

可控气氛热处理

— 应用与设计 —

上册

《可控气氛热处理》编写组 编

机械工业出版社

可控气氛热处理

——应用与设计——

上册

《可控气氛热处理》编写组 编

机械工业出版社

本书从可控气氛的原理出发,系统地讲述了可控气氛的种类、选择及制备方法,介绍了发生器、工作炉、仪表及车间设计方面的资料。全书共十六章,分上、下两册出版。上册主要介绍原理和各种气氛;下册主要介绍工作炉和车间设计。

读者对象:热处理工作者、工厂设计人员及有关院校的教师和学生。

可控气氛热处理

——应用与设计——

上册

《可控气氛热处理》编写组 编

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ · 印张 $11^{1/4}$ · 字数 268 千字

1982年6月北京第一版·1982年6月北京第一次印刷

印数 0,001—4,600 · 定价 1.20 元

*

统一书号: 15033 · 5162

前 言

可控气氛热处理是防止金属加热时氧化、脱碳、实现可控化学热处理，提高零件使用寿命的有效方法。本书阐述了国内外应用可控气氛热处理方面的经验和成果，系统地介绍了可控气氛的原理、分类、选择、原料、各种气氛的制备方法以及发生器、各种类型的工作炉、仪表及有关车间设计方面的资料。

在编写过程中，得到了很多单位和同志们的大力支持，提供了许多宝贵的意见和资料，谨此表示深切的感谢。鉴于编写人员的水平所限，本书可能存在不少缺点和错误，希望广大读者批评指正。

本书由第一机械工业部设计总院组织编写，参加编写的单位分工是：

第一、二、五、十三、十四章 农业机械部第三设计研究院；

第三章 农业机械部第二设计研究院；

第四、六、七、八、十、十一、十二、十六章 农业机械部第一设计院；

第九章 第六机械工业部第九设计研究院；

第十五章 农业机械部第三设计研究院、第一设计研究院。

本书主编：

陆载厚 吴启明

编写人员：

农业机械部第三设计研究院 陆载厚、顾百揆

农业机械部第二设计研究院 朱永远

第六机械工业部第九设计研究院 田润生

农业机械部第一设计研究院 吴启明、张志坚、徐道新、于衍铸、王允堂

目 录

第一章 炉气氛基本原理	1
第一节 绪论	1
一、概述	1
二、化学反应的基础知识	1
第二节 钢铁与炉气氛间的化学反应	6
一、钢铁与氧的反应	6
二、钢铁在炉气氛中的氧化-还原反应	8
三、钢铁在炉气氛中的脱碳-增碳反应	10
四、炉气氛内部的化学反应	13
五、炉气氛中 N_2 、 NH_3 、S对钢铁的作用	14
第三节 炉气氛的碳势控制原理	15
一、炉气碳势	15
二、炉气碳势控制原理	15
三、 CO_2 和露点值	18
四、实测平衡曲线	19
第四节 有色金属和炉气氛的化学反应	20
一、铜及其合金	20
二、铝及其合金	20
三、镁及其合金	20
四、钛及其合金	21
第二章 可控气氛的种类	22
第一节 我国目前常用的可控气氛	22
第二节 国外一些国家可控气氛的分类	24
第三节 可控气氛的选择	27
第三章 原料	31
第一节 原料种类及其选用原则	31
一、原料种类	31
二、原料选用原则	31
第二节 天然气和油田气	31
一、天然气	31
二、油田气	34
第三节 液化石油气	34
一、概述	34
二、液化气的物理化学性质	34
三、液化石油气的标准	44
第四节 煤气	44
一、焦炉煤气	44
二、发生炉煤气	44
三、重油裂解气	45

四、城市煤气	45
五、煤气的安全问题	46
六、煤气在热处理可控气氛中的应用	46
第五节 氮气、氢气和氨气	46
一、氮气	46
二、氢气	47
三、氨气	48
第六节 常用有机液体	48
一、概述	48
二、甲醇	49
三、乙醇	49
四、异丙醇	50
五、苯	51
六、丙酮	51
七、醋酸乙酯	52
八、三乙醇胺	53
九、甲酰胺	53
十、煤油	53
第七节 木炭	53
第四章 放热式气氛	55
第一节 概述	55
第二节 产气原理	56
一、产气反应方程式及有关理论计算数据	56
二、影响产气的几个因素	60
第三节 气氛制备流程与发生器	61
一、基本流程	61
二、一些发生器及其生产流程实例	63
三、发生器的主要部件	69
第四节 发生器的操作	76
第五章 吸热式气氛	78
第一节 产气原理	78
一、概述	78
二、几项理论计算值	79
第二节 产气流程	81
第三节 吸热式气氛发生器	82
一、发生器的容量	82
二、热源及功率	83
三、发生器的总体结构	83
四、发生器的系列	83
五、典型发生器介绍	85
第四节 主要部件	94
一、炉体	94

