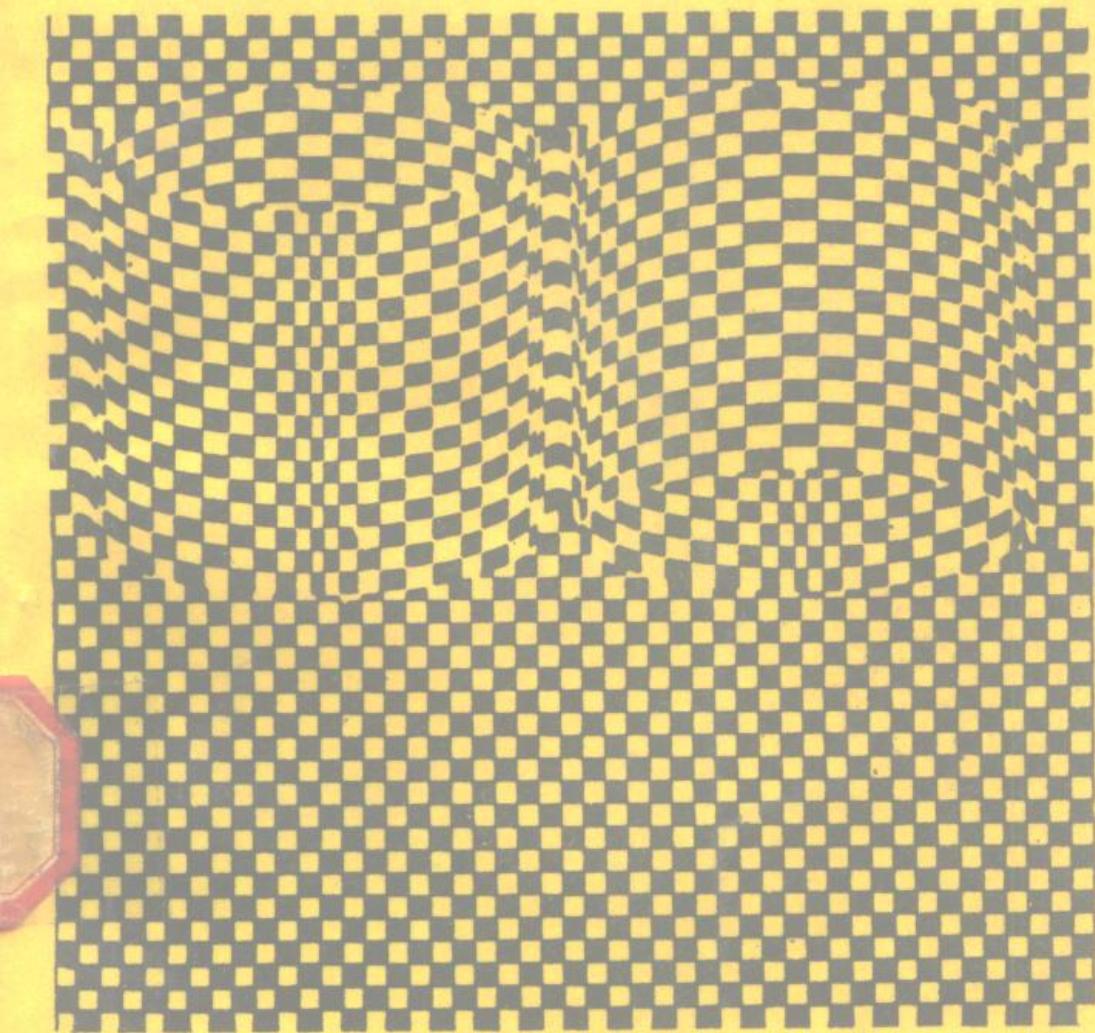


# 可控气氛热处理

[匈] R·纳门伊 著

杜豪年 杨春澍 译



宇航出版社

# 可控气氛热处理

[匈]R·纳门伊 著

杜豪年

译

杨春澍

宇航出版社

## 内 容 简 介

可控气氛热处理是一种先进的热处理技术。采用可控气氛进行热处理，可避免零件氧化和脱碳。可控气氛还可以用于化学热处理、钎焊和粉末冶金制品的烧结等。

本书系统全面地论述了热处理用可控气氛。全书共分十三章。前两章介绍了可控气氛的一般知识；第三章至第八章分别介绍了各种可控气氛：惰性气体和真空、放热型气氛、氮基气氛、吸热型气氛、氨基气氛、特殊气氛；第九章至第十一章介绍了各种材料在可控气氛下的热处理、钎焊、粉末冶金制品的热处理。第十二、十三章为炉气的分析、控制及安全防护。

