, 李建勇

(山东大学 机械工程学院 高效洁净机械制造教育部重点实验室, 济南 250061)

摘 要: 为了研究再制造过程中发动机气门积碳的熔盐清洗工艺, 采用 MiniLab 软件进行方案设计, 建立了回归方程和响应面模型, 研究了配方和温度对熔盐清洗能力的影响, 使用清洁度检验设备检验了熔盐清洗积碳效果。结果表明, 配方中 NaNO_2 质量分数增加, NO_2^- 可以同时与多种有机物发生反应, 相对于 NO_3^- 离子与 C 反应, OH^- 、 NO_2^- 与有机物的反应效率要高得多。而温度不仅影响热冲击、润湿等作用, 还会影响化学反应的速率。因此随着清洗温度和 NaNO_2 质量分数的升高, 清洗积碳的能力增强。熔盐清洗积碳的最佳工艺参数为: 温度在 $330\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$, NaOH 质量分数控制在 30% , NaNO_2 质量分数在 40% 以上。熔盐清洗技术可以作为一种高效、洁净的清洗方法在再制造生产中广泛使用。

关键词: 积碳; 熔盐; 清洗; 再制造

中图分类号: U464.13

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)04-0121-06

Molten Salt Cleaning Process of Carbon Deposition on Engine Valve

YAO Shuai-shuai, JIA Xiu-jie, WANG Xing, LI Jian-feng, LI Jian-yong

(Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture, School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

Abstract: To study the molten salt cleaning process of carbon deposition on remanufacturing engine valve, a experiment scheme was designed by the Minilab, the experimental data were fitted and the response surface models were built. The influence of the formula and temperature on the ability of molten cleaning carbon deposition was studied. The cleaning effect is tested by cleanliness testing equipment. The results show that with increasing NaNO_2 mass fraction, NO_2^- can react with a variety of organic matter, its efficiency is much higher than the NO_3^- with C, and OH^- with organic. The temperature affects not only the thermal shock, wetting and other effects, but also the rate of chemical reactions. Thus, with increasing temperature and mass fraction of NaNO_2 , the cleaning effect is reinforced. The optimal parameters of molten salts cleaning is the temperature of $330\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$, NaOH mass fraction of 30% , and NaNO_2 mass fraction above 40% . As an efficient and cleaned method, molten salt cleaning technology can be widely used in the remanufacturing production.

Keywords: carbon deposition; molten salt; cleaning; remanufacturing

0 引 言

近年来,再制造已成为国家节约能源、缓解资源及环境危机、发展循环经济发展的重要组成

部分^[1-2]。而再制造清洗是机械产品再制造过程中的重要工序,是对零件进行加工前检测以及修复的基础条件,是机械产品再制造的基础。

收稿日期: 2015-05-06; 修回日期: 2015-06-05; 基金项目: * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB013400); 国家自然科学基金(51375278); “十二五”国家科技支撑计划(JFP201204020)

通讯作者: 贾秀杰(1963—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 绿色制造与再制造; Tel: (0351) 8839 2003; E-mail: xjjia@sdu.edu.cn

网络出版日期: 2015-06-23 17:18; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150623.1718.013.html>

引文格式: 姚帅帅, 贾秀杰, 王兴, 等. 发动机气门积碳的熔盐清洗工艺 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 121-126. Yao S S, Jia X J, Wang X, et al. Molten salt cleaning process of carbon deposition on engine valve [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 121-126.

发动机在长时间服役工作之后,燃烧室和气门杆上会凝结一层致密的褐色油性积碳。积碳由成分复杂,黏着性强,是重要清洗对象。传统清洗技术具有一定的局限性:如热能清洗技术适合清洗油脂类污垢,但效率较低,能耗较大^[3];浸液清洗仅适用于小型件大批量清洗,其清洗时间长,废水、废气对环境污染较重^[4];压力清洗能量消耗较小,但不适合清洗零件内部附着力较强的污垢^[5];摩擦与研磨技术适合大批量清理铁锈等污物,但粉尘污染严重,产生固体废弃物,且噪音太大,同时会使清理表面产生微裂纹,不适于清理精密零部件及对表面质量要求高的零部件;电解清洗除了电解操作外,还需辅助一些化学清洗和物理清洗,以达到最大限度清除污垢的目的^[6];化学清洗采用的清洗液对环境污染比较严重。目前,关于积碳清除的方法主要是高温热分解加喷丸技术,这种技术耗能比较高,对环境的污染比较大^[7]。

