

滴注式可控气氛热处理

周德文 文光武 编著

机械工业出版社

本书介绍了滴注式可控气氛热处理的原理、气氛制备、控制技术以及实际应用等现代化学热处理知识。全书共分八章,详细介绍了滴注剂的种类及分解特性,炉气与钢铁间的化学反应,碳势控制的理论基础,各种碳势控制技术,滴注式可控气氛炉以及微处理机控制技术在可控气氛热处理中的应用。

本书可供从事金属热处理,钢铁冶金等生产及研究部门的技术人员、操作人员学习,也可作为大专院校有关师生的教学参考书。

滴注式可控气氛热处理

杨世璇 吴光英 编著

*

责任编辑:程淑华

封面设计:郭景云

*

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)

北京昌平环球科技印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本787×1092 1/32·印张8 字数175千字

1991年2月北京第一版·1991年2月北京第一次印刷

印数 0,001—3,000·定价:6.00元

*

ISBN 7-111-02686-1/TG·600

前 言

可控气氛热处理主要包括金属零部件在保护气氛下光亮淬火或退火,在可控气氛中进行渗碳、碳氮共渗、渗氮、氮碳共渗等热处理,使淬火、退火零部件表面既不氧化、脱碳,又不渗碳;使渗碳、碳氮共渗等零部件表面得到最佳的碳、氮浓度及浓度分布,以保证零部件获得良好的耐磨损、耐疲劳、耐腐蚀等性能,从而提高零部件的使用寿命。采用可控气氛技术不仅对热处理零部件质量起着极为重要的作用,而且对节省能源和资源方面具有重要意义。

可控气氛热处理在国外已得到了普遍的应用,我国目前大约有 1/3 的气氛热处理零部件采用了可控气氛。为了使这项技术在我国普遍推广应用,本书结合我国具体情况以滴注式可控气氛热处理为主要应用对象,用易于理解的方式从理论和实践两方面较为全面系统地论述了可控气氛的原理、气氛制备、控制技术以及应用等知识,可供从事热处理技术的有关技术人员和操作人员以及大专院校有关师生学习和参考。

本书主要取材于近期的国内外文献资料,结合作者本人 20 年来从事滴注式可控气氛热处理技术研究、生产实践以及推广应用的经验,在多次全国性可控气氛热处理技术培训班的讲稿基础上编写而成,注意了反应先进的生产经验和最新技术发展。对目前国内普遍采用的红外线气体分析法控制碳势技术、原理及应用作了较为详细的介绍,同时也介绍了氧

势法、电阻法、色谱法等控制碳势技术，氧势法、热导式氢分析法控制氮势技术，以及对近几年内发展起来的微处理机控制渗碳工艺参数及过程的最新技术，做了必要的理论分析和探讨，

本书由杨世璇和吴光英编著，其中第一章至第七章由杨世璇编写，第八章由吴光英编写，全书由赵国泰高级工程师主审，在编写过程中还得到了樊东黎教授、曾详模副教授以及李英高级工程师等大力支持和帮助，在此表示感谢。