本书可供从事热处理、焊接、粉末冶金的工人、工程技术人员使用，亦可作为大专院校有关专业的教学参考书。

Controlled Atmospheres For Heat

Treatment

R. NEMENY

PERGAMON PRESS 1984

可 控 气 氛 热 处 理

〔匈 R. 纳美尼著〕

杜豪年  
杨春雷译

责任编辑 林茂燕



宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

测绘出版社印刷厂印刷



开本：787×1092 1/32 印张 8.5 字数：180 千字

1988年10月 第1版第1次印刷 印数：1—2500册

ISBN 7-80034-123-2/TB·030 定价：2.80元

## 译 者 的 话

金属零件在空气炉中热处理，会发生氧化和脱碳，从而大大降低零件的性能和寿命，并造成金属材料的大量浪费。

为适应宇航、航空、电子、汽车等现代工业的需要，可控气氛热处理这一无氧化或少氧化的先进热处理技术有了显著的发展，并得到日益广泛的应用。

世界上先进的工业国家，已广泛采用可控气氛热处理，因此大大提高热处理的质量，减少材料的浪费，提高生产效率，降低成本。我国虽然早就进行这方面的研究并引进了一些设备，但这一技术的应用还不普遍，与世界先进水平相比，差距还比较大。

由匈牙利R·纳门伊著、英国伯明翰大学冶金材料系G·H·J·班纳特编辑的这本书，全面论述了可控气氛的种类、工作原理、气氛的制备方法和设备，各种金属材料的可控气氛热处理工艺、炉气分析以及控制、安全措施等。本书是迄今为止最详细介绍可控气氛热处理的一本专著。本书既有理论又有实践，书中所引用的许多数据和设备都是国外生产中正在使用的，所以对我国的热处理生产有现实的指导意义。

本书第一章至第八章由杜豪年翻译，第九章至第十三章由杨春澍翻译。由于译者水平有限，译文不当之处在所难免，敬请批评指正。

## 作 者 序

近二三十年里，金属在保护气氛中热处理已经在工业上占有着极其重要的地位。过去，为了管理热处理车间，只需一位具有金相学知识的技术人员就可以处理老工艺中所出现的问题，但是在今天，管理采用了保护气氛装置的热处理车间就需要自动化、控制工程、电子学和化学方面的知识。除此而外，由于还涉及了有关机械学和冶金学等方面的基础科学，所以我们可以认为，保护气氛热处理已经涉及到相当广泛的知识领域。

正是由于该学科的复杂性，本书只能讨论与热处理专业有关的内容。1953年，美国曾经出版了一本有关保护气氛热处理的著作，至今这本书是该学科唯一的一本专著。但是从那时以来，这门学科已经取得了很大的进展。可以预料，到本书出版的时候，恐怕又已经制造出许多更现代化的设备，因为这就是技术进步的特征。到一定时候，现在所使用的直接燃烧炉和火焰空气炉将会被使用保护气氛的热处理炉所取代，这本书将会给在这方面从事技术改造的工程技术人员有力的帮助。

承蒙 Ebner Industrieofenbau (奥地利) 和 Aichelin (西德和奥地利) 两个公司的允许，书中引用了许多有用的最新的插图，这大大提高了本书的用途。趁此机会表达我对他们的真诚感谢。

