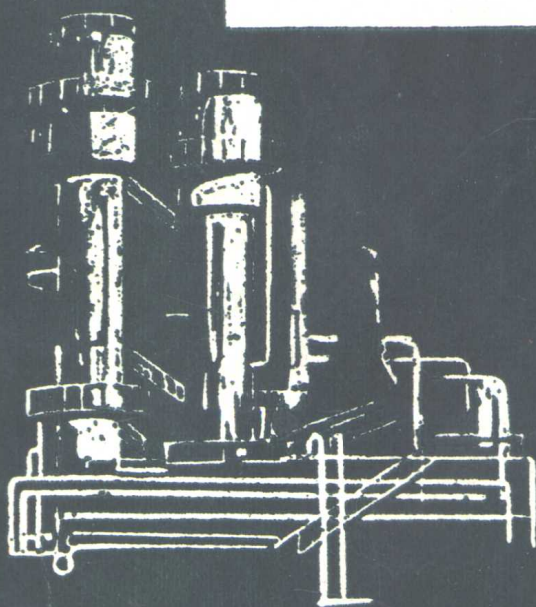


N2



国外氮基气氮热处理

瓦 房 店 轴 承 厂
瓦 房 店 重 型 轴 承 研 究 所

一 九 八 三 年

内部资料

前 言

由瓦房店轴承厂厂长沙文升同志为组长的中国轴承工业总公司氮基气氛考察组一行六人，于一九八二年六月二十六日至七月二十三日对美国LS轴承厂、易卜生炉子厂、林德堡炉子厂、福特汽车研究中心、霍勒考洛夫特炉子厂、托灵顿轴承公司、达洛尼嘎滚子厂、美国工业气体公司和伯尼狄克特——米兰尔热处理厂进行了考察。在考察期间，搜集了氮气、氮基气氛的合成、炉子气氛与碳势气氛、安全操作等有关氮基气氛保护热处理方面的资料。在技术副厂长、总工程师王中农同志的指导下，由李焕华、曲长朝、宫焕芬、邓增裕、宋明东、栾俊汉、李明等同志对其中25篇文章（约25万字，附图表100余幅）翻译、校对，由李玉林、张国福、王亚斌、李贵麒、王洪宽、高春福、蒋志纯等同志审核，最后经瓦房店重型研究所副所长张炳献同志审查定稿，技术情报室组织印刷出版。

本译文集可供热处理行业的领导、工程技术人员参考，亦可供大专院校师生教学工作中参阅。由于我们水平有限，错误在所难免，敬请读者批评指正。

瓦房店重型轴承研究所

技 术 情 报 室

一九八三年十二月

目 录

一、炉子气氛与碳势控制.....	1
二、氮 气.....	44
三、金属热处理使用的天然气及其代用品——氮气.....	55
四、氮——甲醇渗碳气氛.....	67
五、一种氮基气氛渗碳的新方法.....	77
六、高碳钢用氮气气氛退火不脱碳.....	90
七、氮基气氛的合成.....	94
八、两步加速渗碳法缩短周期节约能源.....	100
九、吸热式发生器耗能的综合研究.....	107
十、以氮基气氛代替吸热式气氛的效果推算.....	112
十一、使用氮基气氛究竟能节约多少工艺时间.....	118
十二、氮基气氛经济效益的分析.....	121
十三、将丙烷和空气直接通入炉内对钢进行渗碳.....	126
第一部分：丙烷和空气的比率对炉气成分和渗碳量的影响	
第二部分对：间歇式密封淬火炉气体流量的特性分析	
第三部分：用氧化锆氧探头控制炉气成分	
十四、热处理气氛原料成分与特性.....	149
十五、热处理气氛的工艺流程、设备与能源.....	152
十六、气体渗碳系统最佳方案的选择.....	157
十七、吸热式气氛和氮基气氛某些技术的探讨.....	162
十八、如何使炉区的保护气氛发挥最大效能.....	172
十九、放热式气氛的热化学.....	178
二十、应用氧探头控制热处理炉气的碳势.....	186
二十一、易卜生碳探头和红外线控制碳势系统的比较.....	194
二十二、使用热处理气氛及烧结气氛的安全问题.....	197
二十三、气氛炉的安全操作.....	208
二十四、气氛安全的关键是技术培训和正确维修.....	213
二十五、气氛安全指南和国家防火协会有关炉子标准.....	218

一、炉子气氛与碳势控制

美国金属学会加热炉气氛学会

炉气

对冶金规范要求比较精确的热处理，其炉气控制的关键性环节已经突破。防止金属表面在高温下氧化形成氧化膜，主要是通过炉气处理来实现的。从较为可靠的观点看，炉膛里的气氛是经过精制的混合气，在热处理期间与金属表面发生理想的化学反应。

正确应用和控制炉气，可为某种热处理过程提供元素的来源，也可以对其它过程中的金属零件提供保护性环境，以防止在高温下遭受空气的有害影响。

实用流量公式

控制通过炉膛的气流，保证有充足的气氛进入炉中，封闭机械缝隙，防止空气浸入，或迅速地净化前室，是十分重要的。在一般的生产中，流入加热室的气氛达到其容积五倍后，则认为该室气氛基本上是清洁的。

调节流入炉内气氛的简单方法是，安装一个可直接读数的仪表即可。但在某些情况下，测出了总的气氛流量还不够，还需掌握各入气口之间的气氛分布状态。流速是炉膛体积和时间的函数。下面给出一个实用流量公式，按此公式可精确地确定炉气流量：

$$Q = 1651.25 \times A \times C \times \sqrt{\frac{h}{d}}$$

式中：Q为流量（英尺³/小时）；A为气孔截面积（英寸²）；C为系数；h为压差；d为气体比重。

该式用于薄板气孔时，C=0.61；用于锥形入口接管时，C=0.95，反之，用于锥形出口接管时，C=0.9。

气体基本性质

气体分子之间距离相对较大些，并且分子在容器中不停地运动。气体与液体的区别是：气体是高度可压缩的物质，并且可以充满在任何的封闭容器内。气体与液体相似之处有三点：①可以流动；②能对它们接触的表面施加压力；③通过小孔时，可以测量气体与液体呈现出的流动粘性。

虽然在气体与蒸气之间没有截然区别，但“蒸气”常常是指接近于液化温度的气体而言。水蒸气与二氧化碳通称为蒸气，因为这类气体极易液化。空气、氢气与氮气一般称为气体。

气体压强

由于气体的可压缩性，因而使其压力与体积之间的关系非常简单。这个关系称为波义耳定律；温度保持不变时，封闭的容器中气体的体积与绝对压强成反比。

密闭容器中的气体压强可用U形压力计进行测量。在压力计的玻璃管中装有水银（汞）或其它液体。将所需测量的气体通入压力计的一端，玻璃管的另一端尚需敞开。这样，气体施加的压力将压迫液体通向大气的开口端。两管中液面高度差乘以液体比重，即为这种气体压强与大气压强的差值。用这种方法计量的压强与绝对压强是有区别的，它包括了大气的压强。

