

热 处 理 译 文 集

(二)

控制气氛热处理专辑



上海市机械制造工艺研究所

一九七五年四月

毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

独立自主，自力更生，艰苦奋斗，勤俭建国。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

目 录

1. 热处理气氛控制的近代发展..... L.G.W.Paethorpe (1)
2. 测定吸热气氛特征的基本因素..... M.Bost (12)
3. 渗碳气氛的平衡..... A.J.E.Munro, A.Prothero (36)
4. 新的吸热气体发生器的设计基础..... K.H.Olschewski (47)
5. 用于吸热型发生装置的液化石油气品质问题..... K.H.Olschewski (53)
6. 红外线CO₂的气氛控制..... Robert, L.Hughes (63)
7. 利用氧化锆固体电池控制气氛..... R.G.H.Record (70)
8. 连续气体渗碳炉各区内气氛的改进..... J.V.Marshall, R.V.Cutts (87)
9. 渗碳时的内氧化..... В.Д.Кальпер, С.А.Юрасов (97)
10. 合金钢渗碳层内的内氧化.....
..... И. Я. Архипов, В.А. Батыев М. С. Полоцкий (105)
11. 炉气中的氢对钢机械性能的影响..... Б. Е. Щейдлин (114)
12. 用氨制取保护气体新工艺的研究和掌握.....
..... Б. М. Эстрин, В. Э. Янов, Ф. Д. Соколинский (118)

热处理气氛控制的近代发展

L. G. W. Palethorpe

最初，用放热型气体进行无氧化和光亮退火的简单处理。这种气体是以城市煤气或液化石油气为原料气，经过部分燃烧来制备。某些要求严格的处理，使用氨裂化或燃烧制备的气氛，或者更贵的气氛。控制是简单的。对于放热型气氛只分析其 CO/CO_2 比，氨基气氛则测量它的露点。

但是，大约20年前，随着气体渗碳工艺的发展，渐渐感到，要得到满意的碳位，必须进行更精密的控制。此外，对复碳、脱碳等一类的过程，也要进行精确的控制。于是，控制气氛的整个概念便逐步发展，以致今天具有关于在高温下，气体——金属反应的基本原理，以及在热处理车间中获得所需要结果的实际方法的认识。

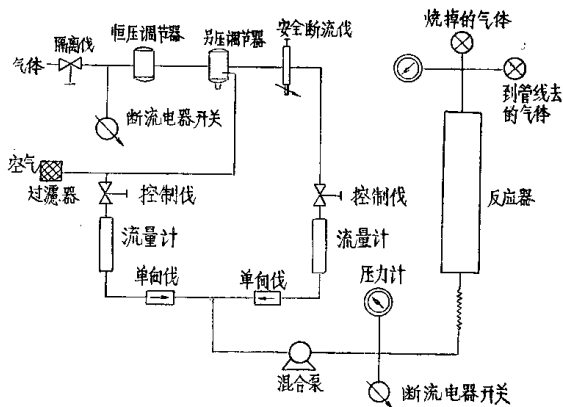
由于控制气氛的进展主要集中在渗碳过程，以及对其碳位的控制。因此，本文主要从这方面进行讨论。

气氛控制对于炉子的手动或自动仪器使用技术，必须简单。当然，仅仅这样做还会导致挫折。为了得到充分和成功的控制，必须注意整个装置，如气体发生器，加热炉的设计，工艺过程的周期，气体的流通和待处理工件的条件等。

除在井式炉中用滴入法进行某些数量的渗碳外，退常，在吸热式气氛中进行气体渗碳（在这种气氛中添加恰当数量的碳氢化合物气体，使碳位提高到所要求的水平）。所使用的设备主要是密封淬火炉或推杆式连续炉。当然，也可以是井式炉、振底式炉，输送带式炉等。

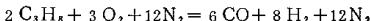
吸热型气氛和碳位控制

吸热型气氛是由成分稳定的可燃性气体(天然气、丙烷和丁烷)来制备。把可燃性气体同刚好足够的空气起反应,以使碳氢化合物氧化成一氧化碳和氢。其办法是把丙烷/空气的混合气通过加热的催化剂(980~1080°C)(图1)。其反应