R·纳门伊

# 目 录

<b>第一章 在可控气氛中热处理.....</b>	<b>1</b>
<b>引 言.....</b>	<b>1</b>
1.1 金属和气氛间的相互反 应...	3
1.2 可控气氛的气体组 分.....	4
1.2.1 氧 ... .....	4
1.2.2 氮... .....	5
1.2.3 一氧化碳和二氧 化 碳.....	5
1.2.4 氢... .....	5
1.2.5 水蒸汽.....	6
1.2.6 碳氢化合物 ... .....	6
1.3 各种气体组分对金属和合金的化学 作用.....	6
1.3.1 可控气氛和金属间的平衡 条 件.....	6
1.3.2 平衡常数的说明及其在可控气氛技术中 的应用.....	7
1.3.3 氧 化... .....	9
1.3.4 主要氧化反应的计算 .....	11
1.3.5 脱碳 反 应.....	16
1.3.6 包含脱碳反应的计算 .....	18
1.3.7 导致硫化物形成的 反 应.....	20
1.3.8 可控氧化反 应 .....	21
1.4 气氛与金属、合金之间元素的 交 换.....	21
<b>第二章 可控气氛热处理的方法和使用的主要气氛.....</b>	<b>24</b>

2.1 主要的可控气氛	24
2.1.1 吸热型气氛	24
2.1.2 放热型气氛	24
2.1.3 制备氨基或单组分气体 气氛	26
2.1.4 气氛制备化学概述	26
2.1.5 分解氮	27
2.2 可控气氛发生器	27
2.3 可控气氛的主要特性	28
2.3.1 成分、露点和使用范围	28
2.3.2 保护气氛的相对使用率	28
2.3.3 生产保护气氛的相对价格	29
2.4 在可控气氛中进行退火处理的分类	30
2.4.1 光亮退火	31
2.4.2 还原退火	31
2.4.3 无氧化退火	31
2.4.4 微氧化退火	31
2.5 根据气氛的作用分类	32
2.5.1 惰性气氛	32
2.5.2 中性气氛	32
2.5.3 活性气体 气氛	33
<b>第三章 惰性气体气氛和真空</b>	<b>34</b>
3.1 氩和氦	34
3.2 氮	35
3.3 氢	37
3.4 作为气氛的 真空	43
<b>第四章 放热型气体</b>	<b>53</b>
4.1 放热型气氛的性质	54

4.2 放热型气体发生器的结构与操作 .....	56
4.2.1 除 氧.....	59
4.2.2 除 硫 .....	60
4.3 放热型气氛的优点、缺点和典型 应用.....	62
4.4 用碳氢化合物制备放热型气 氛.....	63
<b>第五章 净化的氨基气氛或单组分气体气氛.....</b>	<b>65</b>
5.1 特 性.....	65
5.2 净化的氨基或单组分气体发生器 .....	66
5.2.1 现代生产单组分气体 的方法 .....	70
5.3 净化的氨基或单组分气体气氛 的 优 点和 缺 点及它们的应用 .....	75
5.3.1 适 用的温 度 范 围.....	75
5.3.2 单组分气体的优 点和 缺 点.....	77
5.4 单组分气体气氛应用的局 限 性.....	78
5.5 单组分气体气氛的 评 价 .....	78
<b>第六章 吸热型气氛.....</b>	<b>80</b>
6.1 理论研究 .....	80
6.2 用来生产吸热型气体的燃料气 .....	82
6.2.1 天然气 .....	85
6.2.2 丙 烷 .....	86
6.2.3 城市煤 气 .....	86
6.2.4 碳氢化合物和蒸汽的 反 应 .....	87
6.3 吸热型气体发生器的设计和 操 作 .....	87
6.3.1 催化剂 .....	89
6.4 吸热型气氛的优点、缺点及应用 范 围 .....	91
6.5 由液体碳氢化合物生产吸热型 气 体 .....	92
6.6 放热-吸热型气体 .....	92

<b>第七章 氮基气氛</b> .....	94
7.1 氮基气氛的种类.....	94
7.2 用氨分解法获得的气氛的性能.....	95
7.3 氨分解器的设计与操作 ..	97
7.3.1 气瓶组.....	97
7.3.2 由液氨制备可控、保护气氛.....	99
7.3.3 辅助设备.....	101
7.3.4 安全预防措施.....	103
7.3.5 由H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> 组成的保护气氛的管理.....	104
7.4 分解氨的优缺点及典型应用.....	104
7.5 燃烧氨.....	106
7.5.1 “nitroneal” 法.....	108
<b>第八章 特殊气氛</b> .....	109
8.1 蒸汽气氛.....	109
8.1.1 蒸汽发生装置.....	109
8.1.2 蒸汽处理的优点.....	111
8.2 由裂解有机液体制备的气氛.....	111
8.2.1 制备的原理.....	112
8.2.2 用来制备可控气氛的有机液体.....	112
8.2.3 设备的工作情况...	113
8.2.4 外部产生的可控气氛.....	114
<b>第九章 热处理炉和热处理工艺</b> .....	115
9.1 气氛的选择....	115
9.2 耐酸钢和耐热钢的退火.....	118
9.3 电工用硅钢的热处理.....	122
9.4 钢丝的铅淬处理.....	124
9.5 高速钢的淬火.....	126