扩散

当有两个或更多的密闭容器连通在一起时，装有各种气体，每种气体可以进入所有容器（假设不发生化学反应）。分子的运动使每种气体都扩散到所有容器的整个空间。

由于这种扩散，各种气体最终成为均匀的混合物。每种气体在所有容器中都膨胀到最大体积，好象其它气体不存在似的。根据波义耳定律，每种气体的绝对压强都减少了，此时的绝对压强值称为分压。气体混合物产生的压强等于各种气体组分之和。这种现象可称为道尔顿定律，即在给定的温度条件下，如果允许每种气体都扩散到整个空间，并且它们之间互相不发生化学反应，则几种气体混合物产生的压强等于这几种气体分别作用的压强的总和。

阿伏加德罗定律指出：在相同的温度与压强的条件下，相同体积的不同气体含有等量分子。当这个定律用于特定量气体时，该量称之为1摩尔，称之为克分子，或称之为克分子重。所谓摩尔是用克表示的质量数，

1摩尔按数量计等于那种物质一个分子中全部原子量之和。1摩尔气体包含的分子数称为阿伏加德罗常数。1摩尔的任何气体在0℃(32°F)和760毫米汞柱标准大气压下，都含有 6.02×10^{23} 个分子，它占有22.4升(0.79英尺³)容积。

密度

气体的密度是指在单位体积里包含的气体质量而言。密度受温度与压强的影响，气体受热膨胀，遇冷收缩，密度与压强均以相同比例进行。空气密度已明确规定出：1升(0.0035英尺³)空气在标准温度和压力下的重量为1.293克(0.05英两)，或者空气密度为1.3公斤/米³(0.081磅/英尺³)。通常气体比重以空气密度为基准来表示之(表1)。

表1 常规气体和蒸气的性能

气 体	化学符号	分子量近似值	密度(a) 千克/米 ³	比重(b)
空 气		28.97 (C)	1.293	1.000
氨 气	NH ₃	17.03	0.760	0.588
氩 气	A	39.95	1.784	1.380
二氧化碳	CO ₂	44.02	1.965	1.520
一氧化碳	CO	28.01	1.250	0.967
氦 气	He	4.00	0.179	0.138
氢 气	H ₂	2.02	0.090	0.070
甲 烷	CH ₄	16.04	0.716	0.552
氮 气	N ₂	28.01	1.250	0.968
氧 气	O ₂	32.00	1.429	1.105
丙 烷	C ₃ H ₈	44.09	1.968	1.522
二氧化硫	SO ₂	64.06	2.860	2.212

(a) 标准温度和压力：0℃(32°F)和760毫米汞柱。(b) 相对于空气密度的比重

(C) 因为空气是混合物，它没有标准分子量。这里给出的是各组元分子量的平均值。

粘度

分子之间的摩擦力或粘度确实存在于气体和液体里，只不过气体分子间距较大而粘度很小而已。这种摩擦力妨碍气体通过象风口和导管之类的管路。气体与液体粘度系数以泊或厘沱为单位。随温度升高，气体粘度增大，而液体粘度减少。

温度影响

查尔斯定律指出：一定质量气体的体积、压力与绝对温度成正比。由于温度的影响，基本气体定律可用如下数学方程式表示：

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

式中：P为绝对压强；V为一定质量的气体体积；T为绝对温度；下标1和2为两组不同的压力、体积和温度条件。

在热处理期间，需要炉气提供一种或几种元素时，这些基本气体定律即显出其重要性。在炉子气氛中，提高碳势（或其它元素）有许多方法。在热处理中可以利用一种元素的不同数量与一个不变的化学势进行反应，推导出它的化学反应式后，就能定量地度量这种元素。通常，式中气体的分压可以度量这种元素。

主要的气体与蒸气

空气

空气是炉气的主要气体，它包括炉中的非保护气氛的所有气体，同样是其它气氛的主要原料气。空气的化学成分：约79%的氮、21%的氧，少量的二氧化碳。空气性质与氧气相类似，而氧气是空气中最活泼的成分。

氧气

氧气能与大多数金属发生反应生成氧化物。氧还能与碳发生反应，使钢脱碳，降低表面含碳量。

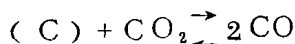
氮气

分子氮对铁基金属是不易起化学变化的。

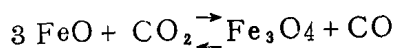
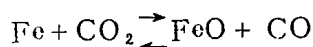
的。氮气作为低碳钢退火的保护气氛是十分理想的。但如果作为高碳钢热处理的保护气氛，则应对其进行完全干燥。因为氮气中含有少量水蒸气，将会引起钢脱碳。原子氮（正常的热处理温度下产生的氮）不是保护气氛，因它能和铁结合形成致密、分散的氮化物，使钢表面硬化。

二氧化碳和一氧化碳

这两种气体在钢的处理气氛中非常重要。在奥氏体化温度下，二氧化碳与钢表面的碳发生反应生成一氧化碳：



式中(C)表示碳是从奥氏体中分解出来的。这种反应一直持续到再也没有二氧化碳，或直到钢表面完全没有游离碳为止。如果连续供给二氧化碳，铁与氧化亚铁将被氧化而出现下列反应：



氧化铁(FeO)在555℃以上形成稳定的氧化物，而磁性四氧化三铁(Fe₃O₄)则在555℃以下才能形成（见图1）。

上述反应一直进行到建立平衡为止。这种反应速度取决于时间、温度和压力。各种含碳量的碳钢在CO—CO₂气氛中加热的平衡条件见图2。

氢气

氢气能将氧化铁还原成铁。在一定条件下氢气用于使钢脱碳。氢气对钢脱碳的效果取决于炉温、气体与炉子的湿度、保温时间和钢的含碳量。氢气对钢脱碳的影响在705℃以下可以忽略不计。但高于705℃时，这种影响显著增加，因为水蒸气可以分解成新生的氢气和氧气，所以它会加剧钢的脱碳过程。新生的氢气与钢中的碳发生反应生成甲烷：

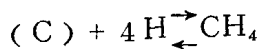


Fig. 1 Equilibrium curves for the formation of scale (FeO and Fe_3O_4) when heating iron in a $\text{CO}-\text{CO}_2$ atmosphere at different temperatures