(图1) 典型吸热发生器的流程图

如下:

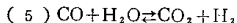
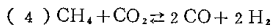
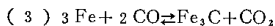
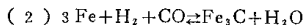
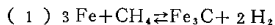


产生出吸热型气氛,其基本成分为:

CO—23%；H₂—31%；N₂—46%

还有少量剩余的水蒸汽和二氧化碳——两者都是强烈的脱碳*组份，气氛的质量（即其渗碳能力）由测量这些剩余物来衡量，而这些则由控制它们同一氧化碳、氮气和外加的碳氢化合物浓度有关的数量来调整。

在实际炉子气氛组分和钢之间所发生的各种气体——金属和气体——气体反应，一般有下列熟知的反应式：



各反应是可逆的，它们进行的方向是由质量作用定律（浓度作用定律）来控制。换言之，（2）式中，渗碳是由水蒸汽含量或正确地说由（H₂O）/（H₂）比来控制；（3）式中，是由二氧化碳含量或（CO₂）/（CO）²比来控制。

为了消除脱碳效应，对（4）式反应讲，添加碳氢化合物以提供必需的甲烷，所以，二氧化碳（渗碳反应的主要副产品）便被中和，由（5）式中的水煤气反应来使水蒸汽含量保持平衡。

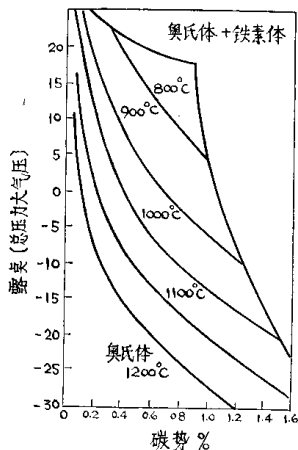
曾使用过各种测量炉子气氛碳位的方法。早期一种是直接法，即把铁丝暴露在气体中，碳位由测量出与含碳量几乎成线性关系的电阻来衡量。这两种方法的应用是有限的，这是由于感受元件的脆性，对化合物的污染的敏感，以及在高碳位操作时电击穿的危险。

其他实用的方法都是间接法，测量那些反应气氛化学变化的平衡组份。例如，水蒸汽或二氧化碳含量。水蒸汽含量或“露点”的测量，可以采用露点杯法

*此处原文为deoxidising应为decarbur ——译者注

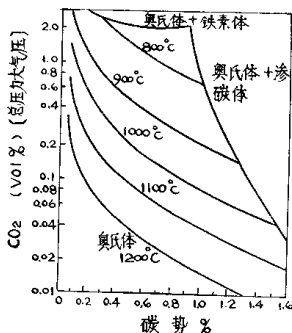
或“Alnor”雾室露点计。

所获得的数字可以参考有关的平衡曲线(图2、图3)来判断。由此而来的



(图2) 丙烷制备的吸热气氛在选定温度下露点对钢中碳势的影响

数据就作为调节发生器和炉子状况的依据。该法仍在许多小型的装置中使用。但要求有经验者来操作,且需要随时进行必要的调节,并冒着过量调节的危险。这样很容易造成不仅打乱吸热型发生器的工作,而且严重影响炉子状况的碳黑的析出。目前愈来愈趋向于自动控制。它能够产生预定条件的精密而连续的控制。

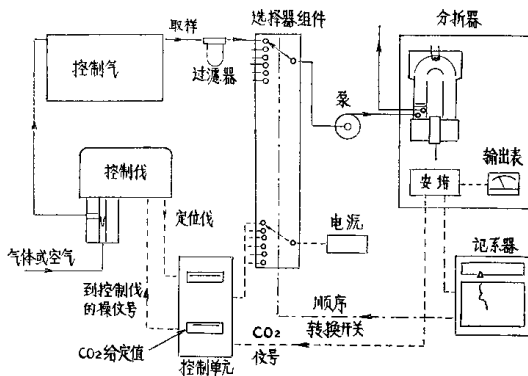


(图3) 丙烷制备的吸热气氛 ($31\% \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $23\% \text{CO} + \text{CO}_2$) 在选定温度下 CO_2 含量对钢中碳势的影响