9.6 可锻铸铁的热处理.....	126
9.6.1 白心可锻铸铁的热处理.....	127
9.6.2 黑心可锻铸铁 热 处理.....	128
9.6.3 珠光体可锻铸铁的热 处理.....	133
9.7 淬火和回火.....	134
9.7.1 弹簧淬火和回火.....	134
9.7.2 发动机阀门的热 处理.....	135
9.7.3 滚珠轴承座圈的淬 火 和回火.....	136
9.7.4 大批生产零件的淬火 和回火.....	139
9.8 铜的光亮退火.....	140
9.9 黄铜产品的热 处理.....	144
9.9.1 黄铜的 氧化.....	144
9.9.2 黄铜带材和丝材 的退 火.....	145
9.9.3 黄铜带材热处理用塔 式 炉.....	145
9.10 青铜丝的退火.....	147
9.11 铜镍锌合金的热处理.....	149
9.12 铝合金的热处理.....	149
9.13 真空热处理.....	151
9.13.1 真空淬火的设备.....	151
9.13.2 高合金工具钢的淬火 .....	158
9.13.3 低合金钢的真空淬火 .....	159
9.13.4 交换器板材的热处理.....	164
9.13.5 铜丝处理中真空和保护气氛的综合 使用.....	164
<b>第十章 粉末冶金制品的可控气氛热处理.....</b>	<b>167</b>
10.1 粉末冶金原理.....	167
10.2 主要的粉末冶金制品.....	169

10.3	金属粉末的生产.....	175
10.4	金属粉末的预热处理.....	177
10.5	金属粉末的压实.....	179
10.6	粉末冶金制品的烧结.....	179
10.7	烧结过的制品的后处理.....	181
<b>第十一章</b>	<b>金属在可控气氛下的钎焊.....</b>	<b>182</b>
11.1	钎焊的原理.....	182
11.2	钎焊技术.....	182
11.2.1	钎焊材料.....	182
11.2.2	焊缝表面的准备.....	183
11.2.3	加热方法.....	184
11.3	可控气氛下钎焊.....	184
11.3.1	间歇式箱式炉.....	184
11.3.2	连续式钎焊炉.....	185
11.3.3	钎焊时所使用的气氛.....	187
<b>第十二章</b>	<b>炉内气氛的分析和控制.....</b>	<b>188</b>
12.1	吸收气体分析仪.....	189
12.1.1	奥萨特分析仪.....	189
12.1.2	根据溶液导电率的变化进行气体分析的设备.....	191
12.2	测定气体热传导系数的分析仪.....	192
12.3	测量从特殊反应所放出热量的分析仪.....	195
12.3.1	应用催化氧化技术的仪表.....	195
12.3.2	基于测量热量吸收的仪表.....	197
12.4	根据量热测量的分析仪.....	197
12.4.1	测量量热值的仪表.....	197
12.4.2	测量沃布指数的仪表.....	199

12.5	顺磁氧分析仪.....	199
12.6	气相色谱.....	201
12.7	基于变色反应的分析仪（比色计）.....	203
12.8	作为气体分析仪的原电池.....	205
12.9	碳势的分析和控制.....	207
12.9.1	碳势的直接测量.....	208
12.9.2	碳势的非直接测量.....	209
12.10	测量仪表的附件.....	220
12.10.1	取样.....	221
12.10.2	冷却 .....	221
12.10.3	过滤和除尘.....	222
12.10.4	干燥.....	223
12.10.5	腐蚀性气体的去除 .....	224
12.10.6	气 泵.....	224
12.10.7	自动转换阀.....	225
12.10.8	信号滞后.....	225
12.10.9	流量计.....	226
12.10.10	气体分析仪的校准.....	226
<b>第十三章</b>	<b>安全防护.....</b>	<b>227</b>
13.1	前 言.....	227
13.2	与可控气氛有关的危险.....	229
13.2.1	窒息-缺氧.....	229
13.2.2	中毒的危险.....	230
13.2.3	着火的危险.....	235
13.2.4	危险的气体-空气混合气的 形成.....	237
13.2.5	爆炸的危险.....	238
13.2.6	与特殊可控气氛有关的危险.....	239