二、反应罐	94
三、混合器	97
四、零压调节阀	99
五、旁通调节阀	100
六、放散调节阀	101
七、消焰器	103
八、冷却器	103
九、催化剂	105
第五节 发生器的调整与操作要点	106
一、发生器的冷调整	106
二、装催化剂和烘炉	106
三、热调整	107
四、发生器的简要操作规程	107
五、发生器常见故障的排除	108
第六节 放热-吸热式气氛	109
第六章 氨分解气氛	111
第一节 概述	111
第二节 制备原理	112
第三节 催化剂	114
第四节 制备流程	116
一、制备流程类型	116
二、液氨的蒸发	118
三、氨分解气的净化	118
第五节 氨分解发生装置	118
一、发生器的热源及功率	118
二、反应罐	118
三、蒸发器	120
第六节 典型发生器介绍	121
一、AQ-5 型发生器	121
二、内热式发生器	122
三、环隙式发生器	123
第七节 安全与操作	124
第七章 制备氮气气氛	126
第一节 概述	126
第二节 用工业氮制备的气氛	127
一、工业氮的制备	127
二、甲醇法	127
三、木炭法	128
四、催化除氧法	130
五、氨基气氛	137
第三节 净化放热式气氛制备氮	137
第四节 氨燃烧气氛	138

第五节 工业煤气燃烧气氛	141
第八章 木炭发生气	142
第一节 制备原理	142
第二节 木炭发生炉结构	143
第三节 木炭发生炉的操作	143
第四节 用途	144
第九章 滴注式气氛	145
第一节 概述	145
第二节 基本原理	146
一、滴注液的基本反应	146
二、滴注式可控气氛组成	148
三、滴注式气氛碳势控制原理和特征	149
第三节 滴注式气氛光亮淬火	152
一、工艺流程	152
二、滴注液的选择	152
三、典型设备及应用实例	153
第四节 滴注式可控气氛渗碳	158
一、RJJ 型井式气体渗碳炉的改装	158
二、滴注式密封箱式炉	160
三、典型流程及控制装置	161
四、滴注式可控气氛渗碳工艺	162
五、渗碳应用实例	165
第五节 滴注式碳氮共渗	167
一、碳氮共渗	167
二、滴注式气体软氮化	170

第一章 炉气氛基本原理

第一节 绪 论

一、概述

在一般热处理中,钢铁在空气中加热,产生氧化、脱碳,引起金属烧损,增加加工工序,使机械性能下降,机械零件寿命降低,成本提高。在可控气氛中加热,可避免上述缺点。

为了一定的目的,向热处理炉中加入某种经过制备的气体介质,这种气体介质的总称叫可控气氛。应用可控气氛进行的各种热处理叫可控气氛热处理。

常用的可控气氛中含有一氧化碳(CO)、氢(H₂)、氮(N₂)及微量的二氧化碳(CO₂)、水分(H₂O)、氧(O₂)、甲烷(CH₄)、氨(NH₃)等。不同的可控气氛可包括其中某几种气体,其含量因类别和制备方法不同而异。

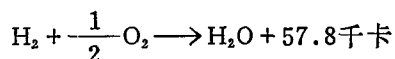
钢铁和炉气氛之间的化学反应主要有四种,即氧化反应、还原反应、脱碳反应和增碳反应。其中氧化和还原,脱碳和增碳,往往是可逆的,可合并称为氧化-还原反应、脱碳-增碳反应。

二、化学反应的基础知识

为方便计,对于物理化学中关于化学反应的一部分基础知识,进行简要地回顾。

1. 化学反应的热效应

在化学反应过程中所放出或吸收的热量称为该反应的热效应。以Q表示,单位为卡或千卡。Q为正值时叫放热反应,负值时叫吸热反应。由单质物质生成一克分子化合物时,这个反应的热效应称为这种化合物的生成热。例如:



即水在气态时生成热为 57.8千卡/克分子。凡稳定的单质物质,如O₂、H₂、N₂,其生成热为零。常见物质在标准状态的生成热见表 1-1。生成热数值大都用实验方法测定,也可以用公式计算求出。

一个化学反应的热效应,等于反应各产物生成热之和减去参加反应各物质生成热之和。

$$Q = \sum (Q_{\text{生}})_{\text{反应生成物}} - \sum (Q_{\text{生}})_{\text{参加反应物}} \quad (1-1)$$

表1-1 常见物质的标准生成热 (千卡/克分子)

