

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C21D 11/00

C21D 9/56 C21D 1/76



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98808844.4

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1131890C

[22] 申请日 1998.8.22 [21] 申请号 98808844.4

[30] 优先权

[32] 1997.9.4 [33] DE [31] 19738653.9

[86] 国际申请 PCT/EP98/05357 1998.8.22

[87] 国际公布 WO99/11829 德 1999.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2000.3.3

[71] 专利权人 梅塞尔·格里斯海姆有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 H-P·施密特

[56] 参考文献

EP522444A 1993.01.13

EP792940A 1997.09.30

EP792940A 1997.09.03

审查员 葛松生

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

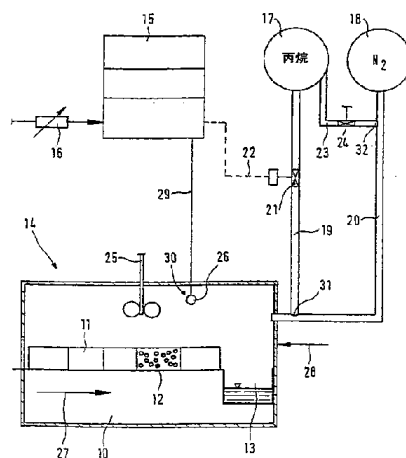
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 5 页

[54] 发明名称 部件热处理的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及一种部件热处理的方法和设备，部件处于在炉的处理室就地产生的保护性气体环境中以大致上保护该部件的表面性能。本发明方法包括以下步骤：将炉加热到温度大于 600℃ 并将含最高可达 3% 体积氧气的氮气和一种还原气注入或加入到处理室中。为了使烃的量和炉处理室中气体的氧含量相当，测定根据本发明炉(14)处理室(10)中产生的保护性气体中的氧活度，由所测得的氧活度值产生一实际的数值信号，该数值信号输入一控制器(15)，在控制器中储存有设置的氧气活性值，由这些参考值产生参考值信号，然后参考值信号与实际值信号进行对比并且控制器(15)在实际值和参考值信号之间变化时改变还原气体的输入直到实际值信号和参考值信号相对应。



1. 一种部件热处理的方法，部件处于在炉处理室内就地产生的保护性气体环境中以基本上保护这些部件的表面性能，该方法包括以下步骤：

将炉加热到大于 600℃ 的温度，

将含量可高达 3% 体积氧的氮和还原气注入或导入处理室，其特征是，测量在炉 (14) 的处理室 (10) 中所产生的保护气体的氧活度，由测得的氧活度值产生一实际值信号，

该信号输入一控制器 (15)，在控制器中储存有氧活度的参考值，

由参考值形成一参考信号，该信号与实际值信号相比较以及

控制器 (15) 在实际值信号和参考信号有差异时改变还原气体的输入，直到实际值信号和参考信号相一致。

2. 权利要求 1 的方法，其特征是，氧活度用 O_2 探示器 (26) 或 λ 探示器进行测量。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征是，测量处理室 (10) 基本上温度最高处 (30) 的氧活度，在那儿进行部件的热处理。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征是，相应于 0.2% 体积含量的还原气体的基本量在注入到炉 (14) 的处理室 (10) 中之前输入到含最高 3% 体积氧的氮中。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征是，通过控制器 (15) 测得的还原气体控制量输入到含最高可达 3% 体积氧的氮中。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征是，通过控制器 (15) 测得的还原气体控制量分开输入到炉 (14) 的处理室 (10) 中。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征是，作为还原气的丙烷注入或导入到炉 (14) 的处理室 (10) 中。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征是，含最高可达 3% 体积氧的气态氮和还原气以与部件传输方向 (27) 相反的方向 (28) 注入或导入炉 (14) 的处理室 (10) 中。

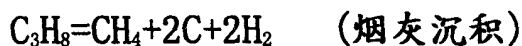
9. 权利要求1或2的方法,其特征是,部件热处理为对部件的退火。
10. 权利要求1或2的方法,其特征是,部件热处理为对部件的回火。
11. 权利要求1或2的方法,其特征是,部件热处理为对部件的烧结。
12. 权利要求1或2的方法,其特征是,部件热处理为对部件的焊接。
13. 实施权利要求1~12中任一项方法的装置,它有炉(14)和保护气体和还原气体的气源(17、18),它们是可注入或可导入到炉(14)的处理室(10)中的,其特征是,一 O_2 探示器安在处理室(10)中, O_2 探示器通过导线(29)与控制器(15)相连;控制器(15)与输入参考值的设备(16)相连,通过该设备可预设参考值;控制器(15)通过控制导线(22)与控制元件(21)相连以及控制元件(21)装在输料管(19)中,而输料管与还原气的气源(17)和炉(14)的处理室(10)相连。
14. 权利要求13的装置,其特征是,输料管(19)和输料管(20)相连,而输料管(20)与含最高可达3%体积氧的氮气的气源(18)和炉(14)的处理室(10)相连。
15. 权利要求13或14的装置,其特征是,输料管(23)与还原气的气源(17)和输料管(20)相连,并且在输料管(23)中安有一控制元件(24)。
16. 权利要求13或14的装置,其特征是,气源(18)是压力交变吸附设备或膜法制氮设备。
17. 权利要求13或14的装置,其特征是,输料管(20)在面向部件(12)传输方向(27)的一侧伸进处理室(10)。

部件热处理的方法和设备

本发明涉及一种部件热处理的方法和装置。

在金属部件的热处理中，特别是在优质钢的硬化中，在炉的处理室中必须要有一种气体环境，该环境在加热和贮留阶段不能对含碳金属部件进行碳化或脱碳。这种对碳化作用呈中性的气体环境由氮气和反应性组分所调定，氮气和反应性组分是在大于 600℃ 的温度下注入或导入炉的处理室中的。

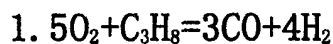
在某些特殊的情况（这取决于炉的类型和条件）中，向炉的加工处理室注入或导入最高达 1% 体积的氮气和烃是足够以硬化而没有脱碳化作用。加入的烃量基本上取决于进入炉处理室的氧气。因为氧气的进量是由炉的类型和条件所决定的，所以在气体环境中的氧气量只能凭经验测定。如果注入或导入的烃过量，在整个炉处理室表面上沉积烟灰，必须不断地被烧掉。



除了通过缝隙进入炉处理室的氧气，目前用于在气体环境中部件热处理的非低温制备的氮气日益增多，这种氮气包括最高可达 3% 体积的残余氧。

取决于非低温制备氮气中残余氧含量，在氧气和烃反应之后，形成了由一氧化碳，氢和氮（少量甲烷，水蒸汽和二氧化碳）组成的保护性气体环境。

通过氮引入的氧在它和优质钢接触之前以下反应与烃进行结合。



EP0 522 444 A2 公开了在部件热处理中使用非低温制备氮并通过特殊的装置在混合物与在处理室加热的部件接触前完成氧与烃的反应。

注入或导入的烃量必须与在炉处理室中的氧含量相对应以防止烟灰沉积以及同时部件的碳化。如果烃的量不够，可能出现部件的氧化。

因此希望有一种设备，用它可以最佳地计量进入炉处理室的烃。

本发明的目的就是建立一种方法和一个装置，通过它们烃的量可以与炉处理室中气体环境的氧含量相对应。

这个目的根据本发明用这样一种方法达到，即提供一种部件热处理的方法，部件处于在炉处理室内就地产生的保护性气体环境中以基本上保护这些部件的表面性能，该方法包括以下步骤：

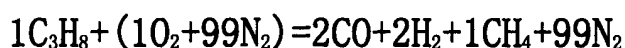
将炉加热到大于 600℃ 的温度，

将含量可高达 3% 体积氧的氮和还原气注入或导入处理室，其特征是，测量在炉 (14) 的处理室 (10) 中所产生的保护气体的氧活度，由测得的氧活度值产生一实际值信号，该信号输入一控制器 (15)，在控制器中储存有氧活度的参考值，由参考值形成一参考信号，该信号与实际值信号相比较以及控制器 (15) 在实际值信号和参考信号有差异时改变还原气体的输入，直到实际值信号和参考信号相一致。

相应地，本发明还提供一种实施本发明方法的装置，它有炉 (14) 和保护气体和还原气体的气源 (17、18)，它们是可注入或可导入到炉 (14) 的处理室 (10) 中的，其特征是，一 O₂ 探示器安在处理室 (10) 中，O₂ 探示器通过导线 (29) 与控制器 (15) 相连；控制器 (15) 与输入参考值的设备 (16) 相连，通过该设备可预设参考值；控制器 (15) 通过控制导线 (22) 与控制元件 (21) 相连以及控制元件 (21) 装在输料管 (19) 中，而输料管与还原气的气源 (17) 和炉 (14) 的处理室 (10) 相连。

根据本发明，在炉处理室中形成的保护性气体的氧气活度进行了测定，并由所测定的氧气活度值产生实际的数值信号。实际数值信号输入控制器，而在控制器中储存有氧气活度的参考值。参考值产生参考值信号，该信号与实际值信号进行比较。控制器根据实际值信号和参考值信号之间的变化改变还原气的输入直到实际值信号和参考信号相一致。

通过依赖于用氧活度测定确切得到的处理室中氧含量来控制烃量，向炉处理室注入或导入烃，通过它氧气可以通过反应。



可靠地被结合，而没有剩余的烃留在炉处理室中，否则剩余烃会与部件产

生不希望有的反应。

通过测量炉处理室中气体环境的氧活度，测得通过缝隙进入炉处理室的氧气量和在非低温制备氮气中的氧气量以及它们在部件加热处理期间出现的变化并且进行调整。在非低温制备氮气中的氧含量取决于压力交变吸附车间或膜法制氮车间的负荷能力，另外取决于所用的空气和它的温度，因此它们在部件的加热处理中受到重视。

在氮气中 1% 体积的残余氧在完全反应的保护性气体混合物中由此产生：

1.9 % CO

1.9 % H₂

0.95 % CH₄

95.25 % N₂

这种类型稀薄内生气体可以快速与加入到炉处理室中的结合或游离氧进行结合，因此使氧气对加热处理过程不产生危害。最佳反应和混合时的 CO/H₂ 比例约为 2:3。

空气进入 a) $O_2 + 2CO = 2CO_2$

b) $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$

氧化物进入 a) $MeO + H_2 = Me + H_2O$

b) $MeO + CO = Me + CO_2$

由结合氧的组分产生的水和二氧化碳必须要用加入处理室的烃进行转化，因为这两种组分对溶在金属中的碳有脱碳化作用。

CO₂ 和 H₂O 的结合

a) $CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2$

b) $H_2O + CH_4 = CO + 3H_2$

脱碳化作用

a) $C_{\text{钢}} + H_2O = CO + H_2$

b) $C_{\text{钢}} + CO_2 = 2CO$

因此反应性组分 (CO, H₂ 和 CH₄) 的含量取决于所加入的非结合或结合

氧的量并决定了加热处理的成功。因此，为了有足够高含量的 CO 和 H_2 ，设法保持氮气中的氧含量不变。

如果注入或导入氮气中的氧含量降至零并且几乎没有氧通过缝隙进入炉处理室，烃量减至零并且只需向处理室注入或导入氮气。

注入或导入到炉处理室并含有最高可达 3% 体积氧的氮气或烃在处理室外充分混合并直接注入处理室的温度最高点，以便氧和烃反应并且形成对碳化作用中性的反应气体。蒸汽和二氧化碳的含量通常低于 0.10 % 体积。转化度使用 $-\text{O}_2$ 探示器或 λ 探示器进行连续测量，由此来控制烃的进入。在使用 λ 探示器测量情况中，可以从炉处理室中吸出少量的测试气流，快速冷却，送入 λ 探示器中。测量信号传递到控制器中，控制器中含有一计算机，计算出氧气的活度。

基于这些数值，控制烃的量。由于测量的顺序，烃进料的控制是与氧气的量无关，因此与氮气量无关，因为控制参数是“最终保护性气体”的氧气活度。用这一过程，形成影响性的烟灰减至最低，因为只有所需的烃量被输入。

根据本发明一有益的发展，氧活度用 $-\text{O}_2$ 探示器或 λ 探示器进行测定。用这种方法，一种特别便宜的控制成为可能，它可以在现有的炉设备中简易安装。对使用者的炉设备不需要复杂的改造。使用者可简单地进行维护。

根据本发明的进一步发展，氧活度是在处理室中基本上温度最高处测定的，在那儿进行部件的热处理。通过在基本上温度最高处氧活度测量，测得在炉处理室中绝大部分完全反应的保护性气体的组成。因为在这种完全反应的保护性气体混合物中，在这一点处形成了最低的残余烃，水和二氧化碳浓度，也仅有最少量烃被加少，由此减少了烟灰产生的危险性。

根据本发明的进一步发展，与 0.2 % 体积含量相对应的还原气基本量在注入炉处理室中之前输入到含量最高可达 3 % 体积氧气的氮气中。

通过将氧含量相对应的还原气体基本量在处理室外输入到含最高可达 3 % 体积氧气的氮气中，这两种气体在注入或导入处理室之前进行充分混合。形成了含最高可达 3 % 体积氧气的氮气和还原气体的基本量的均

匀气体混合物，这在注入或加入到处理室之后立即将氧气“即时”的转化成组分一氧化碳，氢和残余甲烷，以及少量水和 CO_2 。还原气体的基本量可以在控制器上或者在一分开的控制器上预先自动设置。根据一种进一步发展的变化，还原气体的基本量也可以手动预置，通过手动设置的控制元件或在输料管中放置孔板。输入到含最高可达 3% 体积氧的氮气中的还原气体基本量减少了通过氧活度控制的还原气体量，从而增加了控制速度。

还原气体的基本量应当总是要使由此得到的氧活度总是高于被控制的活度。

工厂实验已经发现还原气体的基本量相应于在氮气中的部分氧气流量并因此得到氧活度一致性的低波动控制。即如果在 $10\text{m}^3(\text{N}_2, \text{O}_2)/\text{h}$ 中有 1% 体积的氧，必须有 100l 丙烷/h 与在该点的氮气混合。

根据本发明的进一步发展，由控制器确定的还原气体控制量输入到含最高可达 3% 体积氧气的氮气中。

通过在炉处理室中气体环境中的氧活度测量的氧活度为了处于有利热处理的范围必须进一步降低。

在这种情况下控制器中测得的控制量输入到含最高可达 3% 体积氧气的氮气中，这引起气体的混合，由此产生均匀的气体混合物，该气体混合物在注入或导入处理室之后立即转化残余氧。

根据本发明的进一步发展，由控制器确定的还原气体的控制量分开输入炉处理室中。

在本发明方法基础上转化现有的炉设备时，令人惊奇的是可以使用现有气体输送并且还原气体的控制量可以直接输入处理室中。氧气的转化在此通过安装在处理室中的扇等有利地支持，这确保了在炉处理室中气体环境的循环。

根据本发明进一步发展，丙烷作为还原气体注入或导入炉处理室中。

当使用丙烷时，在炉处理室气体中气体气氛的 CO_2 和 H_2O 含量很快地降至低于 0.01% 体积 CO_2 和低于 0.03% 体积 H_2O 的低含量。因为只有水和二氧化碳进行脱碳化，由于极其低的浓度，金属结构研究结果也是无缺陷的。和已在低温制得氮下热处理过的部件没有差异。

根据本发明的进一步发展,含量可达3%体积氧的气态氮和还原气体以与部件传送方向相反的方向注入或导入到炉处理室中。用这种方法,使用了气相特别有利的性能,因为在相对较高温下制备的这种类型保护性气体混合物在其强制冷却过程中有相对较高的碳活度。在这种类型的过程中,在加热阶段过程中并没有出现部件的脱碳化作用。

根据本发明的方法优选用在部件的退出,回火,烧结和焊接中。

本方法适宜使用一种装置进行,在该装置中处理室中安置一 O_2 探测器, O_2 探测器通过一导线与控制器相连。在此控制器与一输入参考值的设备相连,通过该设备可以预置一参考值。控制器通过一控制导线与一控制元件相连,控制元件放在输料管上,而输料管与还原气体输送装置和炉处理室相连。

根据本发明的实施方案,还原气体的输料管是与一输料管相连,而该输料管与含最高可达3%体积氧的氮气体输送装置和炉处理室相连。

根据本发明另一实施方案,一输料管是与还原气体输送装置和含最高可达3%体积氧的氮输料管相连,而控制元件置于还原气体的输料管中。

根据本发明的另一实施方案,气体输送装置是压力交变吸附车间或膜法制氮车间。

根据本发明的另一实施方案,含最高可达3%体积氧的氮气的输料管在面向部件传送方向一侧向处理室敞开。

预先混合的气体混合物可以横向输入,或通过炉顶部。气体的速度必须与反应速率相对应,要使加热处理的部件没有冷却下来。

本发明的实施方案在图示中显示并将在下面更详细地描述。

在图示中:

图1显示了本发明装置的图解表示。

图2显示了氧探测器电压(%C)作为时间函数的测量记录。

图3显示了硬化螺栓结构测试样的照片。

图4显示了作为处理温度函数的氧探测器电压以及控制区域的描述。

图5显示了作为处理温度函数的 λ 探测器电压以及控制区域的描述。

实施方案1

使用连续带式炉 14 进行使用非低温制得氮的实验。为此, 丙烷输入含最高可达 3% 体积氧的氮气流中。选择的输料点 31, 32 要使各种气体组分在炉 14 处理室 10 的外面充分混合。

均质气体混合物通过一作成喷管的输料管 20 输入, 喷管安装在一起落轴 13 上。在输料管 20 处取测试气体, 测定氮气中氧的含量。在氮气中形成的氧含量为 0.5~1.0% 体积 O_2 。丙烷的基本量通过控制元件 24 的设置与氧浓度匹配并通过输料管 23 送入输料管 20 中。

在通过 O_2 探示器 26 在处理室 10 的温度最高点 30 处测量氧活度同时, 通过一管状喷管(未显示)泵取进行所得炉气组分分析的测试气体, 喷管大约离起落轴 13 一米。测定并记录气体组分 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O 和 O_2 。

泵取用于气体分析的测试气并不是完全用于气体分析, 而同时部分气流送入 λ 探示器测试器, 测得单位为微伏的电压。在 3 种不同的测量器所测得的值基础上, 可得到测量体系准确性和可靠性的信息。

取测试气体的管状喷管通过一现有的样品加入器进行放置, 它紧挨着氧气探示器 26 (PE 探示器)。使用气体分析和 λ 探示器所测得的值进行的计算与在控制器 15 中进行的计算结果相比较。

炉气体环境中的氧活度是通过氧探示器 26 和控制器 15 进行控制, 每小时 300 升的丙烷循环加入。

在所有实验中的炉温是 $900^\circ C$ 。螺栓主要是 19MnB4 和 35B₂。淬火介质是油。在实验过程中, 间断地取出螺栓, 进行金属结构研究。

在连续的带式炉 14 中, 螺栓 12 的批料 11 在保护性气体下硬化。为此, 批料 11 传送通过炉 14 (传输方向 27), 加热到 $900^\circ C$, 并在连续带炉 14 的末端起落井 13 中的油浴中进行淬火。从一就地膜法制氮的车间 18 中得到的并含最高可达 0.60% 体积氧的氮气通过管道 20 以与螺栓 12 传输方向 27 相反的方向 28 输入到炉 14 的处理室 10 中。通过移取少量测试气体 (20 l/h), 测定氮气中的氧含量并使用氧分析器进行监测, 取决于该氮气中的氧含量, 设置放在输料管 23 中的控制元件 24, 要使与氧含量相匹配的 300 l/h 丙烷基本量从丙烷气供给装置 17 流向含 0.60% 体积氧的

氮气输料管 20。控制元件 24 做成一计量阀并能手工设置或通过控制器 15 进行设置。通过放在处理室温度最高处 30 的氧探示器测得在处理室 10 中生成的保护性气体的氧活度为 $\log P_{O_2} = -18.60(\text{bar})$ 。

根据所测得的 $\log P_{O_2} = -18.60$ 氧活度值, 氧探示器 26 产生 -1045mV 的实际值信号, 该信号送入安有计算机的控制器 15 中。在控制器 15 中, 通过参考值输入元件 16 储存 -18.60 氧活度的参考值, 由该参考值产生参考信号 -1045mV , 它与实际值信号进行比较。当实际值信号和参考信号之间有差异时, 控制器 15 调控放在输料管 19 中的控制元件 21, 输料管 19 与丙烷气源 17 和输料管 20 相连。由控制器 15 测定的 $3001/\text{h}$ 丙烷控制量通过输料管 19 流入含 0.60% 体积氧的氮气输料管 20 中, 在此形成均质气体混合物并流入炉处理室。由气体混合物立即形成有以下组成的保护性气体: $4\% \text{CO}$; $4\% \text{H}_2$; $1\% \text{CH}_4$; $0.4\% \text{CO}_2$; $0.35\% \text{H}_2\text{O}$ 。

4% 体积 CO 的 CO 含量大大高于由 0.60% 体积 O_2 产生的含量。 CO 含量将不得不仅为 1.20% 体积 CO , 这可推论出有 1.40% 体积 O_2 的氧输入, 这同样通过控制设备进行补偿。

在处理室 10 中保护性气体环境的碳量由在控制器 15 中的 PE 计算机进行测定。

在气相中的碳量是相关于溶解在金属中的碳含量的气相碳化作用或脱碳化作用的量度。如果气相中主要碳量下降而低于材料中的实际碳含量, 则发生了脱碳化作用, 反之材料碳化。碳量由用 λ 或氧探示器测得的微伏电压计算得到。

显示器上碳量为 $0.25\% \text{C}$, 当 CO 含量为 17% 体积时这相应于探示器电压为 -1045mV (参见 44)。由于在完全反应的保护性气体 ($4\% \text{CO}$, $4\% \text{H}_2$, $1\% \text{CH}_4$, $0.35\% \text{H}_2\text{O}$) 中较低的一氧化碳浓度, 理论 C 量为 $0.05\% \text{C}$ (参见 45), 由此可能有表面脱碳化作用。

图 4 显示作为炉温或探示器温度函数由氧探示器产生的电压。使用 O_2 探示器, 气相中的氧活度直接在炉室中进行测定并因此测得气相的直接有效性。测得的电压是 -1045mV (44), 但为了得到碳量为 $0.19\% \text{C}$, 将不得不形成约 -200mV 的探示器电压, 由此材料为 19MnB4 的螺栓没有出现

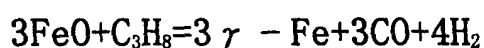
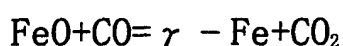
脱碳化作用或碳化作用。图 4 上的作用范围表明为了避免碳化作用或脱碳化作用哪个电压作为参考值必须进行调控。44~48 参考号表示作为温度函数的凭经验测定的控制参数。

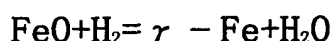
测得 0.20 和 0.005 的碳活度以及 3% 体积 CO 标准一氧化碳浓度作为临界参数, 由此产生临界电压, 为了避免在预置温度材料的化学变性必须设置和调控气相在临界电压内。图 5 显示了 λ 探示器在 550℃ 测量的电压 (mV)。同样图示的作用范围表明为了得到热处理的预设结果哪些电压间隔必须进行控制。40~43 参考号显示了作为温度函数凭经验测定的控制参数。参考号 40 显示出 -1140mV 的 λ 探示器电压, 它是与受控氧探示器电压 -1045mV 同时进行测量。图 2 显示了所测定的氧探示器电压并且列出了所求得的 λ 探示器电压。

所测得的氧探示器电压在一条均匀直线上, 其变化范围为 $\pm 0.01\%C$, 这相应于 $\pm 2mV$ 的电压范围, 所测得的点清楚显示出丙烷电磁阀 21 的开闭, 为了维持 -1045mV 的参考值通过阀加入所设置 300l/h 的丙烷气量。在实验期间, 没有控制干扰, 硬化螺栓没有质量缺陷。

金属结构研究表明没有出现表面的脱碳化, 并由此在处理室的气体环境必须有一中等的碳含量。因此在部件表面处的气体混合物并不处于化学平衡, 而是表示一种稳态, 这不会产生碳化或脱碳化。在螺栓表面主要占据中性的微气体环境。图 3 显示了 19MnB4 的螺栓微剖面的两张照片, 在螺栓的两个制造点(螺帽和 M8 螺纹), 没有观察到由于硬化过程的热处理的脱碳化。在螺纹表面区中的 δ -铁边是由于所采用的磷酸锌层, 这是在线形成中的生成过程所必需的, 是一个正常的现象。

所有在连续炉 14 中的膜法氮 (0.60% O_2) 和加入丙烷下加热并在油中淬火的螺栓在质量上与在膜法氮和甲醇下回火的螺栓没有显示出差异。强度和结构符合要求。使用膜法氮/丙烷退火的螺栓表面比“通常”退火螺栓稍黑。没有观察到表面氧化物。结合在处理螺栓的氧化物通过所用的丙烷和产生的反应性炉气减少, 由此没能出现脱碳化。





用就地的 N_2 丙烷 (4% CO , 4% H_2 , 1% CH_4 , 其余为 N_2) 代替氮/甲醇裂解气 (17% CO , 34% H_2 , 其余为 N_2) 没有产生干扰和问题。床高约 5cm 经冲洗的装入螺栓用“稀薄”保护气较好地冲流, 由此螺栓在连续带式炉 14 的进口区快速干燥以及在螺栓氧化之前排除在螺栓床内的空气氧。加入的水蒸汽或空气氧氧化螺栓会导致螺栓之间结合或焊接在一起, 因此螺栓不能逐个地掉入硬化油中。令人惊奇的是, 9% 体积反应气体组分足以保护螺栓和足以减少 5 倍的 CO_2 释放量而没有出现损害螺栓质量。

该“稀薄”的保护性气体在炉的进口区以受控的方式燃烧掉, 因此废气被无危害地除去, 而没有形成有毒的含 CO 残余气体。

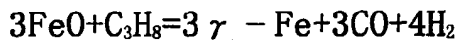
实施方案 2

改进在鼓式炉中的氮/甲醇喷管, 使得丙烷可以计量进入流动的压力变化吸附 (PSA) 氮中, 两种组分进行混合。甲醇的管道不再使用。

为了准确地计量丙烷进入氮气管道 (3bar 表压), 丙烷取自 -33K 的液态丙烷气瓶。确切的丙烷量用一控制器和一流量计进行测定。

氮/氧/丙烷混合物在温度最高处 (在鼓和炉加热器之间的空间) 输入, 在那儿氧气被转化成一氧化碳。所用的 PSA 氮 (0.53% O_2) 和丙烷的流量是 11 $\text{m}^3\text{PSA}-\text{N}_2/\text{h}$ 和 1501 丙烷/h (基本量: 601/h 和控制量: 901/h), 对应于由氮和甲醇 (5 $\text{m}^3\text{PSA}-\text{N}_2/\text{h} + 41$ 甲醇/h) 产生的相同总体积流量。在中间空间中所形成对碳化作用呈中性的保护性气体通过落井面向冷却回火材料流过鼓, 然后通过一气动锁离开旋转炉室。废气由于低含量可燃组成 (4% H_2 ; 1.1% CO ; 0.4% CH_4) 并不能燃烧, 因此必须通过现有的废气萃取体系安全地释放到外面。

所有在旋转鼓式炉中的 PSA 氮 (0.50~0.60% O_2) 和加入丙烷下加热并在油中淬火的材料 (C55, 30MnCr5, C20, C29, 40MnB4) 在质量上与那些在 $\text{PSA}-\text{N}_2$ 和甲醇下回火的材料没有显示出任何差异。硬度和表面碳含量符合要求。使用 $\text{PSA}-\text{N}_2$ /丙烷退火的系列部件表面比通常退火的部件稍黑。尽管在软态的部件覆有一薄层氧化物, 但没有观察到表面氧化物。因此结合的氧化物被所用的丙烷减少了, 由此没有出现材料的脱碳化。



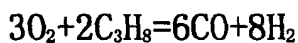
在旋转鼓式炉中，在实验过程中，形成有以下平均含量的气体环境：
 $3\%\text{H}_2$ ； $1.2\%\text{CO}$ ； $0.037\%\text{H}_2\text{O}$ （露点 -30°C ）；
 $0.005\%\text{CO}_2$ ； $0.40\%\text{CH}_4$ ；其余为 N_2

加入气体的速率为：

$11\text{m}^3\text{PSA}-\text{N}_2(0.56\%\text{O}_2)/\text{h} + 150\text{l 丙烷}/\text{h}$ ，炉温为 860°C 。

可从各种气体组分计算和测量的氧活度和探示器电压标绘在图 4 和 5。参考号 41 和 46 表示控制范围，炉环境控制在此范围内。尽管所计算得到的 Boudouard 反应和水气平衡碳活度稍低于材料的碳活度，但没有出现表面的脱碳化。这与甲烷分解反应的高碳活度有关，这在材料表面形成一有利的稳态。另外，水含量 (0.037% 体积) 和二氧化碳 0.005% 体积极低，因为只有这些气体组分可以有脱碳化作用，由此没有观察到工件明显的表面脱碳化。

所测得的一氧化碳含量 $1.05\sim 1.10\%$ 体积在所有实验和整个时间中保持不变。这个 CO 含量确切地相应于在 PSA 氮中残余氧和丙烷反应所产生的量。



在实验过程中残余氧含量为 $0.52\sim 0.56\%$ 体积 O_2 。因为一份氧产生二份 CO，因此必定在炉气中形成 $1.04\sim 1.12\%$ 体积 CO 的 CO 含量，由此，通过各种气体组分的含量，可以预测炉气环境中的脱碳化作用。

基于各组分平衡值和实际测量的一致性，可以确定没有其它重要的氧气来源，由此炉体系是气密的（没有缝隙）。另外，这表明氧的转化是完全的，通过材料的锁送系统带入空气（周期：闭合 30 秒，开 10 秒）是极低的。这也通过以下事实证明，通过在干燥离心机的一个缺陷湿部件被装料，而炉气体没有明显改变。尽管使用湿材料，所用的微剖面没有显示出表面脱碳化—部件同样符合要求。

图1

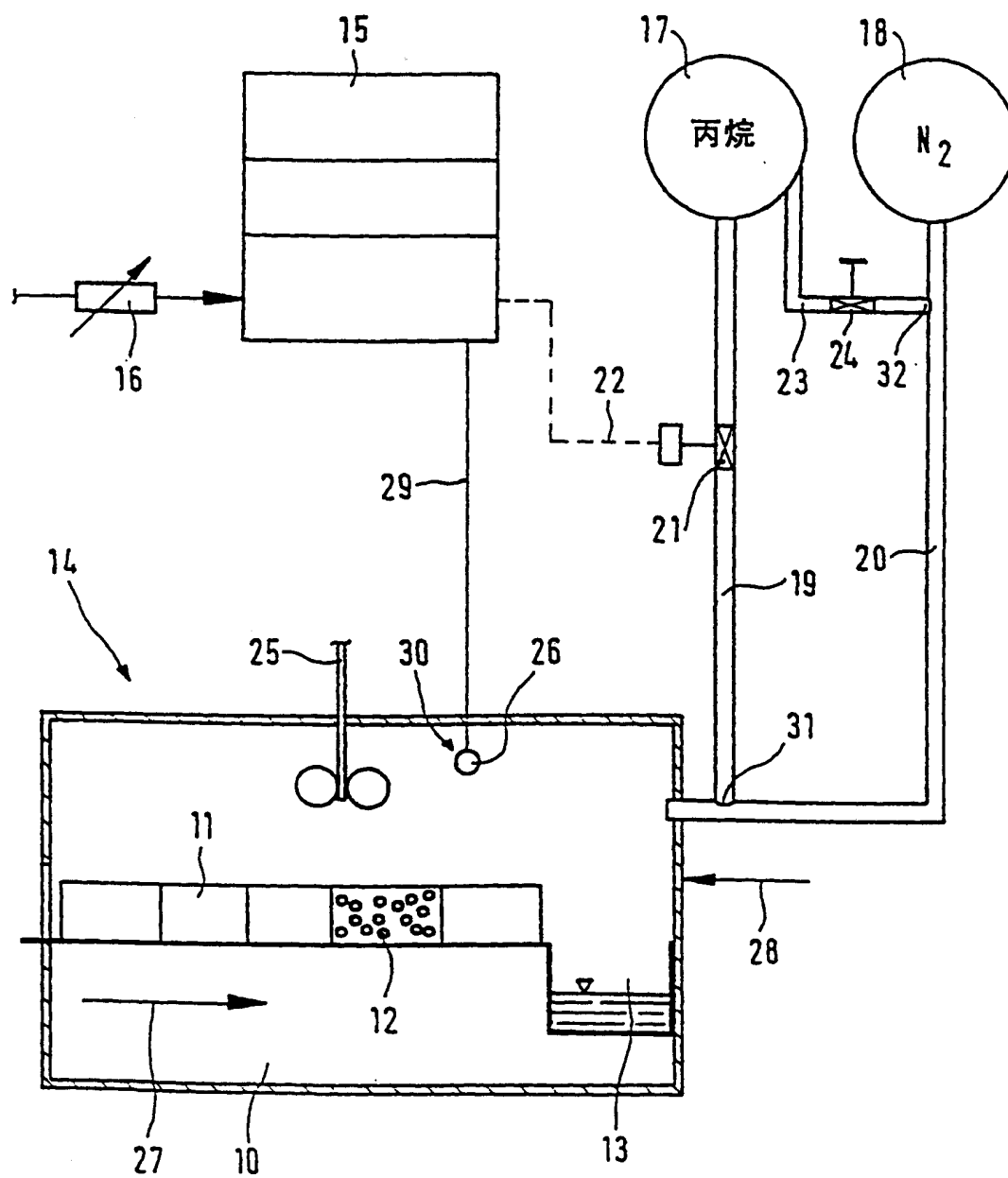


图 2

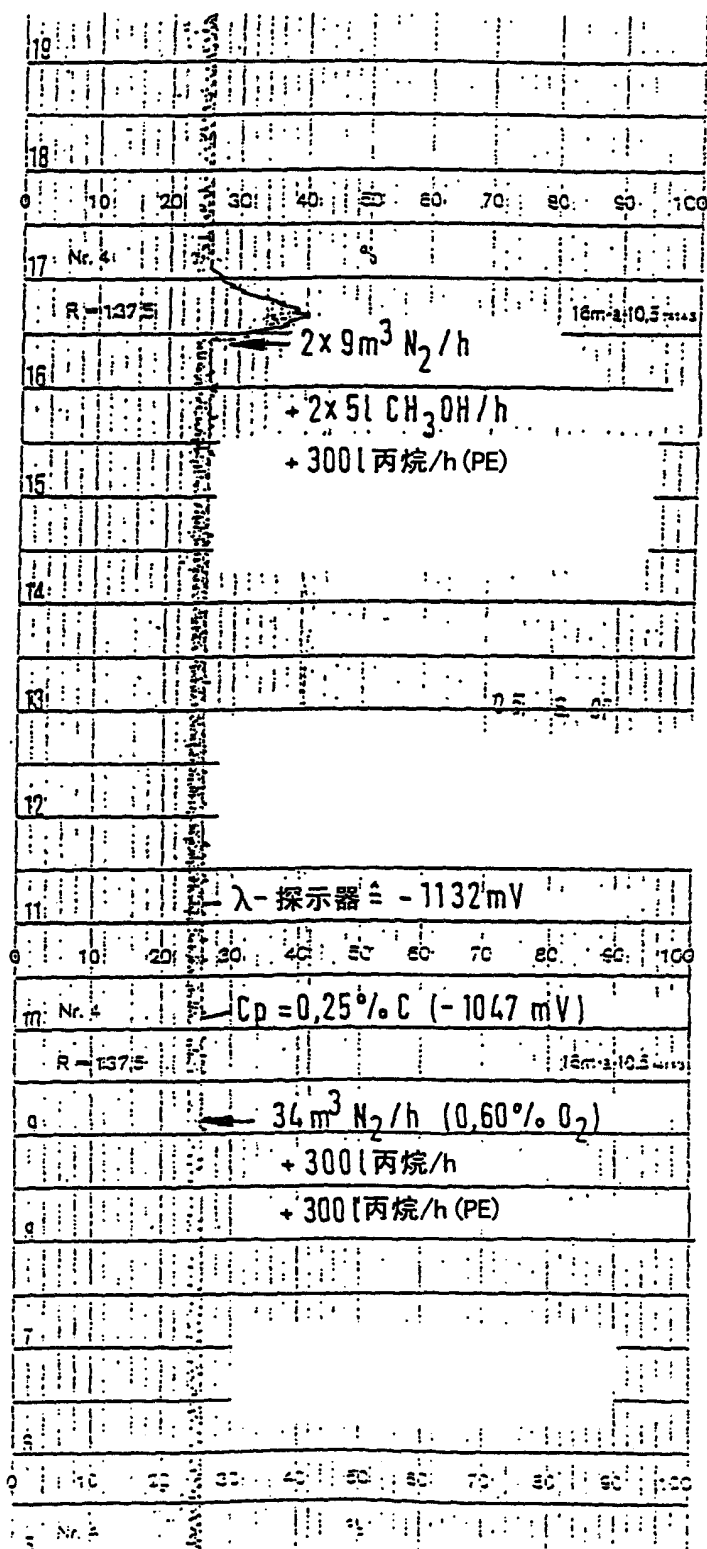
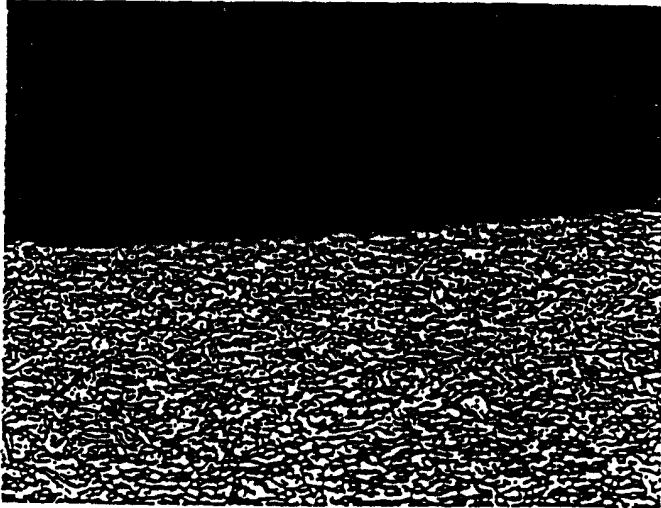
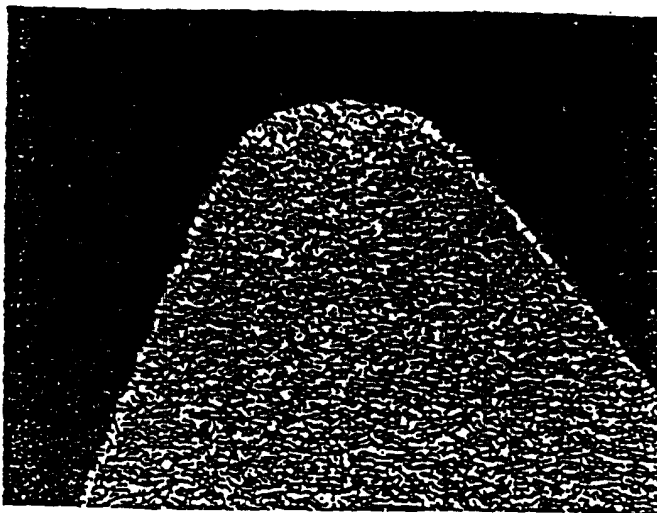


图3



M8-螺帽

200:1



M8-螺纹

200:1

图 4

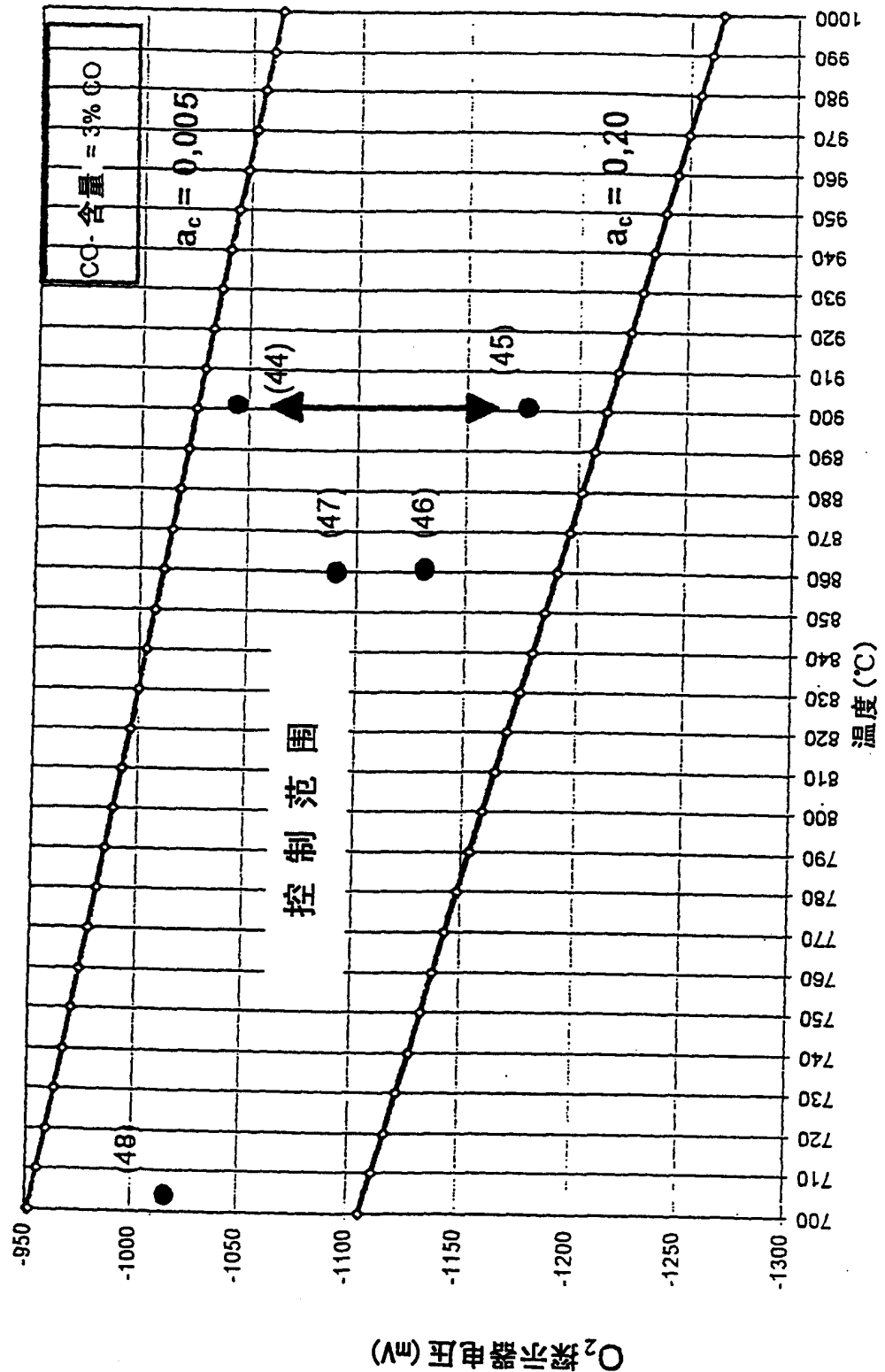


图5