13.3 杜绝事故在技术上的预防措施.....	241
13.3.1 净化炉膛技术.....	242
13.4 气体的储存.....	246
13.5 特殊的安全装置.....	250
13.5.1 气体发生器用安全装置.....	250
13.5.2 关于煤气炉的监视.....	251
13.5.3 燃气设备的点燃.....	252
13.6 关于安全的一般意见.....	253
13.6.1 设备.....	253
13.6.2 工作人员.....	255
13.6.3 组织.....	255
13.7 急救.....	256
13.7.1 烧伤时的急救.....	256
13.7.2 中毒时的急救.....	257
参考文献.....	258

# 第一章 在可控气氛中热处理

## 引　　言

为了在技术上适应国际标准和规范的要求同时提高生产率，需要发展新的热处理工艺。工业用金属和合金的热处理，通常是在老式陈旧的车间内进行的，其中有些工艺是危险和有损于健康的，有些工艺既费时而生产率又低，并且这些工艺往往又是能耗很大的。

机械化和自动化的趋向是整个工业的特点。对于热处理车间，从七十年代以来这种趋向已经很明显了。然而，人们虽然已经很熟悉而且广泛实践着温度控制和气氛控制，但仍有一些热处理炉的气氛还没有被控制。

使用炉中气氛不受控制的热处理，通常不能满足产品的质量要求，产品的尺寸精度、可再现性、稳定性和表面含碳量等都达不到要求的标准。

金属（特别是钢）在直接燃烧炉的废气中热处理，由于废气中大量的二氧化碳和水蒸汽在高温下使铁和碳氧化，引起了表面状态恶化（氧化皮）和脱碳。这正是三十年代前期研制和使用专用装置或气体发生器的原因。在气体发生器中燃料的燃烧是通过仔细控制空气-燃料比来调节的。产生的气氛通常叫做燃气，但现在称为放热型气体。放热型气体含有大量的氮气（来自空气）以及较少量的还原性气体一氧化碳（CO）和氢气（H<sub>2</sub>），少量氧化性气体二氧化碳（CO<sub>2</sub>）和水蒸汽（H<sub>2</sub>O），另外还可能有少量甲烷（CH<sub>4</sub>）存在。

一般公认放热型气氛分为两大类：淡的和浓的。浓的气氛是CO和H<sub>2</sub>含量比较高的（各10~12%）气氛，这是由于使用较低的空气-气体比的缘故。淡的气氛使用较高的空气-气体比，并且只含有大约1.5% CO和1.5% H<sub>2</sub>及10%以上的CO<sub>2</sub>。放热型气氛用于有色金属和低碳钢。

实验已经确定，需要降低氧化性的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O在这些气氛中的含量，为了避免高碳钢在热处理过程中的氧化和脱碳就更需如此。

三十年代，在制备吸热型气体以供可控气氛热处理工艺使用的过程中，技术上所存在的困难导致了吸热型气体发生器的研制。由于使用外部加热和催化剂，使得燃料与20~40%的空气在发生器内发生反应，为了得到大约40% N<sub>2</sub>，20% CO和40% H<sub>2</sub>的吸热型气氛，需要完全的、放热的燃烧。淡的吸热型气氛可能含有0.5% CO<sub>2</sub>，而浓的吸热型气氛含有1% CH<sub>4</sub>，淡的和浓的气氛均将被水蒸汽所饱和。吸热型气氛主要用于黑色金属。富氮的气氛可以用放热气氛来制备，而制备的这些富氮气氛(>75% N<sub>2</sub>)主要用于不锈钢的退火和钎焊。淡的放热型气氛可产生含N<sub>2</sub>高于95%的气氛，因此这种气氛基本上是惰性的。1~2%的CO和H<sub>2</sub>的存在使它有轻微的还原性，因此有时候称这种气体为单组分气体。这是适当稀释、干燥和净化过的放热型气体，但显然主要是单分子类气体或单组分气体。单组分气体用于所有的钢。