物 质	生 成 热	物 质	生 成 热	物 质	生 成 热	物 质	生 成 热
CO	26.4	CH ₄	17.9	C ₃ H ₈	24.8	FeO	63.7
CO ₂	94.1	C ₂ H ₂	-54.2	C ₄ H ₈	-0.28	Fe ₂ O ₃	196.5
H ₂ O(气)	57.8	C ₂ H ₄	-12.5	C ₄ H ₁₀ (正)	29.8	Fe ₃ O ₄	267
H ₂ O(液)	68.3	C ₂ H ₆	20.2	C ₄ H ₁₀ (异)	31.4	Fe ₃ C	-5
NH ₃	11	C ₃ H ₆	-4.9	FeS ₂	42.5	Cr ₂ O ₃	269.7

例 1 求钢在 CO₂ 中脱碳的热效应。

解：写出反应式：



由表 1-1 查出各物质的生成热：

$$Q_{\text{生Fe}_3\text{C}} = -5 \text{ 千卡/克分子};$$

$$Q_{\text{生CO}_2} = 94.1 \text{ 千卡/克分子};$$

$$Q_{\text{生Fe}} = 0;$$

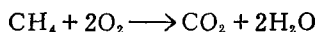
$$Q_{\text{生CO}} = 26.4 \text{ 千卡/克分子}。$$

代入公式 (1-1)：

$$Q = (3 \times 0 + 2 \times 26.4) - (-5 + 94.1) = -36.3 \text{ 千卡}。$$

例 2 求甲烷的发热值。

解：甲烷完全燃烧时反应式为



查表 1-1

$$Q_{\text{生CH}_4} = 17.9 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_{\text{生O}_2} = 0$$

$$Q_{\text{生CO}_2} = 94.1 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_{\text{生H}_2\text{O气}} = 57.8 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_{\text{生H}_2\text{O液}} = 68.3 \text{ 千卡/克分子}$$

代入公式 (1-1)，因生成 H_2O 的物态不同，得到：

$$Q_1 = (94.1 + 2 \times 57.8) - (17.9 + 0) = 192 \text{ 千卡 (气态水)}$$

$$Q_2 = (94.1 + 2 \times 68.3) - (17.9 + 0) = 213 \text{ 千卡 (液态水)}$$

1 克分子气体体积是 22.4 升，所以

$$q_{\text{低}} = \frac{Q_1}{22.4} \times 1000 = \frac{192}{22.4} \times 1000 = 8571 \text{ 千卡/米}^3$$

$$q_{\text{高}} = \frac{Q_2}{22.4} \times 1000 = \frac{213}{22.4} \times 1000 = 9509 \text{ 千卡/米}^3$$

式中 $q_{\text{低}}$ ——低发热值；

$q_{\text{高}}$ ——高发热值。

一些常见反应的热效应见表 1-2。

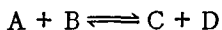
表1-2 常见反应的热效应

反 应 式	性 质	千卡/克分子	反 应 式	性 质	千卡/克分子
$\text{C} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$	放热	26.4	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O气}$	放热	57.8
$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	放热	94.1	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O液}$	放热	68.3
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	吸热	41.3	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	吸热	17.9
$\text{C} + \text{H}_2\text{O气} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	吸热	31.4	$\text{C}_3\text{H}_8\text{气} \rightleftharpoons 3\text{C} + 4\text{H}_2$	吸热	24.8
$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O气} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	吸热	21.5	$\text{NH}_3\text{气} \longrightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$	吸热	11
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	放热	67.7	$\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$	放热	71

2. 平衡常数

可逆反应的正逆反应速度与参加反应的物质及反应生成物的浓度有关。

例如反应:



(1-2)

实验证明, 正逆反应速度和参加反应各物质的浓度乘积成正比。

即

$$V_{\text{正}} \propto [A][B] \text{ 或 } V_{\text{正}} = k_1[A][B]$$

$$V_{\text{逆}} \propto [C][D] \text{ 或 } V_{\text{逆}} = k_2[C][D]$$

式中 $V_{\text{正}}$ ——正向反应速度;

$V_{\text{逆}}$ ——逆向反应速度;

$[A]$ ——A 物质浓度;

$[B]$ ——B 物质浓度;

$[C]$ ——C 物质浓度;

$[D]$ ——D 物质浓度;

k_1, k_2 ——系数。

当反应达到平衡时: $V_{\text{正}} = V_{\text{逆}}$

则

$$k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$\text{反应平衡常数 } K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

假设可逆反应的通式为:



各物质的浓度为 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$, 在一定的温度压力下, 反应达到平衡时,

