

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C21D 1/74

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96120303. X

[45]授权公告日 2000 年 8 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1055128C

[22]申请日 1996. 9. 27 [24]颁证日 2000. 4. 28

[21]申请号 96120303. X

[30]优先权

[32]1995. 9. 29 [33]US [31]536015

[73]专利权人 波克股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 S·N·哈伯哈杰

J·D·J·约翰 S·内拉杰

[56]参考文献

JP52092813A 1977. 8. 4 C21D1/74

JP6184641A 1994. 7. 5 C21D1/74

审查员 葛松生

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 使用氩的热处理方法

[57]摘要

热处理金属的方法,在热处理装置的冷却区,当温度高于发生明显氮化的温度 时选择性地喷入氩气。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种热处理金属的方法, 其包括:
 - a) 在热处理装置的预热区预热金属
 - 5 b) 将预热后金属送入热处理装置的反应区, 并在基本上无氮的还原性气流中将预热后金属加热到至少 538 °C; 和
 - c) 在热处理装置的冷却区冷却加热后的金属, 同时在温度高于金属会发生明显氮化的温度时对冷却区基本上只喷入氩, 而当温度低于金属会发生明显氮化的温度时基本上只喷入氮。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于预热金属的步骤包括当温度低于金属会发生明显氮化的温度时, 对预热区基本上只喷入氮, 而当温度高于金属发生明显氮化的温度时, 基本上只喷入氩。
3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于包括多个预热区预热金属的方法, 其特征在于根据每一预热区的温度是否高于或低于金属会发生明显氮化的温度对每一预热区分别喷入氮或氩。
- 15 4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于还原性气体为氢气。
5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于包括多个冷却区中冷却加热后的金属, 根据每个冷却区的温度是否高于或低于金属会发生明显氮化的温度, 对每个冷却区分别喷入氮或氩。
- 20 6. 如权利要求 1 所述的方法进一步包括监测在冷却区的氧量和氮量。
7. 如权利要求 1 的方法包括监测在冷却区的氮量并调节氩的喷入速度以保持预定的氮量。
8. 如权利要求 1 所述的方法包括监测在冷却区可能发生金属氧化位置的氧量, 并调节氮气喷入速度以保持氧量低于预定值, 从而无明显金属氧化发生。
- 25 9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于金属为对氮敏感的金属, 其选自由不锈钢、钛、含钛合金和高温金属构成的组。

使用氩的热处理方法

5 本发明涉及一种至少在热处理装置的冷却区域选择使用氩的还原气流的热处理金属的方法。

金属和合金的热处理（如钎焊、退火、烧结等）一般大多数在含有惰性和还原性气体的气流中，高于 538 °C (1000°F) 温度下进行。一般以氮（ N_2 ）为惰性气体而以氢（ H_2 ）为还原性气体。金属首先在一惰性气流（如带有或不带有少量氢的氮气）中预热。随后金属送入反应区，被加热处理到所期望的最终温度。热处理后的金属再送到也含有惰性气体（如带有或不带有少量氢的氮气）的冷却区域。氮气的唯一作用是在金属热处理通过的炉子内部或炉道中排除空气。氢气的作用既是还原性气体也是象氮气那样从炉道中排除空气。排除炉子中空气所需的氮气和气流的总量主要取决于炉道的形状和尺寸及在炉子两端的开口尺寸。

所有这类气流都含有少量杂质如氧气和水分。这些杂质在高于 538 °C 温度下会与金属反应生成不希望的表面金属氧化物。这一问题通常可通过在仍维持氮和氢的总量同时增加气流中的氢的比例即通过增加氢、减少氮的方法得以纠正。

这类热处理方法有一致命弱点。虽然很清楚氮是最优选的惰性气体，但是，氮具有引起金属氮化的倾向。这对于氮敏感金属如不锈钢、钛或含钛合金、高熔点金属和含有高熔点金属（如钨、钼等）的材料极为有害。氮化为当金属在高于特定的金属热处理的某一最低温度时，与气流中的氮反应，在金属表面形成金属氮化物层的过程。对大多数普通金属，氮化的最低温度为大约 538 °C。氮化降低了金属耐腐蚀性和韧性并产生不美观的无光/暗淡面层。