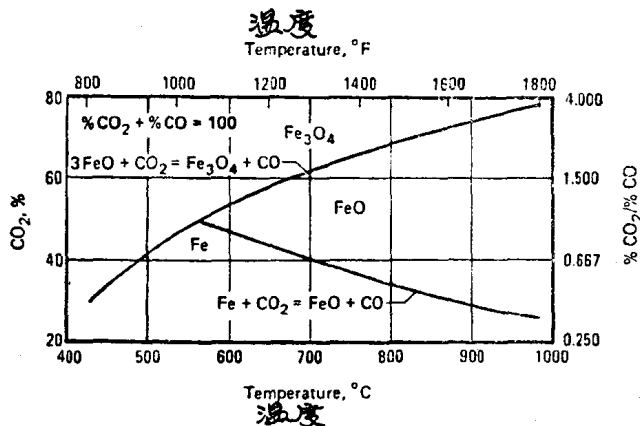


图1 铁在不同温度下的 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛中加热形成氧化铁 (FeO 和 Fe_3O_4) 的平衡曲线图

Fig. 2 Temperature and percentage of carbon dioxide for equilibrium conditions with carbon steels of various carbon contents

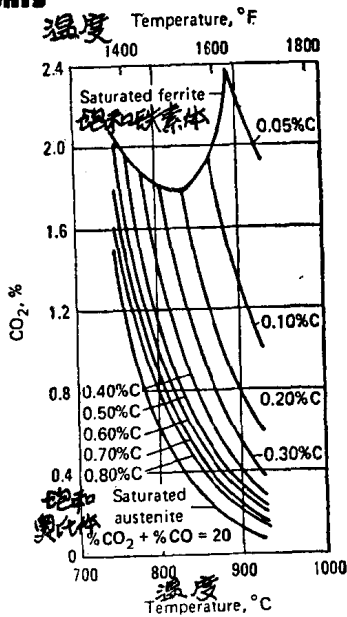
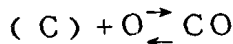
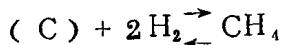


图2 二氧化碳与不同含碳量的碳钢在平衡状态下之间的温度和百分比

新生的氧气与钢中的碳发生反应生成一氧化碳，其反应式如下：



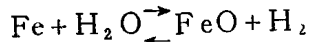
甚至低露点的氢气也有脱碳作用，尤其对高碳钢更为严重。因为氢气即使不是新生的氢气，也具有与碳发生反应的能力，其反应式如下：



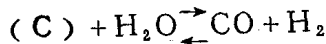
显而易见，两种氢气都只有脱碳能力，主要是受钢含碳量的影响，且这种影响随着钢含碳量的增加而加剧。

水蒸气

水蒸气可使铁氧化：



它又可与钢中碳结合生成一氧化碳与氢气：



水蒸气在很低的温度和很小的分压下，对钢表面是活性气体。这是钢在冷却过程中

发兰的基本原因。

响，用平衡曲线图3表示之。

水蒸气在不同温度下对铁的氧化物的影

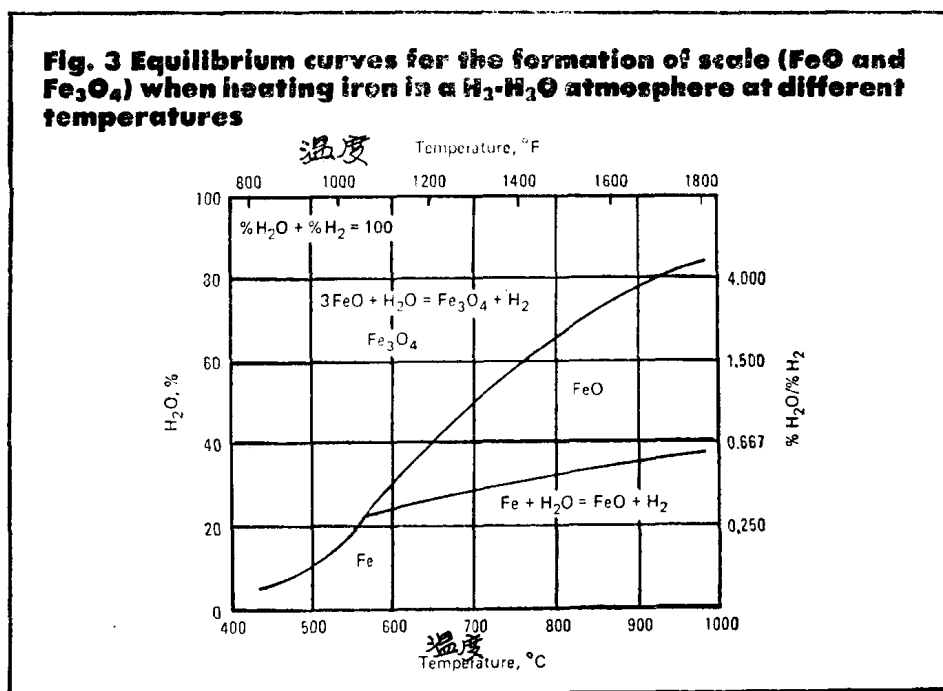


图3 铁在不同温度下的 H_2 — H_2O 气氛中加热时形成的氧化铁 (FeO 和 Fe_3O_4) 的平衡曲线

碳氢化合物

向炉中添加或在炉中发现的最普通碳氢化合物气体是甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)与丁烷(C_4H_{10})。炉中上述气体具有渗碳趋势。这类气体与炽热的钢表面发生反应的化学活性取决于气体的热分解能力及其在钢表面形成活性碳的趋势，还取决于加热的温度和装炉量。热分解在炉膛中有碳黑形成，而且碳氢化合物中碳原子越多，碳黑积存的越厚。因此，丁烷和丙烷比乙烷和甲烷能形成更多的碳黑。

惰性气体

氩、氮惰性气体常用在活性金属及其合金的热加工工艺过程中。氩气的价格只接近于氮气的一半，所以一般都喜欢用氩气。由于氮气的来源有限，价格较贵，所以在选用时须斟酌。

空气中按体积计算约含有0.93%的氩

气。将空气液化后分馏，即可获得氩气。在美国西部地区用类似冷冻的方法，从天然气的沉积物中提取氩气。在美国和墨西哥天然气沉积物中只含有限的1~8%的氩气。由于氩的密度很低（在20℃时为 0.179×10^{-3} 克/分米³），而且大部分氩都弥散在地球表面的大气中浪费掉，所以，将来氩的来源会出现危机。

惰性气体的保护气氛特别适用于那些不能承受常规气氛保护的金属和合金的热处理。以惰性气体作为保护气氛有两种用途：（1）不锈钢的光亮淬火；（2）钛合金的热处理。不锈钢光亮淬火时，必须避免含有氧气和水蒸气。氧气含量小于0.01%，露点应低于-50℃。钛合金热处理时，应从保护气氛中去除氢、氧和碳基气体。

