



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92105839.X

[51] Int.Cl⁵

F27D 7/06

[43] 公开日 1993 年 2 月 24 日

[22] 申请日 92.7.8

[30] 优先权

[32] 91.7.8 [33] US [31] 727,806

[71] 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 D·J·包 B·B·邦纳

D·加格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

F27D 7/02 C21D 1/74

C22F 1/08

说明书页数: 126 附图页数: 9

[54] 发明名称 在现场利用非低温法生产的氮制备热
处理的气氛

[57] 摘要

本发明提供了一种在现场用非低温法制备含有直到 5% 残存氧的氮气以产生适合于在连续加热的炉中退火和热处理用的低成本气氛的工艺。该处理工艺可以用于对黑色金属和有色金属及它们的合金的退火和热处理, 钎焊金属和陶瓷、玻璃同金属间的封接, 烧结金属粉末和陶瓷粉末。所公开的工艺包括使含有直到 5% 残余氧的氮气同一个预先确定的数量的还原气(例如氢气、烃或它们的混合物)混合, 使该混合气体经过一个非通用的部件进入连续加热的热处理炉的热区中。使残存的氧转变为一种可以容许的形式。

权 利 要 求 书

1. 一种在现场用于连续加热炉内产生气氛的方法, 使工件暴露在该气氛中以保持或改善其表面性能, 其特征在于该工艺方法包括下列步骤:

将炉温加热到 550℃ 以上:

把含有体积比直到 5% 的氧气的氮气同还原气一道以合适的方式喷入炉中, 以便在混合气同炉内已加热的工件接触之前还原气与氧气的反应大体上是完全的; 以及

使工件在足以进行所需的热处理而获得所需的表面状态的时间内通过上述炉子。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于上述氮气是用非低温法制备的。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于使上述还原气至少加热到 600℃。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于上述还原气是氢气。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于还原气是烃。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于还原气是氢和烃的混合气。

7. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于还原气是从由甲烷, 乙烷, 丙烷, 丁烷, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 二甲醚, 乙醚, 甲基·乙基醚, 天然气, 石油气, 蒸煮气, 炼焦炉气, 城市用煤气, 放热和吸热反应产生的气体、分解的氮气和它们的混合物组成的组中选取的烃。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于烃是从由甲烷, 乙烷, 丙烷, 丁烷, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 二甲醚, 乙醚, 甲基·乙基醚, 天然气, 石油气, 蒸煮气, 炼焦炉气, 城市用煤气, 放热和及热反应产生的气体, 分解的氨气以及它们的混合物组成的组中选取。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于使还原气存在的数量高于残存的氧完全转变为水气或水气同二氧化碳的混合物所需的化学计量值。

10. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于还原气是氢气, 它的添加量至少是残存在氮气中的氧完全转变为水气所需化学计量值的 1.1 倍。

11. 一种黑色金属及其合金的可控氧化退火方法, 它包括下列步骤:

将待处理金属工件放入热区温度至少保持在 700℃ 的炉中加热;

把含氧量直到 5% 体积的氮气同还原气一道以合适的方式喷射到炉中, 射入炉中的还原气的流率为残存的氧完全发生转变所需的化学计量值的约 1.10 倍到 1.5 倍的范围内改变, 以便在混合气同已加热的工件接触之前还原气与氧气的反应大体是完全的; 以及

使工件在足够的时间内通过炉子, 以便在上述金属工件表面形成一层覆盖层, 并使工件在热处理后具有所需的性能。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于使残存氧转变为水气。

13. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于使残存的氧转变为水气, 二氧化碳, 一氧化碳和它们的混合物。

1 4 . 如权利要求11所述的方法，其特征在于还原气是氢和烃的混合气，以及使残存的氧转变成二氧化碳，水气，一氧化碳或它们的混合物。

1 5 . 如权利要求 1 1 所述的方法，其特征在于，氮气是用非低温法制备的。

1 6 . 如权利要求 1 1 所述的方法，其特征在于使上述炉子加热到 $700^{\circ}\text{C} - 1250^{\circ}\text{C}$ 之间的某一个温度。

1 7 . 如权利要求 1 1 所述的方法，其特征在于还原气是氢气。

1 8 . 如权利要求 1 1 所述的方法，其特征在于还原气是烃。

1 9 . 如权利要求 1 1 所述的方法，其特征在于还原气是氢和烃的混合气。

2 0 . 如权利要求 1 8 所述的方法，其特征在于烃是从由甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，乙烯，丙烯，丁烯，甲醇，乙醇，丙醇，二甲醚，乙醚，甲基·乙基醚，天然气，石油气，蒸煮气，炼焦炉气，城市用煤气，放热和吸热反应产生的气体，分解的氮气以及它们的混合物组成的组中选取。

2 1 . 如权利要求 1 9 所述的方法，其特征在于烃是从由甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，乙烯，丙烯，丁烯，甲醇，乙醇，丙醇，二甲醚，乙醚，甲基·乙基醚，天然气，石油气，蒸煮气，炼焦炉气，城市用煤气，放热和吸热反应产生的气体，分解的氮气以及它们的混合物组成的组中选取。

2 2 . 一种对黑色金属及其合金进行光亮，非氧化和局部脱碳，氧化和非脱碳，非氧化和局部渗碳的退火方法，它包括下列步骤：

将待处理金属工件放入加热区温度至少保持在 700°C 的炉中加热：

把含有直到5%体积氧的氮气同还原气一道以某种合适的方式喷入炉中，喷入炉中的还原气的流率为残存的氧完全发生转变所需的化学计量值的约1.5倍到约15.0倍的范围内改变，以便在混合气同已加热的工件接触之前还原气与氧气的反应大体是完全的；以及使工件在足以达到所需的热处理性能的时间内通过上述炉子。

2.3. 如权利要求2.2所述的方法，其特征在于使残存的氧气转变为水气。

2.4. 如权利要求2.2所述的方法，其特征在于使残存氧气转变为二氧化碳，水气，一氧化碳或它们的混合物。

2.5. 如权利要求2.2所述的方法，其特征在于还原气是氢气和烃的混合气，以及使残存的氧转变成二氧化碳，水气，一氧化碳，或它们的混合物。

2.6. 如权利要求2.2所述的方法，其特征在于氮气是用非低温法制备的。

2.7. 如权利要求2.2所述的方法，其特征在于使上述炉加热到800℃—1250℃之间的某一温度。

2.8. 如权利要求2.2所述的方法，其特征在于还原气是氢气。

2.9. 如权利要求2.2所述的方法，其特征在于还原气是烃。

3.0. 如权利要求2.7所述的方法，其特征在于还原气是烃和氢的混合气。

3.1. 如权利要求2.9所述的方法，其特征在于烃是从由甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，乙烯，丙烯，丁烯，甲醇，乙醇，丙醇，二甲醚，乙醚，甲基·乙基醚，天然气，石油气，蒸煮气，炼焦炉气，城市用煤气，放热和吸热反应产生的气体，分解的氨气以及它们的混合物组

成的组中选取。

3 2 . 如权利要求 3 0 所述的方法, 其特征在于烃从由甲烷, 乙烷, 丙烷, 丁烷, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 二甲醚, 乙醚, 甲基·乙基醚, 天然气, 石油气, 蒸煮气, 炼焦炉气, 城市用煤气, 放热和吸热反应产生的气体, 分解的氨气以及它们的混合物组成的组中选取。

3 3 . 一种对铜和铜合金工件进行退火的方法, 包括下列步骤:

使上述工件放入热区温度保持在 600℃或 600℃以上的炉中加热,

把含有直到 5 % 体积氧的氮气同还原气以某种合适的方式一起喷入炉中, 喷入炉中的还原气的流率在残存氧完全发生转变为所需的化学计量值的 1 . 1 倍以上, 以便在混合气同已加热的工件接触之前还原气与氧气的反应大体是完全的; 以及

使工件在足以达到所需的热处理性能的时间内通过上述炉子。

3 4 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于使残存氧转变为水气。

3 5 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于使残存氧转变为二氧化碳, 水气, 一氧化碳, 或它们的混合物。

3 6 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于还原气是氢气和烃的混合气, 以及使残存的氧转变为二氧化碳, 水气, 一氧化碳或它们的混合物。

3 7 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于氮气是用非低温法制备的。

3 8 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于使所述的炉子加热到 6 0 0℃- 8 0 0℃之间的某一温度。

3 9 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于还原气是氢气。

4 0 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于还原气是烃。

4 1 . 如权利要求 3 3 所述的方法, 其特征在于还原气是氢气同烃的混合物。

4 2 . 如权利要求 33 所述的方法, 其特征在于还原气是从由甲烷, 乙烷, 丙烷, 丁烷, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 二甲醚, 乙醚, 甲基·乙基醚, 天然气, 石油气, 蒸煮气, 炼焦炉气, 城市用煤气, 放热和吸热反应产生的气体, 分解的氮气以及它们的混合物组成的组中选取。

4 3 . 如权利要求 4 1 所述的方法, 其特征在于还原气是从由甲烷, 乙烷, 丙烷, 丁烷, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 二甲醚, 乙醚, 甲基·乙基醚, 天然气, 石油气, 蒸煮气, 炼焦炉气, 城市用煤气, 放热和吸热反应产生的气体, 分解的氮气以及它们的混合物组成的组中选取。

4 4 . 一种在现场生产用于进行钎焊, 玻璃同金属间的封接, 烧结金属粉末和陶瓷粉末或有色金属和合金的退火处理工艺炉内气氛的方法, 该退火处理工艺包括以下步骤:

使炉子加热到 6 0 0 °C 以上的某一个温度;

把含有直到 5 % 体积氧的氮气同还原气一起以某种合适的方式喷入炉中, 喷入炉中的还原气的流率在使残存氧完全转变所需的化学计量值的约 1 . 2 倍到 1 5 . 0 倍的范围内改变, 以便在混合气同正处于给定工序中的工件接触之前还原气与氧气的反应大体是完全的;
以及

在足以完成上述工艺的时间内, 使这些工件暴露于上述温度下及

上述气氛中。

4 5 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于使残存的氧转变为水气。

4 6 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于使残存的氧转变为二氧化碳、水气、一氧化碳或它们的混合物。

4 7 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于还原气是氢气同烃的混合气, 以及使残存的氧转变为二氧化碳、水气、一氧化碳或它们的混合物。

4 8 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于氮气是用非低温法制备的。

4 9 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于将炉子加热到 $700^{\circ}\text{C} - 1250^{\circ}\text{C}$ 之间的某一个温度。

5 0 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于还原气是氢气。

5 1 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于还原气是烃。

5 2 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于还原气是氢气同烃的混合气。

5 3 . 如权利要求 4 4 所述的方法, 其特征在于还原气从由甲烷, 乙烷, 丙烷, 丁烷, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 二甲醚, 乙醚, 甲基·乙基醚, 天然气, 石油气, 蒸煮气, 炼焦炉气, 城市用煤气, 放热和吸热反应产生的气体, 分解的氨气以及它们的混合物组成的组中选取。

5 4 . 如权利要求 52 所述的方法, 其特征在于烃是从甲烷, 乙烷, 丙烷, 丁烷, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 甲醇, 乙醇, 丙醇, 二甲醚, 乙醚, 甲基·乙基醚, 天然气, 石油气, 蒸煮气, 炼焦炉气, 城市用煤气,

放热和吸热反应产生的气体，分解的氮气以及它们的混合物组成的组中选取。

5 5 . 一种退火处理金或金的合金工件的方法，包括下列步骤

把上述工件放入热区温度保持在 600℃或 600℃以上的炉中加热，

把含有直到 5 % 体积氧的氮气同还原气一起以合适的方式喷射到上述炉中，喷入炉内的还原气的流率为残存氧完全转变所需的化学计量值的 3 . 0 倍或更高，以便在混合气同工件接触之前氧同还原气的反应大体上是完全的；以及

使工件在足以达到所需的热处理性能的时间内通过上述炉中。

5 6 . 如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于使残存的氧转变为水气。

5 7 . 如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于使残存的氧转变为氢、二氧化碳、水气、一氧化碳或它们的混合物。

5 8 . 如权利要求 5 5 的方法，其特征在于还原气是氢气同烃的混合气，以及使残存的氧转变为氢、二氧化碳、水气、一氧化碳或它们的混合物。

5 9 . 一种如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于氮气是用非低温法制备的。

6 0 . 如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于使上述炉加热到 6 0 0℃—8 0 0℃之间的某一个温度。

6 1 . 如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于还原气是氢气。

6 2 . 如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于还原气是烃。

6 3 . 如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于还原气是氢气同烃的混合物。

6 4 . 如权利要求 5 5 所述的方法，其特征在于还原气是从由甲烷、乙烷，丙烷，丁烷，乙烯，丙烯，丁烯，甲醇，乙醇，丙醇，二甲醚，乙醚，甲基·乙基醚，天然气，石油气，蒸煮气，炼焦炉气，城市用煤气，放热和吸热反应产生的气体，分解的氨气及它们的混合物组成的组中选取。

6 5 . 如权利要求 6 2 所述的方法，其特征在于烃从由甲烷、乙烷，丙烷，丁烷，乙烯，丙烯，丁烯，甲醇，乙醇，丙醇，二甲醚，乙醚，甲基·乙基醚，天然气，石油气，蒸煮气，炼焦炉气，城市用煤气，放热和吸热反应产生的气体，分解的氨气及它们的混合物组成的组中选取。

在现场利用非低温法生产的氮制备热处理的气氛

本发明涉及用于制备处理金属、合金、陶瓷复合材料等的炉子可控气氛。

自70年代中期以来，在热处理工业中的间歇炉和连续加热炉中的气氛通常采用以氮气为主要组分的气体。

由于以氮气为主要组分的气体具有低的露点和基本上不包含二氧化碳和氧气，而不会引起氧化和脱碳，因此以氮气为主要组分的气体适合于作各种热处理操作中的气氛。特别是将氮气和氢气的混合气体除了广泛用于对低到高碳钢和合金钢退火外，还广泛用于有色金属和合金例如铜和金的退火。氮气和例如甲烷或丙烷等烃的混合物已经广泛地为介质淬火和对从中到高碳钢的非脱碳退火工艺所采用。氮气和甲醇的混合物已经被开发用于从低到中碳钢的渗碳工艺中。此外，氮气、氢气和水气已经用于钎焊金属，烧结金属粉末和陶瓷粉末以及玻璃同金属的封接工艺中。

目前在热处理工业中所用的大部分氮气是采用使空气在大的制冷设备中精馏而获得的，用低温法生产的氮气的纯度很高，但成本高。为了降低氮气成本，目前在生产中已经开发了几种非低温方法的空气分离技术，例如吸附和渗透，并投入生产。虽然非低温生产出的氮气成本低，但是它含有0.2—5%的残余的氧气，致使在某些可能的应用中，用非低温法生产的氮气直接代替在连续的退火和热处理炉中所

使用的低温法生产的氮气成为很困难的问题。在用非低温法生产的氮气直接代替低温法生产的氮气的研究^[1]方面，尽管研究者已经进行了很多努力，但是即使在采用过量的还原气的情况下取得的成功也是很有限的。这个问题主要是与热处理的零件在炉子的冷却区和加热区的表面严重氧化有关，最终导致生成鳞皮和发生锈蚀。因此非低温法生产的氮气的应用被限定在可以容许表面起鳞和起坑的场合。例如非低温法生产的氮气已经成功地用在碳钢零件的氧化退火工艺中，这些零件经热处理后通常还要进行机械加工。但是，因为产生锈蚀和生成鳞片，使非低温法生产的氮气不能成功地应用到对已完成精加工的碳钢零件的可控氧化退火工艺中。

为了利用非低温法生产的氮的成本比低温法生产氮的成本低这个优点，研究者们一直在探索用非低温方法生产氮气代替低温法生产氮气的工艺或方法。例如，通过在非低温方法产生的氮气供给到炉子之前由外部的设备从其中分离出残余的氧或使其转变成一种可接受的形式的方法来产生适合于热处理应用的炉气氛。这些产生气氛的方法在1988年11月24日申请的公开号为2639249和2639251法国专利中和1988年11月24日申请的申请号为AU45561/89和AU45562/89的澳大利亚专利申请文件中有详细的描述。这些利用额外的设备为可控炉气氛提供非低温法生产氮气的成本是高的，因此在上述应用中不适合采用这些工业上的非低温法生产的氮气。

研究者们还一直试图通过把一些还原气体同低温法生产的氮气添加到炉中的加热区，以便生产出热处理铁和有色金属和合金所能容许的气氛，例如把甲醇同非低温法生产的氮气添加到间歇加热炉中成功

地产生了适合于进行渗碳钢的气氛。这个工艺已经由P. Murzyn和L. Flores, Jr 发表在1988年3月《Heat Treating》(p 28-32)中的题为利用离子交换 N_2 膜渗碳:工艺和质量的要点,由H. Walton发表在《Industrial Heating》(1986年3月p 40-46)上的“用于在Torrington Shiloh 设备上的可控热处理的气氛非低温法生产氮的新方法”,由P. F. Stratton 在《Heat Treatment of Metals》(1989年3月p 63-67)上发表的“在炉气氛中非低温法生产氮气的应用”以及D. J. Bowe 和 D. L Fung 在《Heat Treating》(1989年11月p 30-33)中的“在热处理车间如何使用用变压吸附方法制备的氮气”中详细描述。如上所述,该工艺只适合于在间歇加热的炉中对碳钢进行渗碳,它既不能用于最后加工零件的渗碳,也不能用于连续加热炉中对零件的渗碳。此外它还不能成功地用于在加热区和冷却区分开的连续加热炉中对铁和有色金属和合金的零件进行退火和热处理。

把例如甲烷等其它还原气体添加到用非低温法生产的氮气的连续加热炉的加热区中,以便产生适合于氧化和非脱碳的对碳钢的退火和淬火工艺的气氛。但是由于零件的严重氧化和脱碳使得采用甲烷没有成功,这正如在前面引证的P. F. Stratton 的论文中所描述的那样,该作者得出的结论是:氧化和脱碳的问题是与由于在用于氧化和非脱碳退火的连续加热炉中的温度低和停留时间短而使氧气同甲烷的反应变慢有关。这篇论文还指出了要使非低温法生产的氮气成本比用低温法生产的氮气低,只有在残余的氧含量在0.2%以下,才能成为事实。

氮气对于在连续加热炉中无氧化的碳钢退火工艺中使用的非低温法生产的氮气来说也是一种可靠的还原气体。遗憾的是,这个工艺需

要大量的氢气，从而使人们对非低温方法生产的氮气的应用因经济成本上的原因而失去了兴趣。

在1987年6月10日申请的JP 62-144889号专利公开了一种在一个真空条件下工作的连续热处理的炉子中产生一种非氧化和非脱碳的气氛的方法，该方法是利用两个分开的导管分别把1%或低于1%的氢气和纯度为99.995%或低于99.995%的低纯氮气通入炉子的加热区。所公开的工艺的关键性优点是通过把操作压力从40 mmHg增加到100-150 mmHg而节约了氮气的数量。这篇专利申请既没有给出有关在应用低纯氮的炉子中生产出的零件的质量情报，也没有就这种方法对于工作在比大气压力稍高的气氛下的连续炉的可用性给予说明。

据称一种适于在连续加热炉中处理铜的气氛可以利用非低温法生产的氮气同氢的混合物生产出来，这篇文章是由P. F. Stratton发表在1990年4月的《Heat Treatment of Metals》(p 93-97)上，其题目为“一种用于铜退火的低成本的氨基气氛”。这篇文章指出在把馈送的含有氢气和带有残存的氧气的非低温法生产的氮气的混合气利用开口输送管通入连续加热炉中的加热区中的条件下，使热处理过的铜产品的颜色稍有改变。这表明利用在炉内单独采用非低温法生产的氮气和氢气混合物产生的气氛对铜退火是不可行的。该文虽然没有明确提及在炉中残存的氧气的情况，但是报导的试验结果指出在炉中残存的氧气没有完全转变为水气。这个现有技术充其量也不过是建议借助于使存在在非低温法生产的氮气中的氧同少量的氢在外部装置中事先发生反应来产生供热处理铜用的气氛。

根据上面的讨论，显然，需要开发一种在连续加热的热处理炉的

内部产生低成本气氛的工艺，这些连续热处理炉可以利用非低温法生产的氮气和例如氢气、烃或其混合物的还原气体对铁有色金属和合金的退火及热处理。

本发明涉及利用非低温法生产的氮气在现场产生适用于对铁和有色金属及合金退火和热处理、钎焊金属、烧结金属粉末和陶瓷粉末、封接玻璃同金属的连续加热炉中的低成本气氛，根据这些工艺，通过包括下述步骤产生适合的气氛：1)把含有直到5%残存氧气的非低温法生产的氮气同还原气体例如氢气，烃或其混合物相混合；2)利用一个非通用的部件将该气体混合物输送到具有一个加热区的连续加热炉中，该加热区的工作温度在550℃以上，最好在600℃以上；3)使残存的氧气转变成可接受的形式，例如水气或水气和二氧化碳的混合物，水气、氢气、一氧化碳和二氧化碳的混合物。该工艺利用一个气体供给部件，该部件有助于残存在供给气体中的氧同待热处理的零件接触之前转变为一种可容许的形式。这种气体供给部件可以具体化成各种形式，只要它可以定位，以各种方式将气氛的气体组分导入炉中并在供给气中残存的氧气同零件接触之前使其转变为可容许的形式。在某种情况下，这个气体供给部件可以设计成不仅能满足促进供给气体中的氧转变为可接受形式的要求的结构，还能防止含有未反应过的氧的供给气直接冲击到工件上这一要求的结构。

根据本发明的第一个实施例，可以利用一种非低温法生产的氮气和氢的混合气在工作温度为600℃—750℃的连续加热炉中对铜或铜合金进行热处理（即光亮退火）。氢气的流率应控制在始终大于为完成残存的氧气转变为水气所需的化学计量值。特别是氢气的流率至少应控制在使残存的氧气完全转变为水气的化学计量值的1.1倍。

根据本发明的第二个实施例，可以利用非低温法生产的氮气和氢气的混合物在温度达 750°C 的连续加热炉中完成对金合金的非氧化和光亮退火处理。氢气流率的控制应按照使该流率始终显著大于为使残存的氧气转变为水气所需的化学计量值，更确切地说是使氢气流率控制在至少是残存的氧气完全转变成水气所需的化学计量值的 3.0 倍。

根据本发明的第三个实施例可以利用非低温生产的氮气和一种还原气体（例如氢、烃或其混合物）在工作温度 700°C 以上的连续加热炉中完成对从低—高碳钢和合金钢的致密氧化退火处理而不产生鳞片和蚀坑。还原气体总流率被控制在为使残存的氧气完全转变成水气、二氧化碳及其混合物所需要的化学计量值的 1.10 到 1.5 倍。

根据本发明的第四个实施例可以利用一种非低温法生产的氮气和氢的混合物在工作温度 700°C 以上的连续加热炉中完成对从低—高碳钢和合金钢的光亮、无氧化和部分脱碳的退火处理。所用的氢气流率始终保持基本上大于残存的氧完全转变为水气所需要的化学计量值，确切地说是使氢的流率至少控制在为使残存氧完全转变成水气所需的化学计量值的 3.0 倍。

根据本发明的第五个实施例，是利用非低温法生产的氮气和还原气体（例如烃或氢和烃的混合物）在工作温度为 700°C 以上的连续加热炉中对从低—高碳钢和合金钢完成光亮的、无氧化的和部分地脱碳的，无氧化和无脱碳的以及无氧化和部分地渗碳的退火处理。所用的还原气体的流率始终保持大于完成残存的氧转变成水气、二氧化碳及其混合物所需的化学计量值，例如，用作还原气体烃的数量至少应为使残存的氧完全转变为水气和二氧化碳所需要的化学计量值的 1.5 倍。