熔盐清洗技术逐渐在再制造行业中得到应用。目前采用的是熔盐配方基本上是前苏联推荐的($\text{NaOH}:\text{NaNO}_3:\text{NaCl}=16:6:1$,质量比)。这种配方以 NaOH 为主,原料成本比较高,而且工作温度稳定在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,该温度下熔盐的成分不稳定,会产生大量的有害气体^[8]。而且温度过高,熔盐发生溅射,会对操作者造成伤害。同时,也容易使工件产生热变形,影响再制造零件的使用。 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ 混合二元硝酸熔盐作为清洗基本介质,在碱性环境下进行再制造清洗,清洗温度为 $250\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$,不同硝酸钾含量的二元熔盐非常稳定,熔盐组成成分基本不发生分解反应,成分变化极小。该配方有希望取代原有的配方,成为新一代工业清洗剂^[9]。

文中针对熔盐清洗的现状,主要通过中心复合试验进行方案设计,以不同 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ 的配方成分对熔盐清洗积碳展开研究,对数据进行回归方程的拟合及响应面模型的建立,研究配方和温度的改变对熔盐清洗能力的影响,为熔盐清洗技术在再制造行业的广泛使用提供一定的理论支持。

1 试验方法

1.1 试验样品及设备

试验用 KNO_3 、 NaNO_2 、 NaOH 均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。熔盐在 XMTD-

8222 恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)中进行干燥。熔盐持续加热与保温在电阻加热器(上海尼润智能科技有限公司,控温精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)中进行,相应的温度由 AI-518 人工智能温度控制器(厦门宇电自动化科技有限公司)控制并测量。熔盐质量由 FA2004(上海上平仪器有限公司,精度 0.1 mg)称量。

试验选择中国重汽集团生产的斯泰尔发动机,在服役期满后将汽车发动机的气门作为清洗件,积碳主要依附于气门杆头部(如图 1),主要材料为 NiCr20TiAl ,经过表面渗氮和淬火处理。



图 1 发动机气门积碳

Fig. 1 Carbon deposition on the engine valve

采用课题组自主研发的 BK1006 型熔盐清洗机。清洗槽尺寸为 $250\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 250\text{ mm}$,采用优质高厚度不锈钢整体精密焊接而成,加热槽内安装有防腐高能不锈钢加热管,可高温下进行熔盐清洗。

1.2 熔盐清洗方法

在之前的研究中,综合清洗效果、经济因素以及熔盐的应用条件, NaOH 质量分数为 30% 时最佳^[10]。将剩余配方中 NaNO_2 含量作为试验的一个因素,探究 NaNO_2 质量分数的变化对清洗效果的影响,其变化范围为 $5\%\sim 65\%$,试验温度 $270\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$,基于 Minilab 进行中心复合试验。选取 3 个中心点,自动生成 11 组试验。图 2 是中心复合试验示意图。清洗试验结束后,对 11 组样品随机抽取 3 个进行清洁度检测。步骤如下:

(1) 将 KNO_3 、 NaNO_2 、 NaOH 分别置于恒温干燥箱内,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 6 h 脱水,通过精密天平称量后加入熔盐炉,加热 30 min 使熔盐充分融化并混合均匀。

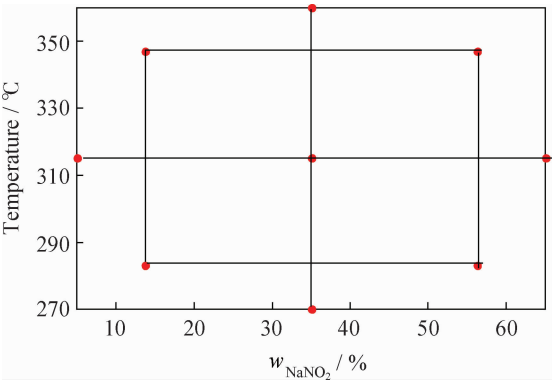


图 2 中心复合试验示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the central composite test

