

氮基气氛 热处理

陈志远 吴光英 编著

机械工业出版社

TG 154.2
C 65

氮基气氛热处理

陈志远 吴光英 编著



机械工业出版社

D223/18

本书介绍了氮基气氛热处理的原理,氮基气氛的类型、制备及其应用等方面的现代知识。全书共分五章,包括:氮源,添加剂,氮基气氛保护加热,氮基气氛化学热处理,氮基气氛控制。系统介绍了分子筛空分制氮的原理和工艺流程,气体干燥和氮气纯化的技术等;重点介绍了氮基气氛在退火、淬火、粉末冶金烧结、渗碳、碳氮共渗及软氮化等方面的应用和最新发展;简明介绍了氧探头、红外仪、露点仪控制气氛的原理,最后扼要介绍了氮基气氛的微机控制。

本书可供从事金属热处理、钢铁生产、粉末冶金烧结、化工以及工业气体的生产和应用等方面的工程技术人员学习和阅读,也可供大专院校有关师生参考。

氮基气氛热处理

陈志远、吴光蓉 编著

责任编辑:杨燕

封面设计:田淑文

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业登记证出字第117号)

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 787×1092¹/₃₂·印张 7·字数152千字

1988年 10月北京第一版·1988年 10月北京第一次印

印数 0,001—3,050·定价:2.50元

ISBN 7-111-00634-8/TG·159

前 言

氮基气氛是一种新型的可控气氛。业已证明，氮基气氛作为保护气氛和化学热处理气氛，有其良好的效果。十多年来，国内外竞相研究、开发和应用，取得了丰硕成果。

本书以氮基气氛热处理为主要对象，从理论和实践两个方面介绍其基本原理、实际应用和最新发展。

氮气的来源是氮基气氛热处理应首要解决的问题，对于广大的中小型企业尤为急待。随着科学技术的进步，氮气的应用范围正在不断地扩大，并且日益深入到许多工业部门、科学研究和日常生活领域，它是发展生产、振兴经济、实现四化所需要的工业气体。因此，本书将氮源单独列为一章，并且比较系统地介绍分子筛变压吸附空气分离这一新的制氮技术。

本书主要取材于近期的国内外文献资料，注意反映先进的生产经验和最新的科技成果，对一些重要问题作了必要的理论分析与探讨，同时指出各种工艺方法的特色和发展方向。书中的物理量采用法定计量单位，为便于查考，在附录中列出有关的单位换算表。

国内外迄今尚未出版过氮基气氛热处理方面的专著，本书作为一种尝试，抛砖引玉，希望对氮基气氛热处理的发展有所裨益。

本书由陈志远和吴光英编著，其中绪论和第一至四章由陈志远编写，第五章由吴光英编写，全书由陈志远统稿。本书

由黄国靖副教授担任审稿，他曾提出不少宝贵的意见和建议，使我们深受教益。在编写过程中承蒙雷廷权、杨子宁、周汝霖、刘志如等教授和樊东黎、昂桂兰等高级工程师的热情鼓励与指导，还得到许多工厂、科研单位、大学、学会等有关同志的支持和帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢。本书在编写过程中，曾参考或引用了一些国内外有关的文献资料，对其作者谨致以敬意和谢意。

本书内容涉及的领域较广，作者水平有限，不妥和错误之处，在所难免，殷切希望广大读者批评指正。

陈志远 吴光英
于南京栖霞山

目 录

绪论	1
第一章 氮源	5
一、氮气的性质和用途	5
(一) 氮气的性质	5
(二) 氮气的用途	6
二、深冷空分制氮	8
(一) 深冷空分装置及其工艺流程	8
(二) 深冷空分氮的贮存和输送	13
三、分子筛空分制氮	16
(一) 吸附	17
(二) 分子筛	27
(三) 碳分子筛空分制氮	31
(四) 沸石分子筛空分制氮	43
(五) 制氮装置的基本组成	47
(六) 经济性分析	52
四、气体干燥和氮气纯化	54
(一) 气体干燥	54
(二) 氮气纯化	62
第二章 添加剂	69
一、概述	69
二、碳氢化合物添加剂	72
(一) 甲烷、丙烷和煤油	72
(二) 苯和甲苯	75
三、烃的含氧衍生物添加剂	76
(一) 甲醇	76
(二) 乙醇	79