平衡常数的通式为:

$$K_p = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad (1-4)$$

因此, 可以在平衡时实际测定各物质的浓度, 然后求出 K_p 值。

当参加反应各物质由气相组成时, 可以用气体分压表示平衡常数。

实验证明, 一种气体的分压等于系统的总压力与这种气体在系统中的浓度含量的乘积。

例如:



$$K_p = \frac{[CO]^2 \times [H_2]^2}{[CH_4] \times [CO_2]} \quad (1-6)$$

$$\because P_{CO} = P_{\text{总}} \times [CO], \quad P_{H_2} = P_{\text{总}} \times [H_2], \\ P_{H_2O} = P_{\text{总}} \times [H_2O], \quad P_{CH_4} = P_{\text{总}} \times [CH_4].$$

$$\therefore K_p = \frac{\left[\frac{P_{CO}}{P_{\text{总}}}\right]^2 \times \left[\frac{P_{H_2}}{P_{\text{总}}}\right]^2}{\left[\frac{P_{CH_4}}{P_{\text{总}}}\right] \times \left[\frac{P_{CO_2}}{P_{\text{总}}}\right]} = \frac{P_{CO}^2 \times P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \times P_{CO_2}} \quad (1-7)$$

根据热力学计算公式, 平衡常数 K_p 可由公式 (1-8) 求得:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta F^\circ}{RT} \\ \lg K_p = -\frac{\Delta F^\circ}{4.575T} \quad (1-8)$$

式中 T ——反应温度 ($^\circ K$)。

ΔF° ——反应在标准状态下自由能变化,等于各反应生成物的自由能之和减去参加反应物自由能之和。

$$\Delta F^\circ = \sum \Delta F^\circ_{\text{反应生成物}} - \sum \Delta F^\circ_{\text{参加反应物}} \quad (1-9)$$

稳定单质如 O_2 、 H_2 、 N_2 、 C 的自由能等于零。表 1-3 所列是一些物质的自由能。

表1-3 一些物质的自由能 (千卡/克分子)

$T(^{\circ}K)$	物 质	CO	CO ₂	H ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃	CH ₄
1000		-47.94	-94.61	-46.03	-47.85	-134.5	5.14
1100		-50.0	-94.64	-44.7	-46.35	-128.7	7.71
1200		-52.15	-94.66	-43.36	-44.8	-122.8	10.5
1300		-54.24	-94.68	-42.0	-43.2	-117.0	13.2

例 求 $827^{\circ}C$ 时 $H_2O + C \rightleftharpoons CO + H_2$ 的平衡常数。

解:

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= (\Delta F^\circ_{CO} + \Delta F^\circ_{H_2}) - (\Delta F^\circ_{H_2O} + \Delta F^\circ_C) \\ &= (-50 + 0) - (-44.7 + 0) = -5.3 \text{ 千卡} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -\frac{-5300}{4.575 \times 1100} = 1.053 \\ K_p &= 11.3 \end{aligned}$$

3. 平衡常数的性质和用途

(1) 在一定温度下,某一化学反应达到平衡后,产物和反应物的分压力乘积的比值一定,保持一个固定的常数 K_p 。就是说,化学反应达到这个平衡常数数值后,正逆方向的反应速度相等,所以参加反应的各物质的浓度保持不变。

(2) 由 K_p 值的大小,可以看出化学反应进行的程度。

假若反应处于不平衡状态,将各反应物质的分压比或浓度按公式 (1-4) 计算所得数值为 K_p' ,则可通过 K_p' 与 K_p 的比较,判断反应的趋势:

$K_p' > K_p$ 反应逆向进行 (向左);

$K_p' < K_p$ 反应正向进行 (向右);

$K_p' = K_p$ 反应达到平衡状态。

K_p' 与 K_p 之差越大,表示反应的自发趋势就越强,正向或反向进行得越彻底,反应物残余量越小。在实际应用中,可以通过增加反应生成物的气体成分或降低参加反应物气体成分有意地加大 K_p' 值,或者改变反应温度,使 K_p 值减小。

表 1-4、表 1-5、图 1-1 给出了炉气氛主要气体成分之间,气体和钢铁之间的主要化学反应以及这些反应的平衡常数表示方法;在不同温度下的反应平衡常数值及其曲线。

表1-4 主要化学反应与平衡常数

序号	反 应 式	平 衡 常 数	序号	反 应 式	平 衡 常 数
1	$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2$	$K_1 = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$	5	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	$K_5 = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$
2	$Fe + CO_2 \rightleftharpoons FeO + CO$	$K_2 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$	6	$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$	$K_6 = \frac{P_{H_2} \times P_{CO}}{P_{H_2O}}$
3	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$K_3 = \frac{P_{H_2} \times P_{CO_2}}{P_{H_2O} \times P_{CO}}$	7	$H_2O + CH_4 \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$K_7 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{H_2O} \times P_{CH_4}}$
4	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$K_4 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	8	$CO_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$K_8 = \frac{P_{CO}^2 \times P_{H_2}^2}{P_{CO_2} \times P_{CH_4}}$