解决氮化问题的方法是在整个炉子内部使用 100 % 的氢气，即，在无氮气流中热处理金属。然而这一方法有许多缺点。第一，氢比

氮贵 3 ~ 5 倍。第二，在炉子两头燃烧逸出氢气时产生更多的热量。这一过度热量会引起靠近炉子两端工作的操作工的不舒服。第三，金属部件从炉子退出时会在逸出氢气燃烧的火焰中再次加热和氧化。第四，在炉子中使用过量氢气使原有操作缺乏安全。第五， 100 % 氢气可能对某些炉子组件（如碳硅棒、炉腰、屏蔽材料等）有害。第六， 100 % 氢气可能对热处理操作本身有不利的影响；例如，在金属钎焊时，过量氢会引起填料金属的不必要的流动（如闪弧）。

可通过将炉内气流划分区域，即在温度低于 538 °C 的靠近炉子两端区域引入 10 ~ 15 %（体积）氮气，以减少部分这类缺陷。在这样低的温度下，几乎无氮化。总的气氛的其余部分仍是氢，并且引入到炉子的热区和反应区。这基本上减少了氮化问题。然而，总气氛中 70 ~ 80 % 仍是氢。氢气的量仍过高因而仍存在前面提到的缺点。希望将总的氢气百分数降低到最好低于 50 %（体积），某些情况下最好低于 30 %（体积）。如果为了减少氢气组分，在炉子两端的氮气量增加到 25 %（体积）或更高，则氮化程度就会超过要求。

另一可能的解决方法是在炉子两端保持氮气量低于总气流的大约 15 %，在反应区用氩稀释氢。根据氩的使用量，总的氢量可被降到所需水平（如低于 30 %），而不丧失氢还原表面氧化物的能力。然而，这一方法有一致命缺点，即总的费用仍太高，氩比氢贵 2 ~ 4 倍，氢比氮贵 3 ~ 5 倍。据此，工业上不会赞赏按上述方法使用氩。

如果设计一种方法使氮的量在反应区域足够低以避免氮化而总的费用维持在工业化能接受的限度内，这将是热处理金属的明显进步。如果设计一种方法既能以较低的氮化又能保持总气流中总氢量低于 50 %（体积），将是更显著的进步。

本发明涉及一种热处理方法，该法选择性地使用氮和氩以防止明显氮化，同时以通常与以前热处理方法相关的费用进行处理。本发明对热处理氮敏感金属（如不锈钢、含钛合金和高熔点金属）特

别有效。术语“明显氮化”意指对热处理金属的质量及功能产生有害影响的氮气量。

本热处理方法最主要方面包括取决于温度是低于还是高于发生明显氮化的温度时引入用氮或氩的冷却步骤。实际上本发明的热处理方法包括：

- a) 金属在热处理装置的预热区预热；
- b) 将预热的金属送入到反应区，并将预热的金属在一基本上无氮的气流中加热到至少 538 ℃；和
- c) 在热处理装置的冷却区域冷却加热后的金属，同时当温度高于金属会发生明显氮化的温度时，将基本上仅为氩的气体喷射到冷却区域，当温度低于金属会发生明显氮化温度时喷入基本上仅为氮的气体。

与本发明的另一方面相一致，热处理过程的预热和冷却阶段按当温度高于发生明显氮化的温度时喷入氩气的方式进行。如果温度低于发生氮化的温度，在氮存在下进行。因此，当温度超过发生明显氮化的温度时使用氩，当不太可能发生明显氮化时，由于氮的较低成本而使用氮。

下列附图是对发明具体说明，但并不意味着将发明限制在形成发明部分的权利要求包括之中。

图 1 是使用了一个预热区和一个冷却区的本发明的热处理系统的具体实施示意图；

图 2 是使用多个冷却区域的本发明的另一具体实施示意图；

图 3 是使用了多个预热区和多个冷却区的本发明的另一具体实施示意图；

图 4 为根据本发明具体实施的炉子内气体分布图；

图 5 为根据本发明另一具体实施的炉子内气体分布图；和

图 6 为根据本发明的进一步具体实施的炉子内气体分布图。

在控制反应区的还原能力同时，热处理系统的冷却区选择使用氩和氮和在预热和反应区任意选择使用氩和氮，从而基本上避免了

氮化。由于反应区域的温度与气流中的组成无关，决定气流的还原能力的是反应区域中还原气体的相对量。另外，本方法尽管使用了相当贵的氩气，但与传统方法相比，其费用仍是经济的。

5 本发明根据会发生明显氮化可能性，选择性地将氮/氩喷射到热处理系统的冷却区，在冷却操作中，如果温度上升到高于将发生氮化的最低温度（如 538 °C），将喷入氩。相反，如果在冷却操作中温度足够低以至不会发生明显的氮化就喷射成本低的氮。因此本发明方法避免了明显氮化，热处理过程可以有效和经济的方式进行。

类似地，视温度而定使用氩和氮可以用于预热区。更明确地：
10 如果在预热操作中温度低于发生明显氮化的最低温度时将喷入氮。另一方面，当预热区温度高于发生明显氮化的最低温度，将喷入氩。

在本发明的另一具体实施中在热处理设备的进口端和出口端基本上只喷入了氮。在反应区域喷入的为单一还原剂或混合一部分氩的还原剂，在反应区域和炉子的相应的进口端和出口端之间基本上只喷入了氩。以这样的安排，基本上防止氮进入反应区。因此基本
15 上避免了还原剂存在下的氮化。另外，用氩而不是氮来控制还原剂的还原能力。

参考图 1 所示，热处理炉子 2 包括通过预热区 6、反应区 8 和冷却区 10 的传送带 4。

20 预热区 6 接受将要处理的金属，并缓慢均匀地升高温度以防止弯曲。另外，预热起到烧却有机物（如钎焊软膏粘接剂和表面残存油）的作用。在大多数的应用中，预热区温度不超过 760 °C (1400°F)。

在预热区 6 一般提供适合于预热金属而进行不会发生副反应（如氧化）的气流。因而预热最好在基本上为惰性气流（如氮气）
25 中，惰性气氛可通过来自气源的（未标出）或某些其它一般的喷射系统的喷嘴 12 提供。

预热的金属离开预热区 6 进入反应区 8。反应区一般至少在 538 °C 和高得多的温度下操作，在这样温度下，氮的存在会引起氮化。因而本方法在反应区避免用氮。据此，在反应区域提供的气流的主要

组分是还原性气体、它可通过喷嘴 14 或其它一般的喷射系统提供。如果需要较好的控制气流的还原能力,可通过同一喷嘴 14 或不同的喷嘴或喷射系统(未给出)提供一部分氩,以减少还原气体的浓度,从而达到减少还原能力。

- 5 热处理后的金属离开反应区 8 进入冷却区 10。通过喷嘴 16 或其它类似设备将氩或氮喷入冷却区 10。氩或氮的选择取决于冷却区 10 内的温度。如果在冷却区 10 内的温度低于发生氮化的最低温度(如 538℃),通过喷嘴 16 喷入氮气。然而,如果温度高于发生氮化的最低温度,将喷入氩气。从热处理装置出来的热处理后的金属
10 没有明显氮化。

热处理设备可配置多级冷却区,其中在最靠近反应区的冷却区提供氩气流,而在较远的接受已部分冷却金属的冷却区则提供氮气流。

- 参考图 2,预热区 6 和反应区 8 及它们的一如与图 1 具体实施
15 有关的描述。在第二个具体实施中,热处理后的金属离开反应区 8 进入第一冷却区 18。通过喷嘴 16 或其它一般的喷射系统提供足量的氩,以完全复盖金属并基本上防止任何氮从第一冷却区 18 进入反应区 8。因此在温度高于引起氮化发生的最低温度的第一冷却区 18 的金属不会暴露在氮气中。

