

北京图书馆藏
36481 /
中文资料

热处理新工艺介绍

江西省科技情报研究所
江西省热处理情报网

1978.10

b583 / 116

TG 156
1
2

目 录

1. 前言	
2. 可控气氛热处理	1
3. 热处理无氧化加热保护涂料	31
4. 低碳马氏体及其应用	41
5. 感应加热热处理	52
6. 辉光离子氮化	59
7. 气体软氮化	97
8. 渗硼	111
9. 淬火介质	127
10. 我国热处理炉的现状与发展	147
11. 国内外某些热处理新工艺介绍	150



A793187

可控气氛热处理

洪都机械厂 杜大光

金属在氧化介质中的加热可以造成严重的氧化损耗。根据一般统计,金属在各种热加工过程的氧化耗损率约3%。在汽车制造业中,由于在氧化介质中的热处理,烧损量占整个热处理零件重量的7.5%,也就是每辆载重汽车损耗优质钢材40~50公斤,每辆轿车损耗25~30公斤。拖拉机制造业的热处理氧化烧损为热处理总重的7%,每台履带式拖拉机的优质钢材损耗为50~70公斤。而冷轧钢带的中间退火采用无氧化加热可节约20%的金属。钢在氧化介质中的加热又可造成脱碳,钢脱碳后的机械性能显著降低,例如脱碳可使弹簧钢的弯曲疲劳强度降低30%。因此数十年来,人们花了很大精力来探索和寻找减少或避免金属在加热过程中氧化和脱碳的各种方法。

近代采用的少无氧化脱碳的热处理加热方法有:

- 1.应用各类可控气氛对金属的加热进行保护;
- 2.金属在真空中加热;
- 3.金属的包装热处理;
- 4.金属的涂层保护;
- 5.金属在固体还原剂中的装箱保护;
- 6.火焰炉中的燃烧调节;
- 7.金属在盐浴槽中加热。

可控气氛热处理的广泛用于生产,可以取得一系列的技术经济效益:

- 1.避免金属在加热过程中的氧化损耗,节约大量金属;
- 2.实现光亮的热处理,保证零件的尺寸精度,零件在热处理后无需清理,减轻了工人的繁重劳动;
- 3.由于可避免钢件的脱碳,提高了热处理质量,延长了机器零件的使用寿命;
- 4.采用可控气氛可以实现控制钢表面碳浓度的渗碳和碳氮共渗,严格控制质量;
- 5.已经脱碳的钢材和零件可以在可控气氛中施行复碳。例如在冶金工业中,轴承钢、工具钢的热轧盘条,在进一步的冷拔前要进行去除脱碳层(严重者达0.5毫米)的酸蚀处理,会损失大量贵重材料,采用复碳处理可避免此损失;
- 6.作为电工材料的硅钢带,要保证良好的磁特性,必须使其含碳量尽可能地低($<0.004 \sim 0.008\%$)。但这在冶金过程中是难于达到的,采用不氧化的具有强烈脱碳作用的放热式可控气氛,可满足此要求,生产出优质的铁损小,导磁率高的硅钢带。

从一分为二的观点,可控气氛技术也有其缺点的一面,例如设备比较复杂、庞大,要求工人的技术水平高,有些种类的气氛易燃易爆,在安全操作上要注意;含铬、含锰钢在吸热式气氛中渗碳和碳氮共渗时,易出现表面层的内氧化和反常组织,影响表面硬度和抗接触疲劳性能,在含氢较高的气氛中加热时,出现氢渗入钢件中,形成氢脆,降低塑性和韧性等。但是这些都不是不能克服的问题,我国的热处理工人和技术人员在发展可控气氛应用方面的实践充分证明了这一点。

我国的可控气氛用于热处理,从六十年代初从国外引进可控气氛技术以来,有了很大发展。吸热式气氛在汽车、拖拉机、纺织机械等行业中已较为普遍应用,出现了以长春第一汽车厂为代表的一系列利用吸热式气氛进行渗碳的热处理自动线,对改善汽车、拖拉机零件质量起了很大作用,近几年在汽车齿轮碳氮共渗工艺的试验过程中,已证明可显著提高其抗疲劳和接触疲劳性能,延长使用寿命一倍以上。放热式气氛也已在部分紧固件、摩擦偶件的生产上得到应用。在冶金工业中,不锈钢带和变压器钢的热处理加热保护,广泛使用着氢和氨分解气。用有机液体滴入罐式炉中的加热保护在仪表行业使用较广,滴注式渗碳目前正在推广过程中。

总之,最近几年来,国内外在应用可控气氛热处理方面取得了较大的进展,表现在以下几方面:

1.滴注式渗碳 广东新会农业机械厂,广东工学院、上海探矿机械厂,六机部第九设计院、哈尔滨松江拖拉机厂,哈尔滨工业大学,铁道部科学研究院金化所和南口机车车辆机械工厂等单位在这些方面开展了大量工作。值得一提的是少数单位采用往炉内滴入煤油的裂解气作为渗碳富化气,打破了用煤油不能实现碳势控制的框框。