应该充分认识到惰性气体和氮气的危害性。当人们进入管道或炉膛中进行工作和维

修时，应该谨慎，以免发生意外。虽然这类气体没有毒，但人们在残留区域可能发生窒息。由于惰性气体和氮气无色无味，因而这种危险往往不易被人们察觉到。

氩气和氮气易积聚在过热温度炉中的装料底部，氩气和氮气易积聚在立式装料的上部。在进入炉子前，最好用空气喷射冲洗。采用其它适当的的安全措施也是有益的。

炉气中的气体反应

直接燃烧炉中的气体是碳氢化合物燃烧溢出的产物。炉中的这类气体主要是由下列几种成份组成的：二氧化碳、一氧化碳、氢气、氧气、氮气和水蒸气。

当燃烧喷咀喷入大量空气进行燃烧时，燃料没完全燃烧的产物、一氧化碳和氢气都达到最小的程度，但还留下相当数量的氧气。反之，当燃烧喷咀供给的空气不足时，就会产生不完全燃烧，氧气耗尽。在这种情况下，还残留一些未燃烧的一氧化碳和氢气。无论在那种条件下，燃烧总要产生大量的水蒸气。

影响炉气氛气体燃烧的其它主要因素是：燃烧效率、炉子的密封程度和炉门敞开的大小。炉门敞开有助于加快空气流入的速度，提高炉中氧的含量。另外，在炉上安装数个燃烧喷咀，可以获得不同的气体，从而制备出各种成分的混合气氛。

当燃料气氛中含有过多的氧气时，水蒸气和二氧化碳也随之过剩，氧势迅速增加，使钢表面形成疏松的氧化皮。当燃烧喷咀供给的空气不足时，氧气缺乏，而产生较多的一氧化碳和氢气。空气供给量继续减小时，将引起钢表面脱碳。在这种情况下，二氧化碳和水蒸气促使钢表面形成一层不易去除的脱碳层。在上述的情况下，形成的氧化皮厚度是炉温和材料保温时间的函数。

虽然不能指望直接燃烧炉提供完全中性气氛，但有一种经过特殊设计的直接燃烧

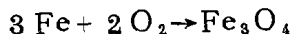
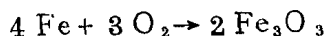
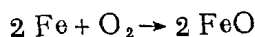
炉，它有精确控制的燃烧喷咀系统，可以控制时间—温度工艺流程，因而提高了热处理的经济效果，而且可以用于各种热处理，其效果非常良好。

二氧化碳和氢气

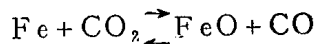
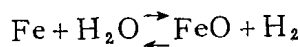
氢气无论与二氧化碳或氧气反应都生成水蒸气。水蒸气对钢有较强的氧化和脱碳作用，因而必须严格控制其在炉气中的含量。

水煤气反应

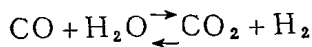
钢铁在较高温度时氧化反应是不可逆的，并且无法控制。反应式如下：



然而其它气体—金属氧化反应却是可逆的，而且也能控制，因此可以优先使用。其反应式：



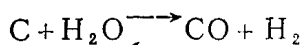
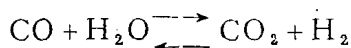
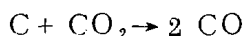
水蒸气和二氧化碳是氧化性气体，氢和一氧化碳是还原性气体。最后，所生成的氧化性气体或还原性气体达到一定数量，使正反应和逆反应的结果相互抵消。恰当地控制这些反应，即可产生中性的、还原性的或氧化性作用的气氛。也可以根据下面的水与气体反应式来控制这个可逆反应：



参与水煤气反应的气体与钢表面作用可引起氧化和还原反应，这取决于这个系统相应的温度和成分的平衡条件。

在830℃（1525°F）时，二氧化碳与水蒸气的氧化能力是相等的，而一氧化碳与氢的还原能力也相等，因此，在这个温度下，水煤气反应的两个平衡常数是一致的。高于830℃时，二氧化碳是一种比水蒸气强得多的氧化剂，而氢是一种比一氧化碳还强的还原剂。低于这个温度时，也是如此，反应式

可认为是下述形式:



而它们的平衡常数分别为:

$$K_1 = \frac{(CO_2)}{(CO)^2}$$

$$K_2 = \frac{(CO)(H_2O)}{(CO_2)(H_2)}$$

$$K_3 = \frac{(H_2O)}{(CO)(H_2)}$$

计算结果列于表 2。这里假定系统里的氢气含量稳定在 4.0%，CO + CO₂ 的含量保持 2.0%。图 4 给出了钢在含碳量从 0.10% 到 1.20% 之间的平衡条件。

表 2 H₂—H₂O—CO—CO₂ 系统的平衡常数, 成分和露点的变化

(假定系统里氢气含量稳定在 4.0%，CO + CO₂ 含量稳定在 2.0%)

温 度		K ₁	CO ₂ %	K ₂	H ₂ O%	露 点		K ₃
°C	°F					°C	°F	
650	1200	3.770	4.5	0.51	4.5	+32	-90	1.992
705	1300	0.942	2.6	0.66	3.4	+24	+75	0.695
760	1400	0.348	1.2	0.83	2.0	+18	+65	0.363
815	1500	0.125	0.5	1.02	1.02	+7	+45	0.127
870	1600	0.050	0.2	1.22	0.49	-3	+27	0.061
925	1700	0.022	0.1	1.44	0.25	-12	+10	0.003

氨蒸气

用吸热反应分解氨:

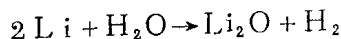


分解的氨含有 75% 氢和 25% 的氮。这个分解需要加热和在催化剂的作用下才能发生。然后将分解的氨冷却, 并通过提纯的分子筛吸除未分解的氨和水蒸气。

氨蒸气可与适当的含碳气体一道作为碳氮共渗气体, 也可以直接用于渗氮处理。在这个情况下, 炉中有一部分分解氨, 使氮与炽热的钢表面发生反应, 形成坚硬的氮化物。

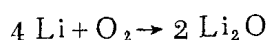
锂蒸气

锂蒸气与炉子气氛中的水蒸气反应成氧化锂和氢气:

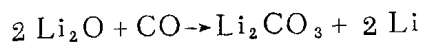


锂蒸气还可与炉子气氛中的游离氧结合

形成氧化锂:



某些反应生成的氧化锂又将存在于炉子气氛中的一氧化碳氧化而释放出一定量的锂:



被释出的锂又可以获得更多的氧化反应。

这种蒸气在作为气氛的实际应用中, 可用于锻造炉中防止钢件表面形成氧化皮。

亚硫气体

炉子气氛中的亚硫气体基本上是有 害的, 因而应当避免。这些气体是由于在工业燃料、炉子耐火材料和工件在切削加工时残存的切削油中存在硫化物而产生的。

这些硫化物有硫化氢 (H₂S)、二氧化硫 (SO₂) 或三氧化硫 (SO₃), 硫醇类、

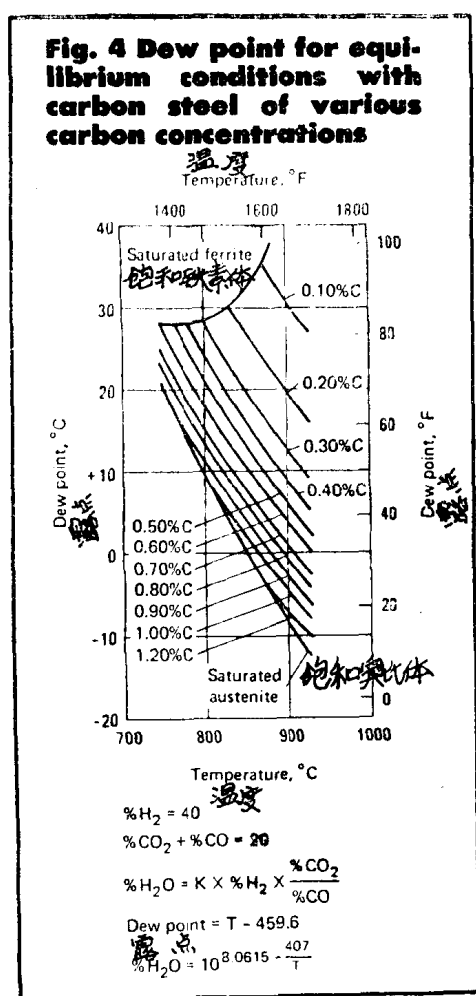
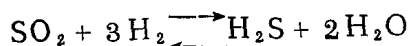
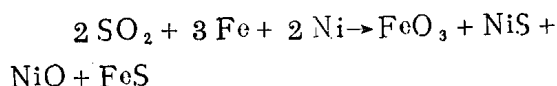


图4 不同含碳量的碳钢平衡时的露点

噻吩 (C₄H₄S) 和金属硫酸盐等。硫在还原性气氛中，一般以硫化氢形式出现，反应式如下：



硫在氧化性气氛中会出现下列反应：



当硫存在于加热高镍钢气氛中时，能同时生成硫化镍和氧化镍，使钢表面呈“鳄鱼皮”状。这种情况除了损伤正在处理的零件外，还加剧高镍铬耐热合金的炉内部件，托盘和夹具的损坏。一般情况，炉子气氛中存

在硫会加快氧化皮形成速度，并且随着温度的升高而更为严重。

制备气氛的分类

通常，大多数制备的气氛用其常用名划分，有时也用商品名归类。美国煤气协会已按制备方法或所用的原始成分，将大部分主要的制备气氛分为6组。这些组的构成及说明如下：

1、100类——放热式：由气体和空气的混合物不完全燃烧或完全燃烧形成的；水蒸气控制在理想的露点上。

2、200类——净化氨基气氛：含有二氧化碳，但除去水蒸气，是放热式气氛。

3、300类——吸热式：通过外部加热、充有催化剂的燃烧室，由气体燃料和空气发生器反应形成。

4、400类——木炭式：由空气通过白炽的炭床形成。

5、500类——放热吸热式：由气体燃料与空气混合完全燃烧形成，除掉水蒸气，在利用外部加热的充有催化剂的燃烧室中重新进行。

6、600类——氮气：这可由氮原料、分解氨或经过不完全燃烧或完全燃烧已经调整的分解氨形成。

上述六类是粗分类法，数字的标号是代表它们不同的精炼方法。将粗分的六类细分就是把原来3位数字的两个零用别的数字代替，如下所列：

1、01表示使用贫空气与燃气混合物；

2、02表示使用富空气与燃气混合物；

3、03和04表示气体完全在炉子里制备的，而没有别的机械和发生器制备；

4、05和06表示原始气体在进入燃烧室之前通过白炽的木炭；

5、07和08表示气体在进入燃烧室之前添加未加工的碳氢燃料气；

6、09和10表示这类气体在进入燃

烧室之前添加未加工的碳氢燃料气和干燥无水氨气；

7、1 1和1 2表示这类气体在进入燃烧室之前添加了氯气、碳氢化合物和空气一起燃烧过的混合物；

8、1 3和1 4表示这类气体在进入燃烧室之前已除净了硫和硫的气味。

9、1 5、1 6、1 7和1 8表示这类气体进入燃烧室之前加入锂蒸气；

1 0、1 9和2 0表示这类气体完全在炉中制富，加有锂蒸气；

1 1、2 1和2 2表示这类气体在进入燃烧室之前经过了附加的特殊处理；

1 2、2 3和2 4表示在发生器中加入蒸气、空气和催化剂使CO转变成CO₂，然后再将CO₂去除；

1 3、2 5和2 6表示将蒸气连同催化剂一起加入发生器里，使CH₄转变成H₂和CO₂，然后将CO₂去除。

这个分类系统范围太广，实际上，仅有几类重要的气体用于工业中。表3列出了一些主要的炉气及其典型的用途。

表 3 基本炉气的类别和用途

类	说 明	用 途	正常成分（体积%）				
			N ₂	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
101	淡的放热式	钢 的 氧 化	86.8	1.5	10.5	1.2	
102	浓的放热式	光亮退火、铜焊、烧结	71.5	10.5	5.0	12.5	0.5
201	淡的净化氮气	中 性 加 热	97.1	1.7		1.2	
202	浓的净化氮气	退火、钎焊不锈钢	75.3	11.0		13.2	0.5
301	淡的吸热式	光 亮 淬 火	45.1	19.6	0.4	34.6	0.3
302	浓的吸热式	气 体 渗 碳	39.8	20.7		38.7	0.8
402	木 炭 气 体	渗 碳	64.1	34.7		1.2	
501	淡的放热吸热式	光 亮 淬 火	63.0	17.0		20.0	
502	浓的放热吸热式	气 体 渗 碳	60.0	19.0		21.0	
601	氨分解气氛	钎 焊、烧 结	25.0			75.0	
621	“贫”燃烧氨	中 性 加 热	99.0			1.0	
622	“富”燃烧氨	烧结不锈钢粉末件	80.0			20.0	

炉气的安全预防措施

炉气是造成热处理发生事故的主要原因之一。一般说来，这些危险有以下三种情况：

起火：当气氛中含有可燃气体多于4 %时，即成为易燃气体。这个百分数是安全系数，绝不可忽视。当温度低于7 6 0 ℃

(1 4 0 0 ℃F)时，千万不能将H₂、CO、CH₄和其它碳氢化合物送入炉膛里。

爆炸：在某些情况下，空气与可燃气体的混合物点火时会发生爆炸。当炉膛中充入适当的气体并且里面温度等于或高于 760 ℃ (1 4 0 0 ℃F)时，在发生爆炸之前，可