(2) 将气门放入不同工艺参数下的熔盐炉后,很快有黑色物质浮于熔盐表面,反应剧烈发生,在零件表面形成大量的气泡,生成的气体有刺激性气味,并伴随着轻烟。1~2 min 后反应开始变缓,气泡逐渐减少,直至消失。清洗后,熔盐由最初的淡黄色变为浑浊的黑灰色。记录清洗周期(从零件放入熔盐中开始到清洗结束所用的时间)见表 1。其中, M 表示 NaNO_2 质量分数, T 为温度。

(3) 将清洗后的气门杆放置在空气中冷却 2~3 min,随后在水槽中淋洗 5 min,在 90 °C 烘干箱中烘干 1 h,在干燥器中干燥 30 min。

(4) 将清洗后的试件随机抽取 3 个进行清洁度检测。

表 1 不同工艺参数下的清洗周期

Table 1 Cleaning period of different process parameters

Turn	M	$T/^\circ\text{C}$	Period/min
1	0.350	315	6.74
2	0.138	346	11.73
3	0.650	315	11.19
4	0.050	315	17.70
5	0.562	346	3.74
6	0.350	270	20.18
7	0.562	283	3.75
8	0.138	283	8.90
9	0.350	315	10.04
10	0.350	315	4.14
11	0.350	360	9.30

1.3 清洗度检测及表面分析方法

对清洗后的工件进行清洁度检测,以滤纸上杂质微粒质量来表征清洁度。经过企业标准清洁度检测设备检测,符合生产标准。步骤如下:

(1) 把 5 μm 的滤纸放入烘干箱内烘干 60 min,烘干箱温度设定在 100 °C。

(2) 把喷枪压力设定在 100~120 kPa,对放在微孔滤膜过滤装置的工件用国标 NY-120 溶剂油进行喷射,经 5 μm 的滤纸过滤。

(3) 将过滤后的滤纸的在烘干箱内烘干 90 min后取出称重。

用热场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司,型号 SUPRA55)观察不同倍数下的积碳表面的形貌以及元素变化。

2 试验结果与讨论

2.1 清洗表面分析

清洗前后零件对比如图 3 所示。零件表面的积碳已被完全清除干净,基体仍然保持金属光泽,没有出现氧化或腐蚀现象。



图 3 熔盐清洗前后对比

Fig. 3 Comparison of the valves before and after molten salt cleaning

在清洗后,在气门表面已经很难找到成块、成片区域的积碳。在 1 500 倍放大下,可以看到有极少数积碳呈点状,不规则地分布在气门表面(如图 4(a))。观察工件截面(如图 4(b)),无明显积碳残留痕迹。元素分析显示(表 2),表面主要元素为基体主要成分,C 元素、磨损金属颗粒、以及防爆剂的主要成分已经很少。

2.2 最优参数

清洗周期随 NaNO_2 质量分数和温度变化的关系如图 5 所示。

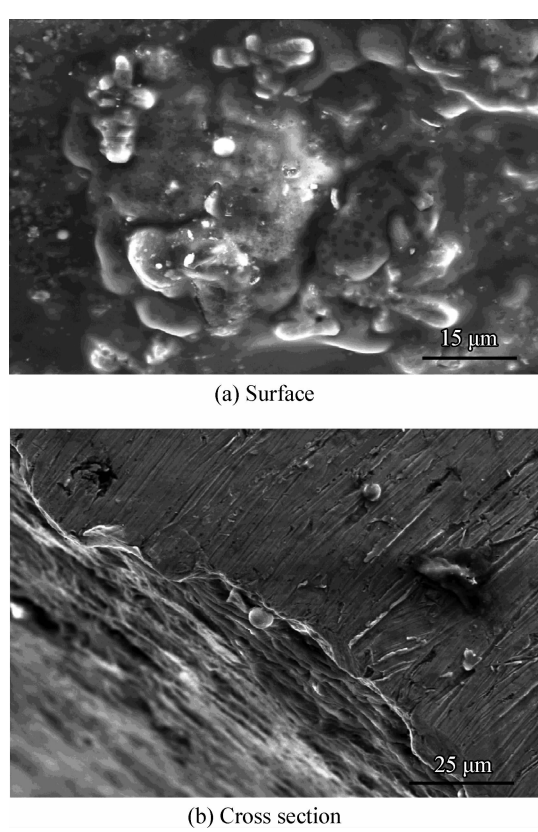


图 4 清洗后工件的表面和截面形貌

Fig. 4 Surface and cross section morphologies of the work piece after cleaning

表 2 清洗后工件表面成分

Table 2 Composition of the work piece surface after cleaning

Element	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
$\omega/\%$	1.60	0.27	2.27	19.83	73.50	2.54
$a/\%$	7.11	0.51	2.54	20.41	67.01	2.43