本国(英国——译者注)安装的第一台自动控制系统,是测量露点而不是二氧化碳。因为前者的那种系统较便宜,而且商业上有现成可用。最广泛使用的露点系统,是氯化锂电池,其操作取决于吸湿盐在同水蒸汽接触时的作用。在室温时,干氯化锂吸收水而形成饱和溶液,当电池被加热时蒸发开始,且达到平衡。其平衡温度直接同露点温度、以及相应的碳势有关。将电池的信号放大、记录,并且用来操纵一个电动伐,以便根据需要而调整气氛质量。

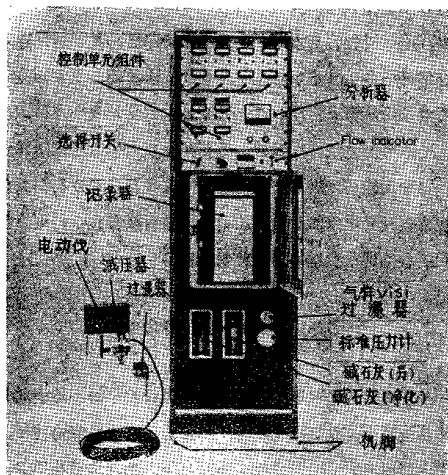
以露点为基础的分析器有许多局限性,这便导致更广泛采用测量二氧化碳的红外线法。例如红外线法在取样管路中,并不会因水凝结而受到妨碍,并且可以允许用于碳氮共渗的氨基气氛中。另外,它还具有高的控制精度和较短的反应时

间。这便能够用一个分析器来控制六个独立控制点，从而降低了成本（图4）。红外线分析器更能精确地标准化。



（图4）红外线控制系统

对红外线碳位控制的兴趣日益增长的原因，除了由于上述优点外，还由于工业上为了获得最好的冶金效果，需要建立正确的自动控制过程。并且现代仪器也能满足工业上使用，其维护时间和成本都可达到最小（图5）。根据这些因素，加上尚待讨论的气氛控制的其他方面，目前有可能得到比以前更高的炉子性能的技术水平。这种曲线给出了钢中含碳量和二氧化碳或水蒸汽浓度之间的近似关系。这些图表只能作为参考，在用作载气和不良炉子情况分析时，必须稍作修正。这是由于测量是间接的，并且未必代表了气体——金属界面处的反应。然



(图5) 现代红外线分析

而，很好设计的炉子和良好实际操作，一旦其他条件建立，便能进行控制，而且再现性也很高。

为了最有效地控制渗碳装置，目前的做法是对吸热型发生器和加热炉两者都进行自动控制。这样便保证了在原料气成分有任何变化时，都能给以补偿，而使炉子有一个成分稳定的载体气体源。这也保证了延长催化剂寿命和降低维护成本（使反应罐中的碳黑沉积减到最小）。

对于发生器,控制其参与反应的空气或原料气都是可以的。在使用较富的原料气(如丙烷或丁烷)场合,最好是控制空气添加量,以便最大程度地减少调节过量和不足。

在炉子中,不管进行的是渗碳、复碳或直接淬火,其控制原理是相同的。在所有三种场合都是把发生器控制在某一二氧化碳水平处,用添加纯碳氢化合物的方法,来提高炉子的碳势。用添加富化气线路中的电动伐来控制,以响应红外线分析器来的信号。有时为了特殊目的,需要减少碳势时,可以用添加空气来代替碳氢化合物,并加以控制。实际上还可以变动发生器所调节的二氧化碳实际含量。例如,在渗碳过程中,如果使用扩散法,必须根据整个周期中扩散阶段的要求,把二氧化碳含量调节到足够高的控制范围。