西班牙国家冶金研究中心在第11次国际热处理问题座谈会上提出了用异丙醇加空气的滴注式渗碳法,亦可达到碳势自动控制的目的。

2.炉气控制方法的完善和革新 渗碳和碳氮共渗时的炉气控制从早期使用的露点仪发展到现在的红外线二氧化碳分析仪。为了提高分析与控制碳势的精确度,最近又出现了考虑气体基本成份如一氧化碳变化、炉温波动、炉内压力变动影响的更为精确的控制方法。西德爱协林公司的卡博玛特法即属于此种。在碳势控制方法上的最新成就就是氧化锆固态电池的出现,优点在于结构简单,无需取气样,反应速度快,仪器价格比红外线二氧化碳仪便宜。

3.放热——吸热式气氛得到逐渐广泛的应用 美国荷尔克夫脱公司在1972年公布的专利中介绍了一种改进型的放热—吸热式气氛发生炉,可用来制备放热式、吸热式和放热—吸热式三种类型的气氛。上海交通大学已制成一台放热—吸热式气氛发生炉,其特点为反应罐用碳化硅管制成,意大利菲亚特汽车厂的齿轮渗碳大都采用放热—吸热式气氛作为运载气体。这种气体由于含氢少,有减轻渗碳件氢脆的效果。

用轻柴油的燃烧制备纯氮是一种有前途的方法。通过柴油的高度雾化,可以达到和空气的充分混合,燃烧时不会发生炭黑。用柴油作为制备气体的原料,供应运输,贮存都很方便。

4.应用放热式气氛的气体软氮化 钢件经软氮化后具有较高的疲劳强度,高的耐磨性和抗咬合能力。最早的软氮化是在氰盐的盐浴中进行,和气体氮化比较,能显著缩短生产周期,但这种盐浴剧毒,是其致命的弱点。我国研究和发展的尿素加碳酸盐盐浴,原料是无毒的,但反应产物仍然为剧毒的氰盐。用吸热式气氛加氨的气体氮化的出现,改善了劳动条件,可是反应产物仍有微量氰酸。用放热式气氛加氨的气体软氮化可达到上列两种方法同样

的效果，但完全是无毒的。

5. 钢的高浓度渗碳和碳氮共渗 日本日产汽车公司于1973年公布了高浓度碳氮共渗的工艺。钢件是在吸热式气氛中于高温施行普通渗碳，然后淬火，再次加热至稍低温度(830°C)施行碳氮共渗淬火。如此处理后表面碳浓度最高达1.7%，用于汽车阀门顶杆寿命提高3倍。哈尔滨第一机械厂在1965年即发现高浓度碳氮共渗在钢表面获得细而密集的碳、氮化合物可显著提高重载齿轮的接触疲劳强度。共渗方法是往井式炉中于820°C滴入煤油，并通入氮。据了解现已部分投入生产。

6. 对于应用吸热式气氛渗碳和碳氮共渗时出现的反常组织的研究，对形成原因有了初步结论。普遍的看法是表面层中由于形成氧化物和氮化物，使其中固溶的合金元素(如Cr、Mn)贫化所造成。严重的内氧化对于渗碳和碳氮共渗件质量的影响很大，提出了一些从选材上，渗碳工艺和冷却方法上的改善措施。对于零件在含氢气氛中进行加热所引起的氢脆问题亦引起重视，应用放热—吸热式气氛对改善钢件的氢脆有效果。

采用保护涂层的方法进行无氧化、无脱碳加热，其优点是：不需特种设备，投资少，工艺简便。该方法特别适用于小批或单件生产，或零件局部保护，如螺纹等。

一、钢在各种气体中加热时的氧化与还原、脱碳与渗碳

(一) 钢在各种气体介质中加热时的反应

钢和其中的主要合金元素在空气、CO—CO₂、H₂—H₂O、H₂—CH₄以及含硫氧化性气体介质中加热时的氧化与还原、脱碳与增碳反应列于表1中

(二) 钢在放热式气氛中的无氧化加热

放热式气氛为CO—CO₂—H₂—H₂O多元混合气体。钢在这种气氛中加热必须同时考虑 $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$ 和 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ 两个反应的综合影响。图1所示为这两个反应的理论平衡曲线。由此图可以大致确定钢铁在多组元混合气体中加热和冷却时的