根据本发明，为了产生适合于钎焊金属、玻璃和金属的封接，烧结金属粉末和陶瓷粉末以及对有色金属合金退火工艺的气氛，添加到非低温法生产的氮气中的还原气体的数量始终要大于使残存的氧完全转变成水气或水气同二氧化碳的混合物所需要的化学计量值。在这些应用中的炉温可以从约 700°C - 1100°C 范围内选取。

为了产生适合于陶瓷的共焙烧和陶瓷金属化的气氛，添加在非低温法生产的氮气中的还原气的数量根据本发明始终应大于残存的氧完全转变为水气或水气同二氧化碳的混合物所需的化学计量值。在这些应用中的炉温可以从约 600°C - 约 1500°C 范围内选取。

本发明的工艺具有关键作用的特点是包括：1) 在内部固定气体供给部件该气体供给部件能促进存 在于非低温方法生产的氮气中的残余的氧在同工件接触之前转变为可容许的形式；2) 采用数量高于残余的氧完全转变为水气或水气同二氧化碳的混合物所需要的化学计量值的还原气体。这个工艺特别适合于工作在 600°C 和 600°C 以上的连续加热的退火和热处理炉中产生的气氛。

图 1 为一个可控气氛热处理炉的示意图，并示出了气氛引入到炉中的过渡区或冷却区。

图 2 为一个可控气氛的热处理炉的示意图，并且示出了气氛引入到炉子的加热区。

图 3 A 为一个根据本发明的用于把气体引入到热处理炉中的开口管部件的示意图。

图 3 B 为根据本发明的用于将气体引入到热处理炉中的开口管和导流片的示意图。

图 3 C 为根据本发明的用于将气体引入到热处理炉中的半多孔部

件示意图。

图 3 D 为根据本发明的用于将气体引入到炉中的半多孔部件的另一种结构示意图。

图 3 E 和 3 F 为根据本发明的用于将气体引入到热处理炉中的另一种多孔部件的示意图。

图 3 G 为根据本发明的将气体引入到热处理炉中多孔部件中的一个同轴的多孔部件的示意图。

图 3 H 和 3 I 为根据本发明的将气体引入到热处理炉中的同轴多孔部件的示意图。

图 4 为用于试验本发明的热处理工艺的炉子的示意图。

图 5 为说明在热处理温度为 750°C 下的试验炉型内： 的温度与炉子长度关系的曲线。

图 6 为和图 5 的曲线相类似的曲线图，其热处理温度为 950°C 。

图 7 为根据本发明的适合于对铜光亮退火需要的退火温度和氢需要量的关系曲线图。

图 8 为根据本发明的适合于对碳钢退火处理的退火温度和氢需要量的关系曲线图。

图 9 为根据本发明的适合于对碳钢退火的退火温度同氢需要量的关系曲线图。

图 10 为根据本发明的适合于对金的合金退火的退火温度同氢的需要量的关系曲线图。

本发明涉及适合于在用非低温法生产的氮气的连续加热炉中对铁和有色金属及合金进行退火和热处理工艺中产生低成本气氛的工艺。本发明的工艺是以下述的意外发现为基础的：适合于对铁和有色金属

及合金、钎焊金属、烧结金属粉末和陶瓷粉末及玻璃同金属间的封接的退火和热处理的气氛可以通过把非低温法生产的氮气同具有预先确定比例的还原气体相混合，并将该混合气经一个非通用的部件馈送到连续加热炉的加热区中，该部件能促进存在于非低温法生产氮气中的残余氧在同工件接触之前转变成容许的形式和／或防止供给气直接撞击到工件上。

用低温精馏空气法生产的氮气已经广泛地用在退火和热处理工艺中。低温法生产的氮气基本上不含氧（氧含量一般已低于10ppm）但成本很高。因此，特别是在热处理工业中迫切需要制造低成本的供热处理工艺用的氮气。随着非低温空气分离技术（例如吸附和渗透）的出现，使产生低成本氮气目前已成为可能，但是它混有高达5%的为很多热处理工艺所不能允许的残余的氧气。由于残余氧气的存在，使得用非低温法生产氮气直接代替低温法生产氮气变得非常困难。

在连续加热炉中，用非低温法生产氮气代替低温法生产氮气的各种努力即使在利用过量的还原气体的条件下也没有获得重大的进展，用非低温法产生的氮气处理过的工件总会出现起鳞和起坑，即严重氧化。据认为这些问题是由于经过位于连续加热炉的加热区与冷却区之间的过渡（冲击）区中的开口导管引入供给混合气而引起的。由于事先同还原气体混合的非低温法生产的氮气被引入到过渡区或冷却区不能使残存在供给气中的氧同还原气发生反应，从而使在冷却区的工件发生氧化。这是将供给气导入到连续加热炉中的通用方法，如图1所示，其中10代表具有进料端12和出料端14的炉子，借助于循环传送带18使待处理工件16通过炉子10。在炉子10上可以分别安装入口和出口挡板20，22以便保持炉内的气氛，这是公知的技术，

如图 1 所示，气氛的气体借助于管子或类似的部件 2 4 喷射到位于加热区与冷却区之间的过渡区中。

为了改进残存的氧和还原气体反应的速率和程度，企图利用通用的开口供气管 2 4 把供给气体混合物直接引入到连续加热炉 1 0 的加热区，如图 2 所示，据认为这样做可以利用炉子的热量为促进残存在供给气中的氧同还原气反应提供必需的热能，从而使残存的氧转变成可容许的形式。尽管如此，在工件上仍出现起鳞和起坑或严重氧化。据估计供给气以高速即作为射流经开口管进入到炉子加热区，而没有充分的时间加热到能使残存的氧在与工件接触之前同还原气发生反应，从而导致工件起鳞、起坑或氧化。

本发明通过一种特殊的方式把混合气输送到炉中，从而使残存在供给气中的氧在接触工件之前同还原气反应而转变成可被容许的形式，最后出人意外地解决了热处理工件起鳞和起坑及氧化等问题。这是通过利用非通用的部件将供给的混合气引入到炉中的加热区来完成的。这种部件的关键作用是防止供给气体直接撞击到工件上和/或促进残存在供给的混合气中的氧在同工件接触之前转变成可容许的形式，该部件可以是一个带有出口 3 2 的开口管 3 0，该出口应放置在能使气氛气体直接射向炉顶 3 4 的位置，从而偏离处理零件或工件（见图 3 A）；在图 3 B 中的开口管 3 6 装有一个导流板 3 8，以便使气氛气流发生偏离且射向炉子的顶板 3 4。如图 3 C 中的一个特别有效的部件水平地安装在炉中被处理工件与炉子顶板之间的位置上，该开口管 3 6 有一个密封端 4 2 并且是一个由一个多孔部分或段 4 4 和一个普通非多孔部分 4 6 组成的复合组件，其中的多孔部分约占圆周的 $1/2$ 以上，非多孔部分为剩余的一半，多孔部分的安装朝向炉子顶板，

以便使端部 4 3 适合于安装一个非多孔气体供给管，该供给管还同非低温法生产的氮气源相连接。一个类似于图 3 C 中的部件可以水平安装在炉中的工件或传送装置（皮带、滚轮等）和炉子的底或基座之间，这个部件有一个朝向炉子基座放置的多孔部分 4 4，另一类部件可由一个刚性管构成，该刚性管的终端是多孔扩散器 5 0，或者是一个装在炉内的那段长度部分上沿圆周分布有若干个孔的端头，如图 3 D 所示。另外，例如分别如图 3 E 和 3 F 中用 5 2 和 5 5 表示的圆柱状或半圆柱状的多孔扩散器可以纵向地安装在炉中，扩散器既可以位于被处理工件和炉子的顶板之间，也可以在被处理工件（或传送装置）和炉子的基座之间。图 3 G 示出了用于把非低温法生产的氮气引入到炉子中的另一种部件，该部件包括一个具有多孔的末端段 6 0 的传输管 5 9，该多孔末端同轴地固定在带有多孔上段 5 8 的大同轴圆柱 4 9 中。圆柱 4 9 的一端由非多孔不透气的盖 6 1 密封住；该盖 6 1 也使包括有多孔部分 6 0 的管 5 9 的端部密封，圆柱 4 9 的另一端由一个不透气的盖 6 2 密封，盖 6 2 也密封固定在传输管 5 9 上。根据本发明的用于使气氛气体引入到炉中的另一种部件如图 3 H 所示，其中传输管 6 3 安装在圆柱 6 4 的内部，传输管 6 3 和圆柱 6 4 各有一个半圆周的外表面多孔件（6 9，6 6），而另外的一半（6 5，6 8）是不透气的，用同图 3 G 中外罩相似的不透气的罩 7 0、7 1 固定在所示的结构件上。图 3 I 示出了同图 3 H 中的部件在原理上类似的部件，其中加长的传输管 8 1 按同图 3 H 相同的方式同轴地安装在加长的圆柱 7 2 中。传输管 8 1 的半圆周形的多孔部分 7 8 配置在约为长度的 $1/3$ 的一侧，剩余部分 7 7 是不透气的。外圆柱 7 2 的半圆形多孔部分 7 4 延伸到长度的 $1/3$ 左右，并且位于两个完全不透气部分 7 3、7 5 之间，导流板

7 9 和 8 0 用于使管 8 1 同轴地定位在圆柱 7 2 的内部，导流板 7 9 能允许来自管 8 1 的多孔部分 7 8 的气体流到圆柱 7 2 的多孔部分 7 4。端盖 7 6 和 9 1 以及导流板或腹板 8 0 是不透气的，端盖 7 6 和 9 1 密封固定在管 8 1 和圆柱 7 2 上，在图 3 G、3 H 和 3 I 中 用箭头表明了气流通过每个部件的方向。

此外，也可以用气流引导板或有助于使已存在炉中的热气同供给气预先混合的部件。

供气部件的结构和尺寸将取决于炉子的尺寸、工作温度和在热处理过程中所用的供给气的总流率，例如装有导流板的开口管的内径可以在 0.25 吋—5 吋范围内选择。多孔烧结金属或陶瓷端管的气孔率和孔径尺寸分别可以从 5 %—90 % 以及从 $5\ \mu$ — $1000\ \mu$ 或更小的范围内变化。多孔烧结金属或陶瓷端管的长度可以在约 0.25 吋—约 5 呎范围内改变，多孔烧结金属端管的材料可以从不锈钢、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金、铌康镍铁合金或其它耐热金属中选取。多孔陶瓷部分的管可以由氧化铝、氧化锆、氧化镁、二氧化钛或其它热性能稳定的材料制造。带有一些孔的金属端管的内径可以从 0.25 吋—5 吋范围内改变，这应根据炉子的尺寸来确定。金属端管的材料可以从不锈钢、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金、铌康镍铁合金或其它耐热金属中选取。金属端管的长度可以在约 0.25 吋—约 5 呎范围内改变。最后，端管上孔的大小和数目分别为 0.05 吋—0.5 吋和从 2—10000 个。根据炉子的尺寸，以及一种供给气体或几种气体的总流率的需要，可以用二个或两个以上的部件将供给气体的混合物引入到连续加热炉的加热区。如图 3 A—3 I 所示，根据部件的种类和所用炉子的尺寸和结构可以使该部件通过炉子的顶部，侧壁或底

部插入到炉子的加热区。图 3 C、3 E、3 F、3 H 和 3 I 中的部件可以通过连接一根长管插入冷却区的连廊。这些部件可以经过加热区连廊插入，但还要用一根长管连接起来。当然重要的是对于任何气氛或气体的喷射或引入部件的放置不能太靠近炉子的入口或冲击区。这是因为在这些区域的温度要比炉中最高温度低得很多，结果使残存的氧不能完全转变成被容许的形式，从而引起工件氧化、起鳞和起坑。

本发明的工艺特别适合于工作气氛在大气压下或高于大气压下的带有分开的加热区和冷却区的连续加热炉。该连续加热炉可以是织带辊式炉底、推进式退火箱、步进式炉底或旋转炉底型的。

残存在非低温法生产的氮气中的氧的浓度范围为 0.05%—约 5%，可取的是在 0.1%—约 3% 为范围内，最好是在约 0.2%—约 1.0% 范围内。

还原气可以从由氢气、烃、醇、醚或它们的混合物的组合 中选取。烃类气体可以从烷类(例如甲烷、乙烷、丙烷和丁烷)，烯烃类(例如乙烯、丙烯和丁烯)，醇类(例如甲醇、乙醇和丙醇)以及醚类(例如二甲醚、乙醚、甲基、乙基醚)中选取。市场原料例如天然气、石油气、蒸煮气、炼焦炉气和城镇用煤气也可以用作还原气。

应严格根据在炉中的退火和热处理的工作温度来选择还原气，例如氢气可以用在工作于约 600℃—约 1250℃范围内的炉中，最好是用在工作于 600℃—约 900℃的炉中。从烷类、烯烃类、醚类、醇类、市场原料及其混合物中选取的烃可以用在工作温度在约 800℃—1250℃范围内的炉中作为还原气，最好用在工作温度 850℃的炉中。氢气和从烷，烯烃，醚，醇和市场原料中选取的烃的混合物可以用在工作温度从约 800℃—约 1250℃的炉中的还原气，

最好是用在工作温度为 850°C —约 1250°C 之间的炉中。

根据热处理温度和处理的材料来选择还原气的数量，例如温度在约 600°C — 750°C 之间对铜和铜合金退火，在利用氢气作为还原气时，其流率约是残存的氧完全转变为水气所需的化学计量值的1.10倍以上，特别是选择的氢气流率是至少为残存的氧气完全转变为水气所需要的化学计量值的1.2倍。

在对从低—高碳钢和合金钢进行可控的氧化退火处理时所用的炉温为 700°C — 1250°C 之间，采用氢气作为还原气体，其流率是使残存的气完全转变成水气所需要的化学计量值的约1.10—约2.0倍。对从低—高碳钢和合金钢可以在 800°C — 1250°C 范围内的温度下进行可控的氧化退火，采用烃或烃和氢气的混合物作为还原气，还原气的总流率是残存的氧完全转变为水气、二氧化碳或二氧化碳和水气的混合物所需的化学计量值的1.10至1.5倍左右。对碳钢和合金钢进行可控氧化退火时，通常不选择氢、烃或氢同烃的混合物的量为高于残存的氧完全转变为水气，二氧化碳或水气同二氧化碳混合物的化学计量值的1.5倍的那些值。

在从低—高碳钢和合金钢在 700°C — 1250°C 的温度下进行光亮的、非氧化的和局部脱碳退火时采用氢气作还原气体，其流率是残存的氧完全转变为水气所需的化学计量值的3.0—10.0倍左右。也可以对低—高碳钢和合金钢在 800°C — 1250°C 之间的温度下进行无氧化和局部脱碳、氧化和非脱碳以及无氧化和局部渗碳退火处理，采用烃或烃同氢气的混合物作为还原气，其流率是残存在供给气中的氧完全转变为水气所需的化学计量值的1.5倍—10.0倍左右。对于碳钢和合金钢进行氧化和非脱碳、非氧化和局部脱碳以

及非氧化和局部渗碳退火处理时，氢气、烃或氢气和烃的混合物的数量一般不选择低于残存的氧完全转变为水气、二氧化碳或水气同二氧化碳的混合物所需要的化学计量值1.5倍的那些值。

可以在700℃—1250℃的温度下进行钎焊金属，封接玻璃同金属、烧结金属粉末和陶瓷粉末或退火有色金属合金，采用氢气作为还原气，其流率是残存的氧完全转变为水气所需要的化学计量值的1.2—10.0倍左右。也可以在800℃—1250℃的温度下进行钎焊金属，封接玻璃同金属、烧结金属粉末和陶瓷粉末或退火有色金属合金，采用烃或烃同氢气的混合物作为还原气，其总流率为使残存在供给气中的氧完全转变为水气或二氧化碳同水气的混合物所需要的化学计量值的1.5倍—10.0倍左右。对于进行钎焊金属、封接玻璃同金属、烧结金属粉末和陶瓷粉末以及处理有色合金的工艺一般不选择氢气、烃或氢同烃的混合物的数量低于残存在供给气中的氧完全转变为水气、二氧化碳或水气同二氧化碳的混合物所需要的化学计量值的1.5倍的那些值。

根据本发明热处理的低、高碳钢和合金钢可以从美国金属学会出版的金属手册第9版热处理卷4中登载的组10xx, 11xx、12xx、13xx、15xx、40xx、41xx、43xx、44xx、46xx、47xx、48xx、50xx、51xx、61xx、81xx、86xx、87xx、88xx、92xx、93xx、50xxx、51xxx或52xxx中选取。从组2xx、3xx、4xx或5xx中选取的不锈钢也可以用描述过的工艺进行热处理。从组Ax, Dx, Ox或Sx中选择的工具钢，铁镍基合金〔例如耐热合金、镍合金，（例如镍铬铁合金和耐蚀、耐热镍合金）镍铜合金（例如蒙耐尔合金）〕钴基合金（例如海纳钴钨镍耐热合金

和镍铬钴合金)也可以用所述的工艺进行热处理。也可以利用本发明的工艺对金、银、镍、铜和从组C1xxxx, C2xxxx, C3xxxx, C4xxxx, C5xxxx, C6xxxx, C7xxxx, C8xxxx, C9xxxx 中选取的铜合金进行热处理。

为了用实验说明本发明,曾经在Watkins -Johnson传送带炉中完成了一系列退火和热处理试验,该炉可以在1150℃下工作。该炉的加热区由宽为8.75吋,高约4.9吋,长86吋的镍铬铁耐热合金601构成的外部加热的耐热马弗炉膛。由不锈钢制成的冷却区的宽为8.75吋,高为3.5吋,长为90吋,从外面用水对冷却区进行冷却。一个装在炉床上的8.25吋宽的柔性传送带用于使被热处理的试样通过炉子的加热和冷却区域。在所有的试验中,皮带的速度固定在约6吋/分。在图4的示意图中炉子60上的入口66和出口68上分别装有一个物理挡板62和64,它们的作用是防止空气进入炉中。事先同氢气混合的含有杂质的氮气供给气体混合物经过一个开口管引入部件70或通过放置在炉60中加热区中不同位置上的引入部件72、74中的一个被引入到过渡区。引入部件72、74可以是图3A-3I中所示的类型中的任何一种,加热区的供气位置72、74严格地位于加热区温度最高的区段,这个炉子温度分布曲线绘在图5和6中,在350标准呎³/小时的纯氮流过炉子60时,炉子的额定工作温度为750℃和950℃。这些温度分布曲线表明了当工件离开加热区后进入冷却区时,工件受到迅速冷却。工件迅速冷却常用在退火和热处理工艺中,从而有利于防止零件由于经常存在于冷却区的高含量的水气和二氧化碳而引起零件的氧化。因为在低温下需要比较大的 p_{H_2} / p_{H_2O} 和 p_{CO} / p_{CO_2} 值,

在冷却区 H_2 和 CO 还原较少，而 CO_2 和 H_2O 氧化更多，所以在炉子的冷却区很可能引起氧化。

由型号 102 铜合金制成的直径 $1/4$ 吋— $1/2$ 吋的试样和 8 吋长管试样或约 8 吋长，1 吋宽， $1/32$ 吋厚的条状试样被用来在 $600^\circ C - 750^\circ C$ 的温度下进行退火试验。对 9-k 和 14-k 金薄片在 $750^\circ C$ 下进行退火试验。选择 $700^\circ C - 1100^\circ C$ 的热处理温度对 0.2 吋厚约 8 吋长和 2 吋宽的低碳钢试样进行热处理。

如图 4 所示，通过 在规定的 S 1 和 S 2 位置取样来测定炉子 60 加热区的气氛组分， 通过在 S 3 和 S 4 位置取样测定在冷却区的气氛组分，对这些试样进行了残存的氧、水气（露点）、氢、甲烷、 CO 和 CO_2 的分析。

利用预先同氢混合的非低温法生产的氮气、工作温度在 $600^\circ C - 750^\circ C$ 范围内改变，完成了研究铜的光亮退火的多种试验。在这些试验中，或者采用一根模拟传统输送气体至炉内的方法的直开口管将气体导入到过渡区或加热区中，或者把一个能有效减少供给气速度和使气体在炉中分散开的多孔烧结的金属扩散器用于使气体导入炉子的加热区中。也可以用另一个特别设计以防止供给气体直接撞击到工件上的多孔烧结的金属扩散器将供给气导入炉子的加热区中。这些试验数据汇总在表 I 中。

表 1

	例 1	例 2	例 3 A	例 3 B	例 3 C	例 4	例 5 A	例 5 B	例 6	例 7
试样类型	铜	铜	铜	铜	铜	铜	铜	铜	铜	铜
热处理温度℃	700	700	750	750	750	700	700	750	700	700
供气的速率 (标准英尺 ³ /小时)	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
供气位置	过渡区	过渡区	过渡区	过渡区	过渡区	加热区	加热区	加热区	加热区	加热区
						(位置72)	(位置72)	(位置72)	(位置72)	(位置72)
供气部件的类型	开口管	开口管	开口管	开口管	开口管	开口管	开口管	开口管	多孔扩散器	多孔扩散器
供给气的组分										
氮, %	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
供给的氢气*, %	-	1.2	-	1.2	10.0	1.2	5.0	5.0	1.2	5.0
加热区气氛组分										
氧, ppm	<4,700	5-110	<4,300	<6	<6	<5	<9	<5	<5	<3
氢, %	—	0.1	—	0.1	<4.0	0.1-0.2	<4.0	4.0	0.15-0.2	4.0-4.1
露点, °C	-37	2.9到4.3	-60.0	+7.0	3.9	-3.5	—	7.2	2.3	1.3
冷却区气氛组分										
氧, ppm	4,200- 4,500	1,800- 3,300	4,500- 4,700	3,100- 4,300	470- 3,500	<5	<8	<6	<9	<3
氢, %	—	0.7-0.8	—	0.9	<4.0	0.1	<4.0	4.1	0.2	4.0-4.1
露点, °C	-40	-5.9 到 -17.7	-60.0	-7.5到 -18.6	3.9	-3.5	—	7.0	2.0	1.3
经热处理的试样的质量	严重氧化并起 铜	严重氧化	严重氧化并起 铜	严重氧化	严重氧化	氧化	氧化	部分氧化	部分氧化	部分氧化

* 将氢气与氮气混合, 并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

下面结合表 1 中所给出的数据概要地说明本发明的构思。

例 1

据上面所述, 铜合金试样在Walkins-Johnson炉中的退火温度为 700°C , 供给的氮气流率为 350 (标准呎³/小时), 此氮气含氮 99.5% , 含氧 0.5% 。使供给的气体经位于热处理炉过渡区且端部开口的直管引入炉中, 该直管的直径为 $3/4$ (吋)。在热处理工业中常用这种方法输送气体。所供给的氮的组分与用非低温的空气分离技术所制备出的普通氮气的组分类似。在对样品进行退火之前, 为了清洗炉子, 要用供给气体对炉子吹洗至少 1 小时。

该例中经退火的铜试样严重氧化并起鳞。如表 1 所示, 样品的氧化是由于在炉子的加热区和冷却区氧气的含量都很高而造成的。

该例表明, 用非低温方法制备的氮气残存有氧, 不能用于光亮退火铜。

例 2

除在供给气体中加入 1.2% 的氢气外, 用与例 1 相同的炉型、温度、试样、供气位置、同类供气部件、相同的供气流率及供气组分重复例 1 中所描述的铜退火试验。加入的氢气量应是供给的氮气中所残留的氧全部转变成水气所需要的化学计量值的 1.2 倍。