表1-5 不同温度下的反应平衡常数

温度 °C	$K_1 = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$	$K_2 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$	$K_3 = \frac{P_{H_2} \times P_{CO_2}}{P_{H_2O} \times P_{CO}}$	$K_4 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	$K_5 = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$	$K_6 = \frac{P_{H_2} \times P_{CO}}{P_{H_2O}}$	$K_7 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{H_2O} \times P_{CH_4}}$	$K_8 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^4}{P_{CO_2} \times P_{CH_4}}$
400	9.12①	0.74①	12.3	9×10^{-5}	0.0588	0.0011	6.23×10^{-5}	5.05×10^{-7}
450	6.38①	0.86①	7.38	7.3×10^{-4}	0.164	0.0054	0.00089	1.19×10^{-4}
500	4.68①	0.96①	4.88	4.7×10^{-3}	0.422	0.023	0.0097	1.98×10^{-3}
550	3.53①	1.03	3.45	0.023	0.977	0.079	0.077	0.022
600	2.99	1.17	2.55	0.096	2.09	0.245	0.512	0.201
650	2.65	1.35	1.96	0.343	3.92	0.672	2.63	1.34
700	2.38	1.53	1.56	1.06	7.16	1.65	11.8	7.59
750	2.17	1.72	1.27	2.96	12.3	3.76	46.2	36.4
800	2.00	1.90	1.05	7.48	20.1	7.85	157.8	152
850	1.84	2.07	0.891	17.46	31.8	15.5	492.9	558
900	1.72	2.24	0.765	37.76	48.3	28.8	1391	1820
950	1.61	2.41	0.668	76.7	71.0	51.2	3635	5430
1000	1.51	2.57	0.589	146.5	102.4	86.3	8837	14900
1050	1.44	2.72	0.527	284.0	141.2	139.1	19600	37200
1100	1.37	2.88	0.474	463.4	192	219.2	42100	89000
1150	1.31	3.03	0.433	767.4	256	332.3	85100	1.96×10^5
1200	1.26	3.21	0.395	1244	335	491.4	1.65×10^5	4.17×10^5
1250	1.22	3.36	0.363	1945	431.5	706	3.05×10^5	8.4×10^5
1300	1.18	3.49	0.339	2951	547	1000	5.47×10^5	1.62×10^6

① 在570°C温度以下的稳定氧化物是Fe₃O₄；而不是FeO。

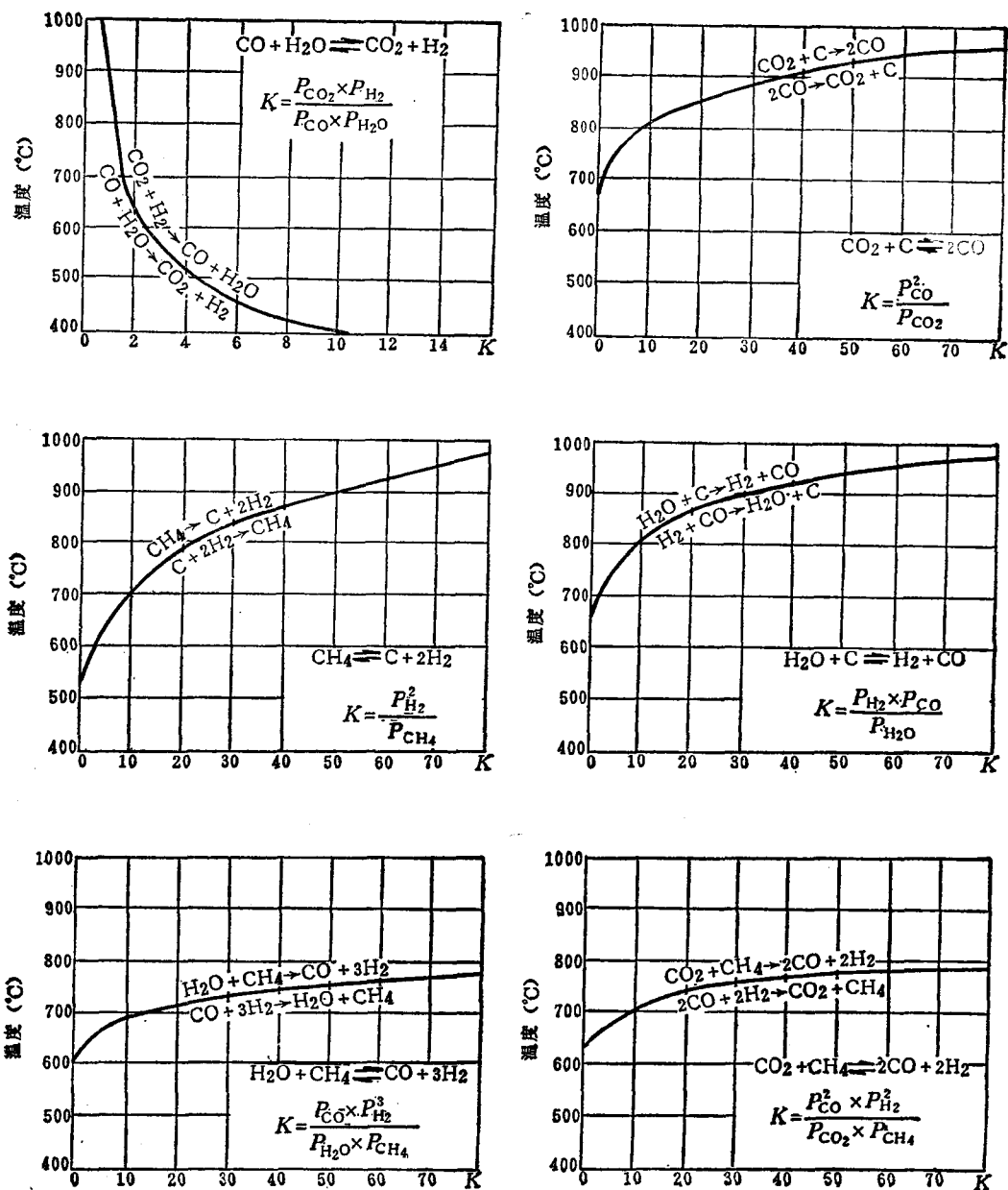
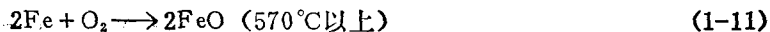
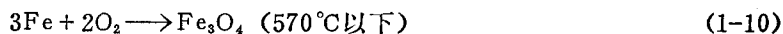