影响控制的一些实际考虑

上面从一般观点讨论了气氛的控制,并且假设炉中的实际情况是接近理想的。但在实际热处理中,情况往往不是这样。为了实现良好的控制,必须了解妨碍控制的炉子方面的因素,以及克服的办法;否则工件质量将不好,并且造成对成熟的控制设备的失望。

从空气来的污染

漏进炉子的空气的污染,可以大大减弱气体渗碳时的渗透率,以及增加光亮退火和淬火时的氧化和脱碳。因此,为了避免这种情况,在炉子设计和维护时,密切注意炉子的密封问题,是很重要的。

有金属罐的周期式炉和有马弗的连续式炉,密封问题通常是不困难的。周期式炉,在炉罐和盖,炉体和门之间有密封,它们可以用石棉垫、粉末、油、液态金属或水冷硅酮橡胶。风扇轴必须采用专门的密封结构。有马弗罐的连续炉通常具有石棉填料的接头,但对于非常严格的条件下,必须采用水冷橡胶,或焊接

头。

没有罐或马弗的炉子，或是周期炉或是连续炉，必须具有完全密封的外壳，最好是连续焊接结构。所有进出炉的地方，如构件的端部，辐射管端，炉体滚柱，气氛循环风扇等，必须根据可能，采用适当的填料函盖或垫料来密封，所有密封装置应装在外壳上，因为该处温度低。

所有类型的连续炉和半连续炉，在工件进出口处必须安装满意的密封装置。例如振底炉和输送带式淬火炉，在出料端由淬火剂来提供液态密封。在进料端，则备有气氛连续“赶气”的“过道”。一种使加热室免受污染的成功设计是采用“保险室”或“赶气区”（即前室——译者），由炉门来与加热室分开。可以把工件料盘停留在这区段，直到其中的气氛被完全赶净为止。当打开内炉门，而把料盘向前移入炉子本体时，只有一个非常小的气氛状态的扰动。保险室同样可以很好地使用在出料端，起一个密封淬火室的作用。

在所有型式的炉子中，气氛的污染总要发生（由于赶气效果不好和漏进空气），因此必须了解含氧量所允许的范围，以便可以采取适当的措施。

从工件来的污染

只有保证清洁的工件进入炉子，才能大大有利于气氛自动控制。润滑剂的存在，促进了油蒸汽的形成，将象碳黑一样，一方面而阻塞取样管路的过滤器，甚至污染分析仪器。另一方面，沉积在加热室中，参与气体反应，使控制失常。氧化物或铁锈存在也是不利的。因为它也可以同气体的组分起反应。

从炉衬来的污染

应经常考虑到炉衬和气体间的相互作用，及其影响控制的可能性。在有金属罐的场合，问题是简单的，经过较短的调整期后，便可以容易地得到控制。但在耐火炉衬的场合，炉衬同气氛直接接触，问题便较复杂。从而必须提供一个具有低反应能力的炉衬。从化学的角度来说，耐火材料应具有最少数量的易还原的氧

化物(尤其是铁的氧化物),以防止水蒸汽或其他含氧气体的形成。耐火材料中存在铁,在渗碳气氛中,将成为导致炉砖解体的积碳过程的催化剂。

对许多应用来说,气氛的循环是必需的,以保证不形成“死角”。死角的存在,可以引起渗碳的不均匀性。此外,在这种情况下,引进分析器的试样气来必能代表炉中气氛的真实情况,从而使控制器作很大的调节(造成错误控制)。应该使添加的碳氢化合物气体和载气体充分混合,并在与工件接触前进行预热。预热的办法,是把进入炉内的气流直接引导到加热室拱顶,并适当的使用循环风扇使其流通。

将来趋势

毫无疑问,气氛控制将日益广泛地被认识,从而作为现代热处理实践的重要组成部分。全自动控制还只是应用在少数装置上,但数量在陆续增加着。

目前,红外线二氧化碳分析仪对较多的成熟装置讲,必将大规模地代替露点电池。但在将来,这种方法将转而让路给其他方法。

目前正研究的一种技术是使用氧化锆固体电解质电池。(下略)(关于氧化锆固体电解质电池的详细介绍,请参阅本集《利用氧化锆固体电池控制气氛》篇,——编者。)

参 考 文 献

1. 'Direct measurement of oxygen in a bright annealing furnace', Littlewood, R, Metal Eng Quart 10, pp 17—19
2. 'Atmosphere monitoring by means of a zirconia solid electrolyte galvanic cell' Record, R.G. Instrument practice, March 1970.
3. 'The application of free energy—temperature diagrams and high

temperature electro—chemical cells in the field of furnace atmospheres' Firbank, L.H., Metallurgia, May 1969, pp 179—185.