该例中经热处理的铜试样严重氧化。如表 1 中的数据所表示的那样, 在加热区供给气体中残存的氧几乎全部转变成了水气, 然而, 在冷却区气氛中所存在的氧没有全部转变成水气, 致使被退火的试样氧化。

按例 2 所处理的工件表明: 通过位于过渡区的开口管把预先同氢气混合的非低温法制备的氮气送入炉中不适合光亮退火铜。

例 3 A

除额定炉温为750℃外，用与例 1 相同的工序和操作条件重复例 1 中所描述的铜退火试验。

经这样处理的铜试样严重氧化并起鳞，因此，该例表明将用非低温法制备的氮气经位于过渡区的开口管送入炉中不适于光亮退火铜。

例 3 B

除采用 7 5 0 ℃炉温外，用与例 2 同样的工序和操作条件重复例 2 中所描述的铜退火试验，氢气量是供给的氮气中所含的氧全部转变成水气所需要的化学计量值的 1 . 2 倍。

经这样退火的铜试样氧化严重。虽然在加热区供给气体中存在的氧已全部转变为水气，但是冷却区内氧却没有全部转变为水气，因而导致样品氧化。

这些结果再次表明：通过位于过渡区的开口管把预先同略高于化学计量值的氢气混合的非低温法制备的氮气送入炉中不适于光亮退火铜。

例 3 C

除采用 7 5 0 ℃炉温并加入 1 0 %氢气外，用与例 2 相同的工序和操作条件重复例 2 中所描述的铜退火试验。氢气量是供给的氮气中所含的氧全部转变成水气所需的化学计量值的 1 0 倍。

经这样退火的铜试样氧化严重。虽然在加热区供给气体中存在的氧全部转变成了水气，但是在冷却区却没有全部转变成水气，因而导致样品氧化。

因此，该例表明通过位于过渡区的开口管把预先同过量氢气混合的非低温法制备的氮气送入炉中是不适于光亮退火铜的。

例 4

除将供给的混合气经位于炉子加热区的开口管（图 4 中位置 7 2）送入炉中外，用与例 2 相同的工序和操作条件重复例 2 所述的铜退火试验。为了将气体送入加热区，将一根直径为 1 / 2 吋的不锈钢管穿过冷却区插入炉中，该不锈钢管上装有直径为 3 / 4 吋开口朝下——即朝向样品 1 6' 的弯管。这样，进入炉子加热区的供给气直接撞击在试样上。这种输送气体的方法模拟了通过开口管将供给气送至炉内加热区的方案。所用的氢气量为供给气的 1 . 2 %，也是氧气全部转变为水气所需要的化学计量值的 1 . 2 倍。

该例中经退火的铜试样发生氧化。如表 1 所示，在炉子的加热区和冷却区供气中所含的氧均全部转变成了水气，炉内气氛对铜试样是非氧化性的，本应得到理想的光亮试样，但是出乎意外，试样依然被氧化。对炉内流体流率分布曲线及温度分布曲线进行仔细分析表明，送入的气体速率高而且没有被加热到足以使氧和氢在开口管附近充分反应的温度，因而使含有未反应的氧的冷氮气直接撞击试样，结果使试样氧化。

此例表明，不能用传统的开口管将预先混入了氢气的用非低温法制备的氮气送入炉内加热区对铜试样施行光亮退火。

例 5 A

如表 1 所示，除加入的氢气为 5 % 而不是 1 . 2 % 之外，用与例 4 中相同的工序和操作条件重复例 4 中所描述的铜退火试验。加氢量是氧气全部转变为水气所需要的化学计量值的 5 倍。

因为含有未反应的氧的冷氮气直接撞击试样，该例中经退火的铜试样依然被氧化。

此例表明，不能用传统的开口管把预先混入了过量氢气的非低温法制备的氮气送入炉内加热区施行光亮退火铜试样。

例 5 B

如表 1 所示，除炉温为 7 5 0 °C 而不是 7 0 0 °C 以外，用与例 5 A 中相同的工序和操作条件重复例 5 A 中所描述的铜退火试验。加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需要的化学计量值的 5 倍。

由于含有未反应的氧的冷氮气直接撞击试样，该例中经退火的铜试样仍然被氧化。

此例再次表明，不能用传统的开口管将预先混入了过量氢气的非低温法制备的氮气送入炉内加热区施行光亮退火铜试样。

例 6

除使输入的混合气通过一个直径为 1 / 2 吋，长为 6 吋的烧结型铬镍铁合金多孔扩散器外，采用与例 2 中相同的工序和操作条件重复例 2 中所描述的铜退火试验，上述多孔扩散器由座落在Connecticut州的Framington的Mott Metallurgical Corporation 提供。扩散器孔隙的平均尺寸约为 2 0 微米，通孔孔隙率为 4 0 - 5 0 %，扩散器位于炉 6 0 的加热区（图 4 中位置 7 2）。将多孔扩散器开口端安装在一根直径为 1 / 2 吋的不锈钢管上，另一端用一个普通的不透气的帽封闭，并将多孔扩散器通过出料门 6 8 进入炉 6 0 的冷却区插入炉中。这不仅有利于使供给气均匀分散在加热区内，而且也有利于加热供给气。加入含氧 0 . 5 % 的供给气中的氢气量为 1 . 2 %，此值是氧全部转变为水气所需要的化学计量值的 1 . 2 倍。

该例中经退火的铜试样存在局部氧化。正如在表 1 中对气氛分析的结果所指出的那样，在加热区和冷却区供给气中所含的氧全部转变

成了水气。这种扩散器有利于炉内供给气分散开，也有利于氧气转变成了水气。但是，因为仍有部分供给气没有被加热到足够高的温度，而使未反应的氧气撞击试样，随后，试样被氧化。

该例表明，将事先与氢混合的非低温法生产的氮气用多孔烧结的金属扩散器输送至工作温度为 700°C 的炉内加热区，看来不能光亮退火铜试样。

例 7

除加入的氢气为 5%，即为氧全部转变为水气所需的化学计量值的 5 倍外，采用与例 6 中相同的工序、供气部件及操作条件重复例 6 中所描述的铜退火试验。

该例中经退火的那些铜试样部分发亮，部分被氧化。如表 1 所示，虽然在炉子的加热区和冷却区内，供给气中残留的氧完全转变成了水气，甚至还有过量的氢气存在，但由于含有未反应氧的部分加热的一部分供给气冲击到试样上的作用占上风，所以样品仍被氧化，这表明：为了光亮退火铜试样，不能用多孔烧结金属扩散器将事先与氢混合的用非低温方法制备的氮气送到工作温度为 700°C 的炉子的加热区。

上述诸例证明：位于炉内冲击区或加热区的开口供气管不能用于把预先同氢气混合过的非低温法制备的氮气送入炉中施行光亮退火铜试样。尽管在某些情况下残存供给气中的氧在炉内加热区和冷却区完全转变成了水气，但是供给气中的氧在供给区附近没有完全转变为水气。据认为是由于供给气体以高速进入炉内而没有足够时间将其加热到能使供给气中残存的氧同氢反应的温度。其结果是含有未反应的氧气的供给气撞击试样，从而导致试样发生氧化。

上述例子表明采用多孔扩散器之所以能提高产品质量，是因为：

1) 降低了供给气的速度, 和 2) 使供给气在炉中的分布更均匀。据认为多孔扩散器促进了对供给的混合气体的加热, 但是看起来还不能将供给气加热到足以使未反应的氧气不直接撞击到试样上的高温。因此为了使残存的氧转变为水气, 曾试图把选用较高温度($>700^{\circ}\text{C}$)同采用多孔扩散器结合起来完成对铜的光亮退火。根据初步试验的结果还可以认为, 利用多孔扩散器有利于供给区附近全部残存的氧气的转变, 也有助于防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上, 因此保证了在各种不同尺寸的炉中尤其是在高度大于 4 吋、工作温度较高($>700^{\circ}\text{C}$)的炉中对铜进行光亮退火。

为了详细描述本发明, 还进行了一系列其它的试验。这一系列试验的数据汇总在表 2 中, 下面对该表进行讨论。

表 2

	<u>例2-1</u>	<u>例2-2</u>	<u>例2-3</u>
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	700°C	700°C	700°C
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.2	1.5	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<5	<4
氢, %	0.2	0.5	4.0-4.1
露点, °C	3.3	3.3	2.8
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<5	<4
氢, %	0.2	0.5	4.0
露点, °C	2.5	3.9	3.3
经热处理的试样的质量	发亮	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-4	例2-5	例2-6
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	700	700	700
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.75	99.75
氧, %	0.5	0.25	0.25
氢*, %	10.0	0.6	1.0
加热区气氛组分			
氢, ppm	<4	<4	<4
氢, %	-	0.1	0.5
露点, °C	3.3	-7.8	-8.3
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<9	<6
氢, %	-	0.1	-0.5
露点, °C	3.3	-7.8	-8.9
经热处理的试样的质量	发亮	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	<u>例2-7</u>	<u>例2-8</u>	<u>例2-9</u>
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	700	700	700
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.75	99.75	99.0
氧, %	0.25	0.25	1.0
氢*, %	5.0	10.0	2.2
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	<4
氢, %	4.5	-	0.2
露点, °C	-8.3	-7.2	+12.8
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<5	<4	<4
氢, %	4.5	-	0.2
露点, °C	-8.3	-7.8	+12.8
经热处理的试样的质量	发亮	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-10	例2-11	例2-12
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	700	650	650
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.0	99.5	99.5
氧, %	1.0	0.5	0.5
氢*, %	4.0	1.2	1.5
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<5	<2
氢, %	0.5	0.25	~0.6
露点, °C	+11.1	+5.0	+3.8
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<7	140-190	22-24
氢, %	0.5	0.35	0.6
露点, °C	+12.2	+4.4	+3.33
经热处理的试样的质量	发亮	氧化	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-13	例2-14	例2-15
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	650	600	600
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	5.0	1.2	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<5	<4
氢, %	4.0	~0.25	4.1
露点, °C	+3.9	+2.8	+3.3
冷却区气氛组分			
氧, ppm	13	1150-1550	225-620
氢, %	4.0	~0.5	~4.2
露点, °C	+3.9	-2.2	+1.1
经热处理的试样的质量	发亮	氧化	氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-16	例2-17	例2-18
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	600	600	600
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.75	99.75
氧, %	0.5	0.25	0.25
氢*, %	10.0	7.5	10.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<6	<6	<6
氢, %	-	-	-
露点, °C	+4.4	-6.7	-6.7
冷却区气氛组分			
氧, ppm	130	46	48
氢, %	-	-	-
露点, °C	+2.8	-7.2	-6.7
经热处理的试样的质量	氧化	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-19	例2-20	例2-21
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	750	750	750
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	450
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.0	1.5	1.5
加热区气氛组分			
氧, ppm	<6	<2	<4
氢, %	0.0	0.5	0.5
露点, °C	+3.9	+4.4	-
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<5	<3	<4
氢, %	0.0	0.5	0.5
露点, °C	+3.9	+1.7	-
经热处理的试样的质量	氧化	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-22	例2-23	例2-24
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	750	750	750
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	550	650	750
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.5	1.5	1.5
加热区气氛组分			
氧, ppm	<5	<6	<4
氢, %	0.5	0.5	0.5
露点, °C	+3.9	+3.9	+3.3
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<9	<15	<30
氢, %	0.5	~0.6	0.5
露点, °C	+3.3	+3.3	+3.9
经热处理的试样的质量	发亮	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-25	例2-26	例2-27
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	750	750	750
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	850	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.5	1.2	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<6	<4	<3
氢, %	0.5	~0.3	~3.8
露点, °C	+3.3	+2.8	+6.1
冷却区气氛组分			
氧, ppm	60-330	<4	<3
氢, %	~0.5	~0.3	~3.8
露点, °C	+1.7	+3.9	+4.4
经热处理的试样的质量	氧化	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-28	例2-29	例2-30
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	750	750	750
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	10.0	1.2	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<3	<4	<4
氢, %	-	0.2	4.0
露点, °C	+4.4	+5.9	+6.4
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	<4
氢, %	-	0.2	4.0
露点, °C	+3.3	+5.6	+6.1
经热处理的试样的质量	发亮	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	例2-31	例2-32	例2-33A
试样类型	铜	铜	铜
热处理温度, °C	350	350	350
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	750	750	750
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件的类型	朝向炉顶的开口管	朝向炉顶的开口管	朝向炉顶的开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.5	1.5	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	900-5800	<7	<4
氢, %	0.1	0.45	4.0
露点, °C	+11.3→11.9	+8.1	+7.8
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<3	<5	<3
氢, %	0.5	0.45	4.0
露点, °C	+7.2	+7.8	+7.9
经热处理的试样的质量	严重氧化	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

	<u>例2-33B</u>	<u>例2-33C</u>
试样类型	铜	铜
热处理温度, °C	500	850
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	750	750
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件的类型	朝向炉顶的开口管	朝向炉顶的开口管
供给气的组分		
氮, %	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5
氢*, %	5.0	5.0
加热区气氛组分		
氧, ppm	<3	<4
氢, %	4.2	4.0
露点, °C	+7.3	+6.0
冷却区气氛组分		
氧, ppm	<3	<4
氢, %	4.3	4.0
露点, °C	+6.8	+6.0
经热处理的试样的质量	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 2 (续)

试样类型	例2-34		例2-35	
	铜-镍合金	铜-镍合金	铜-镍合金	铜-镍合金
	706#	715#	706#	715#
热处理温度, ℃	700		700	
供气的流率 (标准呎 ³ /小时)	350		350	
供气位置	加热区(位置74)		加热区(位置74)	
供气部件的类型	改进型多孔扩散器		改进型多孔扩散器	
供给气的组分				
氮, %	99.5		99.5	
氧, %	0.5		0.5	
氢*, %	1.2		5.0	
加热区气氛组分				
氧, ppm	<5		<5	
氢, %	0.2		3.9	
露点, ℃	+15.5		+14.5	
冷却区气氛组分				
氧, ppm	<6		<6	
氢, %	0.2		3.9	
露点, ℃	+15.8		+14.6	
经热处理的试样的质量	发亮	发亮	发亮	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

例 2 - 1

除对位于炉子加热区（图 4 中位置 7 2）的多孔扩散器选用不同结构外，采用与例 6 中相同的工序、相同的供气流率、供气组分及操作条件，重复例 6 中所描述的铜退火试验。图 3 C 中所示的整个圆柱形扩散器 4 0 是组装成的，它包括一个由不锈钢材料烧结成直径为 3 / 4 吋、长 6 吋的上半部 4 4，上半部孔隙的平均尺寸为 2 0 微米，通孔孔隙率变化范围为 4 0 - 5 0 %，这种部件可由 Mott Metallurgical Corporation 提供。扩散器 4 0 的下半部 4 6 是由不透气的不锈钢制成的，扩散器 4 0 的一端 4 2 包住扩散器，扩散器的另一端 4 3 同一根直径为 1 / 2 吋的不锈钢送气管相连，此送气管穿过冷却端连廊 6 8 插入炉 6 0 中。将扩散器 4 0 的下半部 4 6 与处理的工件 1 6'（带撇号的）平行安装，这样，基本上能使供给气的气流朝向炉子的热顶板并可防止含有未反应的氧气的供给气直接撞击到试样 1 6' 上。在该例中，所采用的氮气（99.5 % N_2 和 0.5 % O_2 ）的流率为 350 标准呎³/小时，加入的氢气量为 1.2 %，如表 2 所示，此量为氧气全部转变为水气所需要的化学计量值的 1.2 倍。

表 2 的数据表明，按照该例进行退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化迹象。在炉子的冷却区和加热区供气中所含的氧均全部转变成了水气。

该例表明了防止含有未反应的氧气的供给气直接撞击试样有助于生产高质量的退火铜度试样。该例还表明，为了生产出如镜面抛光的高质量铜试样，加入的氢气量应略高于化学计量值。更重要的是，此试验证明将非低温法制取的氮气预先同氢气混合可用于在 700 °C 条件下光亮退火铜。

例 2 - 2

除在供给的氮气中加入 1 . 5 % 的氢气外, 采用与例 2 - 1 中完全相同的准备工作、工序、操作条件及供气部件重复例 2 中所描述的铜退火试验。加入的氢气量是氧气全部转变为水气需要的化学计量值的 1 . 5 倍。

对经这样退火的铜试样进行检查表明, 这些试样是光亮的, 没有任何被氧化的迹象, 通过此例表明, 防止含有未反应的氧气的供给气直接撞击到试样上, 而且加入的氢气量高于化学计量值基本上可生产出合格的光亮退火铜工件。

例 2 - 3 和例 2 - 4

除在供给的氮气中分别加入 5 . 0 % 和 1 0 . 0 % 的氢气外, 采用与例 2 - 1 和例 2 - 2 中完全相同的准备工作、工序、操作条件及供气部件补充进行铜退火试验 (参见表 2) 。加入的氢气量分别为氧气全部转变为水气所需要的化学计量值的 5 . 0 倍和 1 0 . 0 倍。

按这种条件进行退火的铜试样是光亮的, 也没有任何被氧化的迹象, 这说明为了在 7 0 0 °C 条件下光亮退火铜, 可将比化学计量值高得多的氢气量与用非低温法制剂取的氮混合。

例 2 - 5

如表 2 所示, 除供给气中含有 0 . 2 5 % 的氧气以及加入 0.6 % 的氢气外, 用与例 2 - 1 完全相同的准备工作、相同的工序、相同的供气流量、操作条件及相同的供气部件进行其他的铜退火试验。所加入的氢气量为氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 1 . 2 倍。

按这种条件进行退火的铜试样是光亮的, 没有任何被氧化的迹象, 这说明在用非低温法制取的含有少量氧气的氮气中加入高于化学计量

值的氢气量可以在 700℃条件下用来光亮退火铜，而且可防止含有未反应的氧的供给气直接冲击到试样上。

例 2 - 6， 2 - 7 和 2 - 8

除加入的氢气量分别为 1.0%，5.0%和 10.0%外，在与例 2 - 5 完全相同的条件下重复例 2 - 5 中所描述过的铜退火试验（见表 2）。所加入的氢气量分别为氧气全部转变为水气所需要的化学计量值的 2.0 倍，10.0 倍和 20.0 倍。

经这样退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这再一次证明，只要用非低温法制备的含有少量氧气的氮气中加入高于化学计量值的氢气，且含有未反应的氧的供给气不直接撞击到试样上就可用于在 700℃条件下光亮退火铜。

例 2 - 9

如表 2 所示，在本例中除供给的氮气中含 1.0%的氧气以及加入 2.2%的氢气外，再次重复例 2 - 1 所描述过的铜退火试验。所加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需要的化学计量值的 1.1 倍。

经这样退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这进一步证明，只要用非低温法制备的含氧量高的氮气中加入高于化学计量值的氢气，且含有未反应的氧的供给气不直接撞击到试样上就可用于在 700℃条件下光亮退火铜。

例 2 - 10

除在供给气中加入 4.0%的氢气外，重复例 2 - 9 中所描述过的铜退火试验，加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 2.0 倍。

经这样退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这进一

步断定，在用非低温法制备的含氧量高的氮气中加入高于化学计量值的氢气，且含有未反应的氧的供给气不直接撞击试样就可用于在 700℃ 条件下光亮退火铜。

例 2 - 1 1

除额定炉温在热区为 650℃ 外，用与例 2 - 1 完全相同的准备工作，相同的工序，相同的供气部件及操作条件重复例 2 - 1 中所描述过的铜退火试验（见表 2）。供给气中的含氧量为 0.5%，加入的氢气量为 1.2%（氢气量等于氧全部转变为水气所需的化学计量值的 1.2 倍）。

经这样退火的铜试样发生氧化，这表明在 650℃ 的条件下采用在非低温法制取的氮气中加入略高于化学计量值的氢气对光亮退火铜而言是不够的。

例 2 - 1 2

除加入的氢气为 1.5% 而不是 1.2%（氢气量等于氧全部转变为水气所需的化学计量值的 1.5 倍）外，在完全相同的条件下重复例 2 - 1 1 中所描述过的及表 2 中所给出的铜退火试验。

经这样退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这证明，为了光亮退火铜，在 650℃ 的条件下可以采用在非低温法制取的氮气中加入为化学计量值 1.5 倍的氢气量，同时还表明在 650℃ 条件下用非低温法制取的氮气进行光亮退火铜所需的最低氢气量大于 700℃ 时所需的最低氢气量。

例 2 - 1 3

如表 2 所说明的那样，除在供给气中加入 5.0% 而不是 1.2% 的氢气外（氢气量等于氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 5.0

倍)，在相同的条件下重复例 2 - 1 1 中所描述过的铜退火试验。

经这样退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这表明在 6 5 0 °C 条件下在非低温法制取的氮气中加入高于化学计量值 1.2 倍的氢气对铜能进行光亮退火。

例 2 - 14

除炉子在 6 0 0 °C 的额定温度下工作外，用例 2 - 1 中的工序进行其他的铜退火试验。供给气中的含氧量为 0 . 5 %，加入的氢气量为 1 . 2 %（氢气量等于氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 1 . 2 倍）。

经这样退火的试样发生氧化，这表明要在 6 0 0 °C 条件下光亮退火铜在非低温法制取的氮气中加入的氢气量为其化学计量值的 1 . 2 倍是不够的。

例 2 - 1 5

除加入供给气中的氢气量为 5 . 0 % 而不是 1 . 2 % 外，用例 2 - 1 4 中所描述的条件进一步对铜退火进行试验（氢气量等于其化学计量值的 5 . 0 倍）。

经这样退火的铜试样发生氧化，这表明对光亮退火铜而言，在 6 0 0 °C 条件下在用非低温法制取的氮气中加入为化学计量值 5.0 倍的氢气是不够的。

例 2 - 1 6

除在供给气中加入 1 0 . 0 % 而不是 1 . 2 % 的氢气（氢气量等于其化学计量值的 1 0 . 0 倍）外，再次重复例 2 - 1 4 中所描述过的铜退火试验。

由于在冷却区含氧量高，经这样退火的铜试样被氧化，这表明在

600℃条件下在非低温法制取的氮气中即使加入的氢气量为化学计量值的10.0倍对光亮退火铜而言也是不合格的。

例 2-17

如表2所示，除供给的氮气中含0.25%的氧并加入7.5%的氢气外，重复例2-14中所描述过的铜退火试验。所加入的氢气量是化学计量值的15.0倍。

经这样退火的铜试样是光亮的，没有任何氧化的迹象，这表明在温度为600℃退火过程中将高于化学计量值10.0倍的氢气加入非低温法制取的氮气中的条件下可以施行光亮退火铜。

例 2-18

在加入10%的氢气（氢气量等于化学计量值的20.0倍）的情况下重复例2-17所描述过的铜退火试验，其结果是试样被光亮退火而没有任何氧化的迹象。此例也表明在温度为600℃退火过程中加入用非低温法制取的氮气中的氢气量高于化学计量值10.0倍的条件可以施行光亮退火铜。

例 2-19

如表2所示，除将炉子加热到温度为750℃、加入的氢气量等于化学计量值而不是高于化学计量值外，用例2-1中所描述的工序进行铜退火试验。

尽管供给气中所含的氧大部分都转变成了水气，经这样退火的铜试样仍然被氧化，这表明对光亮退火铜而言，在非低温法制取的氮气中加入等于化学计量值的氢气是不够的。

例 2-20

用加入1.5%的氢气（氢气量等于化学计量值的1.5倍）的

条件重复例 2 - 1 9 中所描述的铜退火试验，得到的试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象。因此，该例说明，为了在 7 5 0 °C 条件下对试样光亮退火，需要在非低温法制取的氮气中加入高于化学计量值的氢气。

例 2 - 2 1 至 2 - 2 4

如表 2 所指出的那样，加入 1 . 5 % 的氢气并使非低温法制取的氮气的总流率从 4 5 0 标准呎³ / 小时变化到 7 5 0 标准呎³ / 小时重复四次如例 2 - 1 9 中所描述的铜退火试验。供给氮气中的含氧量为 0 . 5 %，所加的氢气量为化学计量值的 1 . 5 倍。

经这样退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这说明采用在非低温法制备的高流率的氮气中加入高于化学计量值的氢气可用于光亮退火铜。

例 2 - 2 5

在加入 1 . 5 % 的氢气并使 非低温法制取的含 0 . 5 % 氧的氮气的总流率为 8 5 0 标准呎³ / 小时的条件下重复例 2 - 1 9 中所描述的铜退火试验。如表 2 所示，加入的氢气量为化学计量值的 1 . 5 倍，由于在冷却区氧气没有全部转变为水气，致使被退火的铜试样氧化。可以认为在高流率的条件下，没有足够的时间使供给气变热，也没有足够的时间使氧和氢发生反应。

例 2 - 2 6

除扩散器的长度为 4 吋而不是 6 吋外，采用同样结构的扩散器在炉温为 7 5 0 °C 条件下重复例 2 - 1 中所描述的铜退火试验。如表 2 所示，氮气（含氮 9 9 . 5 %，含氧 0 . 5 %）的流率为 3 5 0 标准呎³ / 小时，加入的氢气量为 1 . 2 %（氢气量等于化学计量值的 1 . 2 倍）。

按这种工序进行退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这说明在炉子的加热区和冷却区供给气中的氧都全部转变成了水气。

因此，在非低温法制取的氮气中只要加入高于化学计量值的氢气，就可采用小的改进型多孔扩散器对铜施行光亮退火。也就是说只要有足够的时间加热供给气及使含有未反应的氧的供给气不直接撞击到试样上，就可对铜施行光亮退火。

例 2 - 2 7 和例 2 - 2 8

分别加入 5 . 0 % 和 1 0 . 0 % 的氢气（氢气量分别等于化学计量值的 5 . 0 倍和 1 0 . 0 倍）重复例 2 - 2 6 中所描述过的铜退火试验。

经这样退火的试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这表明在非低温法制取的氮气中只要加入的氢气量高于化学计量值，而且使含有未反应的氧气的供给气不直接撞击到试样上就可采用小型多孔扩散器对铜施行光亮退火。

例 2 - 2 9

除炉温为 7 5 0 °C、扩散器长 2 吋外，在 2 - 1 所描述的条件下进行铜退火试验。如表 2 所示，氮气（含氮 9 9 . 5 %，含氧 0.5 %）的流率为 3 5 0 标准呎³/小时，加入的氢气量为 1 . 2 %（氢气量等于化学计量值的 1 . 2 倍）。

按这种工序进行退火的试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这表明在冷却区和加热区的供给气中所含的氧均全部转变成为了水气。

因此，在非低温法制取的氮气中，只要加入的氢气量高于化学计量值，而且使含有未反应的氧气的供给气不直接撞击到试样上就可采用小型扩散器对铜施行光亮退火。

例 2 - 3 0

加入 5 . 0 % 的氢气 (氢气体积等于化学计量值的 5 . 0 倍) 重复例 2 - 2 9 中所描述的铜退火试验, 其结果是试样光亮退火, 没有任何被氧化的迹象。

该试验结果再次表明, 在非低温法制取的氮气中只要加入的氢气体积高于化学计量值, 而且使含有未反应的氧气的供给气不直接撞击到试样上, 就可采用小型扩散器对铜施行光亮退火。

例 2 - 3 1

除用与图 3 A 中所示的那种位于加热区 (热区) (图 4 中的位置 7 2) 的 供气管相同的供气管 3 0 外, 在例 4 所描述的条件重复铜退火试验。管 3 0 由直径为 3 / 4 吋, 带有一段弯头的管子制成, 该弯头上有一个朝向炉子 6 0 的顶板 3 4 的排气端 3 2。因此, 供给气不直接撞击试样而由炉顶加热, 致使在供给气与试样接触之前氧与氢就发生了反应。供给气中氧浓度为 0 . 5 %, 加入的氢气体积为 1 . 5 % (氢气体积等于化学计量值的 1 . 5 倍)。

如表 2 所示, 由于加热区中存在的氧浓度高, 该例中经退火的铜试样氧化严重。对炉子进行仔细分析表明, 这种送入供给气的方法会将大量空气从外界吸入加热区, 因而使样品氧化严重。

例 2 - 3 2

除使弯管的开口端处于位置 7 4 处而不是置于如图 4 所示的炉 6 0 内位置 7 2 处外, 采用带有弯头部分的供气管 3 0 重复例 2 - 3 1 中所描述的铜退火试验, 该弯头部分有朝向炉顶 3 4 的开口端 3 2。显然, 从位置 B 供给气体不会将外界的空气吸入加热区。所供给的氮气中氧浓度为 0 . 5 %, 加入的氢气体积为 1 . 5 % (氢气体积等于化学计量值

的 1 . 5 倍) 。

按这种方法进行退火的铜试样是光亮的，没有任何被氧化的迹象，这表明在 非低温法制取的氮气中加入高于化学计量值的氢气并使含有未反应的氧气的供给气不直接撞击到试样上、使供气管为适当的形状并位于炉内加热区中合适的地方就可以对铜试样施行光亮退火。

例 2 - 3 3 A

除加入 5 . 0 % 的氢气 (氢气量等于化学计量值的 5 . 0 倍) 外，重复例 2 - 3 2 中所描述的铜退火试验。

经该方法退火的铜试样是光亮的，没有任何氧化的迹象，这证明出口朝向炉顶板的开口管可用于在非低温法制取的氮气中加入的氢气量高于化学计量值的条件下光亮退火铜。

例 2 - 3 3 B

除使氮气 (加入的氢气量为化学计量值的 5 . 0 倍) 的流率为 5 0 0 标准呎³ / 小时外，重复例 2 - 3 3 A 中所描述的铜退火试验。

在该例中，经退火的铜试样是光亮的，没有任何氧化的迹象，这进一步证明出口朝向炉顶板的开口管可用于把非低温法制取的氮气中加入的氢气量高于化学计量值的混合气送入炉中进行光亮退火铜。

例 2 - 3 3 C

除使氮气 (加入的氢气量为化学计量值的 5 . 0 倍) 的流率为 8 5 0 标准呎³ / 小时外，重复例 2 - 3 3 A 中所描述的铜退火试验。

该例中经退火的铜试样是光亮的，没有任何氧化的迹象，这表明出口朝向炉顶的开口管可用于在非低温法制取的氮气中加入的氢气量高于化学计量值的条件下光亮退火铜。

从汇总在表 2 中的上述数据中可以清楚地看出，当采用非低温法

制备的氮气进行退火时，只要加入供给的混合气中的氢气量高于化学计量值，就可用改进的多孔扩散器对铜施行光亮退火，上述多孔扩散器既有利于加热和供给气的均匀分布，又可防止含未反应的氧气的供给气直接撞击到工件上。此外，从该例中意外地发现，光亮退火铜所需的氢气量随炉温而异。图 7 表示出了将表 2 中与非低温法制取的氮气的总流率为 $350 \text{ 标准呎}^3 / \text{小时}$ 相应的有关数据绘制成的曲线，从图 7 中可以确定出用非低温法制取的氮气进行光亮退火铜的合格和不合格的工作区域。对光亮退火铜合格的区域可以随供给气的总流率和炉结构而变。

已进行的试验证实了炉温恒定为 700°C 在非低温法制取的氮气中预先混入氢气的条件下光亮退火铜合金的工艺。在该试验中经退火的铜合金是铜镍合金，这些铜合金是分别含 10% 和 30% 的镍的 706 合金和 715 合金。

例 2 - 3 4

采用 $350 \text{ 标准呎}^3 / \text{小时}$ 流率的含有 $99.5\% \text{ N}_2$ 和 $0.5\% \text{ O}_2$ 的非低温法生产的氮气在操作温度为 700°C 的 Watkins-Johnson 炉中对 706 号和 715 号铜-镍合金试样进行退火。试样的形状为管状，其直径为 $3/4$ 吋，长 7 吋。氮气预先同 1.2% 的氢气混合，此氢气量略高于氧气完全转变为水气所需的化学计量值。

将如图 3 C 中所标出的部件号 40 及例 2 - 1 中描述的长 6 吋的改进的多孔扩散器通过冷却区插入炉内，可将供给气引入炉子的加热区内（图 4 中位置 74）。

按此工序退火的铜-镍合金是光亮的，没有任何氧化的迹象，这说明在冷却区和加热区供给气中所含的氧均全部转变成了水气。

此例表明防止含未反应的氧气的供给气直接撞击试样上有助于生产出高质量的退过火的铜-镍合金试样。该例还表明在 700℃ 条件下为了获得如镜面抛光的退火的铜-镍合金试样，当采用非低温法制取的氮气时，需在氮气中加入略高于化学计量值的氢气。

例 2-35

如表 2 所示，除加入的氢气量为 5.0% 外重复例 2-34 中所描述的退火试验。加入的氢气量为氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 5.0 倍。

按此例退过火的铜-镍合金试样是光亮的，没有任何氧化的迹象，这说明为了获得如镜面抛光的退火的铜-镍合金，防止含未反应的氧气的氮气直接撞击到试样上并加入高于化学计量值的氢气是重要的。

除对铜和铜-镍合金进行处理的研究外，还研究了采用在非低温法制备的氮气中预先混入氢气的方法对碳钢在温度从 650℃ 变到 1100℃ 范围内进行可控氧化退火及光亮退火。通过一个开口管或者将供给气送入过渡区或者将其送入加热区的方法模拟了将气体送入炉内的常规方法，也常用有助于降低供气速度及使供给气在炉内均匀分布的多孔烧结型扩散器将气体送入炉子的加热区内。此外，还采用专门设计成能防止供给气直接撞击到工件上的多孔烧结型扩散器将气体送入炉子的加热区内。

表 3 列出了用现有方法及本发明的方法在气氛中对碳钢进行退火的一系列试验结果。

还对用在非低温法制取的氮气中预先混入氢气的方法退过火的碳钢试样进行了脱碳检验。

对原材料的检验表明，没有发生任何脱碳，而在非低温法制取的

预先同氢气混合的氮气氛中被加热的碳钢出现表面脱碳,表面脱碳深度从0.003吋至0.010吋。

表3

	<u>例3-8</u>	<u>例3-9</u>	<u>例3-10</u>
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	过渡区	过渡区
供气部件类型	开口管	开口管	开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	-	1.2	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	4300	<6	<4
氢*, %	-	~0.25	4.0
露点, °C	-60.0	+7.0	+7.2
冷却区气氛组分			
氧, ppm	4700	3100至4300	4300
氢, %	-	0.9	4.6
露点, °C	-60.0	-7.5至-18.6	-12.2
经热处理的试样质量	严重氧化并起鳞	均匀致密氧化	均匀致密氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表3(续)

	例3-11	例3-12A	例3-12B
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	850	850
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	过渡区	过渡区
供气部件类型	开口管	开口管	开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	10.0	1.2	3.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<6	<4	<3
氢*, %	-	~0.4	~2.0
露点, °C	+7.0	+6.5	+7.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	4300	3500	3300
氢, %	-	1.0	2.7
露点, °C	-10.8	-8.4	-7.7
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀致密氧化	均匀致密氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表3(续)

	例3-12C	例3-12D	例3-13A
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	850	850	950
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	过渡区	过渡区
供气部件类型	开口管	开口管	开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	5.0	10.0	1.2
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<3	<2
氢*, %	~4.0	-	~0.3
露点, °C	+7.0	+6.1	+6.5
冷却区气氛组分			
氧, ppm	3100	2700	3300
氢, %	4.0	-	0.9
露点, °C	-5.4	-4.0	-6.8
经热处理的试样 的质量	均匀致密氧化	均匀致密氧化	均匀致密氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表3(续)

	例3-13B	例3-13C	例3-13D
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	950	950	950
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	过渡区	过渡区
供气部件类型	开口管	开口管	开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	3.0	5.0	10.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	<5
氢*, %	2.0	~4.1	-
露点, °C	+6.6	+6.6	+6.4
冷却区气氛组分			
氧, ppm	3000	2900	2400
氢, %	2.6	-	-
露点, °C	-6.2	-6.1	-3.8
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	氧化不均匀	氧化不均匀

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表3(续)

	例3-14A	例3-14B	例3-14C
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	1100	1100	1100
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	过渡区	过渡区
供气部件类型	开口管	开口管	开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.2	3.0	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<2	<2
氢*, %	~0.3	2.2	4.2
露点, °C	+2.6	+3.5	+3.7
冷却区气氛组分			
氧, ppm	2800	2400	2100
氢, %	0.8	2.5	4.5
露点, °C	-4.9	-3.3	-1.1
经热处理的试样的质量	氧化不均匀	氧化不均匀	氧化不均匀

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表3(续)

	例3-14D	例3-15	例3-16
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	1100	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	开口管	朝下的开口管	朝下的开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	10.0	1.2	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<6	<5
氢*, %	-	~0.2	4.0
露点, °C	+3.2	+7.0	+7.2
冷却区气氛组分			
氧, ppm	2000	<6	<6
氢, %	-	~0.2	4.1
露点, °C	-1.5	+7.1	+7.0
经热处理的试样 的质量	氧化不均匀	氧化不均匀	氧化不均匀

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表3(续)

	<u>例3-17</u>	<u>例3-18</u>	<u>例3-19</u>
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	1100	1100
供气速率	350	350	350
(标准呎 ³ /小时)			
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	朝下的开口管	朝下的开口管	朝下的开口管
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	10.0	1.2	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<5	<5	<4
氢*, %	-	~0.1	~4.0
露点, °C	+6.7	-	-
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<3	<3	<2
氢, %	-	~0.1	4.0
露点, °C	+6.1	-	-
经热处理的试样的质量	氧化不均匀	氧化不均匀	部分发亮部分氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表3(续)

	<u>例3-20</u>
试样类型	碳钢
热处理温度, °C	1100
供气速率	350
(标准呎 ³ /小时)	
供气位置	加热区(位置72)
供气部件类型	朝下的开口管
供给气的组分	
氮, %	99.5
氧, %	0.5
氢*, %	5.0
加热区气氛组分	
氧, ppm	<4
氢*, %	~4.0
露点, °C	-
冷却区气氛组分	
氧, ppm	<2
氢, %	4.0
露点, °C	-
经热处理的试样	部分光亮, 部分氧化
的质量	

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

例 3 - 8

用流率为 3 5 0 标准呎³ / 小时, 含氮 9 9 . 5 %, 含氧 0 . 5 % 的氮气在温度为 7 5 0 °C 的 Watkins-Johnson 炉中对上述碳钢试样进行退火处理。正如在热处理工业中常做的那样, 用位于炉内过渡区的直径为 3 / 4 吋的管子将气体送入炉内。为了清洁炉子, 在对试样进行热处理之前, 将与非低温空气分离技术所制取的普通氮气组分相似的氮气吹洗炉子, 至少吹洗一小时。

对钢试样进行退火之后发现由于在炉子的加热区和冷却区都存在高含量氧气, 而引起试样严重氧化和起鳞, 这说明由于非低温法制取的氮气中残留氧不能用来退火钢件。

例 3 - 9

除在供给气中加入 1 . 2 % 的氢气外, 用与例 3-8 相同的炉子、温度、试样及供气位置、同类供气部件、一样的供给气流率和组分及相同的退火工序重复例 3 - 8 中所描述的碳钢退火试验, 所加入的氢气量是供给的氮气中残存的氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 1 . 2 倍。

按此工序进行过热处理的钢试样表面生成一层均匀致密的氧化层。如表 3 所示, 虽然在加热区供给气所存在的氧气全部转变成了水气, 在冷却区没有全部转变成水气, 但是这种工艺对于均匀氧化试样仍是能令人满意的而在试样表面不起鳞和起坑。

因此通过一根位于过渡区的开口管将预先同高于化学计量值的氢气混合的非低温法生产的氮气送入热处理炉的方法对于在 7 5 0 °C 下进行氧化退火钢可以作为一道合格的工序。

例 3 - 1 0 和例 3 - 1 1

除加入的氢气量分别为 5 % 和 1 0 % (氢气量等于供给氮气中残存的氧全部转变成水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍和 1 0 . 0 倍) 外, 选用相同的设备和相同的操作条件重复例 3 - 9 中所描述的碳钢热处理工艺。

经此方法处理的试样在其表面产生一层致密的均匀氧化层而没有起鳞和起坑。虽然在加热区供给气中残存的氧全部转变成了水气, 在冷却区没有全部转变成水气, 但是在 7 5 0 °C 条件下用本例的方法氧化退火钢仍是合格的。

经处理的试样表明为了对产品进行光亮退火, 在用非低温法制取的氮气中即使加入极过量的氢气, 仍不能用位于过渡区的开口供气管。

例 3 - 1 2 A

如表 3 所示, 除炉温选用 8 5 0 °C 外, 按例 3 - 9 中所用的工艺重复碳钢退火试验, 其中所加入的氢气量为化学计量值的 1 . 2 倍。

如此处理过的钢试样的表面有一层致密均匀的氧化层而没有起鳞和起坑。表 3 中的数据表明, 虽然在加热区供给气中存在的氧全部转变成了水气, 在冷却区没有全部转变成水气, 但是在 8 5 0 °C 条件下用本例的方法氧化退火钢仍是合格的。

例 3 - 1 2 B, 3 - 1 2 C 和 3 - 1 2 D

除所加入的氢气分别为 3 %, 5 % 和 1 0 % 外 (氢气量分别等于氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3 . 0 倍, 5 . 0 倍和 10.0 倍), 选用例 3 - 1 2 A 中的工艺对另外一些碳钢试样进行热处理。

业已发现, 经热处理的钢试样氧化均匀, 其表面有一层致密氧化层而没有起鳞和起坑。据表 3 中给出的数据, 虽然在加热区供给气中

残存的氧全部转变成了水气，在冷却区没有全部转变成水气，但是，将预先混入了过量氢气的用非低温法制取的氮气通过位于过渡区的开口管引入炉内，在 850°C 条件下用本例的方法氧化退火钢仍是合格的。

例 3 - 1 3 A

除炉温为 950°C 外（加入的氢气量等于化学计量值的 1.2 倍），选用与例 3 - 9 中相同的过程和操作条件，对另外的碳钢进行退火试验。

经处理的这些试样氧化均匀，其表面生成一层致密氧化层而没有起鳞和起坑。

此例再次说明通过位于过渡区的开口管将预先混合了高于化学计量值的氢气的，用非低温法制取的氮气送入工作温度为 950°C 的炉内，所获得的氧化退火钢是合适的。

例 3 - 1 3 B

除加入 3% 的氢气外（氢气量等于氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3.0 倍），按例 3 - 1 3 A 中所用的工艺对碳钢进行退火。

经退火的试样氧化均匀，表面生成一层致密氧化层，而没有起鳞和起坑。此例中的数据再次表明在加热区供给气中残存的氧全部转变成水气，在冷却区没有全部转变成水气。

由此可知，通过位于过渡区的开口管将预先混合了高于化学计量值的氢气的，用非低温法制取的氮气送入工作温度为 950°C 的炉内，所获得的氧化退火钢是合适的。

例 3 - 1 3 C 和 3 - 1 3 D

除分别加入 5 % 和 1 0 % 的氢气外，按例 3 - 1 3 A 中所描述的工艺对一些碳钢试样进行热处理，所加的氢气量分别是氧全部转变成水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍和 1 0 . 0 倍。

按此处理的试样氧化不均匀，这表明在用非低温法制取的氮气中加入 5 % 和 1 0 % 的氢气在 9 5 0 °C 条件下氧化及光亮退火钢是不适合的。

例 3 - 1 4 A

除炉子在 1 1 0 0 °C 下运行外（加入的氢气量等于化学计量值的 1 . 2 倍），选用与例 3 - 9 相同的工序和操作条件重复例 3 - 9 中所描述的碳钢退火试验。

按此处理的试样氧化不均匀，这再次表明预先将高于化学计量值的氢气加入用非低温法生产的氮气中，通过一根位于过渡区的开口管将上述混合气送入炉内，在 1 1 0 0 °C 条件下氧化退火钢是不适合的。

例 3 - 1 4 B，3 - 1 4 C 和 3 - 1 4 D

分别加入 3 %、5 % 和 1 0 % 的氢气（氢气量分别等于氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 3 . 0 倍，5 . 0 倍和 1 0 . 0 倍）外，按照例 1 4 A 中的工艺对一些碳钢进行退火试验。

经这样处理的试样表明，将预先混合了氢气的非低温法制取的氮气送入炉中的过渡区，在 1 1 0 0 °C 条件下不能对碳钢进行氧化退火。

上面讨论的表 3 中给出的数据是利用经过位于过渡区的直开口管把非低温法生产的氮气送入炉内对钢试样进行退火时得到的。这种用于热处理的将气体送入炉内的常规方法显示出用非低温法制取的氮气

中残存有氧气，不能用于光亮退火或可控氧化退火钢，因为这些数据表明最终产品严重起鳞和起坑。只要使氢气的数量高于使氧完全转变为水蒸气或水气，就可以在 $750^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内利用非低温法生产的氮气对碳钢进行氧化退火。由于加热区温度高，加入供给气中的氢气能与残存的氧气发生反应而使氧气全部转变成水气，这有利于避免工件受到游离氧的氧化，而冷却区的温度未能达到使残余的氧气全部转变成水气所需的温度，因而在形成的气氛中含游离氧、氮气、水气和氢气的混合物。据认为，冷却区存在水气和氢气以及工件的迅速冷却是便于控制表面氧化程度的主要因素，可以想象得到，如果所用的炉子运行条件（如传送带的速度、炉子的装料，温度超过 1100°C ）不适当，就会导致工件不可控氧化。

例 3 - 9 一直到 3 - 13 B 都说明采用非低温法制取的氮气与氢气的混合物、选用常规的位于炉子过渡区的供气部件可以对碳钢进行氧化退火，但是在非低温法制取的氮气中即使加入过量的氢气也不能进行光亮无氧化退火碳钢。

例 3 - 15

用例 3 - 9 的工艺处理碳钢，但是通过一根直径为 $1\frac{1}{2}$ 吋并固定在一根直径为 $3\frac{1}{4}$ 吋的弯头上的不锈钢管将混合气送入炉中，弯头的开口朝下，也就是说朝向试样，同时使开口管穿过冷却区插入炉中，以便能在图 4 的位置 72 处将供给气体送入炉 60 的加热区中。进入炉子加热区的供给气体直接撞击到试样上，因而模拟了用开口管将供给气体送入炉子加热区的供气方式。加入的氢气量是供给气的 1.2%，即为氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 1.2 倍。此试验表明试样表面产生不均匀氧化。

如表 3 中概括了那些能形成可控的和均匀的氧化试样的数据所反映的那样，炉子的加热区和冷却区中的供给气所含的氧都能全部为水气。

仔细分析炉内流体流率的分布曲线及温度的分布曲线得知，供给气体以高速流入炉内，使供给气体不能被加热到足以使开口管附近的氧气和氢气完全进行反应的温度，会导致含有未反应的氧气的冷氮气直接撞击到试样上，随之就导致不可控氧化。

因此，为了获得可控氧化钢试样，不能用传统的开口管将预先混有氢气的非低温法生产的氮气送入炉内加热区中。

例 3 - 1 6 和 3 - 1 7

根据例 3 - 1 5 中的工艺进行热处理试验，所加的氢气分别为 5 % 和 1 0 % 而不是 1 . 2 %。如表 3 所示，所加的氢气量分别是氧全部变成水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍和 1 0 . 0 倍。

经处理的试样氧化不均匀，这表明用传统的开口管将预先混有过量氢气的非低温法制取的氮气送入炉子加热区不能生产出可控氧化退火钢试样和 / 或光亮退火钢试样。

例 3 - 1 8

除将炉温提高到 1 1 0 0 °C 外，选用例 3 - 1 5 中的工艺和操作条件进行补充热处理试验。加入的氢气量是化学计量值的 1 . 2 倍，如表 3 所示，结果导致试样氧化不均匀。

这再次证明，用传统开口管将预先混有高于化学计量值的氢气的非低温法制取的氮气送入炉内加热区，而且即使温度高达 1100 °C 也不能得到可控氧化的试样。

例 3 - 1 9 和 3 - 2 0

除在氮气中加入 5 % 氢气，加入的氢气的量是氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍外，两例都重复例 3 - 1 8 中所选用的热处理工艺。

两例中经处理的试样氧化都不均匀，这表明用传统的开口管将预先混有过量氢气的非低温法生产的氮气送入炉内加热区不能生产出可控氧化退火钢试样和 / 或光亮退火钢试样。

对表 3 中与上述例子有关的数据进行分析得出：用位于炉内加热区的直开口管将预先混有氢气的非低温法生产的氮气送入工作温度范围为 $750^{\circ}\text{C} - 1100^{\circ}\text{C}$ 的炉内不能生产出可控氧化退火碳钢试样和 / 或光亮、无氧化退火的碳钢试样。虽然在炉子的加热区和冷却区供给气中含有的氧全部转变成了水气，但在送气口附近的氧气并不能全部转变成水气，这是因为供给气以高速进入炉内，因而来不及变热，也没有时间使供给气中残留的氧气与氢气发生反应，所以使含有未反应氧的供给气撞击到试样上，随之试样发生不可控氧化。

鉴于大多数制造厂有时要进行氧化退火有时要进行光亮（无氧化）退火，因此需要在用同样炉子且不改变主要工艺步骤的情况下改进氧化退火碳钢和光亮、无氧化退火碳钢的工艺。采用将混合气送入炉内加热区的措施可改进这种技术或工艺，经处理的试样的结果列在下表 4 中。

表 4

	<u>例4-38</u>	<u>例4-39</u>	<u>例4-40</u>
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	1,100	1,100	1,100
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.2	3.0	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<3	<3	<3
氢*, %	0.2	~2.2	4.0
露点, °C	-	-	-
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<3	<3
氢, %	0.2	~2.1	4.0
露点, °C	-	-	-
经热处理的试样 的质量	均匀致密氧化	均匀有光泽发亮	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-41	例4-42	例4-43
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	950	950	950
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件的类型	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.2	1.2	3.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<2	<3
氢*, %	~0.3	~0.2	~2.1
露点, °C	-	+7.0	+7.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	42-62	<3	<3
氢, %	0.2	0.2	~2.1
露点, °C	-	+7.0	+6.9
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀致密氧化	不均匀发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-44	例4-45	例4-46
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	950	850	850
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	5.0	1.2	3.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<3	<3
氢*, %	~4.1	0.2	1.8
露点, °C	+6.6	+7.0	+7.5
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<3	5-35	<3
氢, %	~4.1	0.1	1.8
露点, °C	+6.6	+6.9	+7.0
经热处理的试样的质量	不均匀, 发亮	均匀致密氧化	均匀致密氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-47A	例4-47B	例4-48
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	850	850	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	5.0	10.0	1.2
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<3	<3
氢*, %	4.1	-	~0.3
露点, °C	+7.0	+6.1	+6.8
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<2	<3	150
氢, %	~4.1	-	0.4
露点, °C	+7.0	+6.1	6.0
经热处理的试样的质量	不均匀发亮	不均匀发亮	均匀致密氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-49	例4-50A	例4-50B
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	3.0	5.0	10.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<2	<2
氢*, %	2.0	4.1	-
露点, °C	7.1	+7.0	+6.2
冷却区气氛组分			
氧, ppm	35-40	53	45
氢, %	~2.1	4.1	-
露点, °C	+6.9	+6.3	6.2
经热处理的试样 的质量	不均匀氧化	不均匀氧化	不均匀氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-51	例4-52	例4-53
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	1,100	1,100	1,100
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.2	3.0	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<3	<3	<2
氢*, %	~0.3	2.0	4.0
露点, °C	+2.8	+4.3	+5.1
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<2	<3
氢, %	0.2	2.0	4.0
露点, °C	+2.5	+6.3	+6.4
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀有光泽发亮	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)			
	例4-54	例4-55	例4-56
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	950	950	950
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.2	3.0	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<3	<1	<1
氢*, %	0.2	~2.1	~4.1
露点, °C	+8.6	+8.8	+6.8
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<3	<3	<1
氢, %	0.2	2.0	~4.1
露点, °C	+9.1	+8.6	+7.1
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀有光泽发亮	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-57	例4-58	例4-59
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	850	850	850
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	1.0
氢*, %	1.2	3.0	6.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<2	<3
氢*, %	0.2	2.0	4.0
露点, °C	+ 4.4	+5.6	+10.6
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<3	<2	<3
氢, %	0.2	2.0	4.0
露点, °C	+3.9	+4.4	+10.6
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀有光泽发亮	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-60	例4-61	例4-62
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率	350	350	350
(标准呎 ³ /小时)			
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	1.0
氢*, %	1.0	1.2	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<6	<3	<2
氢*, %	0	0.2	4.0
露点, °C	+3.9	+4.4	+5.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<5	<3	<2
氢, %	0	0.2	~4.0
露点, °C	+3.3	+2.8	+3.9
经热处理的试样的质量	严重氧化并起鳞	均匀致密氧化	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-63	例4-64	例4-65
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.75	99.75
氧, %	0.5	0.25	0.25
氢*, %	10.0	0.6	1.00
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<5	<5
氢*, %	-	0.1	0.5
露点, °C	+5.0	-7.2	-7.2
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<2	<4	<6
氢, %	-	0.1	0.5
露点, °C	5.0	-6.7	-7.2
经热处理的试样的质量	均匀有光泽发亮	均匀致密氧化	发亮夹杂氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)			
	例4-66	例4-67	例4-68
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.75	99.75	99.75
氧, %	0.25	0.25	0.25
氢*, %	2.75	3.25	5.00
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<3	<2
氢*, %	~2.3	~2.7	4.5
露点, °C	-6.7	-5.0	-5.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<3	<2
氢, %	~2.2	~2.7	4.5
露点, °C	-5.0	-7.2	-6.7
经热处理的试样的质量	均匀有光泽发亮	均匀有光泽发亮	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-69	例4-70	例4-71
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.0	99.0	99.0
氧, %	1.0	1.0	1.0
氢*, %	2.20	2.50	4.00
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<2	<2
氢*, %	~0.1	~0.6	~2.1
露点, °C	+11.7	+9.4	+11.7
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<2	<3	<3
氢, %	~0.1	0.5	~2.1
露点, °C	+11.2	+9.4	+11.1
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀致密氧化	发亮夹杂氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)			
	例4-72	例4-73	例4-74
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	450	550	650
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.5	1.5	1.5
加热区气氛组分			
氧, ppm	<5	<9	~35
氢*, %	0.5	0.5	0.5
露点, °C	-	+3.9	+3.9
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<2	<9	~70
氢, %	0.5	0.5	~0.6
露点, °C	-	+3.3	+2.8
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀致密氧化	不均匀氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-75	例4-76	例4-77
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	850	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.5	1.5	1.20
加热区气氛组分			
氧, ppm	~60	<4	<4
氢*, %	0.5	0.5	0.2
露点, °C	+3.3	+6.6	+5.9
冷却区气氛组分			
氧, ppm	~330	<4	<4
氢, %	~0.6	0.5	0.2
露点, °C	+1.7	+5.9	+5.6
经热处理的试样 的质量	严重氧化并起鳞	均匀致密氧化	均匀致密氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)			
	例4-78	例4-79	例4-80
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.5	3.00	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<3	<3	<3
氢*, %	0.5	2.0	4.0
露点, °C	+6.2	+6.2	+6.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<3	<4	<2
氢, %	0.5	2.0	4.0
露点, °C	+6.3	+6.1	+5.5
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀有光泽发亮	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-81	例4-82	例4-83
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	700	700	700
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	1.2	1.5	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<2	<5	<4
氢*, %	0.2	0.5	4.0
露点, °C	+3.3	+3.9	+3.3
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<5	<4
氢, %	0.2	0.5	4.0
露点, °C	+2.8	+3.9	+3.3
经热处理的试样的质量	均匀致密氧化	均匀致密氧化	氧化夹杂发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)			
	例4-84	例4-85	例4-86
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, °C	700	700	650
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)	改进型多孔扩散器 (图3C)
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.75	99.5
氧, %	0.5	0.25	0.5
氢*, %	10.0	10.0	1.2
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	~620
氢*, %	-	-	~0.25
露点, °C	+3.3	-7.2	+5.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	~190
氢, %	-	-	~0.4
露点, °C	+3.9	-7.8	+5.0
经热处理的试样的质量	氧化夹杂发亮	均匀发亮	氧化和起磷

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-87	例4-88	例4-89
试样类型	碳钢	碳钢	碳钢
热处理温度, ℃	650	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器 朝向炉顶的开口管 朝向炉顶的开口管 (图3C)		
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	5.0	1.5	1.5
加热区气氛组分			
氧, ppm	~62	~5800	<6
氢*, %	~4.0	~0.1	0.45
露点, ℃	+3.9	+11.9	+8.1
冷却区气氛组分			
氧, ppm	~80	<3	<5
氢, %	~4.0	0.5	~0.5
露点, ℃	+3.9	+7.2	+7.9
经热处理的试样的质量	发亮夹杂氧化	氧化和起鳞	均匀致密氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 4 (续)

	例4-90
试样类型	碳钢
热处理温度, °C	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350
供气位置	加热区(位置74)
供气部件类型	朝向炉顶的开口管
供给气的组分	
氮, %	99.5
氧, %	0.5
氢*, %	5.0
加热区气氛组分	
氧, ppm	<4
氢*, %	4.0
露点, °C	+7.9
冷却区气氛组分	
氧, ppm	<3
氢, %	4.0
露点, °C	+7.9
经热处理的试样 的质量	均匀有光泽发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

通过对例 4 - 3 8 至 4 - 9 0 的分析，可以具体地说明按本发明用于进行碳钢退火的工艺的一系列实验。

例 4 - 3 8

重复例 3 - 1 8 中所描述的对碳钢进行热处理的工艺，但混合气是由一个直径为 1 $\frac{1}{2}$ 吋，长 6 吋的烧结铬镍铁多孔扩散器供给炉内的，扩散器的类型如图 3 E 所示，它位于加热区（图 4 中位置 7.2）。加入含 0.5 % 的氧的供给气中的氢气量为 1.2 %，即氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 1.2 倍。

经处理的试样氧化均匀，表面生成一层致密的氧化层。显然，在加热区和冷却区供给气中残存的氧都全部转变成了水气。这种扩散器不仅有利于加热和均匀分布炉内的供给气，还有助于降低供给气速度，因此可使供给气中残存的氧气在撞击到试样上之前全部转变为水气，根据该试验报告的记载，在炉中的水气同氢气的理论比值是高到足以使试样氧化的程度（5.0）。

本例表明了可以利用一个多孔的烧结金属扩散器使预先同稍高于化学计量值的氢气混合的非低温法生产的氮气送到操作在 1100 °C 的炉内加热区中，并能生产出带有一层可控的氧化层的退火处理试样。

例 4 - 3 9

除加入的氢气为 3 % 即是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3.0 倍外，重复例 4 - 3 8 中所描述的热处理工艺。

用这种工艺热处理过的钢试样锃光发亮，据认为在炉子的加热区和冷却区供给气中残存的氧都全部转变成了水气，如表 4 所示，可以用多孔烧结扩散器将预先混合 3 倍于化学计量值的氢气的非低温法制取的氮气送入操作温度为 1100 °C 的炉内加热区中，就可生产出光

光亮退火的钢试样。炉内水气与氢气的理论比值为 0.5，由该文件可知，利用此比值的水气/氢气就可得到光亮退火产品。

对例 4-39 中退过火的钢试样还进行了脱碳检验。对原材料的检验表明，没有出现脱碳，而在预先同氢气混合的非低温法制取的氮气氛中加热的钢试样上却产生了约 0.007 吋深度的脱碳层。

例 4-40

除加入 5% 的氢气即氢气量为氧气全部转变成水气所需的化学计算值的 5.0 倍外，选用与例 4-38 相同的工序和操作条件重复例 4-38 中所描述的热处理工艺。

经这种热处理工艺处理的钢试样锃光发亮，如表 4 所示，据认为是因为在炉子的加热区和冷却区供给气体中残存的氧完全转变成了水气。

该例再一次证明了，可以用多孔烧结金属扩散器将预先混合 5.0 倍于化学计量值的氢气的非低温法制取的氮气送入操作温度为 1100℃ 的炉内加热区，可生产出光亮退火的钢试样。

还对例 4-40 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料的检验表明了没有发生脱碳的现象，而在预先同氢气混合的非低温法制取的氮气氛中加热的试样上却产生了约 0.008 吋深度的脱碳层。

例 4-41 和 4-42

除炉子在加热区温度为 950℃ 条件下工作外，选用与例 4-38 完全相同的准备工作，相同的工序、供气流量、操作条件及相同的供气部件对一批钢试样两例都重复例 4-38 中所描述的热处理工艺。加入的氢气量为氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 1.2 倍。

经退火的钢试样氧化均匀，表面生成一层致密氧化层。据认为多孔扩散器对炉内供给气体的均匀分布、氧气转变成水气以及降低供气速度都有利，因而使残存的氧气全部转变成了水气。

此外，用多孔烧结金属扩散器将预先混有略高于化学计量值的氢气送入操作温度为 950°C 的炉内加热区中可以生产出可控氧化退火钢试样。

例 4 - 4 3

除加入 3.0% 的氢气外，选用例 4 - 4 1 中的工艺对碳钢试样进行热处理。加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3.0 倍，而所有其他操作条件（如准备工作，供气部件等）都与例 4 - 4 1 中的条件完全相同。

经退火的钢试样发亮不均匀，试样上有一些部分发亮，而其余的那些部分发生氧化，这表明加入 3.0 倍化学计量值的氢气量是不足以完成在 950°C 下的光亮退火钢的。

在该试验中，用非低温法制取的氮气中残存的氧气发生反应以后的 $p\text{H}_2 / p\text{H}_2\text{O}$ 约为 2.0。在这个 $p\text{H}_2 / p\text{H}_2\text{O}$ 的情况下，在 950°C 时炉内加热区中的炉保护气氛正在进行还原，但是在炉子冷却区 $p\text{H}_2 / p\text{H}_2\text{O}$ 值为 2 的条件下的保护气氛却正在进行氧化。这种反应所进行的方向将取决于炉子冷却区内钢的冷却速率。较慢的冷却速率可能会引起表面氧化，而冷却速率快可能会形成非氧化的表面。

例 4 - 4 4

除加入 5.0% 的氢气（氢气量等于氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 5.0 倍）外，重复例 4 - 4 1 中对碳钢进行热处理的

工艺。

经退火的钢试样发亮，并且没有任何氧化的迹象，这表明了在供给气撞击工件之前供给气中残存的氧气已经全部同过量的氢气发生了反应。本例表明了非低温法生产的氮气是可以用于在 950°C 温度下对钢进行光亮退火的，但是必须使氢气的添加数量是高于化学计量值的 3.0 倍，同时还要利用一个多孔扩散器把供给气体混合物输送到炉中加热区内。

还对例 4-44 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料检验表明没有发生脱碳，但是在预先混合氢气的非低温法制取的氮气氛中加热的钢试样上却形成了约 0.004 吋深的脱碳层。

例 4-45

重复例 4-38 中对碳钢进行热处理的工艺，但是热区炉温为 850°C 而不是 1100°C ，加入的氢气量为氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 1.2 倍。

经退火的钢试样氧化均匀，表面上产生一层致密氧化层，这说明在炉子的加热区和冷却区供给气体中残存的氧全部转变成了水气，如表 4 所示，采用扩散器有利于炉内供给气体的均匀分布，也有利于氧气转变成水气。

该例表明为了可控氧化退火钢试样，可用多孔烧结金属扩散器将预先混有略高于化学计量值的氢气的非低温法制取的氮气送入操作温度为 850°C 的炉的加热区。

例 4-46

除加入的氢气量为 3.0% 即氢气量为氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3.0 倍外，重复例 4-45 对碳钢进行热处理的工

艺。

经退火的钢试样发生均匀氧化，这说明只要添加 3.0 倍化学计量值的氢气量，以及利用一个多孔扩散器把气态混合物输送到加热区中，就可以把非低温法生产的氮气用于对钢在 850℃ 下进行氧化退火。

例 4 - 4 7 A 和 4 - 4 7 B

除分别加入 5% 和 10% 的氢气外，重复例 4 - 4 5 中所描述的对碳钢进行热处理的工艺。所加的氢气量分别为氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 5.0 倍和 10.0 倍。

经退火的钢试样发亮不均匀，这说明预先加入过量氢气的非低温法制取的氮气不能用于在 850℃ 光亮退火钢。

例 4 - 4 8

在炉子热区温度为 750℃ 的情况下对碳钢重复例 4 - 3 8 中所描述的热处理工艺。加入的氢气量是氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 1.2 倍。

经退火的试样氧化均匀，这说明在炉子的加热区和冷却区供给气体中残存的氧气基本上已转变成水气，如表 4 所示，该例还表明，可以用多孔烧结金属扩散器将预先混合略高于化学计量值的氢气的非低温法制备的氮气送入操作温度为 750℃ 的炉内加热区中，可以生产出可控氧化退火钢试样。

例 4 - 4 9， 4 - 5 0 A 和 4 - 5 0 B

分别加入 3.0%，5.0% 和 10% 的氢气（见表 4）重复例 4 - 4 8 中对碳钢进行热处理的工艺。加入的氢气量分别为氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 3.0 倍、5.0 倍和 10 倍。

经退火的钢试样一部分被氧化，一部分发亮。这些例子表明即使加入过量的氢气也不能用非低温法制备的氮气在 750°C 对钢进行光亮退火。

在上面详细描述退火工艺中，采用多孔扩散器的一些试验表明：采用非低温法制备的氮气中加入高于化学计量值的氢气作为供给气体可以在炉温为 750°C – 1100°C 时对碳钢进行氧化退火。这些试验还表明碳钢只能在 950°C 以上的温度下和利用非低温法制备的氮气中加入约为氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 3 倍或更高的氢气量进行光亮退火。如图 8 所示，用多孔扩散器将非低温法制备的氮气分配到炉内，对碳钢施行氧化退火和光亮退火的操作范围是很窄的。上述工作范围可能随炉子尺寸，结构、装料以及退火期间供给气体的总流量发生很大的变化。

下面将详细讨论采用发明的一个独特的多孔扩散器施行退火的试验结果。

例 4 – 5 1

重复例 4 – 3 8 中的碳钢热处理工艺，但是选用图 3 C 中用标号 4 0 表示的长 9 . 5 吋的改进型多孔扩散器，该扩散器穿过冷却区插入炉中并固定在炉内加热区（图 4 中位置 7 2 ）。如表 4 所示，本例中所选用的氮气（含氮 99 . 5 %，含氧 0 . 5 %）的流量是 350 标准呎³ / 小时，加入的氢气量为 1 . 2 %，此氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 1 . 2 倍。

该例中经热处理的钢试样氧化均匀，表面产生一层致密氧化层，这表明可用按本发明所设计的能防止供给气体直接撞击到试样上的多孔扩散器将在非低温法制备的氮气中预先加入略高于化学计量值的氢

气量的混合气送入工作温度为 1100°C 的炉内加热区，可以生产出可控氧化退火试样。

例 4 - 5 2

如表 4 所示，除加入的氢气为 3 % 外，重复例 4 - 5 1 中对碳钢进行热处理的工艺。加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3 . 0 倍。经退火的钢试样锃光发亮，没有任何被氧化的迹象，这表明可用图 3 C 中的多孔扩散器将在非低温法制备的氮气中预先加入高于化学计量值 3 倍的氢气的混合气送入工作温度为 1100°C 的炉内加热区可以生产出光亮退火钢试样。

还对例 4 - 5 2 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料检验表明没有发生脱碳，但是在预先混合氢气的非低温法制备的氮气氛围中加热过的钢试样却形成约 0 . 0 0 8 吋深的脱碳层。

例 4 - 5 3

除加入的氢气量为 5 . 0 % (见表 4) 外，重复例 4 - 5 1 中对碳钢进行热处理的工艺。加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍。

经退火的钢试样锃光发亮，没有任何被氧化的迹象，这表明用一个改进型多孔扩散器将在非低温法制备的氮气中加入大大高于化学计量值的氢气作为供给气送入加热区中，可以对钢试样在 1100°C 下进行光亮退火。

还对例 4 - 5 3 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料检验表明没有发生脱碳，但是在预先混合氢气的用非低温法制备的氮气氛围中加热过的钢试样上却形成了约 0 . 0 0 3 吋深的脱碳层。

例 4 - 54

除选择热区炉温为 9 5 0 °C 而不是 1 1 0 0 °C 外, 重复例 4 - 5 1 中对碳钢进行热处理的工艺, 如表 4 所示, 加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计算值的 1 . 2 倍。

经退火的钢试样氧化均匀, 表面有一层致密氧化层, 这说明改进型扩散器既有利于供给气的均匀分布, 又有利于防止未反应的氧气直接撞击到试样上。

该例表明用改进型多孔扩散器将在非低温法制备的氮气中预先加入略高于化学计算值的氢气的混合气送入工作温度为 9 5 0 °C 的炉内加热区, 可以生产出可控氧化退火钢试样。

例 4 - 0 5 5 和 4 - 5 6

除分别加入 3 . 0 % 和 5 . 0 % 的氢气外, 重复例 4 - 5 4 中对碳钢进行热处理的工艺。加入的氢气量分别是氧气全部转变成水气所需的化学计算值的 3 . 0 倍和 5 . 0 倍。

经退火的钢试样发亮没有任何氧化的迹象, 这表明了只要加入高于化学计量值的氢气量和防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上就可以利用非低温法生产的氮气对钢试样在 9 5 0 °C 下进行退火。

还对例 4 - 5 5 和 4 - 5 6 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料检验表明没发生脱碳, 但是在预先混合氢气的非低温法制备的氮气氛中加热过的钢试样上却形成了约 0 . 0 0 6 5 至 0 . 0 0 7 吋深的脱碳层。

例 4 - 5 7

重复例 4 - 3 8 中对碳钢进行热处理的工艺, 但是选用图 3 C 中用标号 4 0 表示的长 6 吋的改进型多孔扩散器, 该扩散器穿过冷却区

被插入炉中固定在温度保持在 850°C 的炉内加热区内（图 4 中位置 7 2）。如表 4 所示，本例中所选用的氮气（含氮 99.5%，含氧 0.5%）的流率为 350 标准呎³ / 小时，加入的氢气量为 1.2%，此氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计算值的 1.2 倍。