图1-1 一些气体反应的平衡曲线

第二节 钢铁与炉气氛间的化学反应

一、钢铁与氧的反应

空气中含氧约 21%，氮约 79%，还有微量的氩 (Ar)、氖 (Ne)、氦 (He)、氪 (Kr)、氙 (Xe) 等。钢铁在空气中加热时，主要与氧发生氧化和脱碳反应。





这些反应都不可逆，所以不能控制，因此在可控气氛中原则上不允许氧存在。据计算，在 727°C 时， $K_p = 10^{21}$ ，亦即氧的分压 $P_{\text{O}_2} = 10^{-21}$ 大气压，或 76×10^{-20} 毫米汞柱。小于此分压，才不发生氧化。实际上由于氧化速度极低，在真空加热时，允许氧分压到 10^{-5} 毫米汞柱。

纯铁在空气中加热，随温度和时间变化的氧化增重如图 1-2 所示。

含 0.85% C 的钢在空气、 CO_2 、水蒸汽中加热 1 小时的氧化、脱碳层厚度随温度的变化如图 1-3 所示。由图可见，空气、 CO_2 、 H_2O 都是强的氧化脱碳气体。以氧化能力比较，依次为 H_2O 、空气、 CO_2 。以脱碳能力比较，依次为 CO_2 、空气、 H_2O 。