目 录

前言

第一章 概论 1

第二章 滴注式可控气氛的制备 15

一、常用的有机化合物特性 15

1. C—H系有机化合物 15

2. C—H—O系有机化合物 22

3. C—H—O—N系有机化合物 27

二、有机化合物热分解率和渗碳能力 30

1. 有机化合物热分解率 30

2. 有机化合物的渗碳能力 31

三、滴注式可控气氛的制备方式 32

1. 事前混合滴注式 32

2. 有机液体分别滴注式 36

第三章 各种气氛与钢铁间的化学反应 38

一、氧化性气氛 38

二、还原性气氛 41

三、混合气氛 42

1. CO + CO₂与钢铁的反应 42

2. H₂ + H₂O与钢铁的反应 43

3. CH₄ + H₂与钢铁的反应 44

4. CO + CO₂ + H₂ + H₂O与钢铁的反应 45

四、实际常用的热处理气氛 46

1. 吸热式气氛 46

2. 放热式气氛	49
3. 滴注式气氛	50
4. 氨基气氛	53
5. 氨分解气氛	54
第四章 炉气碳势控制的基本原理	60
一、碳势控制的热力学基础	60
1. 气氛与钢铁间及气氛间的平衡反应	60
2. 碳势控制原理	72
二、气氛与钢铁反应的动力学	76
1. 气氛与钢铁的反应速度	77
2. 碳在钢中的扩散	83
第五章 红外线气体分析法控制碳势技术及应用	88
一、红外线气体分析仪的测量原理	88
1. 红外线分析气体法的基本原理	89
2. QGS-04型红外线气体分析仪的测量原理及使用	94
3. QGS-08型红外线气体分析仪的测量原理及使用	100
二、红外线CO ₂ 法控制碳势技术及应用	106
1. KH-02型CO ₂ 法控制碳势的工作原理	107
2. 渗碳阶段控制参数的选择原则	110
3. 影响碳势控制精度的主要因素	116
4. 红外线CO ₂ 法控制碳势技术的应用	120
三、红外线CO ₂ —CH ₄ 两元控制碳势技术及应用	128
1. CH ₄ /CO ₂ 比值控制方法	128
2. CO ₂ 当量控制碳势方法	129
第六章 露点法、氨势法、电阻法及色谱法在碳势、	
氨势控制中的应用	141
一、露点法控制碳势的原理	141
1. 露点杯法	142
2. 冷镜面法(镜面露点仪法)	143

3. 雾箱法.....	143
4. 氯化锂法.....	145
二、氧势法在控制碳势、氮势中的应用	147
1. 氧势法控制碳势的原理.....	147
2. 氧探头测量氧势的基本原理.....	150
3. 氧势法控制碳势体系.....	154
4. 氧探头在氮势控制中的应用.....	157
三、电阻法控制碳势的原理及应用	160
四、色谱法分析全炉气的原理及应用	162
1. 气相色谱仪分析炉气的原理.....	163
2. 气相色谱仪分析炉气全组分的工作流程.....	165
3. 测量参数的选择.....	166
4. 定性、定量分析方法.....	169
5. 色谱法分析炉气应用举例.....	171
五、热导式氢分析仪在氮势控制中的应用	172
第七章 微处理机在可控气氛渗碳热处理中的应用	178
一、渗碳热处理基本参数的数学模型	179
1. 温度的控制.....	179
2. 碳势的控制.....	181
3. 渗碳层深度的控制.....	189
二、微机控制系统及其应用	201
1. MCHP-Ⅲ型微机控制系统及其应用	205
2. KRQ-W型微机控制渗碳系统及其应用	207
第八章 滴注式可控气氛热处理炉	221
一、少、无氧化热处理电阻炉	221
1. 少氧化装置.....	221
2. 炉体改造要点.....	222
3. 改装实例.....	222
二、RN-K系列可控井式渗氮炉	228

1. 采用双道多层砂封炉盖·····	228
2. 综合密封式通风机组的优点·····	231
3. 炉衬的改进·····	232
4. 快速风冷装置·····	232
5. 废气燃烧装置·····	232
6. 抗渗氮涂料和搪瓷炉罐·····	232
7. 尿素球推进机构及油封炉罐·····	233
三、RQ4-D系列滴控井式多用炉·····	234
1. 滴注系统·····	234
2. 取气及排气系统·····	237
3. 取样系统·····	237
4. 炉温均匀性·····	238
四、滚筒式电阻炉·····	239
五、罩式炉·····	240
六、低真空井式多用炉·····	242
七、滴控箱式多用炉·····	243
参考文献·····	246

第一章 概 论

可控气氛热处理是指金属零、部件在一定的成分或碳(氮)势可调的气氛中加热退火、淬火、渗碳、碳氮共渗等,通过控制炉气成分(或碳、氮势)来控制表面的碳、氮浓度和组织,以便改进零、部件的力学性能,达到提高其使用寿命的目的。

可控气氛热处理的种类很多,如按对钢铁作用原理来分类,可分为光亮热处理、渗碳热处理、渗氮热处理及碳氮共渗热处理等,如表 1-1 所示。按操作方法分类:可分为真空

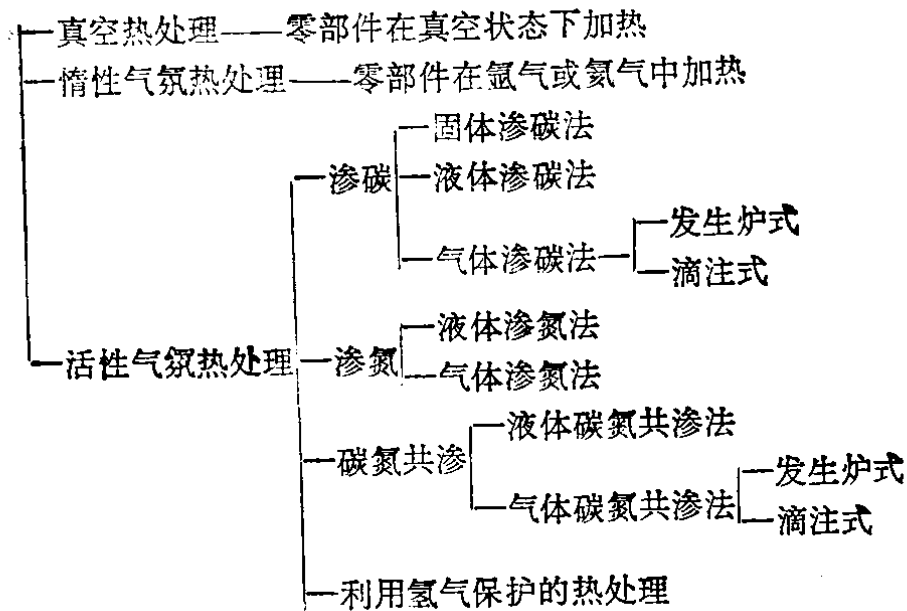
表1-1 可控气氛热处理按作用原理分类

可控气氛热处理	光亮热处理——金属表面既不渗碳也不脱碳和氧化
	渗碳——向钢铁表面提供活性碳并向其内部扩散的热处理,使表面增碳
	渗氮——向钢铁表面提供活性氮并向其内部扩散的热处理
	碳氮共渗或氮碳共渗——向钢铁表面同时提供活性碳和氮并向其内部扩散的热处理

热处理、惰性气氛热处理、活性气氛热处理三大类。在活性气氛热处理中包括渗碳、渗氮、碳氮共渗等;渗碳热处理可分为固体、液体和气体渗碳三种方法。在气体渗碳中又分为发生炉式和滴注式,详见表 1-2。

金属零、部件在高温下极不稳定,容易与空气中的氧气和水蒸气产生脱碳反应及氧化反应。机械零、部件的使用寿命与表面状态有密切关系。例如:齿轮的寿命主要取决于齿

表1-2 可控气氛热处理按操作方法分类



面的磨损和接触疲劳，如果齿轮在淬火中由于脱碳或氧化而形成了软化层，则在使用过程中就会出现早期磨损或剥离，而降低齿轮的使用寿命。为了使金属零、部件在热处理时既不脱碳也不氧化，必须在保护气氛中加热，一般称为光亮热处理。最常用的保护气体如表 1-3 所示，不同类型的保护气体在不同零、部件中的使用如表 1-4 所示。

可控气氛热处理的重要分支是钢铁零、部件在可控气氛中进行渗碳、碳氮共渗、渗氮及氮碳共渗（也称为软氮化），改进零、部件表面的化学成分与组织形式来强化零部件表面，提高表面或整体的力学性能。碳、氮渗入钢表面的化学热处理方法如表 1-5 所示，碳氮共渗的温度范围及处理前、处理后的组织如表 1-6 所示。

可控气氛渗碳一般是指含碳量为0.1~0.3%的碳钢或低合金钢，在900~950℃范围内，在箱式炉(连续式或周期式)和井式炉内，在不同的可控气氛中，使碳原子渗入钢铁表面的工艺过程。可控气氛一般由载气（吸热式气氛、氮基气氛、甲

表1-3 常用可控气氛热处理按成分分类表

序 号	气 氛 名 称	成 分 (%)						用 途
		CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂	
1	氮 气	—	—	—	3~5 ×10 ⁻⁴	—	—	特种钢、钛、高温合金、零、部件光亮退火
2	氮 气	—	—	—	3~10 ×10 ⁻⁴	—	99.995~ 99.999	光亮退火、淬火、复碳和渗碳的载气
3	氢 气	—	—	99.99~ 99.995	3~10 ×10 ⁻⁴	—	—	不锈钢、钢、镍合金钢光亮退火、烧结等
4	氮裂解式	—	—	30~75	—	—	25~70	不锈钢、钢的光亮退火、烧结、气体渗氮、氮碳共渗、碳氮共渗
5	氮基气氛 N ₂ -H ₂	—	—	5~10	—	—	90~95	低碳钢光亮退火、淬火、钎焊、烧结
	N ₂ -CH ₄	—	—	—	—	15	85	渗碳
	N ₂ -C ₃ H ₈	—	—	—	—	1~2	98~99	中、高碳钢光亮退火、淬火
	N ₂ -CH ₄ -CO ₂	4~12	—	18~32	—	2~7	50~75	渗碳
	N ₂ -C ₃ H ₈ -CO ₂ (H ₂ O+空气)							

(续)