该例中经热处理的钢试样氧化均匀，表面产生一层致密氧化层，如表 4 所示，这说明在冷却区和加热区供给气中残存的氧都全部转变成了水气。

该例表明本发明的改进型多孔扩散器避免了含未反应的氧的供给气直接撞击到试样上，用此扩散器将在非低温法制备的氮气中加入略高于化学计算值的氢气的混合气送入工作温度为 850°C 的炉内加热区中，可以生产出可控氧化退火试样。

例 4 - 5 8

如表 4 所示，除加入 3% 的氢气外，重复例 4 - 5 7 中对碳钢进行热处理工艺，加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计算值的 3.0 倍。

经退火的钢试样锃光发亮，没有任何被氧化的迹象，这说明采用多孔扩散器将在非低温法制备的氮气中预先加入高于化学计算值 3 倍的氢气的混合气送入工作温度为 850°C 的炉内加热区，以及防止未反应的氧气撞击到试样上，可以生产出光亮退火钢试样。

对例 4 - 5 8 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料检验表明没有发生脱碳，但是在预先混合氢气的非低温法制备的氮气氛中加热的钢试样上却成了约 0.005 吋深的脱碳层。

例 4 - 5 9

除供给气中含氧 1.0% 并加入 6.0% 的氢气（见表 4）外，

重复例 4 - 5 7 中对碳钢热处理试验的工艺，加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3 . 0 倍。

经退火的钢试样锃光发亮没有任何被氧化的迹象，这表明了，只要借助一种适合的方式把气体混合物输送到加热区中，以便防止未反应的氧气直接撞击到试样上，就可以利用混合有显著高于化学计量值氢气的非低温法生产的氮气在 8 5 0 °C 下对钢试样进行光亮退火。

还对例 4 - 5 9 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料检验表明，没有发生脱碳，但是在预先混入氢气的用非低温法制备的氮气氛中加热过的钢试样上却生成约 0 . 0 0 5 吋深的脱碳层。

例 4 - 6 0

除炉内热区温度选为 7 5 0 °C 而不是 8 5 0 °C 外，重复例 4 - 5 7 中对碳钢进行热处理工艺。如表 4 所示，该例中氮气(含氮 99.5%，含氧 0 . 5 %)流率为 3 5 0 标准呎³ / 小时，加入的氢气量为 1.0%，此氢气量等于氧气全部转变为水气所需的化学计量值。

经这样处理的钢试样氧化严重并起鳞，这表明为了可控氧化退火试样，不能用本发明的多孔扩散器将预先混有等于化学计量值的氢气的非低温法制备的氮气送入工作温度为 7 5 0 °C 的炉内加热区中。

例 4 - 6 1

如表 4 所示，除加入 1 . 2 % 的氮气外，重复例 4 - 6 0 中对碳钢进行热处理的工艺，加入的氢气量为氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 1 . 2 倍。

经退火的钢试样氧化均匀，表面产生一层致密的氧化层，这表明本发明的多孔扩散器可用在本发明的工艺中将预先混合等于化学计量值 1 . 2 倍的氢气的非低温法制备的氮气送入工作温度为 7 5 0 °C 的

炉内加热区施行可控氧化退火钢试样。

例 4 - 6 2 和 4 - 6 3

除分别加入 5 . 0 % 和 1 0 . 0 % 的氢气外, 重复例 4 - 6 0 中对碳钢进行热处理的工艺, 加入的氢气量分别为氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍和 1 0 . 0 倍。

经退火的钢试样锃光发亮没有任何被氧化的迹象。因此本例表明只要采用高出化学计量值很多的氢气量以及防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上, 就可以把非低温法生产的氮气用于在 7 5 0 °C 下对钢的光亮退火。

还对例 4 - 6 2 和例 4 - 6 3 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料检验表明没有发生脱碳, 但在两例中的预先混合氢气的非低温法制备的氮气氛中加热过的钢试样上却形成约 0.005 吋深的脱碳层。

图 4 - 6 4

重复例 4 - 6 0 中对碳钢进行热处理工艺, 但是供给气中含氧 0 . 2 5 %, 加入的氢气为 0 . 6 % (见表 4), 此量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 1 . 2 倍。

经退火的钢试样氧化均匀, 表面有一层致密氧化层, 这说明利用混有高于化学计量值 1 . 2 倍的非低温法制备的含氧 0 . 2 5 % 的氮气, 按本发明的工艺将上述混合气送入加热区可以对钢试样在 7 5 0 °C 下进行可控氧化退火。

图 4 - 6 5

除加入 1 . 0 % 的氢气外, 重复例 4 - 6 4 中对碳钢进行热处理工艺。加入的氢气量为氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 2 . 0 倍。

经退火的钢试样具有发亮和氧化的结合的表面。这类精整的表面常常是不受欢迎的。因此,该例说明尽管在防止了含未起反应的氧气的供给气直接撞击到试样上,如果只加入了相当于化学计量值 2.0 倍的氢气那么也不能用非低温法制备的含氧 0.25% 的氮气对钢在 750℃ 下进行光亮退火和/或氧化退火。

例 4-66, 4-67 和 4-68

除分别加入 2.75%, 3.25% 和 5.0% 的氢气外,重复例 4-64 中对碳钢进行热处理试验的工艺,加入的氢气量分别为氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 5.5 倍、6.5 倍和 10.0 倍。

经退火的钢试样光亮,没有任何被氧化的迹象。因此,这些例子表明只要加入高于 5.0 倍化学计量值的氢气量和防止含有未反应氧的供给气直接撞击到试样上,就可以把含有 0.25% 氧的非低温法生产的氮气用于对钢在 750℃ 下的光亮退火。

还对例 4-66, 4-67 和 4-68 中退过火的钢试样进行了脱碳检验。对原材料进行检验表明,没有发生脱碳,但是在预先混合氢气的非低温法制备的氮气氛中加热的钢试样上却形成了约 0.0035 吋深的脱碳层。

例 4-69

除供给气中含 1.0% 的氧气并加入 2.20% 的氢气(见表 4)外,重复例 4-60 中对碳钢进行热处理的工艺,所加的氢气量为氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 1.1 倍。

该例中经热处理的钢试样氧化均匀,表面有一层致密的氧化层,如表 4 所示这表明在冷却区和加热区供给气中残存的氧全部转变成了

水气。

该例指出因为防止了含有未反应的氧气的供给气直接撞击到试样上，所以该工艺可用来将预先加入略高于化学计算值的氢气的非低温法制备的氮气(含1.0%氧气)送入工作温度为750℃的炉内加热区中，以便生产出可控氧化退火的试样。

例 4 - 7 0

如表 4 所示，除加入 2.5% 的氢气外，重复例 4 - 6 9 中对碳钢进行热处理的工艺，加入的氢气量是氧气全部转变成水气所需的化学计量值的 1.25 倍。

经退火的钢试样氧化均匀，表面产生一层致密的氧化层。该例表明利用如图3C中的改进型多孔扩散器可以实施本发明的将预先混合等于化学计量值 1.25 倍的氢气的非低温法制备的氮气送入工作温度为750℃的炉子加热区中，能生产出可控氧化退火钢试样。

例 4 - 7 1

除加入的氢气为 4.0% 外(见表 4)，重复例 4 - 6 9 中对碳钢进行热处理的工艺，加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 2.0 倍。

经退火的钢试样氧化不均匀，这表明按照本发明的步骤，把2.0倍化学计量值的氢气混合的含氧 1.0% 的氮气输送到加热区中，不能用于对碳钢在750℃下的光亮退火和/或氧化退火。

例 4 - 7 2 和 4 - 7 3

除分别使用 450 和 550 标准呎³/小时的总气体流率外，重复例 4 - 6 1 的碳钢热处理工艺，加入的氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 1.5 倍。

经退火的钢试样氧化均匀，并在表面上形成一层致密的氧化层。因此，这两个例子表明只要加入高于化学计量值的氢气量并使含未反应的氧的供给气不直接撞击在试样上，就可以总流率提高到 550 标准呎³ / 小时的非低温法制备的氮气用于在 750 °C 下对钢进行氧化退火。

例 4 - 7 4

重复例 4 - 7 2 的碳钢热处理工艺，但是所用的总的气体总流率为 650 标准呎³ / 小时（见表 4），所用氢气的数量是使氧完全转变为水气所需的化学计量值的 1.5 倍。

退过火的钢试样氧化不均匀，这些试样的质量是不合格的。看来是残存在供给气中的氧在撞击到试样上之前不能完全同总流率为 650 标准呎³ / 小时中的氢发生反应，因此导致试样发生不均匀氧化。这例子表明了本发明的工艺不能用于通过如图 3 C 中的扩散器把总流率大于 550 标准呎³ / 小时预先同等于化学计量值 1.5 倍的氢气量混合的非低温法制备的氮气送入工作温度为 750 °C 的炉内加热区中，对钢试样进行氧化退火。这个例子还表明根据本发明若把高流率的非低温法生产的氮气分成多股气流，然后再把上述多股气流供给到加热区的不同位置上，则可以采用高流率的非低温法生产的氮气。

例 4 - 7 5

重复例 4 - 7 2 中的碳钢热处理工艺，但所用的总流率为 850 标准呎³ / 小时（见表 4）。所添加氢的数量是氧完全转变为水气的化学计量值的 1.5 倍。

经退过火的钢试样严重氧化并起鳞。这个例子再一次表明了用如图 3 C 中的多孔扩散器把预先同高于化学计量值的氢气混合的非低温

法制备的氮气混合气以总流率高于550 标准尺³/小时送入工作温度为750 ℃的炉内加热区不能用于生产氧化退火的钢试样。

例 4 - 7 6

重复例 4 - 6 0 的碳钢热处理工艺，但采用一个安装在温度保持在750 ℃的炉内加热区（图 4 中的位置 7 2）的4吋长的改进多孔扩散器。在这个例子中所用的氮（99.5% N₂ 和 0.5% O₂）的流率是350 标准呎³ /小时，添加的氢的数量为1.5%，即为氧完全转变为水气所需的化学计量值的1.5倍。

在这个例子中，热处理过的钢试样氧化均匀，表面形成一层致密的氧化层。残存在供给气中的氧不论在冷却区还是在加热区都完全转变为水气（如表 4 所示）。

这个例子表明了能防止含有未反应氧的供给气直接撞击到试样上的改进设计的多孔扩散器可以用于把预先同略高于化学计量值的氢相混合的非低温法生产的氮气输送到工作温度为750 ℃的炉内加热区中，能生产出可控的氧化退火试样。

例 4 - 7 7

重复例 4 - 6 0 的碳钢处理工艺，但是采用一个安装在温度保持在750 ℃的炉内加热区（图 4 的位置 7 2）的2吋长的改进多孔扩散器。在这个例子中所用的氮气（99.5% N₂ 和 0.5% O₂）的流率为350 标准呎³ /小时，所添加的氢气的数量是1.2%（见表 4），此氢气量为氧完全转变为水气所需的化学计量值的1.2倍。

在这个例子中，热处理过的碳钢试样氧化均匀，表面形成一层致密的氧化层，这正如表 4 所指出的那样，残存在供给气中的氧无论在

加热区还是在冷却区都完全转变为水气，这表明能防止含有未反应氧的供给气直接撞击到试样上的经缩短的改进扩散器可以用于把预先同略高于化学计量值的氢气相混合的非低温法生产的氮气输送到工作在 750°C 的炉中的加热区，以便生产出可控的氧化退火试样。

例 4 - 7 8

重复例 4 - 7 7 的碳钢热处理工艺，但要在炉 6 0 中的位置 7 4 (见表 4) 上固定该改进的扩散器，并添加 1.5% 的氢气。如表 4 所示，该氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 1.5 倍。

退过火的钢试样氧化均匀，表面形成一层致密氧化层，这表明把略高于化学计量值的氢和非低温法生产的氮气混合的混合气输送到加热区中，而且混合气不撞击到处理试样上就可以进行氧化退火钢试样。

例 4 - 7 9

重复例 4 - 7 8 的碳钢热处理工艺，但所添加的氢为 3.0% (见表 4)，该氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 3.0 倍。

经退火的钢试样有光泽并发亮，没有出现任何氧化的迹象，这表明根据本发明把预先混合有 3 倍化学计量值的氢气的非低温法生产的氮气输送到工作温度为 750°C 的炉中加热区是可以生产出光亮退火钢试样的。

例 4 - 8 0

重复例 4 - 7 8 的碳钢热处理工艺，但是添加的氢气量是 5% (见表 4)，此氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5.0 倍。

退过火的钢试样有光泽并发亮，没有任何氧化的迹象，这表明根据本发明的工艺把比化学计量值高得多的氢气同非低温法生产的氮气

混合的混合气输送到加热区可以在 750°C 下光亮退火钢试样。

例 4 - 8 1

重复例 4 - 6 0 的碳钢热处理工艺，但是采用的是固定在加热区工作温度为 700°C 的炉中的加热区（图 4 中的位置 7 2）的直径为 $3/4$ 吋、长 6 吋的如图 3 C 中 4 0 所示的那种改进的多孔扩散器。该扩散器通过冷却区插入炉中，在这次试验中用的氮气（ $99.5\% \text{N}_2$ 和 $0.5\% \text{O}_2$ ）的流率是 350 标准呎³ / 小时，添加的氢的量是氧完全转变水气的化学计量值的 1.2 倍（即 1.2% ）。

经过处理的试样氧化均匀，表面形成一层致密的氧化层，这表明残存在供给气中的氧无论在冷却区还是在加热区都完全转变成了水气（见表 4）

这个结果再一次证明了以防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上为基础的工艺，采用把预先同略高于化学计量值的氢气相混合的非低温法生产的氮气输送到工作在 700°C 的炉子的加热区，可以生产出可控氧化退火试样。

例 4 - 8 2

除了添加 1.5% 的氢气之外，重复例 4 - 8 1 中的碳钢热处理工艺，加入的氢气量是氧气完全转变为水气所需氢的化学计量值 1.5 倍。

退火处理过的试样氧化均匀，这表明了本发明的工艺可用于把预先同 1.5 倍化学计量值的氢气混合的非低温法生产的氮气输送到工作在 700°C 的炉子加热区中，生产出氧化退火的钢试样。

例 4 - 8 3

除了添加的氢气是 5.0% 或氧完全转变为水气所需的化学计量

值的 5.0 倍外，重复例 4-81 的碳钢热处理工艺。

退过火的钢试样一部分发亮，一部分氧化，这表明本发明的工艺不能用于把等于 5.0 倍化学计量值的氢气同非低温法生产的氮气的混合气输送到工作在 700℃ 的炉子加热区中生产出光亮退火和/或氧化退火的钢试样。

例 4-84

除了添加氢气的量是 10.0% (见表 4) 外，重复例 4-81 中的碳钢热处理工艺，加入的氢气量是氧完全转变为水气所需要的化学计量值的 10.0 倍。

退火处理过的钢试样一部分氧化，一部分发亮，这表明按照本发明的工艺不能用于把 10.0 倍的化学计量值的氢同非低温法生产的氮气混合气输送到工作在 700℃ 炉子加热区中对钢试样进行光亮退火和/或氧化退火处理。

例 4-85

除了利用含 0.25% 氧的供给气和氢气的添加量为 10.0% (见表 4) 外，重复例 4-81 中的碳钢热处理工艺。此氢气量是氧完全转变为水气所需要的化学计量值的 20.0 倍。

处理过的那些钢试样都有光泽发亮，没有任何氧化的迹象，这表明根据本发明的工艺只要 $H_2 > 10 \times$ 化学计量值就可以用高于化学计量值很多的氢气同非低温法制备的氮气混合的混合气输送到工作在 700℃ 的炉内加热区中对钢试样进行光亮退火处理。

例 4-86

除了炉内热区温度为 650℃ 外，重复例 4-81 中的碳钢热处理工艺。用在本例中的氮气 (99.5% N_2 和 0.5% O_2) 的流

率是 3 5 0 标准呎³ / 小时，添加的氢气的量是 1 . 2 %，该氢气体量是氧气完全转变为水气所需的化学计量值的 1 . 2 倍。

在本例中热处理过的钢试样被氧化并起鳞，这表明残存在供给气中的氧在冷却区和加热区中都没有完全转变为水气，还表明本发明的工艺不能用于把预先同稍高于化学计量值的氢气同非低温法生产的氮气的混合气输送到工作在 6 5 0 °C 的炉子加热区中生产出可控氧化退火表面。

例 4 - 8 7

除了氢气的添加量是 5 . 0 % 即是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍外，重复例 4 - 8 6 中的碳钢热处理工艺。

处理过的钢试样一部分氧化一部分发亮，这表明本发明的工艺不能用于把预先同 5 . 0 倍化学计量值的氢同非低温法生产的氮气的混合气输送到工作在 6 5 0 °C 的炉子加热区中生产出光亮退火和 / 或氧化退火钢试样。

例 4 - 8 8

采用类似的工序，操作条件和一个如图 3 A 中 3 0 那样的固定在加热区（图 4 中的位置 7 2）的带有一个开口端 3 2 的供给管，开口端 3 2 朝向炉子的顶板即顶部 3 4，以便热处理碳钢试样。因此供给气不会直接撞击到试样上，供给气被炉顶加热，在同试样接触之前使氧同氢发生反应。在供给气中氧的浓度为 0 . 5 %，添加的氢气的数量是 1 . 5 %（添加的氢气是化学计量值的 1 . 5 倍）。

处理过的试样都严重氧化并起鳞，这是由于在加热区存在高浓度的氧气所致（见表 4）。仔细对炉子进行分析揭示出这种输送供给气的方法在炉子内部引起大量的涡流，因此将外面的大量空气吸入到加

热区中，最终导致试样严重氧化。所以，使开口管位于炉 6 0 的位置 7 2 上并朝向炉顶是不可取的。

例 4 - 8 9

除了把开口管 3 0 的开口端 3 2 放置在炉 6 0 中的位置 7 4 以代替例 4 - 8 8 中的位置 7 2 外，重复例 4 - 8 8 的碳钢热处理工艺。这样供给气就不会直接撞击到试样上，外部的空气也不会吸入到加热区中。在供给气中氧的浓度是 0 . 5 %，氢的添加量是 1.5%即等于化学计量值的 1 . 5 倍。

经这个工艺处理过的钢试样氧化均匀，表面形成一层致密的氧化层，这表明只要采用高于化学计量值的氢气以及把供给气导入到炉中的合适位置以防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上，就可以采用非低温法生产的氮气在 7 5 0 °C 下对钢试样进行氧化退火。

例 4 - 9 0

除了用 5 . 0 % 的氢气，即等于化学计量值的 5 . 0 倍外，重复例 4 - 8 9 的碳钢热处理工艺。

用这种工艺处理的钢试样发亮，没有任何氧化的迹象，这进一步证实了只要使用高于化学计量值的氢气，可以利用朝向炉顶的开口管供给非低温生产的氮气在 7 5 0 °C 下进行光亮退火钢。

例 4 - 5 1 至 4 - 9 0 论述了采用改进的多孔扩散器或改进了的气体供给部件进行退火的工艺，并指出了只要在供给气体中添加高于化学计量值的氢气，就可以采用非低温法生产的氮气在 7 0 0 °C - 1 1 0 0 °C 的温度下进行碳钢退火。如图 9 所示，本发明的工艺采用了把供给气引入到炉中的方法（例如利用一个改进的多孔扩散器）使用户能够完成对碳钢的氧化退火和非氧化退火（光亮退火）。比较图

8 和图 9 可以看出，用本发明的在图 9 中所示的操作范围比利用传统的气体供给部件的操作范围要宽得多。因此上述的实验证明了防止含有未反应的氧的混合气撞击到工件上是重要的。

表 5 及其有关的讨论详述了几个实验，这些实验研究了利用非低温法生产的氮气在 750°C 的恒定温度下对 9 - k 和 14 - k 金、金的合金、银、锌和铜进行光亮退火的情况。9 - k 和 14 - k 金试片的尺寸为宽 0.5 吋，长 2.5、厚 0.040 吋，这些试片被用在下述的所有退火实验中。

表 5

	例5-21	例5-22	例5-23
试样类型	14-K金	9-K金	9-K金
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	过渡区	过渡区
供气部件类型	开口管	开口管	开口管
供给气的组分			
氮, %	99.0	99.5	99.5
氧, %	1.0	0.5	0.5
氢*, %	-	5.0	10.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	9,500	<4	<5
氢*, %	-	4.0	--
露点, °C	--	+6.8	+7.1
冷却区气氛组分			
氧, ppm	9,900	3,000	3,200
氢, %	--	4.1	--
露点, °C	--	-6.9	-2.2
经热处理的试样的质量	严重氧化并起鳞	氧化	氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 5 (续)

	例5-24	例5-25	例5-26
试样类型	9-K金	14-K金	14-K金
热处理温度, °C	700	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	过渡区	加热区(位置72)	加热区(位置72)
供气部件类型	开口管	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.0	99.5
氧, %	0.5	1.0	0.5
氢*, %	10.0	2.5	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	<2
氢*, %	--	~0.5	~4.1
露点, °C	+4.2	+5.9	+7.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	2,800	<3	<5
氢, %	--	~0.5	~4.1
露点, °C	+4.3	+5.7	+6.4
经热处理的试样 的质量	氧化	氧化	部分氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 5 (续)

	<u>例5-27</u>	<u>例5-28</u>	<u>例5-29</u>
试样类型	9-K金	9-K金	14-K金
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)	加热区(位置72)
供气部件类型	多孔扩散器图3E	多孔扩散器图3E	改进型多孔扩散器图3C
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.0
氧, %	0.5	0.5	1.0
氢*, %	5.0	10.0	4.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<6	<4	<3
氢*, %	4.0	—	~2.1
露点, °C	+7.0	+5.4	+11.4
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	<3
氢, %	4.0	—	~2.1
露点, °C	+7.2	+6.5	+11.6
经热处理的试样的质量	部分氧化	部分氧化	部分氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 5 (续)

	例5-30	例5-31	例5-32
试样类型	14-K金	14-K金	14-K金
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置72)	加热区(位置72)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	5.0	5.0	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<3	<2	<4
氢*, %	~4.0	4.0	4.0
露点, °C	+5.9	+8.8	+6.1
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<3	<2	<4
氢, %	~4.1	4.0	4.0
露点, °C	+5.6	+8.3	+6.1
经热处理的试样的质量	发亮	发亮	有光泽, 发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 5 (续)

	例5-33	例5-34	例5-35
试样类型	9-K金	9-K金	9-K金
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.0	99.0	99.0
氧, %	1.0	1.0	1.0
氢*, %	3.0	5.0	7.5
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<3	<3
氢*, %	1.2	3.3	--
露点, °C	+6.2	+6.3	4.3
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<4	<4
氢, %	1.2	3.4	--
露点, °C	+6.2	+6.2	+4.6
经热处理的试样的质量	氧化	氧化	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 5 (续)

	例5-36	例5-37	例5-38
试样类型	9-K金	9-K金	9-K金
热处理温度, °C	750	750	750
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.0	99.5	99.5
氧, %	1.0	0.5	0.5
氢*, %	10.0	3.0	5.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<4	<7	<5
氢*, %	—	2.1	4.0
露点, °C	+4.3	+4.6	+5.6
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<7	<5
氢, %	—	2.1	4.2
露点, °C	4.2	+4.8	+5.6
经热处理的试样的质量	有光泽, 发亮	氧化	发亮

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 5 (续)			
	例5-39	例5-40	例5-41
试样类型	9-K金	9-K金	9-K金
热处理温度, °C	750	750	700
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	450	550	650
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.5	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5	0.5
氢*, %	5.0	10.0	3.0
加热区气氛组分			
氧, ppm	<5	<4	<3
氢*, %	4.0	—	2.1
露点, °C	+3.6	+3.5	+2.1
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<4	<5	<4
氢, %	4.1	—	2.2
露点, °C	+3.8	+3.3	+1.8
经热处理的试样 的质量	发亮	有光泽, 发亮	氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 5 (续)

	例5-42	例5-43
试样类型	9-K金	9-K金
热处理温度, °C	700	700
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	850	350
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C
供给气的组分		
氮, %	99.5	99.5
氧, %	0.5	0.5
氢*, %	5.0	10.0
加热区气氛组分		
氧, ppm	<3	<3
氢*, %	4.1	—
露点, °C	+1.1	+6.5
冷却区气氛组分		
氧, ppm	<3	<4
氢, %	4.2	—
露点, °C	+1.1	+6.3
经热处理的试样 的质量	氧化	氧化

* 将氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

例 5 - 2 1

采用 3 5 0 标准呎³ / 小时的含有 9 9 . 0 % N₂ 和 1 . 0 % O₂ 的氮气, 将 1 4 - K 金试样在工作温度为 7 5 0 °C 的 Watkins-Johnson 炉中进行退火, 将供给气经过一个安装在炉 6 0 中的位置 7 0 (图 4) 上的 3 / 4 吋直径的管导入到炉中, 这种导入气体方法是热处理工业中传统使用的方法, 供给氮气的成分和用普通的非低温法分离空气技术生产的氮气相同, 为了吹洗炉子, 在对金试样退火之前应使供给气体通过炉子至少一个小时。

用这种方法退过火的试样严重氧化并起鳞。试样的氧化是由于炉中加热区和冷却区的氧含量过高而致, 表 5 中的数据表明含有残存氧的非低温法生产的氮气是不能用于退火金的合金的。

例 5 - 2 2

利用相同的炉子、准备工作、工作温度和工序重复在例 5 - 2 1 中描述的退火实验, 但如表 5 所示, 采用的是 9 - K 金试片和含有 9 9 . 5 % N₂ 和 0 . 5 % 残余氧的非低温法生产的氮气 (见表 5), 添加的氢气量为 5 % , 即氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5 倍。

用这种方法退过火的试样发生氧化, 试样的氧化是由于在炉中的冷却区有高含量的氧气所引起的 (见表 5), 这表明不能把预先同等于化学计量值 5 倍的氢混合的非低温生产的氮气通过普通的部件导入炉中用于对金的合金进行光亮退火处理。

例 5 - 2 3

利用相同的金试片, 炉子、准备工作、操作温度、工序和非低温法生产的氮气的流率重复在例 5 - 2 2 中所描述的退火实验, 但是添加的氢气量为 1 0 % , 该值是化学计量值的 1 0 倍。

在这个例子中，退过火的试样由于在炉子的冷却区的残存的氧含量高而出现氧化（见表5），这再次表明不能通过普通的部件将预先同等于化学计量值1.0倍的氢混合的非低温法生产的氮气导入炉中在750℃下对金的合金进行光亮退火。

例5-24

利用相同的金试片、炉子、准备工作、操作工序、非低温法生产的氮气的流率和添加氢气量重复在例5-23中所描述的退火实验，但是采用的炉温是700℃。

在这个例子中处理过的试样由于在炉子冷却区的残存氧的含量高而被氧化（见表5），这表明不能采用普通的部件将预先同过量的氢混合的非低温法生产的氮气导入炉中，在700℃下对金合金进行光亮退火处理。

例5-25

利用流率为350标准呎³/小时的含有99% N₂和1% O₂的氮气在750℃下对14-K金试样进行退火，用2.5%的H₂同供给气混合，该氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的1.25倍。使供给气经过固定在炉60中的加热区（图4中的位置72）的一个直径1/2吋、长6吋的烧结的镍铬铁合金的多孔扩散器（图3E的52）导入到炉中，使多孔扩散器的一端密封，而另一端同穿过冷却区插在炉中的1/2吋直径的不锈钢管相连。

热处理过的试样发生氧化，如表5所示，残存在供给气中的氧在加热区和冷却区完全转变成了水气。看来虽然扩散器促进了供给气在炉中的均匀分布，并促进了氧转变为水气，但是因为有一部分供给气体没有被加热到足够高的温度，从而使未反应的氧气撞击到试样上而

使其氧化。对炉中的流体流量分布曲线和温度分布曲线的分析结果进一步证明了有部分加热的供给气直接撞击到试样上。

因此，只要未反应的氧气撞击到正在处理的工件上，则采用预先同等于化学计量值 1.25 倍的氢气混合的非低温法生产的氮气在操作温度为 750℃ 的炉内加热区就不可能获得光亮退火的金合金。

例 5 - 2 6

除了采用含有 99.5% N_2 和 0.5% 氧的氮气以及添加 5% 的氢气外，重复例 5 - 2 5 的 14 - K 金退火工艺，该氢气量是残存在供给气中的氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5.0 倍。

用这种方法处理过的试样一部分发亮，一部分被氧化。虽然在加热区和冷却区供给气中残存的氧完全转变成了水气，甚至于还有过量氢存在，但是含有未反应氧的供给气撞击到试样上的作用是占上风的，所以试样被部分氧化。这再次说明需要控制这个工艺。

例 5 - 2 7

利用流率为 350 标准呎³ / 小时含有 99.5% N_2 和 0.5% O_2 的氮气在 750℃ 下对 9 - K 金试样进行退火处理，用 5% H_2 同供给气混合，所添加的氢气量是残存在供给气中的氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5.0 倍。使供给气通过一个位于在炉 60 中的加热区（图 4 中的位置 74）、直径为 1 / 2 吋、长 6 吋的烧结的镍铬铁合金的多孔扩散器（图 3 E 中的 52）进入炉中。将多孔扩散器的一端密封，而另一端通过冷却区同插入在炉中的一个直径为非 1 / 2 吋的不锈钢管相连。

如此热处理过的试样被氧化，残存在供给气中的氧在加热区和冷却区完全转变成了水气，这正如在表 5 中的气氛分析数据所指出的那

样。

试样被氧化的主要原因是由于含有未反应的氧的供给气撞击到试样上所致，这再次证明需要控制这个工艺。

例 5 - 2 8

利用相同的工序，气体供给部件、工作温度和含有 99.5% N_2 和 0.5% 氧的非低温方法生产的氮气重复例 5 - 2 7 中所描述的对 9 - K 金退火的试验，但是所添加的氢气量是 10%，此量是残存在供给气中的氧完全转变为水气所需的化学计量值的 10 倍。

在这个例子中退过火的试样一部分发亮，一部分被氧化。残存在供给气中的氧在炉中的加热区和冷却区中完全转变成了水气（见表 5），然而主要由于含有未反应的氧的供给气撞击到试样上，即使有过量氢气存在，试样仍出现部分氧化。

例 5 - 2 1 至例 5 - 2 4 说明了利用现有的把非低温法生产的氮气引入到炉中的过渡区的工艺是不适用于对 9 - K 和 14 - K 金试样进行光亮退火的。例 5 - 2 4 至例 5 - 2 8 说明了采用一种无约束的扩散器看来有利于降低供给气体的速度，促进供给气体在炉中均匀分布和促进对供给的混合气加热，但是却不能限制未反应氧气撞击到试样上。

例 5 - 2 9

重复例 5 - 2 6 例子的 14 - K 金退火工艺，但利用一根穿过炉子冷却区位于炉子加热区（图 4 的位置 7 2）的 3 / 4 吋直径、6 吋长的图 3 C 中 4 0 所示的那种型号的多孔扩散器，使供给气流直接射向炉子的热顶板，从而防止了含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上。本例中所用氮气（含 99.0% N_2 和 1.0% O_2 ）的流率

是 3 5 0 标准呎³ / 小时，添加的氢气量是 4 . 0 % (见表 5)，此量是为残存在供给气中的氧完全转变为水气所需要的化学计量值的 2 . 0 倍。

虽然残存在供给气中的氧在冷却区和加热区都完全转变成了水气，但是用此工艺退过火的试样仍发生氧化。看来试样的氧化是由于在炉中含水气量高而引起的。

这个例子表明了尽管防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上有助于限制 未反应氧对试样的氧化，但是采用等于化学计量值 2 . 0 倍的氢气量要实现对金合金的光亮退火是不够的。

例 5 - 3 0

除了采用含 9 9 . 5 % N₂ 和 0 . 5 % O₂ 的氮气和添加 5.0% 的氢气外，重复例 5 - 2 9 的 1 4 - K 金退火工艺，所用氢气量是氧完全转变为水气所需要的化学计量值的 5 . 0 倍。

退过火的 1 4 - K 金试样是光亮的，没有任何氧化的迹象，这表明了防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上的同时再用高于化学计量值 2 . 0 倍的氢气对于光亮退火金合金来说必不可少的。

例 5 - 3 1

添加使氧完全转化为水气所需的化学计量值 5 . 0 倍的氢，重复例 5 - 3 0 中的 1 4 - K 金退火工艺。

退过火的试样发亮，没有任何氧化的迹象，这再次表明在防止含有未反应氧的供给气体直接撞击到试样上的同时再使用高于化学计量值 2 . 0 倍的氢对于退火金合金是必不可少的。

例 5 - 3 2

除了把那个改进的多孔扩散器放置在位置 7 4 而不是放置在位置

7 2 (见图 4) 外, 重复例 5 - 3 0 的 1 4 - K 金退火工艺。所用的氢气量是使氧气完全转变为水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍。

退火过的 1 4 - K 金试样发亮, 没有任何氧化的迹象, 这表明防止含有未反应氧的供给气直接撞击到试样上和采用高于化学计量值 2 . 0 倍的氢气对光亮退火金合金是必不可少的。

例 5 - 3 3

采用同样的工序、流率和操作条件, 但是把那个改进的多孔扩散器安放在位置 7 4, 以代替位置 7 2 (见图 4), 利用 9 - K 金试样和添加 3 . 0 % 的氢气重复例 5 - 2 9 中对 1 4 - K 金试样的退火工艺。所用的氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 1 . 5 倍。

用这种方法退过火的 9 - K 金试样产生氧化, 存在于供给气中的氧在冷却区和加热区完全转变为水气 (见表 5), 但是样品的氧化是由于在炉中存在的水气含量过高引起的, 这表明用等于化学计量值 1 . 5 的氢气要实现对金的合金光亮退火是不够的。

例 5 - 3 4

采用相同的准备工作、工序、操作条件和气体供给部件, 但添加的氢气是 5 . 0 % (见表 5), 重复例 5 - 3 3 中的 9 - K 金退火工艺。所用的氢气量是氧完全转变为水气所需要的化学计量值的 2 . 5 倍。

退过火的 9 - K 金试样发生氧化, 这是由于炉内含水气量高所致。该例表明加入等于化学计量值 2 . 5 倍的氢气要实现对金合金光亮退火是不够的。

例 5 - 3 5

采用相同的准备工作、工序、操作条件、供气部件和供气组分重

复例 5 - 3 3 中的 9 - K 金退火工艺，但加入的氢气是 7 . 5 %（见表 5）。加入的氢气量是氧气全部转变为水气所需的化学计量值的 3 . 7 5 倍。

退过火的试样发亮没有任何氧化的迹象。这个例子表明防止含有未反应的氧的供给气直接撞击在试样上并采用高于化学计量值 3 . 0 倍的氢气量对于完成对金合金的光亮退火是必不可少的。

例 5 - 3 6

利用同样的准备工作、工序、操作条件、气体供给部件和供给气体组分重复 5 - 3 3 例中对 9 - K 金退火的试验，但氢气的添加量是 1 0 %（见表 5）所用的氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍。

退过火的 9 - K 金试样发亮，没有任何氧化迹象。这个例子表明了防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上和采用高于化学计量值 3 . 0 倍的氢气量对于金的合金进行光亮退火是必不可少的。

例 5 - 3 7

利用同样的工序、流率和操作条件重复例 5 - 2 9 中对 9 - K 金退火的工艺，但采用含有 9 9 . 5 % N_2 和 0 . 5 % O_2 的氮气的流率为 3 5 0 标准呎³ / 小时。如表 5 所示，添加的氢气量是 3 . 0 %，该氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 3 . 0 倍。

退火过的 9 - K 金试样发生了氧化，在供给气中的氧气在冷却区和加热区都完全转变成了水气（见表 5），因此试样的氧化是由于在炉中的水气含量过高引起的，这表明用等于化学计量值 3 . 0 倍氢气量对金合金进行光亮退火是不够的。

例 5 - 3 8

利用相同的准备工作，工序、操作条件和气体供给部件，但是添加氢气的量是 5 . 0 %（见表 5），重复例 5 - 3 7 中的 9 - K 金退火工艺。所用的氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5.0 倍。

退过火的 9 - K 金试样发亮没有任何氧化的迹象。这个例子表明防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到试样上和采用高于化学计量值 3 . 0 倍的氢气量对于金合金进行光亮退火是必不可少的。

例 5 - 3 9

利用相同的准备工作、工序、操作条件、气体供给部件和供给气组分（见表 5）重复例 5 - 3 8 的 9 - K 金退火工艺，所用氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍。

退过火的试样发亮，没有任何氧化迹象，这个例子表明了防止含有未反应氧的供给气直接撞击到试样上和采用高于化学计量值 3 . 0 倍氢气量对于金合金进行光亮退火是必不可少的。

例 5 - 4 0

利用同样的准备工作、工序、操作条件、气体供给部件和供给气的组分，但氢气的添加量是 1 0 . 0 %，重复例 5 - 3 7 中的 9 - K 金退火工艺。所用的氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 1 0 . 0 倍。

退过火的 9 - K 金试样发亮，没有任何氧化的迹象。这个例子表明防止含有未反应氧的供给气直接撞击到试样上和采用高于化学计量值 3 . 0 倍的氢气量对于金合金进行光亮退火是必不可少的。

例 5 - 4 1

利用同样的工序、流率和操作条件重复例 5 - 3 7 中的 9 - K[®]金退火工艺，但采用 7 0 0 °C 的炉温。本例中的氮气 (9 9 . 5 % N₂ 和 0 . 5 % O₂) 流率是 3 5 0 标准呎³ / 小时，添加的氢气量是 3 . 0 % (见表 5)，所用的氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 3 . 0 倍。

在本例中退过火的 9 - K 金试样发生氧化。供给气中残存的氧在冷却区和加热区完全转变成了水气 (见表 5)。因而，试样的氧化是由于在炉中的水气含量过高引起的。这表明采用等于化学计量值的 3 . 0 倍氢气量要实现金的合金在 7 0 0 °C 下光亮退火是不够的。

例 5 - 4 2

采用相同的准备工作、工序、操作条件和气体供给部件，但添加氢气的量是 5 . 0 % (见表 5)，重复例 5 - 4 1 中的 9 - K 金退火工艺，所用的氢气量是氧完全转变为水气所需的化学计量值的 5 . 0 倍。

退过火的 9 - K 金试样发生了氧化。这个例子表明了防止含有未反应氧的供给气直接撞击到试样上和采用等于化学计量值 5 . 0 倍的氢气要在 7 0 0 °C 下进行金合金的光亮退火是不够的。

例 5 - 4 3

利用相同的准备工作、工序、工作条件和气体供给部件，但添加氢气的数量是氧完全转变为水气所需要的化学计量值的 1 0 . 0 倍 (见表 5) 重复例 5 - 4 1 中的 9 - K 金退火工艺。

退过火的试样发生氧化，这个例子表明了防止含有未反应的氧的供给气体直接撞击到试样上以及即使采用等于化学计量值 1 0 . 0 倍

的氢气量要在 700°C 下对金合金进行光亮退火也是不充分的。

例 5-30 至 5-32, 5-35 至 5-36 和 5-38 至 5-40 清楚表明了根据本发明利用能促进供给气体加热和均匀分布以及能防止含有未反应氧的供给气直接撞击到工件上的改进的多孔扩散器, 只要把高于化学计量值 3.0 倍的氢气添加到供给的混合气中, 并且在退火过程中采用非低温法生产的氮气就可以对金合金进行光亮退火。金合金光亮退火的工作范围表示在图 10 中。

从所处理过的金合金试样中意外发现光亮退火金的合金所需要的氢气量要比光亮退火铜需要的氢气量高得多。在这里值得指出的是对于进行金合金的光亮退火所需要氢气量在很大的程度上取决于供给气的组分, 供给气的总流率和炉子的结构。

为了研究利用非低温法生产的氮气封接玻璃-金属工件, 还进行了一些试验, 其结果汇总在表 6 中。用于这些实验中的工件的金属成分和玻璃的成分的选择应符合使它们的热膨胀系数间的差值最小而且在冷却和随后的热循环中产生的应力最小的要求。这类玻璃-金属封接操作通常被称为配合封接 (matched sealing)。

表 6

例 6-1

	步骤1	步骤2	步骤3
最大热处理温度, °C	990	980	980
供气速率 (标准呎 ³ /小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.63	99.16	99.60
氧, %	0.37	0.84	0.40
氢*, %	10.0	3.2	1.30
加热区气氛组分			
氧, ppm	<5	<4	<4
氢*, %	—	1.0	0.50
露点, °C	~1.0	12.0	~5.0
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<5	<4	<4
氢, %	—	1.0	0.5
露点, °C	1.0	11.7	4.0
工件质量	—————→ 玻璃和金属密封的 ←—————		
	质量很好		

* 使氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

表 6 (续)

例 6-2			
	步骤1	步骤2	步骤3
最大热处理温度, °C	990	980	980
供气速率 (标准呎 ³ / 小时)	350	350	350
供气位置	加热区(位置74)	加热区(位置74)	加热区(位置74)
供气部件类型	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器	改进型多孔扩散器
	图3C	图3C	图3C
供给气的组分			
氮, %	99.63	99.16	99.60
氧, %	0.37	0.84	0.40
氢*, %	10.0	3.2	1.30
加热区气氛组分			
氧, ppm	<5	<4	<5
氢*, %	—	1.0	0.45
露点, °C	~1.0	12.0	3.3
冷却区气氛组分			
氧, ppm	<5	<4	<5
氢, %	—	1.0	0.5
露点, °C	1.0	1.7	3.3
工件质量	-----> 玻璃和金属密封的 <----- 质量很好		

* 使氢气与氮气混合并按用非低温法制备的总供给氮气的百分含量加入

例 6 - 1

三步封接玻璃—金属的试验是用非低温法生产的氮气在Watkins-Johnson 炉中进行的。在本例中用的玻璃—金属封接零件是由一个带有12个馈电用的贯穿件柯伐(铁镍钴合金)基座构成的晶体管外部轮廓件,在柯伐基座上柯伐电极同硼硅酸铅玻璃管封接,该柯伐座是由AIRPAX of Cambridge, Maryland提供的。基体金属柯伐和硼硅酸铅玻璃管的选择应保证它们的热膨胀系数的差值最小。在本例中所用的含有残存氧的氮气的总流率为350标准呎³/小时。氮气同氢混合不仅要使残存的氧转变为水气,还要控制炉中的氢气同水气的比例。供给气经过一根如图3C中所示的那种类型的3/4吋直径、2吋长的镍铬铁合金多孔扩散器导入,该扩散器同一根穿过炉子的冷却区插入到炉子的加热区(图4中的位置74)的1/2吋直径的不锈钢供给管相连接,该管的定位应符合能防止供给气直接撞击到工件上的要求。

在三步玻璃—金属封装试验的第一步中应用汇总在表6中的供给气的组分在最高温度为990℃下使工件放气/脱碳。所用氢气量要比使氧完全转变为水气所需的化学计量值高得多,以便保证工件脱碳,所用的氢气量约是氧完全转变为水气所需要的化学计量值的13.5倍。在第二步中,增加供给气中残存的氧含量,并使氢的量减少,以便使露点达到12℃和使炉中的氢同水气的比率达到0.9左右(见表6)。所用的氢气量略低于氧完全转变为水气所需的化学计量值的2倍。选择这些条件是为了保证金属元件的表面氧化以及保证玻璃同金属元件间的结合。在第三步(封接步骤)中,再一次调节残存的氧和氢的数量,以便保证玻璃的良好流动性以及玻璃—金属间良好的封接(见表6)。所用氢气量是氧完全转变为水气所需要的化学计量值

的 1.6 倍左右。在如表 6 所示，在非低温法生产的氮气中的残存氧气在炉子的加热区和冷却区都完全转变成了水气（见表 6）。

根据肉眼对封接过的工件的检查，发现玻璃的流动性好，玻璃和金属元件之间的结合牢固，在玻璃上没有出现裂纹。

因此，这个例子表明只要非低温法生产的氮气中加入高于氧完全转变为水气所需要化学计量值的氢气量作为供给气以及防止含有未反应的氧的供给气直接撞击到工件上就可以获得良好的玻璃金属间的封接工件。

例 6 - 2

利用同样的准备工作、工件、供给气成分、操作条件和气体供给部件（见表 6）重复例 6-1 中所描述的玻璃—金属之间的封接试验。

根据肉眼对这些封接的工件检查，发现玻璃的流动性好，在零件中没有发现裂纹和气泡，玻璃没有发生溅散，玻璃同金属间的封接良好。这些工件即使在热撞击后的气密性小于 1.0×10^{-3} 大气压-cc/秒氮气泄漏率。

因此，这个例子进一步证明利用非低温法生产的氮气作供给气，只要加入高于化学计量的氢气和防止含有未反应氧的供给气直接撞击到工件上就能完成玻璃—金属间的良好封接。

选择操作条件（例如用在例 6 - 1 和 6 - 2 中的炉温、露点和氢的含量）以便使硼硅酸铅玻璃管同柯伐间的良好封接。为了使柯伐同硼硅酸铅玻璃管壳间的良好封接，可以改变某些操作条件。显然，这些操作条件需要根据在玻璃同金属封接过程中使用的金属材料的种类和玻璃的成分而改变。

至此，已经对本发明作了详细描述，它的保护范围将由向专利局提交的权利要求书来限定。

图 1

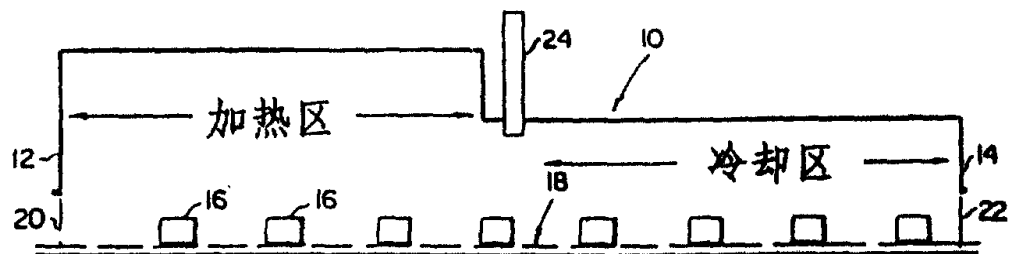


图 2

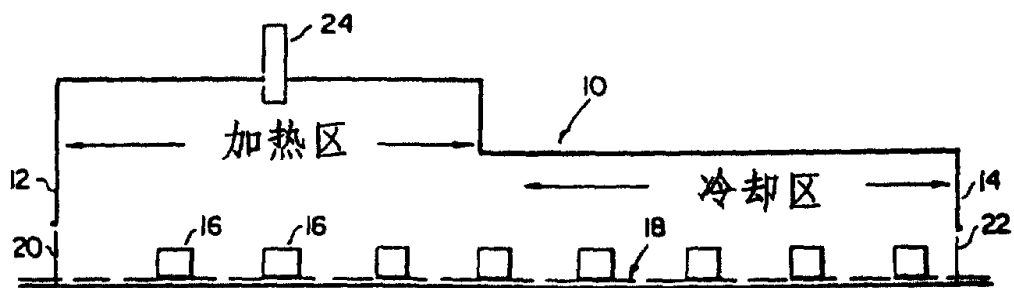
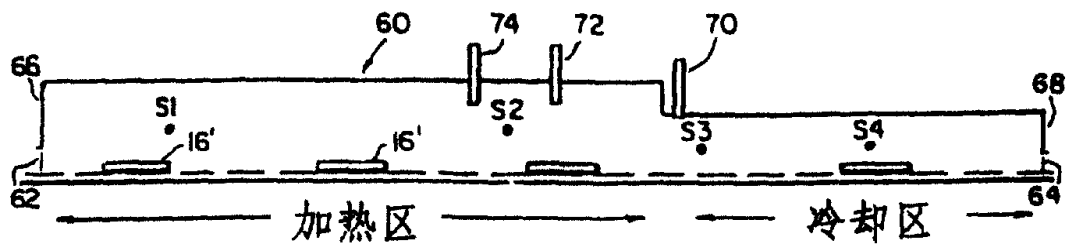