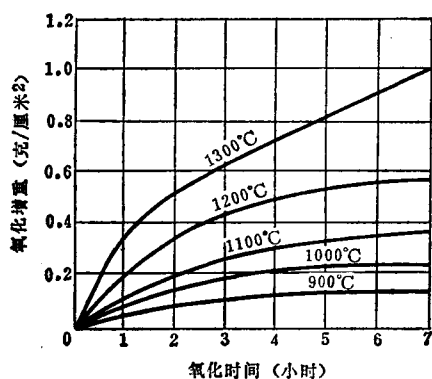


图1-2 纯铁在空气中加热氧化增重和温度、时间的关系〔3〕

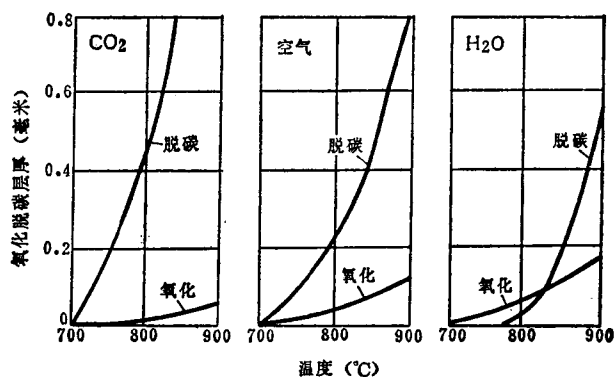


图1-3 0.85% C 钢在不同气体、不同温度加热 1 小时氧化、脱碳层厚度的变化〔3〕

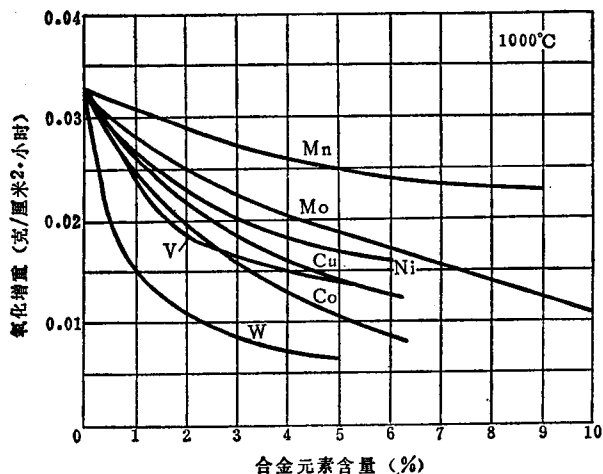


图1-4 添加合金元素对铁在高温氧化增重的影响〔3〕

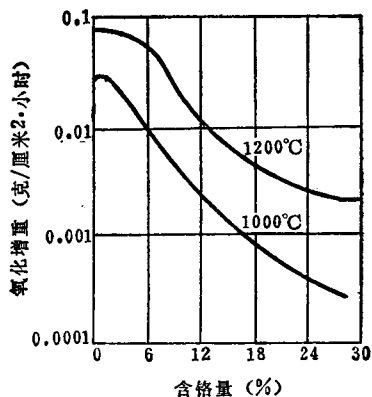


图1-5 添加Cr对铁在高温氧化增重的影响〔3〕

钢中添加合金元素后,在高温下的抗氧化能力见图 1-4、1-5、1-6。其中以铬、铝、硅对提高抗氧化能力效果显著。

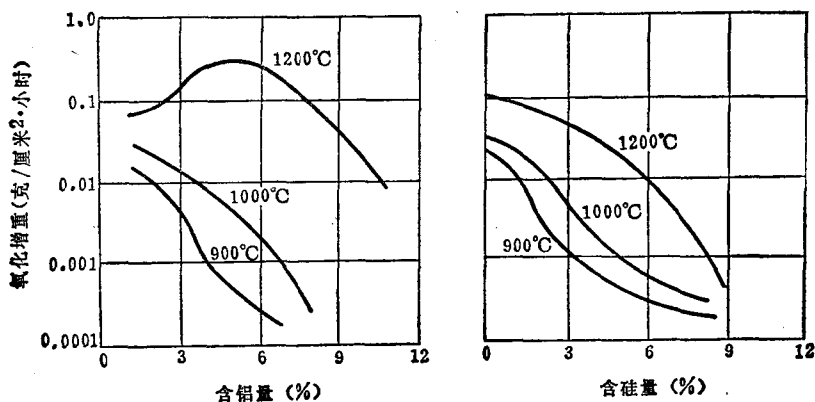


图1-6 添加Al、Si对铁在高温氧化增重的影响[3]

二、钢铁在炉气氛中的氧化-还原反应

1. 在 CO_2 -CO 气氛中的氧化-还原反应

假设炉气氛全部由 CO_2 和 CO 所组成,钢铁的氧化-还原反应按下式进行:



由表 1-4, 上述反应的平衡常数为

$$K_2 = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = [\text{CO}]/[\text{CO}_2]$$

其平衡曲线见图 1-7。

例如在 750°C , 查表 1-5, $K_2 = 1.72$ 。只要 CO_2 -CO 气氛中 $[\text{CO}]/[\text{CO}_2] > K_2$, 亦即 CO 含量大于 CO_2 含量 1.72 倍, 就不会发生氧化。经计算不氧化的条件是, $\text{CO} > 63.2\%$ 或 $\text{CO}_2 < 36.8\%$ 。如果炉气氛中不全部是 CO 和 CO_2 , 设 CO 为 20%, 则必须使 $\text{CO}_2 < 11.6\%$; 当 $\text{CO} = 10\%$, 则必须使 $\text{CO}_2 < 5.8\%$ 。由此可见, CO_2 虽然具有强氧化性, 但只要有足够的 CO, 就可以抑制住 CO_2 的氧化作用。当 CO 多于平衡量时, 多余的 CO 还可与 FeO 作用, 使之还原为 Fe。当温度升高时, K 值增大, 这时必须使 CO 量更高, CO_2 量更低, 才能不发生氧化。

当钢铁中含有合金元素 Cr 时, Cr 和 CO_2 发生如下的氧化反应:



此反应平衡曲线见图 1-8。由图可见, 在 700°C 时, Cr 不发生氧化的条件是 $\text{CO}/\text{CO}_2 > 10^5$, 但是 CO/CO_2 在 700°C 的平衡常数为 2, $\text{CO}/\text{CO}_2 > 10^5$ 的气体净化程度在实际上是达不到的, 所以铬、铬合金以及铬钢在 CO/CO_2 气氛中不可能实现无氧化加热。