除了制备的这些气氛外，还有从氨气制备的氮/氢可控气氛以及从压缩气瓶获得的气体，例如氮、氢、氩等等。这些气体用于钎焊、烧结和不锈钢。

从七十年代以来，真空热处理的使用越来越多。在真空热处理中，基本上用防止金属物体与任何气氛发生接触的办

法来实现保护。真空热处理主要用于比较稀有的金属，在其它许多领域中正获得越来越广泛的应用。

在1920年到1930年间，可控气氛首次用于热处理，那时把铜在水蒸汽中退火，因为人们已经发现，在这种气氛中铜不会发生进一步的氧化<sup>[1]</sup>。反应刚一开始，水蒸汽和氢混合物就达到了平衡状态：



用一氧化碳或碳氢化合物对钢进行气体渗碳的第一次实验是在相近的时间进行的。然而，因为与一氧化碳的毒性有关的问题无法解决，这种工艺多年来一直没有得到发展。真正快速发展还是在第二次世界大战以后才开始的<sup>[1]</sup>。浓缩的碳氢化合物的浓吸热型气氛（干燥和净化的）通常用于钢的气体渗碳。

在现代热处理车间里，由于气氛的控制<sup>[2]</sup>和操作的机械化，热处理过程已变成自动化操作，热处理已经提高到其它机械工程加工技术部门的水平。这既适用于批量和小批量生产，又适合于大批量生产，生产的规模只影响所使用的炉子的类型，新的技术在所有情况下都是同样合乎需要的。

### 1.1 金属和气氛间的相互反应

对于金属的热处理、钎焊和粉末冶金制品的烧结，大多需要可控气氛，即在这些情况下，金属在高温处理时必须得到保护。

在传统的热处理中，空气本身或燃料与空气燃烧的产物包围正在处理的金属并能与金属发生反应。金属和气氛间的

⊕ 原文为 $2\text{Cu} + \text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2$ ，有误。——译者

相互反应通常是无法预料的，因此一般是不希望的<sup>[8]</sup>。除了专门需要反应的地方外，金属均需要保护以防止气态气氛的作用。钢的气体渗碳，可锻铸铁的脱碳退火和低碳钢的还原气氛钎焊都是金属和气氛间需要反应的热处理工艺的例子。

气氛和钢之间的相互反应通常只影响到薄的表面层。热处理过程中已发生不合需要的化学变化的地方，变化了的表面层通常要打磨、吹砂或酸洗。这些操作提高制造成本并且增加金属损耗<sup>[4]</sup>。

采取表面保护在经济上是否合理，取决于在即将进行热处理时工件到它的最终尺寸的余量和它的横截面尺寸。热处理前越接近最终尺寸和横截面越小，在保护气氛中进行热处理通常越合理。钢坯和锻件通常是不保护的，因为它们往往还要进行进一步的机械加工<sup>[8]</sup>。

## 1.2 可控气氛的气体组分

最常见的组分如下： $O_2$ ， $N_2$ ， $CO$ ， $CO_2$ ， $H_2$ ， $H_2O$ ， $H_2S$ ， $CS_2$ ， $CH_4$ 和具有 $C_xH_y$ 形式的其它碳氢化合物。众所周知，在气氛中存在的组分越多，气氛和金属间可能发生的反应越多<sup>[5]</sup>。各种气体的特性如下。

### 1.2.1 氧

氧与大多数金属发生作用而形成氧化膜或氧化皮，它也可能有选择的与某种合金组分发生反应。因此氧与铁发生反应，在 $575^{\circ}C$ 以上形成氧化铁( $FeO$ )，而在所有温度均可形成四氧化三铁( $Fe_3O_4$ )和三氧化二铁( $Fe_2O_3$ )。氧也可能与碳发生反应，造成钢铁外层的脱碳。在空气中奥氏体化加热能产生氧化皮，大部分氧化皮是 $Fe_3O_4$ 及薄的外层 $Fe_2O_3$ 和靠近钢的脱碳表面的微量 $FeO$ 。铁的分阶段氧化表达如下：