燃气体即燃烧了。当气氛从炉中流入前室并从空气中得到氧时，毗邻的冷室或前室可能突然燃烧起来。通过毗连的冷室或前室的正向流动气氛也能够燃烧。从气氛炉流出的经燃烧的气体是安全的。

毒性：组成气氛的大部分气体是有毒的。它们在炉前室燃烧就减弱了化学毒性而成为燃烧产物。应当把燃烧后产物排放到厂房外面，从而避免冲淡厂房内的氧含量。在厂房里，给气体发生器和保护气氛热处理炉装设通风装置是重要的安全措施。

放热式气氛

放热式气氛（100类）成本较低，多年来获得广泛应用。放热式气氛分为两个基本类

型，浓的和淡的。浓的放热式气氛（102型）含有10~21%的一氧化碳和氢气，因此它具有中等还原能力。淡的放热式气氛（101型）一般含有1~4%的一氧化碳和氢气，所以其还原能力极小。

浓的放热式气氛

浓的放热式气氛主要用于对某些铁基合金和有色金属的光亮热处理，如钢的退火和回火，铜和银的钎焊以及粉末金属的烧结等。

浓的放热式气氛的还原性可以调节使之适于特殊处理。图5给出了气体发生器的常见工作范围，还反映了发生器生成的气体如：二氧化碳、一氧化碳、氢气和未燃烧的

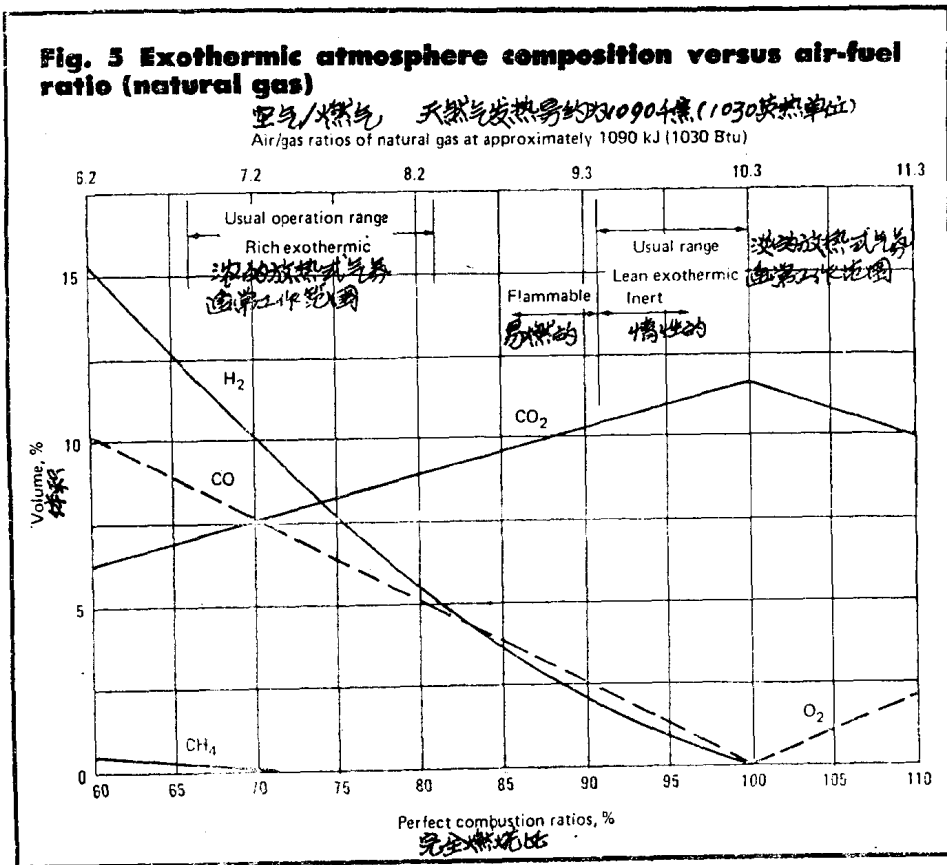


图5 放热式气氛成分相对于空气——燃气（天然气）比例的关系曲线

甲烷等气体在任何特殊装置里含量的变化（干燥后测量体积含量），余下的是氮气。

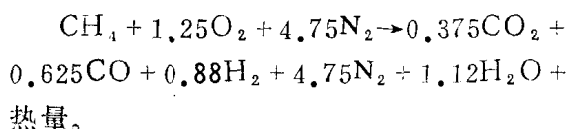
因为这些气氛碳势低于0.10%，通常限制了钢的热处理范围，所以多用于低碳钢的热处

理，以使脱碳降到最低程度，也用于对脱碳无关紧要的热处理过程。当水蒸气大量存在时，可以通过初期冷却和致冷剂干燥将部分水蒸气除去，使其达 5℃ 的露点。随后再用吸附干燥剂在干燥器中进一步脱水，最终露点达 -40~-50℃。这样方可使用。

浓的放热式气氛的制备

浓的放热式气氛是由天然气和丙烷等碳氢化合物燃烧产生的，应严格控制空气与燃气之比。这种空气与燃气混合物是在一个密闭的容器中燃烧的，须保持其反应温度不低于 980℃，并给予足够的时间，使其燃烧，达到平衡，热量可直接由燃烧获得。然后将得到的气体冷却，除去部分燃烧的水蒸气。气体的输

送和计量应当简便易于实现。在这个过程中，在理论上甲烷与空气的反应式简化如下：



尽管除去水蒸气，式中 1 份体积的燃料和 6 份体积的空气将产生 6.63 份体积的生成气体混合物。实际上，为防止不完全燃烧形成碳黑，放热式气氛发生器很少在空气/燃料低于 6.6/1 的条件下运行。制备的气体中还存在着微量的未反应甲烷。

浓的放热式气氛发生器（图 6）有一个衬有耐火材料的燃烧室，有些类型的燃烧室可以充入催化剂。燃烧室装有燃烧嘴，在经

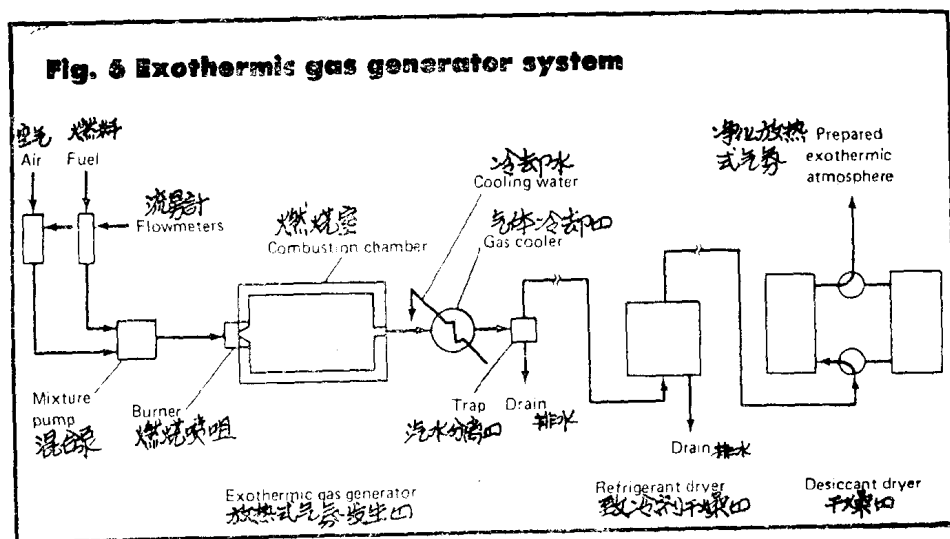


图 6 放热式气氛发生器系统

过特殊设计的燃烧控制系统的控制下，按照预定的严格比率向燃烧室中恒定地供给空气和燃料气。与燃烧室毗邻的是水冷热交换器，它主要是冷却燃气和凝结部分水蒸气。就这点来说，生成气中水分处于饱和状态，其温度约比冷却水温度高 10℃。

它的操作并不复杂，但却是连续运行。它配有空气和燃料气体流量计，由人工或自动控制流量和比率。安全装置包括程序燃烧嘴点火装置、自动火焰监控器、压力开关及

人工复位燃料安全阀。定时监测包括监视压力和流量以及必要时提取生成气样品，通过分析化验以便控制成分。现有的气体连续分析仪不论是读数显示的指示器或是记录显示指示器都是以刻度指出其可燃气体的含量。某些分析仪可以适应自动比率控制之用。

浓的放热式气氛制备的经济情况

下面是产生 28 立方米浓的放热式气氛所需要的必要条件：

天然气：4.4 米³

能量：0.4千瓦小时

冷却水：1135升

致冷剂干燥器能量：0.5千瓦小时

干燥剂干燥器能量：1.5千瓦小时

浓的放热式气氛的安全措施

当与空气混合的比率适当时，浓的放热式气氛含有充足的一氧化碳和氢气等可燃气体。在制备和作为炉子气氛的使用中，应当同等对待，象其它可燃气体一样应采取预防措施。必须仔细观察炉子实际状况，看其运行是否正常，尤其要着重观察净化过程和气体的渗入情况。多数发生器装有电控程序点火装置，并有附加安全装置监控。须定期检查这些装置，以确保运行安全可靠。因为在这类气体中含有一氧化碳，所以务必谨慎小心，严防其泄漏到周围的空气中去。应采用开通风孔，安装通风装置及燃除等措施，保证通风良好。炉子的安全措施在本书的其它部分论述。

淡的放热式气氛

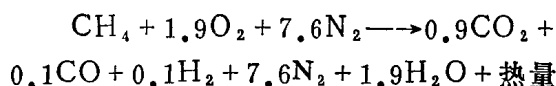
在多数热处理中，一般已限制使用淡的放热式气氛，特别对钢铁材料更是如此。但有目的将其作为表面氧化剂或用于低温处理则是例外。在一定程度上，这种气氛可用于铜的退火处理，它们主要是用来去除氧气或作为净化和覆盖气之用。

图5给出了气体发生器的常见工作范围，还反映了生成气体中二氧化碳、一氧化碳和氢气在某个别装置里含量的变化（干燥后测量体积含量），混合物中余下的是氮气，其还原性很差。同时还存在着大量水蒸气，可以通过初冷和致冷剂干燥除去部分水蒸气，使其达到5℃露点。随后用吸附干燥剂干燥器使气体进一步脱水，使露点在-40~-50℃的范围内，这样，气体才能达到使用要求。

淡的放热式气氛的制备

淡的放热式气氛是由碳氢化合物，如天

然气、丙烷或轻油与空气按严格的比率混合燃烧产生的。空气与燃料的混合物在一个密闭的容器中进行燃烧，必须给予充分的时间以保证反应达到平衡。然后将其冷却，以便凝结由于燃烧而生成的部分水蒸气。这样也方便输送和计量。在这个流程中，在理论上甲烷与空气的反应式简化如下：



尽管除去水蒸气，式中1份体积的燃料气与9.5份体积的空气将产生8.7份体积的生成气体混合物，若要产生至少1%的一氧化碳和氢气，避免残留氧，就需放热式气氛发生器在较低的空气与燃气比下运行。但也有例外，如作净化和覆盖之用，就容许含有少量氧气，而且有时还不希望有可燃气体存在。在这种情况下，空气与燃气比可进一步增大，使空气略有余量，这样生成气体中的氧气就可维持在1~2%之间。淡的放热式气氛发生器基本上如图6所示。

制备淡的放热式气氛的经济指标

下面是制备28立方米的淡的放热式气氛所需要的必要条件：

天然气：3.3米³

能量：0.44千瓦小时

冷却水：1590升

致冷剂干燥器能量：0.5千瓦小时

干燥剂干燥器能量：1.5千瓦小时

淡的放热式气氛的安全措施

淡的放热式气氛发生器中可燃气含量低于4%，因而不会引起燃烧，可以象对待其它类型不可燃气一样来制备和使用。然而，通常在这些气体中含有一氧化碳，因此，必须谨防泄漏。应安装通风装置和强制通风。此外，当淡的放热式气氛作为净化和覆盖应用时，炉膛和容器中将缺少氧气，无论什么原因需要进入这些地方时，都须用空气将它们彻底冲洗。或者戴上防护面具并系好救生索，救生索的另一端由在外面的其他人员控

制。

多数发生器装有电控程序点火装置并用附加的安全装置监控。必须定期检查安全装置，以确保发生器安全运行。

吸热式气氛

吸热式气氛是由空气和碳氢化合物作为燃料气在发生器中制取的。这两种气体按一定比率混合，略微加压后，通入燃烧室中，在镍质催化剂的作用下并借助于外加热源，使混合气在近1040℃条件下进行反应生成吸热式气氛。必须将制备的这种吸热式气氛迅速冷却，保证其化学成分的完整性。图7是吸热式气氛发生器简图。

对于天然气，主要是甲烷产生的吸热式气氛进行典型分析，结果是：氢气40.4%，

氮气39.0%，一氧化碳19.8%，甲烷0.5%，水蒸气0.2%和二氧化碳0.1%。尽管通常使用天然气，但吸热式发生器仍可令人满意地裂解丙烷、丁烷或其它碳氢化合物气体。当使用的碳氢化合物发生变化时，制备的吸热式气氛的化学成分也发生巨大的变化。例如用丙烷，对所得到的气体进行典型地分析，其结果是：氮气占45.3%，氢气占31.1%，一氧化碳占23.4%，甲烷占0.2%，水蒸气小于1%，而没有二氧化碳。

吸热式气氛的一般用途

实际上，吸热式气氛可用于工作温度超过760℃和需要强还原条件的所有炉子。最广泛的用途是在气体渗碳和碳氮共渗流程中作运载气体。然而，由于碳当量范围较宽，所以吸热式气氛还可以用在钢的光亮淬火，锻、

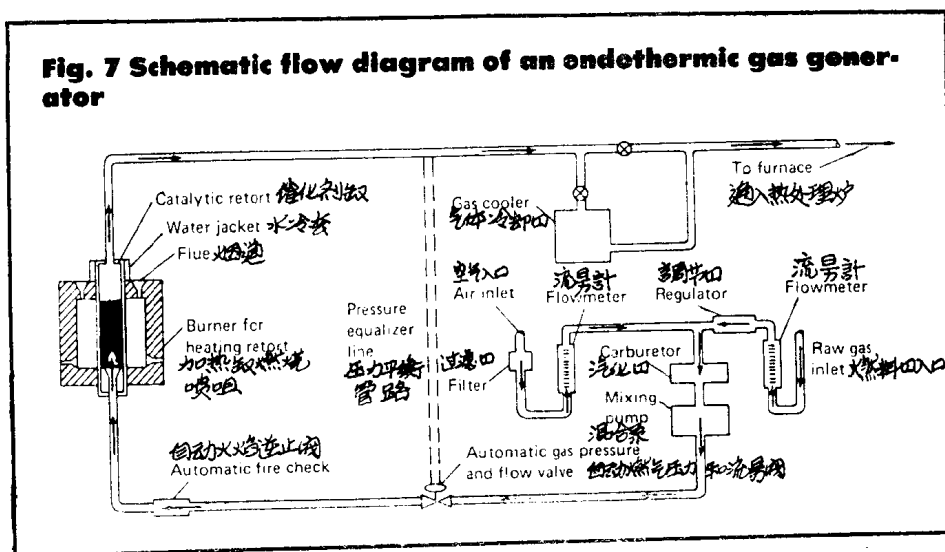


图7 吸热式气氛发生器的简化流程图

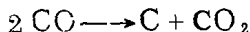
轧件的碳恢复以及需要还原气氛的粉末冶金件的烧结。一般来说，应把发生器与热处理流程结合起来，使制备的气体的碳当量适应于流程的需要。可是，在气体渗碳过程中，加入炉内的碳氢化合物气体会提高炉气的碳当量，这样以来，就允许发生器生产更多中性的运载气体。

吸热式气氛的制备

在制备吸热式气氛流程中，碳氢化合物气体与空气应有一定的比率，保证有足够的氧气形成，一氧化碳和氢气、氧气又不要过量，以免生成二氧化碳和水蒸气。将空气与燃料气的混合物加压到1~2表压力磅/平方英寸，然后通过一个火焰逆止阀送入装有热催化剂的通常用天然气在外部加热的密封压力罐里。

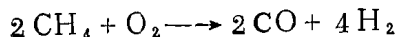
为使难以分解的气体能完全反应，必须使催化剂床温度近于980~1040℃。另外，压力罐的直径与长度之比的正确性也将决定其反应效果。

气体穿过催化剂，在压力罐顶部的水套里受到激冷，温度降到315℃以下。这样可以防止一氧化碳转化成二氧化碳：



在705~480℃的温度范围内，正反应占优势。为了重新调整和分配，生成游离碳黑的气体可由气体冷却器进一步冷却。

由于天然气主要成分是甲烷，因此，以天然气为燃料的吸热式发生器发生的所有化学反应，均可用下式表示：



对于每2份体积的甲烷来说，3.8份体积的氮气（在反应前和反应后）可忽略不计。

这个反应并非真正吸热反应，吸热式意指发生器的名字。不过，这个反应有两个阶段。第一阶段，一些甲烷与空气反应产生热量。第二阶段，余下的甲烷与第一阶段生成的二氧化碳和水蒸气发生反应，后一反应是明显的吸热反应。因此，必须采用纯净的高效高温催化剂床，以获取完全反应的气体，并使二氧化碳，过量的甲烷或水蒸气减少到最低限度。

在实际生产中，所谓完全反应的气体是指其中甲烷含量不超过0.4~0.8%。如果反应温度不够和反应不完全，将产生碳黑。一旦催化剂积有碳黑，就会使其失去作用，气体成分将偏移，生成气体中会有较多的甲烷，二氧化碳和水蒸气的百分比也将增高。发生这种情况时，制备流程的碳势无法控制在给定的范围。另外，甲烷将在热处理中分解掉而产生碳黑。

纯净的活性催化剂对于精确控制碳势极为重要。最常用的催化剂是浸有氧化镍的多孔耐火材料。

天然气里存在硫化氢会严重影响吸热式

发生器正常工作。硫化氢会引起发生器产生高浓度CO₂、甲烷和水蒸汽，并使空气—燃气比率的调节反应迟纯。这样产生的吸热式气氛的碳当量较低。尤其在比重为0.6的天然气中H₂S气体浓度超过30×10⁻⁶时，将严重影响生成气质量。

多数吸热式发生器是由监测生成气体的露点进行控制的。露点是由人工或自动调节进入发生器里的燃气与空气之比来控制的。在吸热式气氛的制备过程中二氧化碳浓度与露点之间的关系见图8。概括起来说，露点在16℃~-12℃时产生的气体，在正常淬火和渗碳温度下可与含碳量0.20~1.5%的钢相平衡。图9表示温度从815~925℃时，普通碳钢碳含量与露点之间的关系。露点在-7℃（或高一些）的吸热式气氛是纯净的，这足以保证连续运转，并不需要因燃料耗尽而周末停火。在某些情况下，也可以用二氧化碳的百分比或一氧化碳对二氧化碳的比例作为控制发生器的方法。

吸热式发生器的维修保养

下面列出了对于吸热式气氛发生器的维修保养要求：

每星期或每月一次：

- 1、将发生器里的碳燃烧掉；
- 2、清洗空气过滤器；
- 3、对控制仪器检查校准；
- 4、对热电偶检验。

每年按操作规程规定：

- 1、试验所有安全控制装置；
- 2、检验罐内催化剂并调整到适当程度；
- 3、检验并清洗燃烧嘴；
- 4、检验压缩机叶片和混合泵轴承，如有必要，还需检验润滑情况；
- 5、检查混合泵上的电机轴承；
- 6、必要时对炉子的气体输送管进行清洗。

安全预防措施