2. 在 H_2 - H_2O 气氛中的氧化-还原反应

在炉气氛中, 总是含有一定量的水分。水分与钢铁的氧化反应如下:



反应的平衡常数为

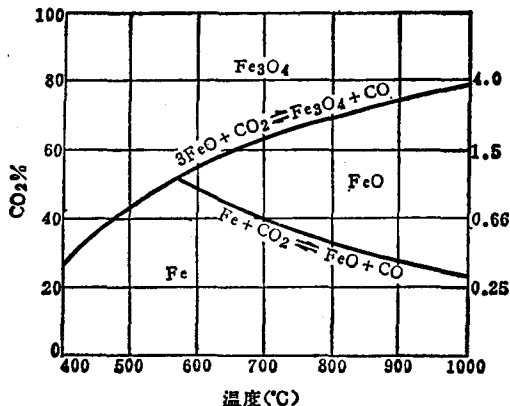


图1-7 铁在 CO_2 - CO 气氛中氧化
反应平衡曲线〔3〕

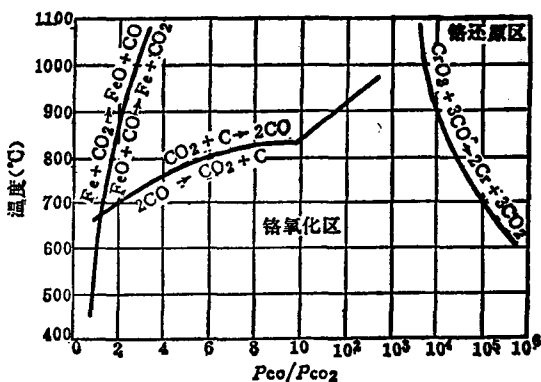


图1-8 CO - CO_2 气氛和铁的
平衡曲线〔3〕

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

表1-4、表1-5及图1-9为该反应的平衡数据及曲线。只要控制气氛中 H_2 与 H_2O 的浓度比大于 K_1 ，就可以避免氧化。

钢铁中所含合金元素 Cr 在高温下与 H_2O 有如下的氧化反应：



图1-10为该反应的平衡曲线。图中同时绘出了含75% H_2 和15% H_2 的气氛在平衡时的水分含量及其相应的露点值。

由图可见，铬合金和铬钢在 H_2 - H_2O 气氛中加热时，是可以做到无氧化加热的。例如，在氨分解气氛和氨燃烧气氛中，很容易把水分控制在较低范围

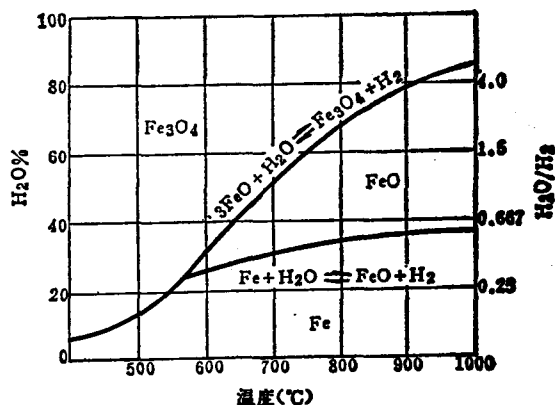


图1-9 铁在 H_2 - H_2O 气氛中氧化反应
平衡曲线〔8〕

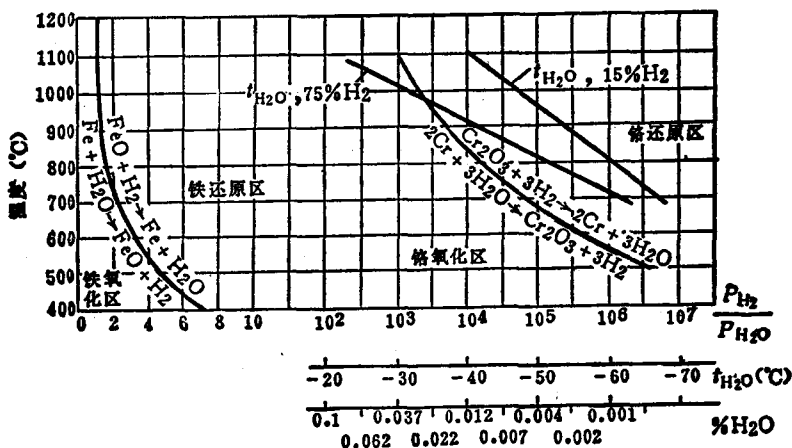


图1-10 H_2 - H_2O - N_2 气氛和铁铬的平衡曲线〔3〕
 $t_{\text{H}_2\text{O}}$ ——气氛露点