(三) 异丙醇	81
(四) 丙酮	82
(五) 乙酸乙酯	83
四、含氮有机物添加剂	85
(一) 三乙醇胺	85
(二) 甲酰胺	86
五、添加气体	86
(一) 氢气	86
(二) 氨气	87
第三章 氮基气氛保护加热	89
一、氮基气氛保护加热的原理	89
(一) 平衡常数	89
(二) 钢铁无氧化和不脱碳加热的条件	95
(三) 炉气与钢铁的化学反应	103
二、氮基保护气氛的类型	108
(一) 氮基中性气氛	109
(二) 氮基碳势气氛	112
(三) 氮和甲醇基气氛	112
三、氮基气氛保护加热的应用	114
(一) 氮基气氛保护退火	114
(二) 氮基气氛保护淬火加热	122
(三) 氮基气氛粉末冶金烧结	137
第四章 氮基气氛化学热处理	143
一、氮基气氛渗碳	143
(一) 氮基气氛渗碳原理	143
(二) 氮基渗碳气氛的类型及其应用	156
二、氮基气氛碳氮共渗	174
(一) 碳氮共渗	174
(二) 氮基气氛碳氮共渗	175

(三) 应用实例	177
三、氮基气氛软氮化	179
(一) 气体软氮化	179
(二) 氮基气氛软氮化	180
四、氮基气氛化学热处理的技术效果	187
第五章 氮基气氛的控制	189
一、概述	189
二、碳势控制	190
(一) 红外线气体分析法	190
(二) 露点法	193
三、氧势控制	196
(一) 概述	196
(二) 氧探头控制热处理气氛	197
四、微机控制简介	208
附录	211
一、常用的物理常数	211
二、本书常用的非法定计量单位及其换算	211
三、某些反应的标准自由焓变化和温度关系	212
主要参考文献	213

绪 论

氮基气氛热处理是70年代为应付国际能源危机和以节能、经济为宗旨而发展起来的一项新技术新工艺。

氮基气氛是以氮气为基体并加入适量的添加剂制备而成(炉内直接生成或炉外制备)的一种可控热处理气氛。氮气的纯度,添加剂的种类与数量,则依工件的材料和所进行的热处理工艺的不同而异。归纳之,氮基气氛热处理有如下优点:

1. 节省能源

据国外文献悉,氮基气氛和吸热式气氛比较,可节约25~85%的有机化合物原料消耗,如采用 $N_2 + CH_3OH + CH_4$ 进行中等深度渗碳,天然气的消耗节约了25%。

吸热式气氛含中 H_2 较多(约40%),而 H_2 的热导率约为 N_2 或空气的7倍;在氮基气氛热处理炉中,其炉衬主要被 N_2 所饱和,故可减少炉衬的传导传热损失,从而降低了能耗(约10~20%)。

2. 气源丰富

解决氮气的来源是应用氮基气氛的前提和先决条件。氮以双原子分子存在于大气中,它占大气总体积的78.03%。因此,大气是最大的制氮原料贮藏库,它取之不尽,用之不竭,只要采用适当的空分方法,便可实现氧氮分离,从而制得氮气。目前,制取氮气的主要方法有深冷空分法和分子筛空分法等。

3. 安全经济

氮基气氛中,可燃成分较少,没有燃烧和爆炸的危险。

尤其是液氮，其贮存、运输及使用等方面都很方便。

从运转成本上看，氮基气氛比吸热式气氛低50%左右。

4. 适应性广

实践表明，氮基气氛可应用于多种热处理工艺（见表1）中，并适用于许多金属材料（碳钢、合金钢、铜材等）的热处理。在氮基气氛中 CO_2 和 H_2 较少，使钢在加热过程中产生内氧化和氢脆的倾向大大减少，因此，氮基气氛对于氢脆敏感的钢尤为适用。

表1 氮基气氛的主要应用

处 理 工 艺	N_2	$\text{N}_2 + \text{H}_2$	$\text{N}_2 + \text{H}_2$ + C_mH_n	$\text{N}_2 +$ C_mH_n	$\text{N}_2 +$ CH_3OH	$\text{Ar} +$ H_2	He	CO_2
钢退火	✓	✓	✓	✓	✓			
不锈钢退火		✓						
磁性钢板退火	✓	✓				✓		
镀锌钢板退火	✓	✓						
铸件退火	✓			✓				
消除应力	✓	✓						
有色金属退火	✓	✓			✓			✓
时效	✓	✓						
淬火加热	✓	✓	✓	✓	✓			
渗碳				✓	+ C_mH_n			
碳氮共渗				+ NH_3	+ C_mH_n + NH_3			
软氮化					+ NH_3			+ N_2 + NH_3
真空气淬	✓	✓						
零下淬火	✓							
稀释气氛	✓							
烧结		✓	✓		✓			
钎焊		✓						
清洗气体	✓							

试验表明,在同一热处理炉中和在相同的工艺参数的情况下,零件分别采用氮基气氛和吸热式气氛进行热处理,其结果基本上相同。

从目前国内情况来看,由于液化石油气的供应或安全使用等方面的原因,使60年代发展起来的吸热式可控气氛热处理的应用受到了阻碍。因此,为了发展我国的可控气氛热处理,寻找新的气源迫在眉睫,尤其是对广大的中小型工业企业,这一问题急待解决,而应用氮基气氛就成为一种可取的解决途径。

氮基气氛的制备方法有不少,但最终的成分都是以氮气为基体。应当指出,广义的氮基气氛还应当包括净化放热式气氛和氨燃烧气氛等,限于篇幅,这两种气氛读者可参阅文献〔2〕。

众所周知, N_2 是中性气体,本身没有还原能力。何况,工业氮气中或多或少含有 O_2 杂质,工作炉易被侵入炉膛的空气及工件带入的空气和水分等所污染。所以,单一的纯氮气并不是一种理想的保护气氛,实用的氮基保护气氛应含有少量的还原性气体,如 CO 、 H_2 等。气氛的化学性质取决于还原性气体与氧化性气体的相对含量。热处理气氛中常见各种气体的性质见表2。化学热力学指出,欲实现无氧化加热,要求炉气氛氧分压低于金属氧化物分解压;生产实践表明,欲实现光亮(洁净)热处理,炉气氛含氧量应低于10ppm(即0.001%)。常用的氮基保护加热气氛包括中性气氛、碳势气氛及氮和甲醇基气氛等类型,这些气氛对大多数铁基粉末零件来说,又可作为理想的烧结气氛,其组成则取决于粉末材料和烧结工艺。

在氮基渗碳过程中,为了达到快速和均匀的渗碳效果。

表 2 热处理气氛中各种气体的性质

气 体	相对分子质量	相对密度 (空气=1)	在空气中的 爆炸范围 $\times 100$	燃点 $^{\circ}\text{C}$	高温下的性质				
					还原性	氧化性	渗碳性	脱碳性	其他
N_2	28.0	0.97	—	—	—	—	—	—	中性
O_2	32.0	1.10	—	—	—	强	—	强	—
CO_2	44.0	1.53	—	—	—	强	—	强	—
CO	28.0	0.97	12.5~74.2	609	强	—	弱	—	—
H_2O	18.0	0.62	—	—	—	强	—	强	—
H_2	2.0	0.07	4.0~74.2	572	强	—	—	弱	—
CH_4	16.0	0.56	5.0~15.0	632	强	—	强	—	—
Ar	40.0	1.38	—	—	—	—	—	—	惰性
NH_3	17.0	0.60	15.5~27.0	651	—	—	—	—	氮化性

要求渗碳气氛具有较高的碳势，较大的碳传递系数和足够的可用碳量，一般认为 CO 含量不应低于15%。

氨基气氛碳氮共渗可视为氨基气氛渗碳的变型工艺，在原理上两者没有本质区别。

在氨基气氛软氮化过程中，氮气的稀释能提高炉气氛的氮势（简称氮势）， CO_2 具有加碳促氮化作用。一般认为， $\text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ 是一种理想的气型， CO_2 的添加量约2~5%。

由于氨基热处理气氛中的 CO_2 含量和露点要比吸热式气氛低得多，因此利用氧探头控制炉气氛，要比红外仪和露点仪来得合理、优越和先进。然而，若要精确控制氨基热处理气氛，则必须借助于电子计算机。

第一章 氮 源

一、氮气的性质和用途

(一) 氮气的性质

氮是一种重要元素，在自然界中分布很广，主要以单质分子氮的形式存在于大气中，大气中约有 3/4 的成分是氮气（见表1-1）。

表1-1 干燥空气的组成

名 称	组成(体积)×100	名 称	组成(体积)×100
N ₂	78.03	O ₂	20.93
Ar	0.932	CO ₂	0.03

氮为双原子气体，氮分子由三对电子结合而成包含三个共价键： $\text{N}::\text{N}:$ $\text{N}\equiv\text{N}$ 其键能(离解能)很大(949.57 kJ·mol⁻¹)，大于其他双原子分子的键能(如氢分子为436.26 kJ·mol⁻¹，氧分子为496.89 kJ·mol⁻¹)，因而氮分子的结构很稳定，在通常情况下，其化学性质很不活泼，很难同其他物质发生化学反应。但在高温下，氮分子获得了足够的能量，促使其共价键断裂，这时能与某些金属或非金属化合成氮化物，并能直接与氢和氧化合。在热处理气氛中，1000℃以下氮气是稳定的，属于中性气体，而1000℃以上氮呈活性，能对钢铁起渗氮作用，此时氮气已不再是中性气体。

在常温、常压下，氮气是无色、无味、无毒、不燃、不爆的气体，使用很安全，它的物理化学性质列于表1-2。在常压下，把氮气冷至 -196°C ，它将变成无色、透明、易于流动的液氮。在 -210°C 时，液氮将凝固成雪花状的固体物质。与氧气相反，氮气是窒息性气体，能致生命体死亡。

表1-2 几种气体的物理化学性质

名 称	氮气	氧气	氩气	空 气
相对分子质量	28.02	32	39.94	28.96
气体常数/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.29675	0.25988	0.2085	0.5183
分子直径/ $\text{\AA}$	3.0	2.8	—	—
标准状态下的密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.252	1.430	1.785	1.293
相对密度(空气=1)	0.9673	1.1053	1.38	1.00
标准沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-196	-182.82	-185.71	-194.1/-191.3
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-210	-218.25	-189	—
1L液体气化为 0°C 及101.3kPa下的气体体积/L	643	800	780	675
1m ³ 气体(15 $^{\circ}\text{C}$ 及101.3kPa下)液化成为液体体积/L	1.421	1.15	1.166	1.379
热导率(导热系数)/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	261	—	—	418

(二) 氮气的用途

氮气的惰性及其在液态下(液氮)具有低温的特性，往往被广泛用作保护气体和冷源。氮基气氛热处理就是利用了氮气的惰性。除此以外，氮气还有许多广泛的用途，见表1-3。

表1-3 氮气的一些典型用途

	部 门	典 型 应 用
利用氮气的情性	冶金工业	转炉顶底复合吹氮炼钢, 底吹氮炼钢, 炼钢转炉密封, 高炉炉顶密封, 高炉炼铁煤粉喷吹, 连铸、连轧、钢材退火保护气体等
	航天技术	火箭燃料增压剂, 发射台置换气和安全保护气, 宇航员操纵气, 空间模拟室, 飞机燃料管路的吹除气等
	电子工业	大规模集成电路、彩色与黑白显像管、电视机与收录机零部件以及半导体生产过程保护气等
	化肥工业	氮肥原料, 触媒保护, 洗涤气等
	化学工业	置换、清洗、密封、检漏、保护气体, 干法熄焦, 催化剂再生, 石油分馏, 化纤生产等
	玻璃制品	浮法玻璃生产过程的保护气等
	医药工业	中药材的充氮贮藏, 西药针剂充氮等
	海 运	油轮清洗气等
	海洋开发	氮气压注开采海上石油等
利用液氮的低温特性	食 品	粮食贮藏, 果品、蔬菜、茶叶保鲜等
	食品工业	速冻方便食品, 食品的冷冻、运输, 芳香食品品的冷冻粉碎等
	金属加工	金属的冰冷处理, 冷冻铸型、弯管、挤压、磨削等
	塑料制品	制品冷冻粉碎、去毛边等
	低温医学	低温外科、冷冻治疗, 血液冷藏, 药物冷冻干燥等
	生物工程	冷冻贮藏珍贵植物、植物细胞、遗传种质的冷冻保存和运输等
	航天技术	发射装置、空间模拟室的低温冷源等