序 号	气 氛 名 称	成 分 (%)						用	途
		CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	N ₂		
5	N ₂ -CH ₃ OH	15~20	0.4	35~40	—	0.3	40	渗碳、碳氮共渗、一般保护加热	
6	吸热式气氛	20~25	<1	30~45	—	0.5~1	余	渗碳、复碳、碳氮共渗、光亮淬火、钎焊	
7	放热式气氛 (贫)	0~3	10~13	0~4	2~3		余	光亮退火	
	放热式气氛 (富)	9~12	5~7	11~15	2~3	0~0.5	余	正火, 铜硬钎焊和烧结	
	有机液体裂解气氛	25~33	<1	60~65	—	<2	余	渗碳、光亮淬火	

表1-4 不同类型保护气体的应用〔1〕

处 理 的 类 型	氩	氮	N+3%氢 或碳氢 化合物	氢	氮氢 混合物	水 蒸 气	NH ₃ 分解 气体	吸热式 气氛	放热式 气氛 (贫)	放热式 气氛 (富)	放热式 气氛 (富) 除CO ₂	放热式 气氛 (富) 除CO ₂
退 火	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
钢再结晶	—	—	1	—	—	—	—	3	—	1	1	—
半制品正火	—	—	1	—	—	—	—	1	—	1	2	2
低碳磁铁	—	—	—	3	3	—	1	—	—	—	—	—
不 锈 钢	2	—	—	3	2	—	1	—	—	—	—	—
可锻铸铁（黑心）	—	—	2	—	—	—	—	1	—	—	—	—
铜 合 金	—	2	1	2	—	3	2	—	1	—	1	—
铝 合 金	—	—	2	—	—	—	—	—	2	—	—	2
淬火（工具钢）	—	—	—	—	1	—	—	1	—	—	—	—
回火除应力	—	2	1	—	—	—	—	—	2	3	1	—
硬 钎 焊	2	—	1	—	3	—	2	2	3	1	1	—
烧 结	2	—	—	—	3	—	1	1	3	2	3	—

注：1—推荐；2—适用于特殊场合；3—有条件地使用。

表1-5 碳、氮渗入钢表面的化学热处理方法〔1〕

处 理 方 法 名 称	一 般 处 理 温 度 (°C)	渗 入 元 素	组 织		
			表 层		心 部
			处 理 过 程 中	处 理 结 束 后 (有 时 接 着 激 冷)	
渗 碳	850—1050	C	奥氏体	马氏体	奥氏体 (在一定温度也可能是铁素体)
	Ac ₁ 以上 800~930	C+N (C:N≈10:1 至7:1)	奥氏体	含氮马氏体	
	Ac ₁ 以下 650—750	C+N (C:N≈1:1)	奥氏体、铁素体和碳化物	含氮马氏体有时有化合物层 (碳化物、氮化物、碳氮化物)	
氮 碳 共 渗	480—590 最好 570	N+C (N:C≈10:1)	铁素体和碳化物形成氮化物和碳氮化物	外层:化合物层(氮化物、碳化物、碳氮化物)然后是扩散层(含氮铁素体、氮化物、碳化物、碳氮化物)	铁素体和碳化物
	480—590 最好 570	N			

表1-6 碳氮共渗的温度范围及处理前、处理时和
处理后的组织

处理温度 (℃)	碳氮共渗开 始时表层和 心部的组织	碳氮共渗时的组织		碳氮共渗并淬火后的组织	
		表 层	心 部	表 层	心 部
Ac ₁ 以下即650 ~720℃的碳氮 共渗	铁素体+ 珠光体及 铁素体+ 碳化物	奥氏体、 碳化物和 碳氮化物 外层: 化 合物层	铁素体+ 珠光体及 铁素体+ 碳化物	含氮马氏 体 外层: 化 合物层	铁素体+珠 光体及铁素 体+碳化物
Ac ₁ ~Ac ₃ ^① 之 间的碳氮共渗	铁素体+ 奥氏体	奥氏体 外层: 化 合物	铁素体+ 奥氏体	含氮马氏体 外层: 化 合物层	铁素体+马 氏体
Ac ₃ 以上的碳 氮共渗	奥氏体	奥氏体	奥氏体	含氮马氏体	马氏体

① 含C0.15%的非合金钢的Ac₃在800℃以上。

醇裂解气等)和能够提供活性碳的组分——富化气(天然气、丙烷、丙酮、煤油等)两部分组成。

气体碳氮共渗一般在750℃（即Ac₁点以上）到 900℃ 范围内，在箱式炉（连续式或周期式）或井式炉中进行。气氛由载气（吸热式气氛、放热气氛、甲醇等），提供活性碳的组分（天然气、甲烷、丙烷、丙酮、煤油等），提供氮的组分（无水氨、碳氮有机化合物等）三部分组成。

与渗碳相比较，由于碳氮共渗处理温度低，因而零、部件的变形和残余应力都比较小。由于氮的渗入可以改善零、部件的淬透性，提高表面硬度及耐磨性，近年来得到了很快的发展。

气体渗氮和氮碳共渗一般是在480~590℃温度范围内，用渗氮剂（NH₃ 或 N₂ + NH₃， H₂ + NH₃），氮碳共渗剂

(NH₃和丙烷)和载气(吸热式气氛,放热式气氛和甲醇裂解气氛等)使碳、氮渗入零、部件表面,在表层形成化合物层(渗碳体 Fe₃C、氮化物 ε-Fe₂₋₃N、γ-Fe₄N 或碳氮化物 Fe_xC_yN_z等)以及扩散层(含氮铁素体、氮化物、碳化物、碳氮化物等)。国外气体渗氮所用的气体成分如表1-7所示。

表1-7 气体渗氮所用的气体成分[1]

方法(商标)	气 氛
Nikotrieren法	NH ₃ 50%+吸热式气体(23%CO、<1%CO ₂ 、32%H ₂ 、其余N ₂)50%
Nitroc法	NH ₃ 50%+放热式气体(10%CO ₂ 、<10%CO、<1%H ₂ 、其余N ₂)50%
Triniding	NH ₃ 10~50%+甲烷+空气+放热式气体
Nikofer法	氨+丙烷, NH ₃ 90%+CO10%
Friedrichshafen	氨90%+甲胺10%
罗马尼亚专利	氨48%+甲烷48%+氧3~4%

可控气氛渗碳及碳氮共渗,就其操作方法而论,可分为滴注式和发生炉气氛热处理。发生炉式气体渗碳法是将丙烷、丁烷等原料气按一定比例与空气混合,使之在发生炉内产生吸热(或放热)反应,生成以 CO、H₂、N₂为主的气体,然后送入加热炉内的处理方法,用于连续式渗碳设备,在大型企业中使使用。滴注法是将 C—H—O 系有机液体直接送入加热炉内,经热分解产生 H₂、CO 为主的炉气进行热处理的方法,该法所用设备简单,使用方便,在中、小型企业里广泛使用。近年来,从节省资源和能源的观点出发,对滴注式渗碳法有了新的评价,发生炉式与滴注式渗碳法的比较如表1-8所示。

表1-8 发生炉式与滴注式气体渗碳的比较

比较项目	发生炉式气体渗碳	滴注式气体渗碳
渗碳气氛发生原理	将空气与渗碳气源(丙烷、丁烷等)混合,在发生炉内加热到1050℃,通过触媒Ni产生吸热式气氛(CO、H ₂ 、N ₂)再加富化气(丙、丁烷)	将C—H—O系低沸点有机液体直接滴入渗碳炉内,通过热分解产生渗碳性气氛(CO、H ₂)
渗碳气氛发生装置	必须采用发生炉	不需要发生炉,但需要配备将有机液体按定量均匀滴入渗碳炉内的装置
气体组成	CO20%,H ₂ 40%,N ₂ 40%	CO30~35%,H ₂ 65~70%
渗碳气氛的浓度调节	调节富化气(丙、丁烷)的通入量	调节两种滴液的比例
渗碳气氛的检测与控制	测定渗碳性气体的露点,红外线分析法测定CO ₂ ,氧势法等。控制方法有自动、手动两种	用氧势法、电阻法及红外线分析法测定CO ₂ 或CO ₂ -CH ₄ 或CO ₂ -CO-CH ₄ 等单元或多元控制方法,自动、手动调节均可
渗碳炉的型式	可广泛使用各种密封式炉,也包括连续炉	主要用于周期式箱式多用炉和井式炉
生产规模	连续作业大量生产 由于发生炉要求连续运转,故必须连续作业	由于不需要发生炉,可连续大量生产也便于周期作业,因此最适于中、小批量生产

发生炉式气体碳氮共渗法是在吸热(或放热)式气氛中通入富化气(丙烷、丁烷等)的同时加入一定比例的NH₃。滴注式碳氮共渗是以甲醇、丙酮或煤油作为渗碳剂,以三乙醇胺或甲酰胺作为渗氮剂或以氨作为渗氮剂的方法。