2.2.1 回归分析

建立预测清洗周期的二次回归模型,描述不同工艺参数下清洗时间。对相应的清洗周期、 NaNO_2 质量分数和温度进行了编码分析,表 3 列出了使用已编码单位估计的回归系数。

由表 4 可以看出,温度、 NaNO_2 质量分数对应的 P 值分别为 0 和 0.002,小于显著性水平 0.05,认为假设是显著的。温度 $\times$ 温度、 NaNO_2 质量分数 $\times$ 温度 P 值分别为 0.035 和 0.017,均小于 0.05,影响显著。而 NaNO_2 质量分数 $\times$ NaNO_2 质量分数 P 值为 0.185 大于 0.05 影响不显著,所以将这一项去除,重新分布的系数见表 4。

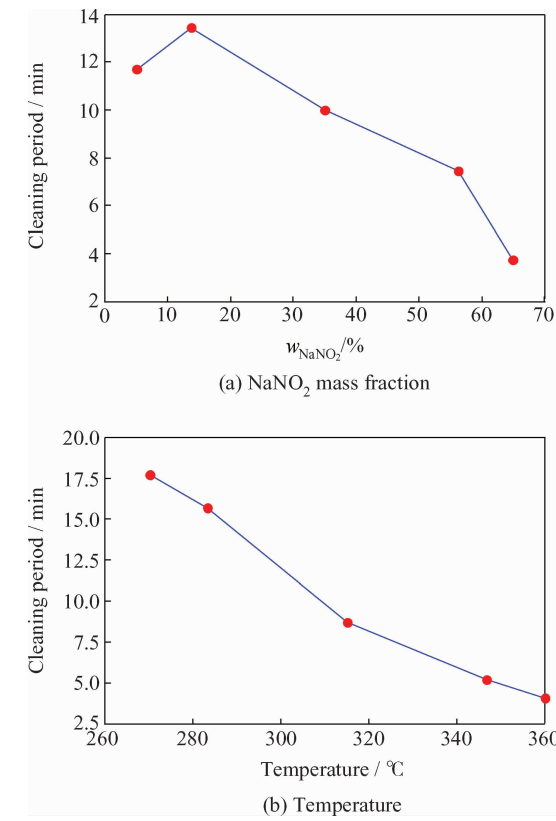


图 5 NaNO_2 质量分数和温度变化对清洗周期的影响

Fig. 5 Effects of the NaNO_2 mass fraction and temperature on cleaning period

表 3 估计回归系数

Table 3 Coefficient of the estimate regression

Term	Coefficient	Coefficient of standard error	T	P
Constant	7.0783	0.448 4	15.784	0
M	-4.926	0.791 5	-6.223	0.002
T	-3.946	0.428 8	-9.203	0
M^2	-0.986	0.641 6	-1.537	0.185
T^2	1.037 7	0.360 9	2.875	0.035
$M \times T$	2	0.571 7	3.498	0.017

表 4 调整后的估计回归系数

Table 4 Regression coefficient after adjustment

Term	Coefficient	Coefficient of standard error	T	P
Constant	6.834	0.464 4	14.710	0
M	-3.880	0.447 9	-8.663	0
T	-3.946	0.475 0	-8.308	0
T^2	1.201	0.382 1	3.143	0.02
$M \times T$	2	0.633 4	3.158	0.02

经方差分析,两个决定系数 $R-Sq$ 、 $R-Sq$ (调整)分别为 98.14%和 96.91%,二者差距较小且都很接近 1,回归性很高。说明所建立的清洗周期模型是一个可信度比较高的回归模型;决定系数 $R-Sq$ 、 $R-Sq$ (预测)分别为 98.14%和 93.76%相差不大,说明回归模型中大部分点都符合回归模型;失拟项 P 值为 0.232 大于 0.05,说明回归方程并没有因为去掉其中的一项而产生失拟。

2.2.2 回归方程建立

经过模型的调整,方差分析和残差诊断我们得到清洗周期的一个满意的回归方程:

$$CT = 205.446 - 83.7176x - 0.982351y + 0.00118606y^2 + 0.222222xy + \xi \tag{1}$$

表达式中, CT 代表清洗周期, x 代表 $NaNO_2$ 的质量分数, y 代表温度, ξ 代表误差。

2.2.3 响应曲面及等值线图

根据 Minitab 软件生成响应曲面图及等值线图,如图 6 和图 7 所示。

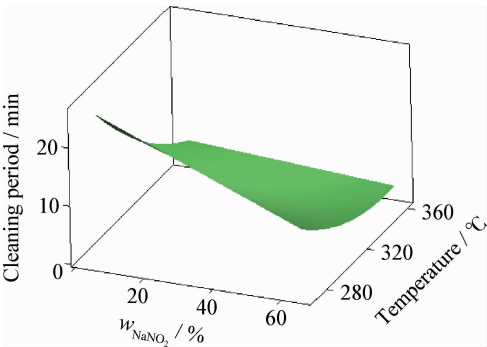


图 6 温度和 $NaNO_2$ 质量分数对清洗周期影响的曲面图
Fig. 6 3D graphs of the effects of temperature and $NaNO_2$ mass fraction on cleaning period

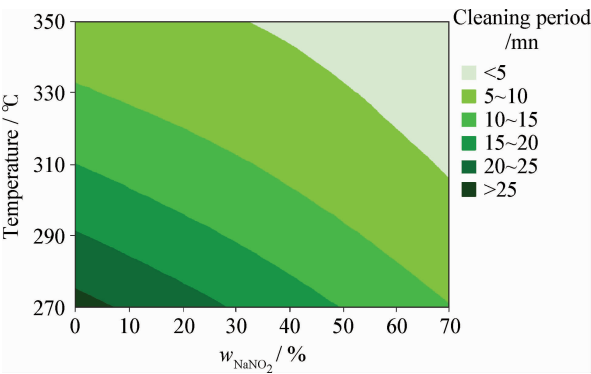


图 7 温度和 $NaNO_2$ 质量分数对清洗周期的等值线图
Fig. 7 Contour map of the effect of temperature and $NaNO_2$ mass fraction on cleaning period

图 7 右上角浅色区域展示了一个良好的清洗能力,清洗时间小于 5 min。从图 6 和图 7 明显的看出温度越高周期越短, $NaNO_2$ 质量分数越高周期越短。这与试验中观察到的现象一致。

2.2.4 最优化实现

利用 Minitab 中的响应变量优化器得到清洗周期的最优结果: $NaNO_2$ 质量分数为 0.65、清洗温度为 353.6 $^{\circ}C$,最优值可以达到 3.04 min,合意度 d 为 0.942。

根据最优参数,对另一个气门进行清洗,在 3 min 时清洗干净,得到了理想的效果(见图 8)。经中国重汽集团复强动力有限公司工程师评定,表面的氧化彩膜为气门在燃烧室内高温高压环境产生,不属于清洗损伤。经过企业标准清洁度检测设备检测,清洗的污染物残余量为 0.3 mg,低于再制造生产所要求的 0.5 mg,符合生产标准。

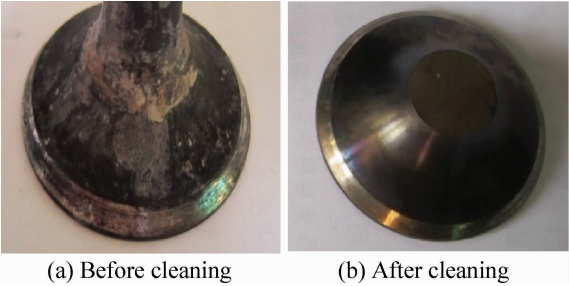
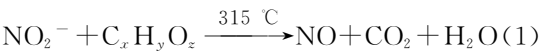


图 8 最优配方清洗前后的工件
Fig. 8 Work pieces before and after cleaning of optimal formula

2.3 讨论与分析

2.3.1 配方不同对清洗效果的影响

随着 KNO_3 含量的降低,相对熔盐中 NO_2^- 的含量升高, NO_2^- 离子属强氧化剂又有还原性。与有机物、还原剂接触能引起爆炸或燃烧,在于有机物的反应中,夺取氧原子,促进分解反应的进行, NO_2^- 离子与长链分子发生氧化还原反应,生成氧化氮气体,这解释了在清洗过程中会出现火星,见公式(1):