译自英国《Iron and steel》October 1971.

测定吸热气氛特征的基本因素

M · Bost

1. 引言(略)

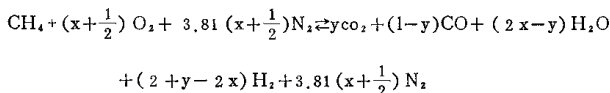
2. 吸热发生器中的反应

2—1 要 点

在发生器中使用“约束”氧化(l'oxydation me'nage'e), 写出代表性的反应, 并绘制各种成份含量的等温线图。

2—2 使用甲烷

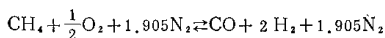
包括x和y两个变量的甲烷反应如下:



第一变量足以直接代表发生器运行因素之一: 空气/气体的比例R。实际上:

$$R = 4.81 (x + \frac{1}{2})$$

约束氧化在 $x=0$ 极端情况下:

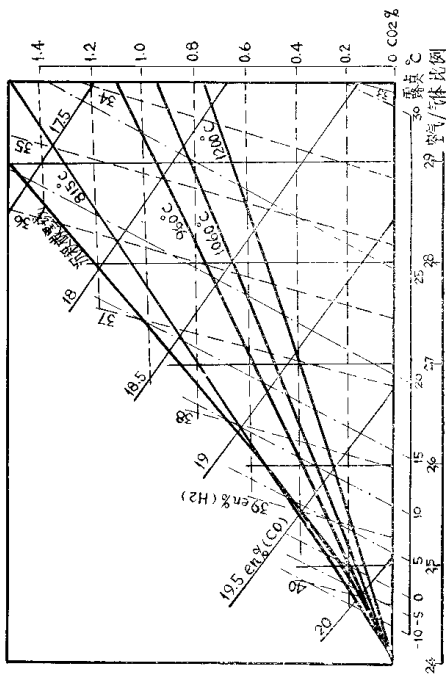


代表 CO_2 分子数的第二变量符合于发生器运行考察结果。因而可由 CO_2 的含

量来控制发生器的运行。

2—2—1 状态图的建立

从生成物分子总数可以确定各种组分的含量



(图1) 作为空气/气体比例的函数的甲烷约束氧化图

$3 + 3.81(x + \frac{1}{2})$, 以 $4.905 + 3.81x$;

$$\text{CO}_2: \frac{y}{4.905 + 3.81x}$$

$$\text{CO}: \frac{1-y}{4.905 + 3.81x}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \frac{2x-y}{4.905 + 3.81x}$$

$$\text{H}_2: \frac{2+y-2x}{4.905 + 3.81x}$$

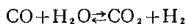
2—2—2 含量的网状图

探讨三个不同组分的相同含量的曲线族, 如图 1 所示。其中水的含量, 习惯上用露点表示。

2—2—3 等温线

但此表示法还不够。因为符合于已知比例尺, 在图上是一扇形区域。因此, 还必须提供一个含量。当然, 宁可采用发生器运行的另一因素: 温度。

对此只须考虑四种有关组分之间的反应:



以及这时在 (CO) , (CO_2) , (H_2) , (H_2O) 的含量之间存在的关系式, 就已经足够了。

$$\frac{(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}_2)(\text{H}_2)} = K_1$$

K_1 按照温度函数的关系式如下:

$$\log_{10} K_1 = -\frac{1763}{T} + 1.627 \quad (T \text{ 以 OK 计})$$

图 2 表示这种函数关系。

用 x 和 y 来表达 K_1 的函数: