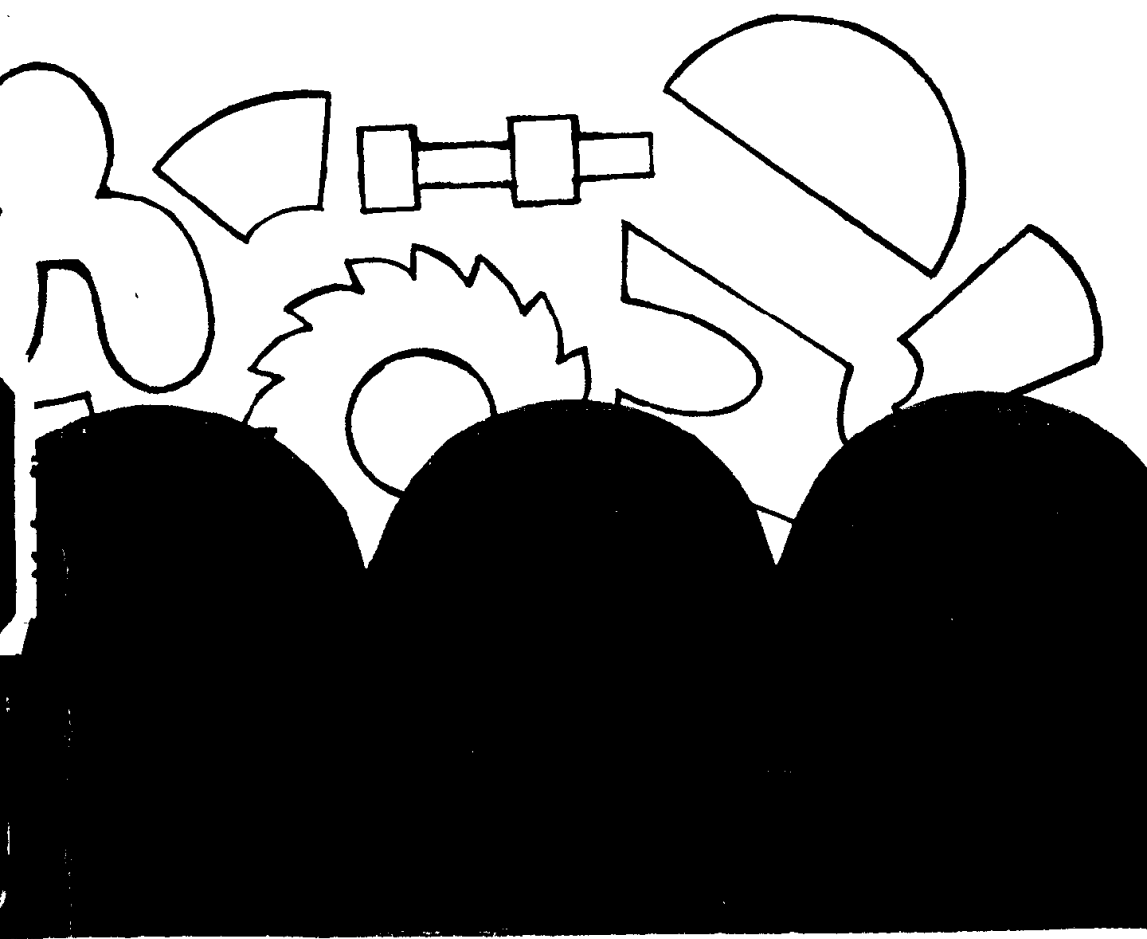


国外热处理

钢的控制气氛热处理



前 言

本书译自法文“热处理”杂志 1976 年第 101~110 期及 1977 年第 111~120 期上连载文章《钢的控制气氛热处理》。

钢的控制气氛主要包括保护气氛和渗碳及碳氮共渗气氛。采用控制气氛对热处理零件质量起着极为重要的作用。对淬火、退火及回火零件而言可保持不氧化、不脱碳、不渗碳和表面光洁。对渗碳及碳氮共渗零件而言可以控制表层碳氮浓度及分布。从而确保热处理零件具有所需要的表面层性能，特别是疲劳性能。同时也减少零件加工和清理费用以及减轻劳动强度。

本书以易于理解的方式从理论和实践两方面较全面地系统地论述了控制气氛的原理、制备和应用等方面的现代知识，供从事控制气氛热处理的有关人员学习和参考。

本书共分十章，主要内容如下：

第一章介绍控制气氛中应用到的有关化学方面的一些基本知识，这是学习其它各章的基础。

第二章阐述不同钢采用保护气氛的一些基本原理。第三章阐述了渗碳气氛与钢的平衡及反应动力学，碳在渗碳层中的扩散规律。这两章对在生产实际中正确选择钢的保护气氛及渗碳气氛和工艺有指导意义。

第五章通过对吸热型和放热型气体发生炉中热力学和动力学问题的论述得出在反应器、催化剂及干燥调节等各方面应采取的措施和存在的问题。在第六章中阐述在发生炉气中通过添加或去除某些气体组分而使进入工作炉气氛成分改变的一些规

律。这两章内容对发生器设计以及在一器(发生器)多炉(工作炉)情况下如何正确使用发生器具有实用价值。在第五章中还对用有机液体制备的气氛进行了理论计算以确定不同有机液体的不同配合所具有的渗碳和渗氮能力。

第四章介绍制备碳氮共渗气氛的不同原料及工艺。第八章对渗碳层及碳氮共渗层的正常组织和性能以及不正常组织和防止方法作了介绍。

第七章简要地但全面地介绍了各种金属的热处理中可以采用的各种气氛。也介绍了真空及离子轰击热处理。对在我国进一步发展多种形式的热处理气氛有启示作用。第九章介绍了使用不同气氛时所应遵从的安全守则。

第十章简单地介绍了气体氮化。

由于本书各章系由不同作者写成,故前后各章内容稍有重复。为了保持各章的系统性,基本未作删节。

参加本书译校的有叶方舒、王承伟、蒋承荫、周熙等同志。

上海市机械工程学会热处理学组

一九八〇年十月

目 录

第一章 基础概念	1
(一) 化学反应	1
(二) 化学平衡	6
(三) 活度的概念	13
(四) 反应的迭加	15
(五) 化学动力学	17
第二章 保护气氛: 退火、淬火和回火	22
(一) 退火的主要目的	22
(二) 钢在空气中加热	22
(三) 控制气氛下特软钢的退火	25
(四) 碳钢的退火	29
(五) 合金钢的退火	32
(六) 淬火的加热	32
(七) 回火	34
第三章 气体渗碳法	36
(一) 定义和概述	36
(二) 渗碳气氛	37
(三) 碳在钢内的扩散	53
(四) 淬火	58
第四章 碳氮共渗的原理	61
(一) 定义和机理	61
(二) 气氛的制备	63

(三)以气体为原料的气氛·····	64
(四)以注入液体制备的气氛·····	69
(五)温度的影响·····	70
(六)碳氮共渗气氛的测量和调节·····	80
第五章 气氛发生器·····	83
引言·····	83
热处理气氛的制备·····	84
(一)以气体燃料制备气氛·····	84
(二)用有机液体制备气氛的方法·····	111
第六章 炉中气氛的行为·····	127
(一)炉中气氛的引入·····	127
(二)炉中气氛的变化·····	129
(三)气氛在发生器和炉子之间的变化·····	129
(四)气氛对炉子元件的作用·····	139
第七章 其他的热处理气氛·····	143
(一)从氮气中获得的气氛: 氮气裂解器和燃烧器·····	143
(二)供单独使用和混合使用的工业气体·····	152
(三)使用真空作为处理介质·····	165
(四)离子轰击处理·····	172
第八章 不正常的渗碳层和碳氮共渗层·····	179
(一)引言·····	179
(二)正常的渗碳层和碳氮共渗层的性能·····	180
(三)不正常的处理层·····	185
第九章 安全守则·····	206
(一)概说·····	206
(二)分类·····	207
第十章 气体氮化·····	220

(一) 引言.....	220
(二) 气体氮化的原理.....	220
(三) 氮化层的质量和使用性能.....	221
(四) 氮化钢.....	222
(五) 氮化的气氛.....	224
(六) 氮化周期, 氮化层的特点	227
(七) 氮化的实践.....	229
(八) 使用指南和应用范例.....	230
(九) 工作规范.....	232

第一章 基础概念

(一) 化学 反应

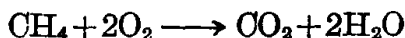
1. 定义

在常温下，如将适当比例的甲烷(CH_4)和空气导入一密闭的容器，即使经过极长的时间，原来的气体混合物也毫无变化。

但是将容器的温度充分升高或引燃后，就可以得到一个新的系统并出现新的物质：二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)。空气中氮的质量并无变化，氧减少了，甲烷消失了。所以说，这里已经发生了完全反应。所谓完全反应至少必须引起一个组分的全部消失。

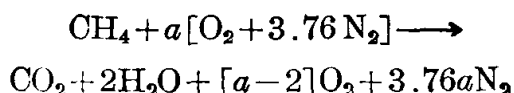
2. 化学方程式

上面的反应可以归纳为：甲烷+氧 $\longrightarrow$ 二氧化碳+水。如将所有的物质的分子式写出来，从而得到一个简明得多的方程式，就能显出反应物和生成物的比例。这样，上式可写作：



此式没有考虑到氮。这里氮虽是不参加反应的气体，却起了使各物质的浓度有所稀释的作用。

鉴于空气中含氧 21%，氮 79%，所以得到 $\frac{79}{21} = 3.76$ ，知道氮是氧的 3.76 倍。于是按照空气/甲烷的体积比 α ，列出正式的化学方程式如下：



校核表明,方程式两侧 C, O, H, N 的原子数完全相等。

8. 化学方程式释义

一个化学方程式不但要表明其中存在的物质的性质,如什么是反应的和什么是不参加反应的,而且要表明它们的定量关系,能判断参加反应的物质的比例。

化学方程式中的数量是用摩尔来表示的(在上面的例子中,烧掉一个摩尔的甲烷,生成一个摩尔的二氧化碳和两个摩尔的水)。任何物质中,如含有 6.02×10^{23} 个粒子(包括原子、分子、离子……等)就叫做 1 个摩尔。它的质量是以克为单位,在数值上等于相应的分子量或原子量。

这里涉及的原子量如下: C——12; O——16; N——14; H——1。

因此,上述例子中的组分,以克为单位的一个摩尔分子的质量如下:

$$\text{CH}_4 \quad 12 + 1 \times 4 = 16$$

$$\text{O}_2 \quad 16 \times 2 = 32$$

$$\text{N}_2 \quad 14 \times 2 = 28$$

$$\text{CO}_2 \quad 12 + 16 \times 2 = 44$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 1 \times 2 + 16 = 18$$

最后,在这些组分与理想气体相类似的状态下,一个摩尔任何气体相当于一个确定的体积。在标准状态(即摄氏零度和 760 毫米汞柱的压力或一个大气压)下,一个摩尔任何气体都等于 22.4 升。

在不同的温度和不同于大气压的压力 P 下,以升为单位的一个摩尔体积成为:

$$V = 22.4 \times \frac{P_0}{P} \times \frac{t+273}{273}$$

(P_0 是标准状态下压力)

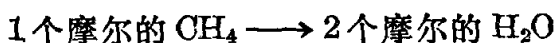
P 是绝对压力, 等于工业上常用的相对压力 (例如煤气是在 100 毫巴压力下输送的) 加上大气压 (1013 毫巴)。

关于水的情况, 在常温下生成的水绝大部分是凝聚的。因此在这里, 水并不占有 $2 \times 22.4 = 44.8$ 升, 而是相当于 36 克液体体积为 36 厘米³。

现在且用两个例题来说明前面的内容:

(1) 计算燃烧 1 米³ 甲烷所得的水的质量 (体积是在标准状态下测出的)。

化学方程式表明:



或 $22.4 \text{ 升的 } \text{CH}_4 \longrightarrow 36 \text{ 克的水}$

鉴于 CH_4 为 $\frac{1000}{22.4}$ 摩尔, 则 $\frac{1000}{22.4} \times 36$ 克的水, 约等于 1.6 千克。

(2) 按照水为气态或液态, 分别计算甲烷燃烧产物中的 CO_2 含量。

选用同一化学方程式在燃烧产物中产生 1 个摩尔 CO_2 , 其总体积是随着水的状态而不同的。

水为气态时:

所得总数为 $1 + 2 + [a - 2] + 3.76a = 1 + 4.76a$ 摩尔。

水为液态时:

所得总数为 $1 + [a - 2] + 3.76a = 4.76a - 1$ 摩尔。

因此, CO_2 含量分别为 $\frac{1}{1 + 4.76a}$ (气态水) 和 $\frac{1}{4.76a - 1}$ (液态水)。

根据 $a \geq 2$ (因为燃烧产物中还有氧) 而制出下表 (涉及的甲烷相当于完全燃烧, 并伴有先是 10%, 后是 20% 的过剩空气)。

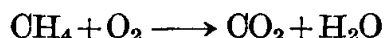
CO ₂	a		
	2	2.2	2.4
湿气中的%含量	9.51	8.72	8.05
干气中的%含量	11.74	10.56	9.6

应当指出: 一般在工作中是用干燥气体分析的, 所以应该得到的是第二行的结果。反之, 化学工作者所关心的可能是水在未凝聚前, 在某一温度下进行的反应, 因而应取得第一行的结果。

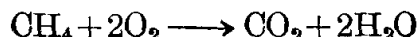
4. 化学方程式的写法

一切化学反应都遵循着质量守恒规律 (原子种类和数目不变)。在方程式的两侧, 各元素的原子数目应当相等。为了说明这一点, 由简而繁分三步来研究甲烷的燃烧。

(1) 只伴有氧的甲烷的完全燃烧, 氧是严格限制在必要和足够数量下的。这就是所谓中性燃烧, 其产物既不含甲烷, 也不含氧。从定性的观点来说, 可写出:

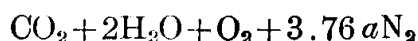


此式中, 质量守恒定律只在 O 方面得到证实, O 和 H 都没有考虑及此。应当写成 $2\text{H}_2\text{O}$, 这就需要 2O_2 。于是此式应写作:

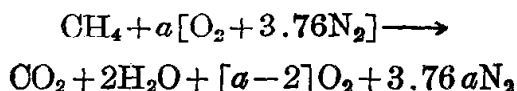


(2) 仍然是甲烷的完全燃烧, 但伴有过量的空气。这样, 方程式的一侧应写作: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

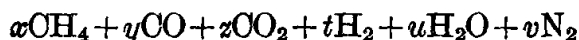
如上所述, 将仍出现 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 这里的氮是不参加反应的气体, 则右项中有 $3.76a\text{N}_2$, 从而得到第二步:



接着要决定的是氧分子的摩尔数, 因为开始时安排为 2 摩尔, 为了生成二氧化碳和水所用去 2 摩尔, 剩下还有 $a-2$ 个摩尔。于是完成氧的摩尔数配平写出下式:



(3) 空气不足下的甲烷燃烧。左项的写法不变, 但是 a 小于 2: $\text{CH}_4 + a[\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2]$ 。至于右项的形式则比较复杂:



确定 C, H, O, N 各元素的摩尔数配平后, 就取得下列不同的系数值:

$$\text{碳: } 1 = x + y + z$$

$$\text{氢: } 4 = 4x + 2t + 2u$$

$$\text{氧: } 2a = y + 2z + u$$

$$\text{氮: } 3.76a = 2v$$

这样, 就有 4 个方程式来求得 6 个未知数。由于方程式的数目不够, 目前还不能定量地写出化学方程式。实践表明, 右项中已没有甲烷了, 因而认为 $x=0$, 但是 4 个方程式中总还存在 5 个未知数, 所以还需要一个补充方程式。前面研究的反应不是一个完全反应, 因为任何物质都没有消失。

为了说明早就可以利用这些摩尔数的配平, 特再提出:

开始的两个方程式可以分别写作:

$$2 = 2x + 2y + 2z$$

$$2 = 2x + t + u$$

因而,

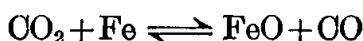
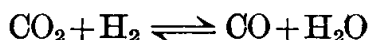
$$t + u = 2[y + z]$$

这样, H_2 和 H_2O 的摩尔总数等于 CO 和 CO_2 摩尔总数的一倍, 不论空气/原料气的比、 a 的值如何都是如此。

(二) 化 学 平 衡

1. 可逆反应

上述已从完全的化学反应谈到不完全的化学反应。下面研究的反应不仅能在气体与气体之间发生，而且也能在气体与固体之间发生。例如：



这些反应的符号表示反应能在两个方向进行，这种反应叫做可逆反应。第一种情况是容易理解的：如果能在水的生成过程中，不断地将它抽出来，则反应将继续进行以便重新生成这些水。

反之，如果不作人工抽水，那么 CO_2 和 H_2 的反应最后将达到什么地步呢？根据已经取得的知识，可容易地知道这是一个直观的平衡状态。既然是平衡的，则能否一方面了解它，而另一方面使它变化呢？

热力学可以用来帮助解决这些问题。仍然观察这里最简单的第一个反应。用浓度来表示组分特性是最方便，例如 CO_2 的浓度用 $[\text{CO}_2]$ 表示之。于是首先来考虑方程式两侧浓度的积。

$$[\text{H}_2][\text{CO}_2] \quad \text{和} \quad [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$$

根据热力学，这些积是成比例的。

$$[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] = K_1[\text{CO}_2][\text{H}_2]$$

式中的常数仅取决于此反应时的温度，即就一个给定温度而言：

①如果知道三个浓度，就很容易算出第四个浓度；

②如果在方程式一侧的气体中，将这些气体的一种抽出一一定数量，或在前面加入一些单一的那种气体，则经过较复杂的计

算(所谓“较复杂”的计算,即摩尔数的配平),就可以预见反应如何进行。

人们知道浓度随温度不同而变化。例如,常数

$$K_1 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

是随着温度的升高而增大(如图1所示,增大得很快):

在 815°C 时 $K_1 = 1$

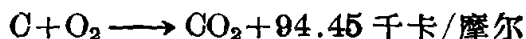
在 945°C 时 $K_1 = 1.5$

所以当温度升高时,CO 和 H_2O 的含量将在 CO_2 和 H_2 的减少下增加,即反应是从左到右进行的。

2. 温度的影响

上述引出了受温度影响的平衡常数 K 。现在还应当知

道,一个化学反应,如果它引起了新化合物的合成,则还具有另一后果,即释放或吸收热量。例如燃烧:



热工技术人员将这种热量叫做热能,化学工作者则称为生成热,一般是和摩尔数成比例(与体积单位和重量单位无关)。

凡释放热量的反应叫放热反应;凡吸收热量的反应叫吸热反应。一般裂化反应的情况,为了破坏或分解一个分子,必须给以能量。这种对能量的需要比较难以明确告知,但可举例说明。试求乙烷(C_2H_6)分解的热量如下:



式中 q 是要研究的热量。燃烧一个摩尔乙烷的反应式如下:

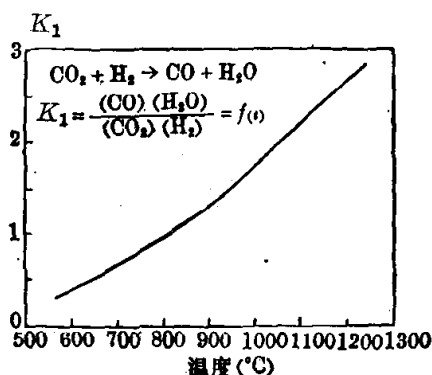
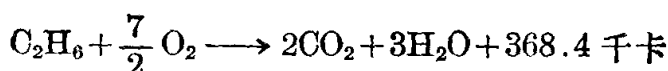
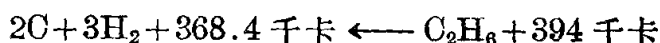
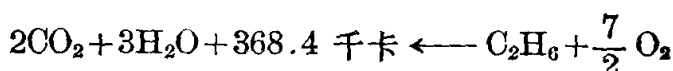
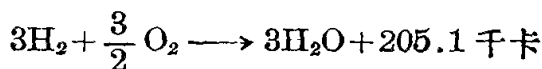


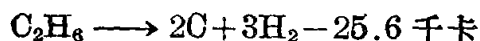
图 1



将这个方程式与下面两个方程式联列



便剩下:



也即乙烷分子在完全氧化时给出 368.4 千卡, 而 2 摩尔 CO_2 和 3 摩尔水的生成则给出 394 千卡, 可利用这“不足部分”来分解乙烷。那么在平衡下是怎样引入和使用这个反应热的呢?

首先, 热力学提供用简明的关系式将常数 K 、温度和反应热联系起来。实际上, 这可以归纳为一个简单的原则: 升高温度有利于吸热反应。在上述裂化乙烷的例子中, 升高温度则有利于乙烷的消失。

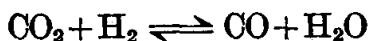
因此在化学反应中, 如果知道了放热的方向, 也就知道了温度升高的作用方向了。

8. 压力的影响

分压

压力在反应中可能没有影响。如当反应中气体的体积保持不变时是如此(方程式两侧的摩尔数相等)。事实上, 当研究 $[\text{CO}_2]$ 的含量时, 有必要研究 CO_2 的分压 P_{CO_2} 。此分压是 CO_2 单独占有与气体混合物相同体积时的压力。例如混合气体处于大气压下, CO_2 的分压为 0.05 大气压时, 则 CO_2 的含量为 5%。

又如在两倍于大气压的绝对压力下工作时，则 CO_2 的分压应为 0.10 大气压。这一压力虽已加倍，但在反应式



中其他分压也同样加倍了。

根据定义：

$$K_1 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

实际上此式可写作：

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}$$

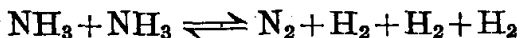
K_1 的值是不受干扰的。

反之，如研究下面的经典反应：



则首先注意到氨在分解时体积增加一倍。其次，平衡式中还可引入一个只与温度有关的常数 K_2 ，它联系着 P_{NH_3} ， P_{N_2} 和 P_{H_2} 三个分压。

现在用“一个个的摩尔分子”的形式写出下式：



并考虑方程式两侧每一摩尔分子的分压积

$$P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{NH}_3} = K_2 \cdot P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2} \times P_{\text{H}_2} \times P_{\text{H}_2}$$

或

$$K_2 = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

假定平衡时，在大气压下，则可得到下列各含量：

NH_3 : 33.33%

N_2 : 16.66%

H_2 : 50%

即

$$K_2 = \frac{[0.33]^2}{[0.16][0.5]^3} = 5.33$$

在温度不变,因而 K_2 值也不变的条件下,使混合气的压力突然增加一倍。此时各气体的浓度照旧,但它们的分压加了一倍。若将分子乘 4,分母乘 16,则 K_2 的值就不对了。既然 K_2 必须保持恒定,则不得不改变分压以取得新的平衡。应将分母减小和分子增大,也就是说重新调整氮。由此可见,增加压力起着重要的影响,压力的增加使反应向着减小体积的方向进行。总之,计算平衡式时为了避免误差,不但要考虑气体组分的含量,而且要考虑它们的分压。

4. 气体和固体之间的反应

当存在固体和气体两个相的反应时,分压的含义又是什么呢?

且看反应
$$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$$

这是在气氛下处理碳钢和渗碳炉中产生炭黑沉积时所遇到的情况。这种反应还出现在热处理以外的方面。例如在燃烧煤炭的炉子中,来自炉栅面燃烧处的 CO_2 经过相当热的煤炭层,不论怎样预防,都将产生一氧化碳。在高炉中也发现同样的反应。

至于气体,则没有测定分压的问题。但由于体积的变化,最好注意一下分压和浓度。

$[\text{C}]$ 和 P_{C} 究竟表示什么呢?

首先,只要是固体的碳,不论数量如何(如炉子中的炭),总是取等于 1 的分压。

再举一例子来说明问题。如淬火前钢的加热情况,那时碳溶解于奥氏体内。象所有的溶液一样,它也有一个饱和的问题,例如盐只能在未饱和的水中溶解,水的盐含量极限还由于温度而有所不同,当然也受溶液中偶然存在的其他物质的影响。

为了明确这一概念,特提出下列事实:在 900°C 下,碳钢的奥氏体在饱和时的碳含量可达 1.18%。如果将含碳 0.3% 的钢

与混合气中一种气体的分压相比拟，可以说“碳的分压”是实际含量和可能达到的含量（碳在奥氏体中填满了所有的空穴）的比。事实上，这是个假想的压力，因为它是两个数量的比，所以是一个没有量纲的数字。这里，温度为 900°C 时：

$$P_{\text{C}} = \frac{0.3}{1.18} = 0.254$$

和前面一样，此式可写作：

$$P_{\text{CO}}^2 = K_3 P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{C}}$$

K_3 总是随温度而变化（图 2）。

还要强调一下温度的影响。平衡常数一般是随温度而迅速变化的，这里温度一方面影响了 K_3 ，另一方面对饱和奥氏体的含碳量也有一些影响。

例：已知在 900°C 时， $K_3 = 31$ ，则在含 CO 20% 以便与含碳 0.3% 的非合金钢取得平衡（根据渗碳-脱碳观点）的气氛中， CO_2 的含量该是多少？

已知：

$$P_{\text{CO}} = 0.2$$

$$P_{\text{C}} = \frac{0.3}{1.18} = 0.254$$

因而可即知：

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{[0.2]^2}{31 \times 0.254} = 0.005$$

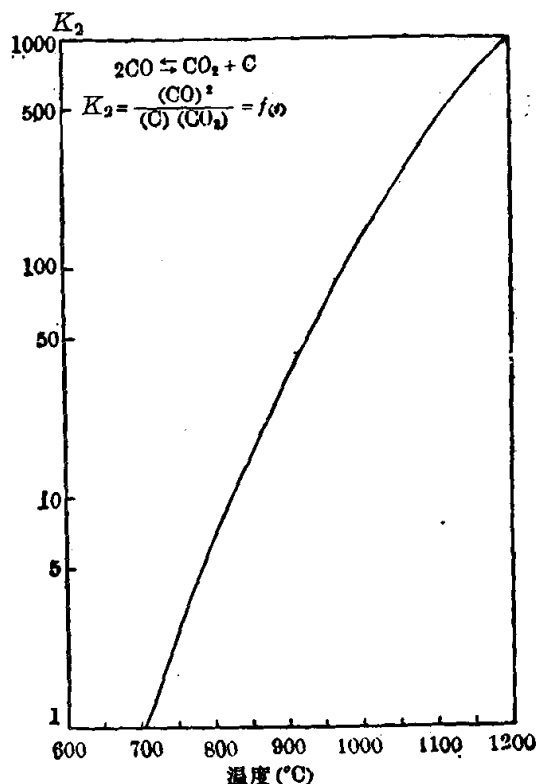


图 2