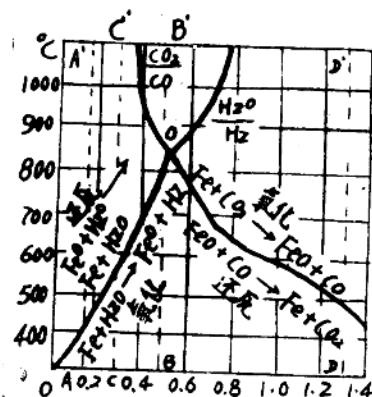


图1 Fe—FeO—H₂O和Fe—FeO—CO—CO₂的理论平衡关系

表 1

钢和其中的合金元素在高温下和各种气体的作用

气体介质种类	介质与钢及合金元素在高温下的反应	反 应 特 点	无氧化、无脱碳与增碳条件
空 气	$\left. \begin{array}{l} \text{氧化} 2\text{Fe} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{FeO} \\ 4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \\ 3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \text{脱碳} \text{C}(\text{r}-\text{Fe}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 \\ \text{Fe}_3\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 3\text{Fe} + \text{CO}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 570^\circ\text{C} \text{ 以上} \\ 570^\circ\text{C} \text{ 以下} \end{array}$	反应不可逆, 不能通过控制介质中成份来避免氧化和脱碳	
$\text{CO}-\text{CO}_2$	$\left. \begin{array}{l} \text{氧化与还原} \text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO} \\ 3\text{FeO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \\ 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \\ \text{脱碳与增碳} \text{C}(\text{f}-\text{Fe}) + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} \\ \text{与铬的反应} 2\text{Cr} + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 570^\circ\text{C} \text{ 以上} \\ 570^\circ\text{C} \text{ 以下} \end{array}$	反应可逆, 因而可控。采取适当的 CO/CO_2 比值即可避免氧化与脱碳, 亦可达到增碳的效果。反应可逆, 但一般难于避免铬的氧化。	无氧化 $\text{CO}/\text{CO}_2 = 2 \sim 4$, 无脱碳 $\text{CO}/\text{CO}_2 = 3 \sim 20$ 添加甲烷产生以下反应: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$, 可达到提高炉气碳势的目的。 铬在 $>700^\circ\text{C}$ 的不氧化条件是: $\text{CO}/\text{CO}_2 > 10^5$ 一般难于达到, 所以含铬钢的加热达不到光亮效果
$\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} \text{氧化与还原} \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2 \\ 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \\ 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \\ \text{脱碳与增碳} \text{C}(\text{r}-\text{Fe}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 \\ \text{Fe}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + \text{CO} + \text{H}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 570^\circ\text{C} \text{ 以上} \\ 570^\circ\text{C} \text{ 以下} \end{array}$	反应可逆, 控制 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ $\frac{\text{H}_2 \times \text{C O}}{\text{H}_2\text{O}}$ 比例可以到无氧化、无脱碳目的。	无氧化 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1.5 \sim 8$; 无脱碳 $\text{H}_2 \times \text{C O}/\text{H}_2\text{O} = 2 \sim 20$ 添加甲烷产生 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 反应, 可以提高气体中的还原成份
H_2-CH_4	$\left. \begin{array}{l} \text{脱碳与增碳} \text{C}(\text{r}-\text{Fe}) + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 \\ \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + \text{CH}_4 \end{array} \right\}$	反应可逆, 调节 CH_4/H_2 比例可达到不脱碳与增碳效果	无脱碳与增碳 $\frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2} = 0.01 \sim 0.06$
含硫氧化性气体	$\left. \begin{array}{l} \text{氧化} 2\text{SO}_2 + 3\text{Fe} + 2\text{Ni} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiS} + \text{NiO} + \text{FeS} \end{array} \right\}$	高碳钢产生严重氧化, 形成鳄鱼皮状表面	制备可控气氛的气体燃料, 含硫量要控制在 $<180 \text{ mg/m}^3$ 。

氧化、还原条件。

在 H_2O/H_2 平衡曲线的左侧为还原区，右侧为氧化区。例如在 $1100^\circ C$ 于 $21^\circ C$ 露点(为 $2.5\% H_2O$) 的含 $14\% H_2$ 的气氛中进行处理，此时 $H_2O/H_2 = \frac{2.5}{14} = 0.18$ ，相当于图 1 中的 A—A' 线。在 $1100^\circ C$ 时铁是还原的。在冷却过程中，沿着 A—A' 线与平衡曲线相交于 $400^\circ C$ ，低于此温度时即进入氧化区，缓慢冷却时，铁件会发生氧化。如果零件很薄，冷速又足够大时，氧化将是轻微的。在此混合气体中，加入 CO_2-CO 的附加影响是很大的。图 1 右边的曲线为 CO_2/CO 比例和 F_e 的平衡曲线。在此曲线的左侧是还原区，右侧是氧化区。

在含 $5\% CO_2$ 和 $10\% CO$ 的气氛中， $CO_2/CO = 0.5$ ，相当于图中的 B—B' 线。在 $1100^\circ C$ 根据 CO_2/CO 的影响会造成轻微氧化，但此时 H_2O/H_2 的影响会造成轻微氧化，但此时 H_2O/H_2 的还原作用占优势，结果气氛具有明显的还原性。在冷却过程中，零件在 $830^\circ C$ 与平衡曲线相交，继续冷却进入还原区。此时 CO_2/CO 比例的还原作用超过了 H_2O 的氧化作用，出炉的零件将是光亮的。

高的空气—燃气比例对铁有明显的氧化作用。例如空气—天然气比例为 $8:1$ 时的气氛露点是 $21^\circ C$ ， $H_2O/H_2 = 2.5/7 = 0.35$ ，而 $CO_2/CO = 8/6 = 1.33$ （参见图 1 中的 CC' 和 DD' 线）。在 $1100^\circ C$ 此气氛对铁有明显的氧化性，掩盖了 H_2O/H_2 比例的轻微还原作用。氧化反应一直延续到 $443^\circ C$ ，还要考虑到在 $650^\circ C$ 以下 H_2O/H_2 比例造成的氧化作用。也就是说，铁在进入 $443^\circ C$ 以下的 CO_2/CO 比例的轻微还原区以前，一直是氧化的。因此， $8:1$ 的空气—天然气比例的放热式气氛是不适宜于钢件的热处理的，除非是把 H_2O 和 CO_2 完全除去。