二、深冷空分制氮

(一) 深冷空分装置及其工艺流程

空气分离的基本原理是先将空气液化，然后根据空气中的 O_2 和 N_2 等成分的沸点不同，将液体空气（简称液空）在精馏塔中进行多次蒸发和冷凝（此过程称为精馏），并通过多次传质和传热过程，从而达到氧氮分离的目的。由于空气的液化和精馏是在低温（ $<-120^\circ\text{C}$ ）下进行的，所以称之为深度冷冻空气分离法，简称深冷空分法。

1. 深冷空分装置

空气分离过程所使用的机器和设备，总称为空分装置，俗称制氧机。它是提取氮气、氧气以及其他稀有气体的重要设备。制氧机可按如下方法分类：

(1) 按产品种类分 有气氧、气氮设备，液氧、液氮设备等。

(2) 按产量大小分 有小型、中型和大型制氧机。我国一般把产量在 $150\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以下的定为小型， $150\sim1000\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 定为中型， $1000\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以上定为大型。国外近年来把 $1000\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以下定为小型， $1000\sim10000\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 定为中型， $10000\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以上定为大型。

(3) 按产品纯度分 有单高制氧机（即 O_2 或 N_2 单种高纯度产品制氧机）和双高制氧机两种。

(4) 按操作压力分 有高压（压力为 $10\sim20\text{MPa}$ ）、中压（压力为 $2\sim5.6\text{MPa}$ ）、高低压（高压 20MPa 、低压 0.6MPa ）、全低压（压力为 0.6MPa ）。

2. 工艺流程

利用深冷空分设备将原料分离成产品，并输送给用户，

必须经过空气压缩、净化、液化、液空精馏及产品输送等基本过程，如图1-1所示。

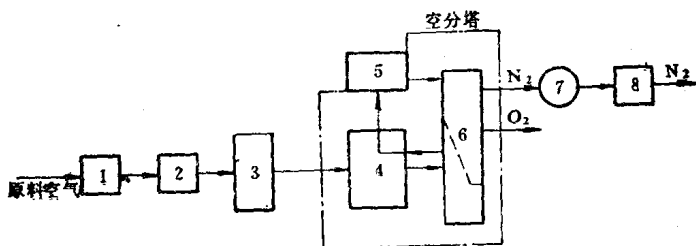


图1-1 深冷空分过程示意图

- 1—空气过滤器 2—空气压缩机 3—分子筛净化器 4—热交换器
5—膨胀机 6—精馏塔 7—氮气贮罐 8—氮气压缩机

图1-2为小型、中压深冷空分装置的工艺流程，空气经过滤器进入无油润滑空气压缩机，被压缩至规定的压力（约2.5MPa），经油水分离后进入净化器，净化后的压力空气小部分进入馏分热交换器，同来自精馏塔的上塔中部的馏分进行热交换，而大部分则进入热交换器的上段，同返流的氧气、氮气进行热交换，出热交换器的上段后又分为二路，一路和从馏分热交换器流出的压力空气汇合后送入膨胀机，经膨胀后进入精馏塔的下塔；另一路则进入热交换器的下段和返流的氧气、氮气继续进行热交换，出热交换器的压力冷空气经节流后送入精馏塔的下塔。

工业用精馏塔有单级塔和双级塔之分，图1-2为双级塔，其外形为一直立圆筒，上、下塔之间用冷凝蒸发器连接，以增加气液接触的面积和时间，使多次蒸发和多次冷凝更趋完全（即质量和热量交换完全）。精馏塔一般采用塔板式或填料式的结构。塔板式精馏塔的每块塔板和填料式精馏塔的