图 4



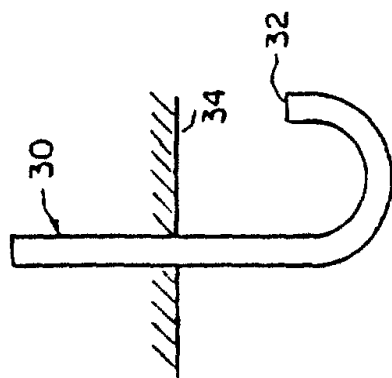


图 3 **A**

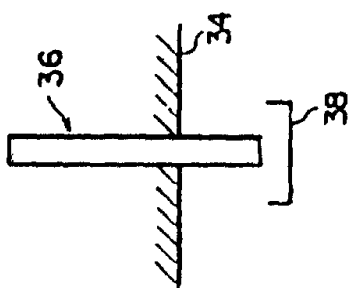


图 3 **B**

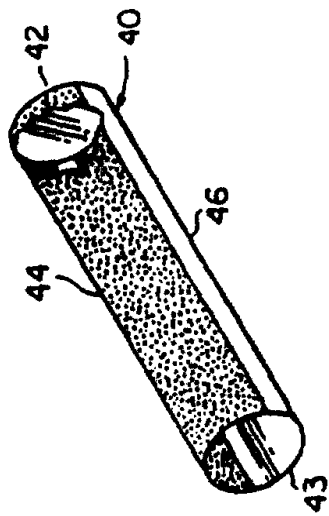


图 3 **C**

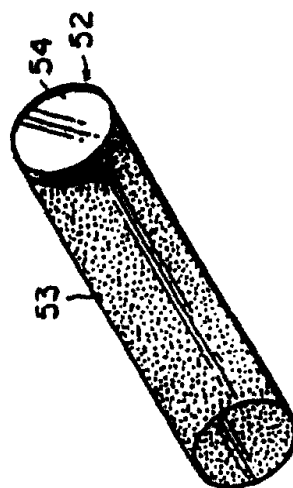


图 3 **E**

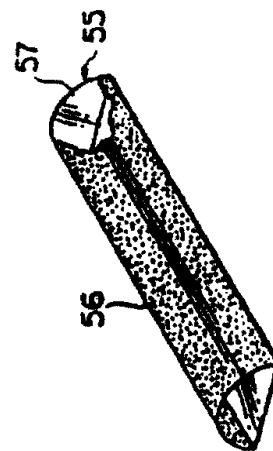


图 3 **F**

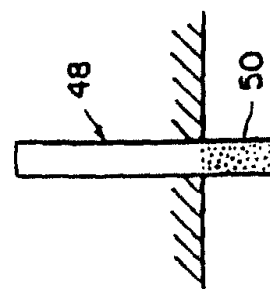


图 3 **D**

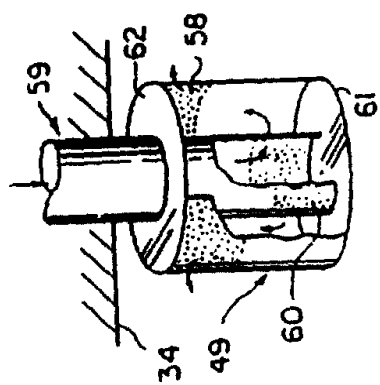


图 3 G

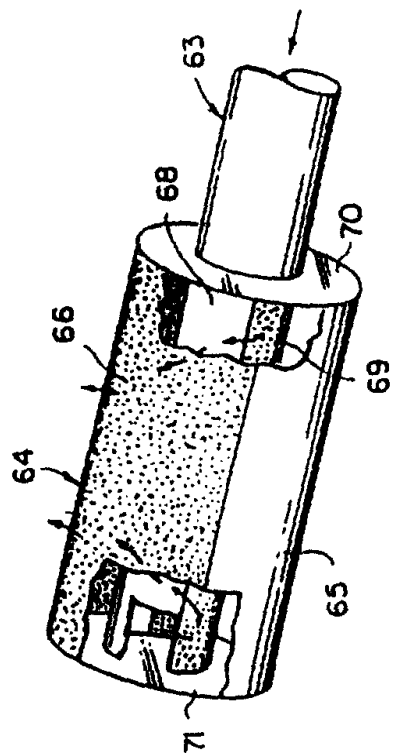


图 3 H

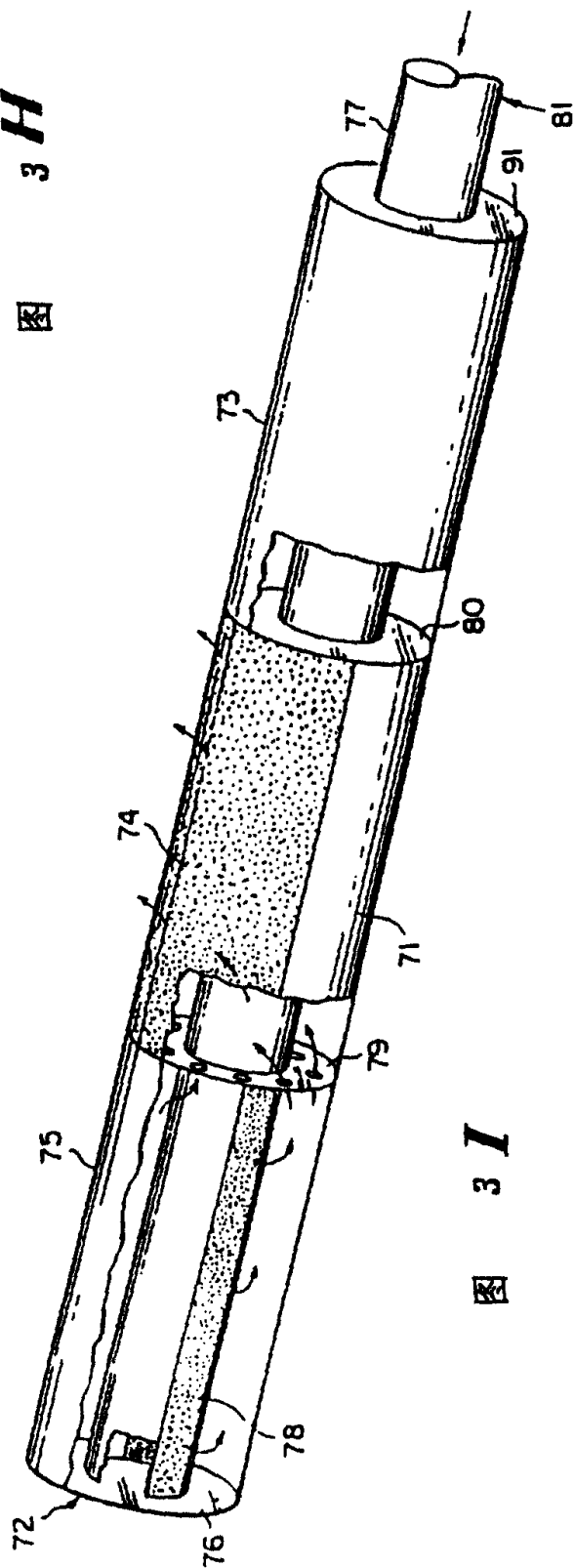


图 3 I

图 5

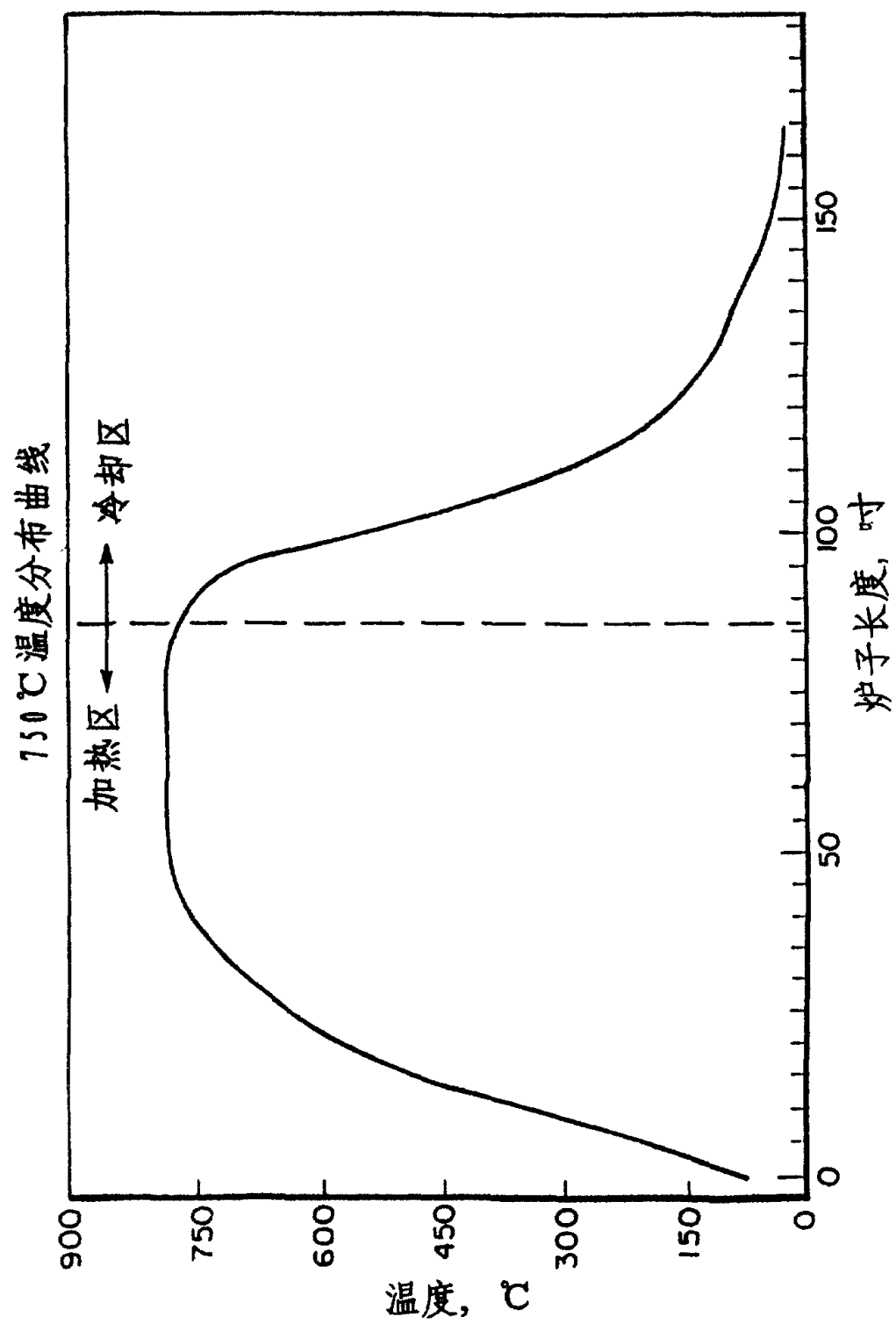


图 6

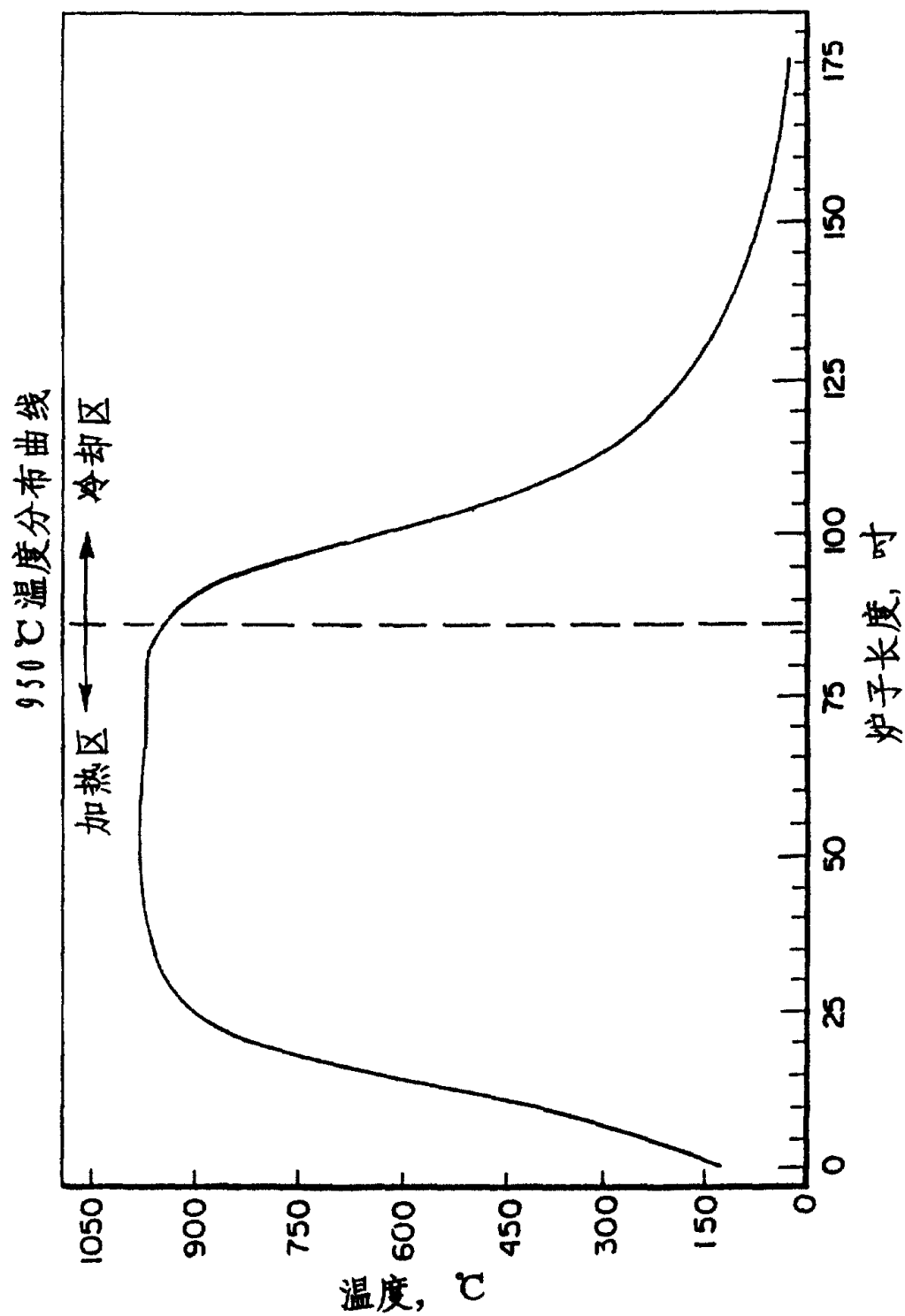


图 8

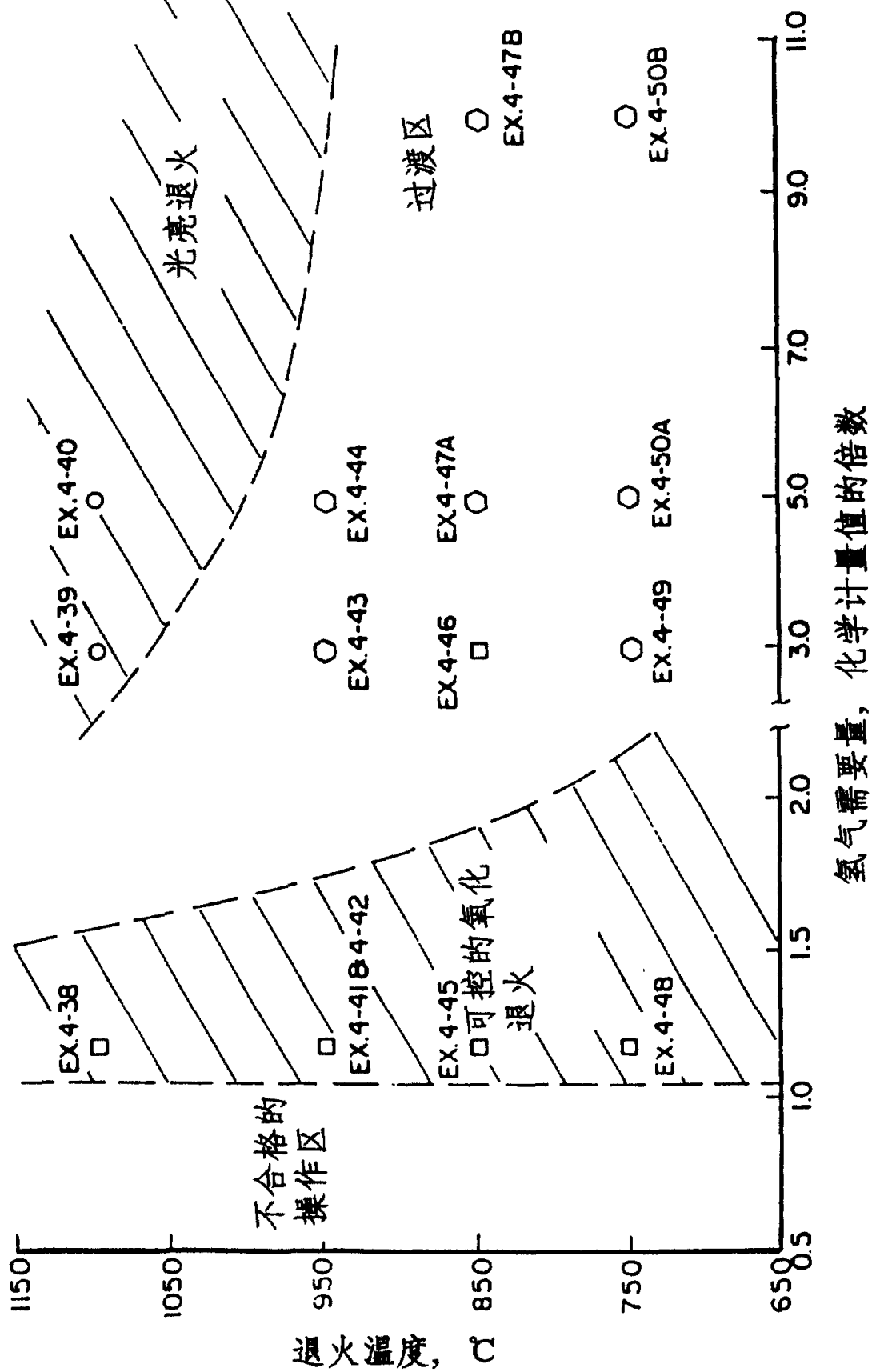


图 9

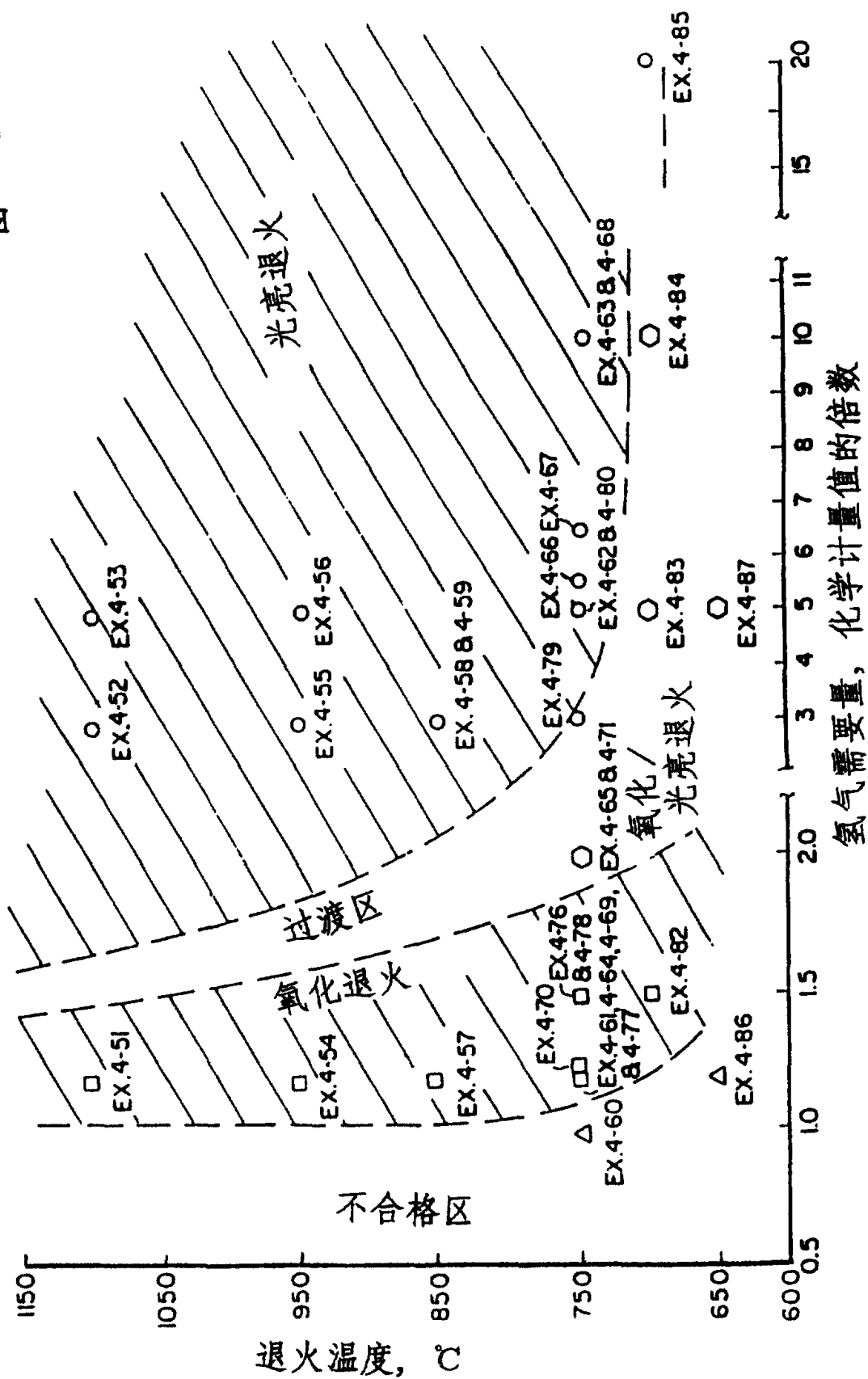


图 10