二、热处理用可控气氛及其制备

（一）制备可控气氛的原料

制备可控气氛可以用气体原料、液体原料、亦可用固体原料。对于这些原料的要求是：

- （1）价格低廉；
- （2）裂解完全，不易产生碳黑；
- （3）含硫量低（对于气体原料应 $< 180 \text{ Mg/M}^3$ ）；
- （4）便于运输和贮存；
- （5）本地区来源丰富。

可用来制备可控气氛的气体原料的性质列于表 2。液体原料的有机液体化合物性质为表 3。

（二）可控气氛的分类、制备方法及用途

近代用于热处理的可控气氛和保护气氛的种类很多。大致可分为：放热式气氛、吸热式气氛、放热吸热式气氛、用氨制备的气氛、用木炭制备的气氛、有机液体裂解气、氢、氮和各种惰性气体。应用最广的是利用碳氢化合物的接近完全燃烧或部分燃烧方式生成的气体（放热式或吸热式气氛）。表 4 所列各种气氛的成分、制备原理和用途。

可控气氛的气体燃料的性质

表 2

顺 序	气体燃料	比			重		液体化汽量		在室温下的爆炸范围			最 低 着火温度 °C	完全燃烧所需空气 ——燃气比例
		空气 = 1	液 态 Kg/l	气 态 g/l	m ³ /l	m ³ /Kg	(燃气与空气混合的%)			下 限	上 限		
1	甲 烷	0.554	—	—	—	—	5.00	15.00	10.00	—	—	632	9.52:1
2	乙 烷	1.520	0.510	—	0.278	0.583	2.10	10.10	8.00	—	—	481	23.82:1
3	丙 烷	2.070	0.575	—	0.238	0.408	1.86	8.11	6.55	—	—	441	30.47:1
4	工业丙烷	—	—	1.95	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	工业丁烷	—	—	2.51	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	天 燃 气	—	—	0.82	—	—	4.90	15.00	10.10	—	—	550~750	10.47:1
7	发生炉煤气	—	—	1.10	—	—	6.50	36.00	29.50	—	—	—	1.23:1
8	高 炉 煤 气	—	—	1.31	—	—	35.00	74.00	39.00	—	—	—	0.68:1
9	焦 炉 煤 气	—	—	0.57	—	—	5.60	30.40	24.80	—	—	—	4.99:1
10	水 煤 气	—	—	0.90	—	—	6.00	70.00	64.00	—	—	—	2.01:1
11	氮	0.590	0.610	—	0.060	1.411	16.00	27.00	11.00	—	—	780	3.57:1
12	氢	0.069	—	—	—	—	4.00	74.20	70.20	—	—	574	2.38:1

表3

有机液体化合物的性质

有机液体	分子式	分子量	比重	沸点 °C	闪点 °C	自燃点 °C	燃烧范围 (体积 %)	
							下限	上限
甲 醇	CH_3OH	32.04	0.792	64.7	-1	475	5.50	37.00
乙 醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	40.07	0.789	78.3	+9	404	3.30	19.00
丙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60.10	0.804	97.2	15	432	2.15	13.50
异丙醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60.10	0.789	82.2	12	457	2.02	11.80
醋酸乙酯	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	88.11	0.901	77.15	-5	484	2.18	11.40
苯	C_6H_6	78.11	0.879	80.1	-15	580	1.40	9.50
甲 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92.14	0.867	110.6	+6	553	1.30	7.00
二甲苯	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	106.17	0.861	138.5	+23	500	3.00	7.60
煤 油	—	—	0.81~0.84	110~325	28—45	435	1.00	7.50
甘 油	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	92.10	1.260	290(分解)	160	>200	—	—
丙 酮	CH_3COCH_3	58.08	0.792	56.5	-1.8	500	2.00	13.00
蚁 酸	HCOOH	46.03	1.220	100.8	—	—	—	—
甲酰胺	HCONH_2	45.04	1.139	11.1 ^(26.7) mbar	—	—	—	—
丙 胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	59	0.719	48—49	—	—	—	10.35
三乙醇胺	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{ON})_3$	149.19	1.124	277—279	—	—	—	—