遇强氧化剂也能被氧化,特别是 NH_4^+ 离子,如与硝酸铵、过硫酸铵等在常温下,即能互相作用产生高热,引起可燃物燃烧:



所以,当 NO_2^- 离子增多时,可以同时与多种有机物发生反应,相对于 NO_3^- 离子与 C 反应, OH^- 与有机物反应要效率高,所以当 NO_3^- 离子减少时,熔盐的去污能力得到了很大的提升。

2.3.2 温度对清洗效果的影响

工作温度在 300 ℃左右的熔盐具有更大的表面张力,因此很容易与污物的表面结合、浸润,使之分离。清洗的化学过程发生在熔盐与污染物表面,较小的表面张力会加快分子间的交换,促进反应的进行。

温度不仅影响表面张力,更影响熔盐的粘性。液体流动是所表现出的粘滞性是流体各部分质点间在流动时所产生的内摩擦力的结果,如不同的物质之间,其间的接触面积是,两物体之间的速度梯度是 dV/dx ,则两物体件的内摩擦力 f 可用公式(3)表示:

$$f=\eta \frac{dV}{dx}\times \delta \tag{3}$$

式中 η 为粘度系数,温度越高, η 值越低, f 也在降低。熔盐在 270 ℃时粘度大,流动性差,与积碳反应的速度就要相对慢。所以,温度越高,熔盐的去污能力越好。

2.3.3 最优参数

综上,熔盐清洗积碳的最佳工艺参数为温度 330~360 ℃, NaNO_2 质量分数在 40% 以上。

3 结 论

(1) 熔盐清洗积碳是一种很好的方法,在清洁度达到标准的前提下,清洗周期越短熔盐的清洗能力越强。

(2) 当控制 NaOH 质量分数在 30%,随着清洗温度和 NaNO_2 质量分数的升高,积碳清洗周期缩短,净洗力增大,尤其当清洗温度在 330~360 ℃, NaNO_2 质量分数在 40% 以上时,积碳的清洗周期不到 5 min。

参考文献

[1] 徐滨士,刘世参,王海斗. 大力发展再制造产业 [J]. 求是, 2005(12): 46-47.
Xu B S, Liu S C, Wang H D. To develop the remanufacturing industry [J]. Seeking Truth from Facts, 2005(12): 46-47 (in Chinese).

[2] 刘诗巍. 再制造坯料清洁技术研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
Liu S W. Remanufacturing blank clean technology research [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010 (in Chinese).

[3] 李五田,杨益清,李泉伟. 镀铜焊丝生产中的电解清洗 [J]. 金属制品, 2005, 31(3): 7-8.
Li W T, Yang Y Q, Li Q W. Electrolysis cleanout in Cu-plating welding wire production [J]. Steel Wire Products, 2005, (3): 7-8 (in Chinese).

[4] Long Y, Li J, Timmer D H, et al. Modeling and optimization of the molten salt cleaning process [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 68: 24251.

[5] Diaby M, Sablier M, Le Negrate A, et al. Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation [J]. Carbon, 2009, 47(2): 355-366.

[6] 陈一永,陈安宇,孙志诚. 发动机积炭及其处理 [J]. 车用发动机, 2002, 06: 49-50.
Chen Y Y, Chen An Y, Sun Z C. Carbon deposit in engine and its cleaning [J]. Vehicle Engine, 2002(6): 49-50 (in Chinese).

[7] 谭文婷. 发动机积炭的产生及防治 [J]. 科技传播, 2010 (12): 79-82.
Tan W T. Engine is the generation of carbon deposit and prevention [J]. Public Communication of Science & Technology, 2010(12): 79-82 (in Chinese).

[8] Diaby M, Singhal P, Ousmane M, et al. Impact factors for the degradation of engine oil causing carbonaceous deposits in the piston's grooves of Diesel engines[J]. Fuel, 2013, 107: 90-101.

[9] Bradshaw R W, Meeker D E. High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems [J]. Solar Energy Materials, 1990, 21(1): 51-60.

[10] 葛顺鑫. 再制造盐浴清洗技术分析与应用 [D]. 济南: 山东大学, 2014.
Ge S X. Remanufacturing salt bath cleaning technology analysis and application [D]. Jinan: Shandong University, 2014 (in Chinese).

(责任编辑: 王文宇)