表 4

各种气氛的成分、制备原理和用途

序号	气氛名称	化学反应或制备方式	参考成分、(体 积 %)							用途
			CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	
1	普通放热式气 ①用天然气制备	贫气 $\text{CH}_4 + 9.52\text{空气} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7.42\text{N}_2$ (完全燃烧)	11.5	0.0	0.7	0.7	0.0	饱和	其余	铜光亮退火, 粉末烧结
		富气 $\text{CH}_4 + 2.38\text{空气} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 1.88\text{N}_2$ $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	5.0	0.0	10.0	15.0	1.0	"	"	低碳钢光亮退火、正火、粉末烧结
	②用丙烷制备	贫气 $\text{C}_3\text{H}_8 + 23.8\text{空气} \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} + 18.8\text{N}_2$ (完全燃烧)	12.5	0.0	1.5	0.8	0.0	0.8	其余	"
		富气 $\text{C}_3\text{H}_8 + 7.14\text{空气} \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2 + 5.61\text{N}_2$ $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	7.0	0.0	10.2	8.2	0.5	0.8	"	"
2	净化放热式气 ①用天然气制备	贫气 用冷冻法, 硅胶乙醇胺溶液, 分子筛等吸收 CO ₂ 、H ₂ O	0.0	0.0	0.7	0.7	0.0	露点 -10°C	"	碳钢光亮退火、洋火、回火、不锈钢光亮退火
		富气 " "	0.0	0.0	10.5	15.5	1.0	"	"	"
	②用丙烷制备	富气 普通放热式气, 在有催化剂作用下通蒸汽使 CO 转化为 CO ₂ , 再用碱液、乙醇胺溶液, 分子筛除去 CO ₂	0.05	0.0	0.05	3.0	0.0	"	"	"
3	吸热式气 ①用天然气制备	贫气 $\text{CH}_4 + 2.38\text{空气} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 1.88\text{N}_2$ 在发生炉中用 Ni 催化剂的反应温度 ~1000°C	微量	0.0	20.7	38.9	0.8	露点 -0 -20°C	其余	钢的渗碳、碳氮共渗复碳、高碳钢光亮淬火
	②用丙、丁烷制备	富气 $\text{C}_3\text{H}_8 + 7.14\text{空气} \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2 + 5.61\text{N}_2$ 在发生炉中用 Ni 催化反应温度 ~1000°C	微量	0.0	23~35	32~33	0.4	露点 -5°C	其余	"

表4 (续1)

4	净化吸热式气 用丙、丁烷制备	丙、丁烷与空气或水蒸气混合在催化剂作用下进行吸热式反应,在气体产物中再通蒸气,使CO转化为CO ₂ ,然后用碱液、乙醇胺溶液或分子筛除去CO ₂	0.05 ~2.0	0.0	0.0550~ ~1.099.8	0.0	0.0~ 3.5	其余	—	低碳钢表面氧化物 还原,不锈钢光亮 淬火
5	放热、吸热式气 用天然气制备	先以接近完全燃烧的空气—天然气混合物产生11个体积的燃烧产物,去除水分后得到9.2个体积的气体,第二步吸热式反应以7.3个体积的甲烷混合反应产生10.5个体积的气体,吸热式反应的热源是放热式的燃烧所提供	0~0.2	0.0	17	20	露点 -10~- -20°C	11	—	钢的渗碳、碳氮共 渗复碳、高碳钢光 亮淬火
6	① 用氨分解气 ② 氨部分燃烧气 富气	$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, 用 镍催化剂,分解反应温度 830~900°C $4\text{NH}_3 + 15\text{空气} \rightarrow$ $6\text{H}_2\text{O} + 14\text{N}_2$ 接近完全燃烧 空气—氨比例约为1.1:1	0.0	0.0	0.0	75	露点 -50°C	25	—	钢表面氧化物还 原,不锈钢、硅钢 光亮退火
			0.0	0.0	0.0	1.0	露点 +4.4~- -73°C	99	—	"
			0.0	0.0	0.0	20	"	80	—	"
7	① 用木炭制备的气 ② 木炭,外部加热,通 以空气生成的气	$\text{C} + 2.38\text{空气} \rightarrow \text{CO} + 1.88\text{N}_2$ $\text{CO} + 0.502 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{C} + 2.38\text{空气} \rightarrow \text{CO} + 1.88\text{N}_2$	1.0~ 2.0	0.0	30~32	1.5~ 7.0	露点 -30°C	其余	—	可锻铸铁退火、 渗碳高碳钢光亮淬 火
			0.5	0.0	32~34	微量	0.06	"	—	高速钢光亮淬火、 退火

表 4 (续 2)

8	有机液体裂解气 ①甲醇裂解气 ②乙醇裂解气 ③乙醇加水裂解气 ④丙酮裂解气 ⑤醋酸乙酯裂解气	>700°C $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 + [\text{O}]$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}$ $\text{O} + 4\text{H}_2$ $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 + 2[\text{C}]$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2 + 2[\text{C}]$	微量 — — — —	0.0 — 33.3 25 —	66 75 66.7 75 66.7	微量 — — — —	微量 — — — —	0.0 — — — —	— — — — —	渗碳稀释气或一般加热保护 渗碳或高碳钢光亮淬火 渗碳富化气体 "
9	纯氮(瓶装净化)	电解水, 除去水分	0.0	0.0	0.0	100	0.0	露点 -50°C	—	不锈钢、低碳钢、电工钢、有色金属退火
10	纯氮(瓶装净化)	空气液体精馏, 除去残余氧	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	露点 -55°C	—	钢的光洁淬火、退火、回火, 用做炉气的置换气体
11	氩(瓶装净化)	空气液体分馏, 氢在空气中的含量0.933%	0.001	0.0	0.0	0.001	0.0	露点 -50.C	0.0 Ar 99.9	高强度不锈钢, 钛合金等热处理
12	氮(瓶装净化)	在空气中含量0.0005%, 某些矿区天然气中氮可达7—8%, 可用将天然气液化的方法提取氮	0.0	0.0	0.0	0.001	0.0	露点 -50°C	0.0 Hc 9.999	"

三、可控气氛热处理设备

(一) 基本情况

可控气氛热处理设备一般包括气氛发生装置和工作炉。

可控气氛是从三十年代发展起来的一项新技术，在五十年~六十年代取得了迅猛的进展。到目前为止已达到相当完善的地步。现在世界各个工业比较发达国家的机械工业的热处理已普遍采用了可控气氛的技术。在美国、日本、欧洲部分国家的热处理专业厂中，70%以上的设备都应用了可控气氛。在汽车、拖拉机、轴承行业几乎全部用了可控气氛的热处理。在西欧和北欧过去以盐浴热处理为传统的国家，如英国、西德、瑞典最近几年也出现了用可控气氛的热处理大量代替盐浴的趋势。

我国近几年来可控气氛也有较快发展，情况如下：

1. 从可控气氛热处理应用情况来看，全国各大区均已采用。据调的138个单位，231台炉子，以上海地区应用较多，京津、中南、西北地区次之。

2. 从所采用气氛类别和炉子类型来看，各种类型基本具备。可控气氛类别，以吸热式、滴注式、氨分解式较多，放热式、氮基式次之、氢气、净化煤气和木炭气一类较少；工作炉类型，以振底式、箱式较多，小型、井式和自动线次之，而鼓形和罩式则较少；控制仪表类型，以氯化锂露点仪、红外仪较多，手提露点仪、镜面露点仪、电导仪较少。

3. 从使用效果看，与过去的热处理工艺和设备比较，提高了产品质量，降低了生产成本，劳动生产率和机械化、自动化程度有很大提高。

(二) 几种主要可控气氛

1. 吸热式气氛

吸热式气氛发生器是目前使用最多的一种。容量有6.5~8、13~15、20~23、30~40、60立方米/小时几种。结构上，大多为单管式，少数容量大的为双管式和三管式。使用的原料有天然气、液化石油气和城市煤气三种。热源多数为电热，少数为燃气。功率和产气量的比例各厂情况不同，有的厂每立方米配0.7千瓦，有的厂则高达2.8千瓦，这个问题有待进一步研究。总体结构上有整体式和分装式两种。流程的形式，以三阀（零压阀、旁通阀、放散阀）、二器（混合器、恒温器）为依据，可分三类。第一类为最简单流程，完全不设三阀二器。原料气和空气通过手动阀和流量计调节，混合后用罗茨鼓风机直接送到反应罐内。有的厂不用鼓风机，用压缩空气和原料气混合通入反应罐。这种流程适用于小容量或要求不高的发生器。第二类是复杂的流程，三阀二器俱全。这种流程适用于发生器稳定性要求高而负荷多变的情况。第三类采用了二阀（零压阀、旁通阀）一器（混合器）。我们认为第三种流程比较可取。

反应罐的结构可分为三类，一是直管式，其中包括下端伸出炉膛和缩进炉膛两种；第二类是套管式；第三类是U型。各种结构在使用上都没有问题，各有优缺点。

催化剂大都自制。也有作为商品供应的，如西南二号催化剂；据有些单位反映易粉化，西安电炉研究所使用后认为很好，关键在于烘干。另外河南省洛阳市涧西浅井头综合厂有镍基催化剂供应，洛拖使用良好。反应温度一般都在950~1050℃。

在吸热式气氛的原理和实践上，西安电炉研究所作了不少研究工作，认为可以将原来 20 立方米/小时的发生器提高到 47 立方米/小时，甚至更多，而可以将反应罐长度缩短。

图 2 为吸热式气氛发生器的流程第一类的典型图。

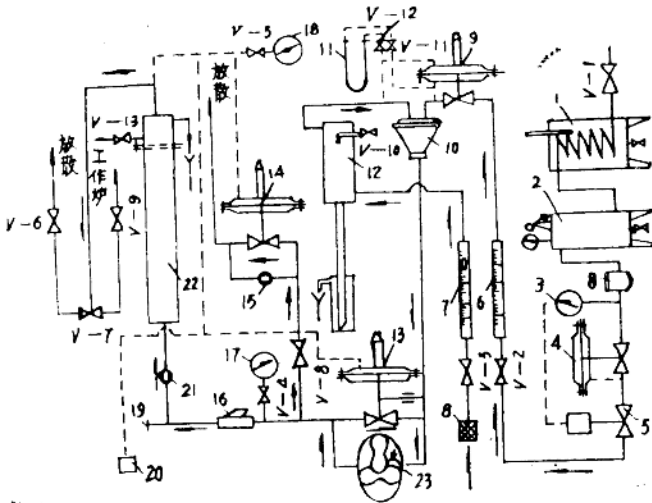


图 2 吸热式气氛发生器流程图

1—蒸发器；2—气液分离器；3—电触点压力计；4—压力调节阀；
5—电磁阀；6—原料气流量计；7—空气流量计；8—过滤器；9—零压阀；
10—气体混合器；11—零压计；12—增湿器；13—循环阀；14—放散阀；15—旁
通喉管；16—单向阀；17—进口压力表；18—出口压力表；19—防爆膜；20露
点仪；21—孔板；22—反应罐；23—罗茨泵。

2. 放热式气氛

调查中，这类气氛发生器 13 台，容量为 15、25 和 42—50 立方米/小时三种。原料有液化石油气、城市煤气、发生炉煤气、酒精等。大多数采用浓型的混合比，产气成分中有一定数量的一氧化碳和氢。流程基本相同，原料气和空气混合后由烧嘴喷入反应炉炉腔燃烧，生成气体经过冷却器和水分分离器，有的厂还经分子筛吸附器或硅胶吸附器进一步干燥，降低露点。发生器的结构按反应罐炉膛有立式和卧式两种，多数厂不用催化剂。图 3 为放热式气氛发生器的工艺流程图。上海柴油机厂采用放热式气氛。

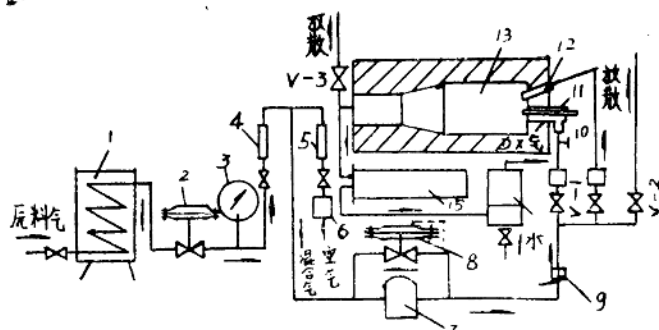


图3 放热式气氛发生器的工艺流程图 1—蒸发器；2—减压阀；
3—压力表；4—原料气流量计；5—空气流量计；6—过滤器；7—泵；8—循环阀；9—单向阀；10—防爆膜；
11—烧嘴；12—点火器；13—燃烧室；14—水气分离器；
15—冷凝器；

3. 氮气氮（或氮基气氛）

第一种是用放热式气氛进一步净化，用单乙醇胺或氢氧化钠去除二氧化碳，用硅胶除水。我国主要用于钢铁工业，机械工业中的中小型成套装置还没有（国外则比较多）。

第二种利用工业氮气净化。目前我国空气分离设备的规格比较齐全。氮气中含微量的氧，现用三种方法去除。第一种是木炭法，是将氮气通过高温木炭，使氧和高温木炭反应生成一氧化碳。上钢五厂、大连钢厂都用此法。第二种是甲醇除氧，先将甲醇裂解和氮气混合，然后用硅胶吸附器、分子筛吸附器干燥，使露点达 -50°C 。上海新华无线电厂用此法进行高碳钢和中碳钢的光亮退火和回火。第三种方法是加氢催化，在0603、651或105催化剂作用下脱氧，四机部一些厂用这种方法。

4. 氮分解气氛

这一类气氛国内使用比较多。苏州无线电设备厂已生产5立方米/小时的发生器。

氮分解气氛的制造流程基本上都是将液氮气化，经过裂解炉裂解，再用分子筛吸附器净化，露点可达 -40°C 左右。

催化剂大多数采用A6型（南京化肥厂出品）。

在裂解炉的结构上，有外热式和内热式两种。上海钢铁研究所设计制造的容量为30立方米/小时内热式结构较好。

氮分解气氛用于光亮淬火、粉末冶金烧结，对于含铬量高的钢（不锈钢、轴承钢等）比较适用。有的厂用于铍青铜零件的淬火加热保护。

5. 滴注式气氛

这种可控气氛是很有发展前途的。只要在老式的井式炉上稍加改进即可推广应用，结构简单，上马快。我国现有老式井式炉约一万台，因此，对于目前正在蓬勃开展的企业技术改造有较大的意义。

目前使用的滴注液有甲醇、乙醇、丙酮、醋酸乙酯、三乙醇胺、甲酰胺等。最近铁道部科学研究院金化所与南口机车车辆机械厂采用工业甲醇和煤油。

使用的炉型有井式炉、小连续炉、日本和瑞士已将此法用在箱式电炉中、国内也有用于小马弗炉、小管式炉等。

此法最大优点不用发生炉，结构简便。

(三) 工作炉

1. 气体渗碳淬火自动线

第一汽车制造厂，第二汽车制造厂，洛阳拖拉机厂，上海石油机械一厂，成都石油机械总厂等单位，先后试制并投入运行的气体渗碳淬火自动线达十六条之多。这种大型热处理自动线将渗碳、淬火、清洗、回火等工序连续起来，自动控制，自动线一般是“匚”字形，多为液压传动。零件热处理质量高，适用于大批量同类型工件的渗碳及碳氮共渗。

渗碳炉加热元件有电阻板、电热辐射管、U型燃气辐射管等。

炉体都是贯通式，内砌抗渗砖，分为加热、渗碳、扩散、预冷四区，采用吸热式气氛作为载体气，以丙烷、丁烷或天然气为富化气，碳氮共渗还加氨气。

存在的问题是炉内气氛碳势都不能自控，国外多数都能控制；清洗效果差；U型辐射管寿命低；自动控制还未解决；由于没有组织起来，多数单位搞自动线，重复设计工作量大。

2. 密封箱式炉，即多用炉。

这种炉子与上述自动线相仿，用于汽车、拖拉机、轴承零件的渗碳及碳氮共渗，但只能进行渗碳和淬火，或只用于光亮淬火，其它工序须另行配制设备，故适用于较小批量的工件半连续处理。不完全统计，国内已有50多台这种炉子，如上海纺织机械一厂、第一汽车厂、洛阳拖拉机厂均有自行制造的这类热处理炉。

密封箱式炉绝大多数为电热式，功率有30、45、60、75、84、90千瓦几种，也有燃烧天然气U型辐射管加热的。

这类炉子结构的共同点是有前室、升降淬火、循环风扇。不同点是有的前上方或侧面还有冷却室，有的前室分三格；进出料有气动、液压、机械三种传动方式，前推拉和前后推拉两种形式；淬火槽有的带加热器、搅拌器、液位泵、冷却器，有的不带。

炉子的耗气量由于炉子结构和密封性不同，相差很大，以炉膛有效容积作比较：第一汽车制造厂为10倍，上海纺织机械一厂为13倍，其他炉子（包括进口的）为30~48倍。

这类炉子除榆次液压件厂对炉气控制外，其他厂均不控制。国外多数都进行炉气控制。

3. 震底炉

这类炉子结构简单，机械化自动化程度较高，比盐浴炉和输送带炉有一定优点。目前都是电炉，功率从11千瓦到134千瓦，规格比较多。

振底的动力有电磁、气动和机械三种。电磁振动只适于小型炉子，一般说气动较好。有的厂还采用电磁或机械自动送料装置。

使用的气氛根据原料和处理零件不同，有吸热式、放热式、氨分解、滴注式、城市煤气（经净化处理）、木炭等六种。

用途都是用于中碳钢中小零件光亮淬火。淬火剂有油、水（或盐水），也有水油两用的。淬火效果，多数达不到光亮，只能算洁净或无氧化淬火，还有些脱碳。

存在的问题是炉底易坏，出料淬火口局部温度低，采用城市煤气作原料时气氛不稳定。据不完全统计，国内已有约50台这样的炉子。上海弹簧垫圈厂，上海柴油机厂等自制了这种炉子。

4. 保护气氛鼓形炉

这也是连续式作业炉子，适用于球形工件如轴承滚珠的处理。国内统计到的有四台。

5. 滴注式井式气体渗碳炉

可分为有罐及无罐两种。在此炉中可以实现滴入两种有机液体的碳势可控的渗碳，也可以将发生炉制备的吸热式气通入炉中进行渗碳处理或光洁淬火。其缺点为渗碳后如直接淬火，零件会暴露在大气中，引起表面氧化和脱碳。由于是周期间歇作业，多用于小批量工件的渗碳或淬火。

6. 简易箱式保护气氛电炉

我省洪都机械厂采用土法上马，经过反复实践，研制成功简易箱式保护气氛电炉，已于一九六九年投产使用。这台电炉的加热炉是由一般的箱式电炉（RJX—45—9）增加进气管道改装而成；其发生炉是采用乙醇加水为原料的吸热式保护气氛。这台设备的优点是投资少、上马快、维修方便，特别是选用本地区资源丰富的乙醇为发生炉原料，从而保证了正常使用。用于中、低碳合金钢无氧化淬火。

（1）加热炉

淬火加热炉采用普通的箱式电炉（RJX—45—9），仅在炉的两侧靠近炉底每侧装有4个喷嘴（共8个）。由于没有加前室，气体逸出比较容易，因此每侧近炉门口处安放两个喷嘴，其管道布置如图6所示。进炉总管为 $\frac{3}{4}$ "喷嘴用不锈钢管，端头焊死（图4）。这样保护气氛既不会直接喷射在零件上，造成零件局部温度过低，又可使气流分布及炉温都比较均匀。

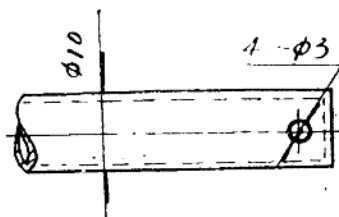


图4 喷嘴

（2）发生装置

①原料：工业用酒精+自来水，比例为：

酒精：水=3：1（重量比）

②自制的里面装有U形反应罐的电阻加热反应炉。

1）反应罐形状及尺寸见图5。反应罐是用不锈钢板（厚4毫米）焊接而成。最好用耐热铸钢制成U形（壁厚10~20毫米），这样寿命较长。

2）自制的镍催化剂（经硝酸镍处理的颗粒状高铝砖块加上废镍电阻丝，一般是分层交叉装置）。

3）反应炉温度： $1000 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，反应炉

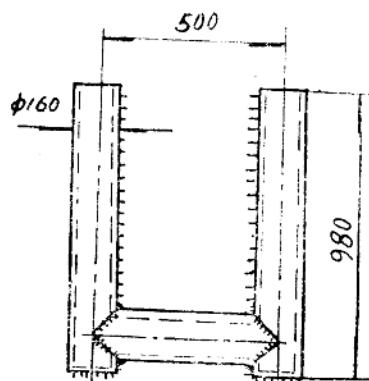


图5 反应罐形状及尺寸