- 20 第二冷却区 20 可以为如图 2 特别标出的单独结构或是在同一机体内。如果冷却区 18 和 20 都在同一机体内,冷却区可用隔板任意分割(未给出)。如果用隔板将第一和第二冷却区 18、20 分开,隔板可由耐热陶瓷纤维和织物构成。

- 在第二冷却区 20 中只喷入氮气(通过喷嘴 22)。存在有氮气的
25 惰性气流防止了空气进入炉子,并提供了低成本的防止对热处理后金属产生有害影响的发生氧化的方法。在第二冷却区中使用氮气,这是因氮气成本低和冷却区 20 中的温度一般低于引起氮化的极限温度。

本发明方法也可配置氮和/或氧敏感装置。氮敏感装置 24 位于

第一冷却区 18 的出口端，监测此处氮的浓度，并喷射足量的氩，以确保只有最少量的氮气从第二冷却区 20 返回到第一冷却区 18。已知氮敏感装置及其操作，氮敏感装置已商品化，（如由 Ohmeda Medical Systems, a Division of Ohmeda Inc. 生产的 Rascal II, Model# 5 00800-502-20）。

氧敏感装置 26 位于第二冷却区 20 的出口端，测量此处的氧浓度，以确保基本上无空气通过此出口端的敞开部分进入，使操作在最小量的氮气下进行。

监测第二冷却区 20 出口处的氧组成，根据此氧含量调节氮的 10 喷入速度以维持氧量低于预定值。在本发明具体实施中应用的氧敏感装置的类型为已知的如 Model# 2550 (由 Illinois Instruments 生产)。

在本发明的另一具体实施中，根据其存在的气体类型将预热区划分成两个部分。然而应该了解预热可能在一个单独部分发生。如 15 前面提出的，本方法以避免明显氮化的方式提供了取决于预热区温度的氮和氩的喷射。

参考图 3，预热区 6 有基本上只提供氮的第一部分 28，在预热区 6 的第一部分 28 喷入氮气。因为第一部分 28 与反应区 8 是隔开的，而且此处的温度不足以引起金属表面的氮化(如一般低于 538 °C)。

20 预热区 6 有一个一般在高达 760 °C 下操作的第二部分 30。与第一预热部分 28 不同，因为在第二部分 30 的温度一般都较高，从而会导致明显氮化（如一般高于 538 °C），所以在第二部分 30 中基本上只提供氩气。基本上只有氩的喷入防止了第一部分 28 的氮气扩散到温度一般明显高于 649 °C (1200°F) 的反应区 8。

25 使用隔板 32 可增强预热区 6 的第一部分 28 和第二部分 30 的各自气氛的分开。该隔板由耐热陶瓷纤维或织物构成。

从如前述的反应区和冷却区相连的气源通过一般喷射系统 34 和 36 分别向预热部分 28 和 30 提供各自的气体（氮和氩）。以足以维持所需浓度的速度在预热部分 28 喷入氮气，在预热部分 30 喷入

氩气，因此不会发生明显氮化。

反应区 8 和冷却区 18 和 20 按与图 2 的相关的描述的方式操作。应该了解图 3 中的具体实施可按与图 1 具体实施相关讨论的单一冷却区操作。按照本发明，基本上从反应区 8 和发生明显氮化的区域消除氮。因而，可以工业上所接受的成本水平来实施本方法。预期本方法中喷射入热处理装置的氢的总量为大约 15 ~ 50 % (体积)，氮的量为大约 30 ~ 70 % (体积)，还原性气体量 (如氢) 为大约 5 ~ 50 % (体积)。

10 实施例

实施例 1

使用具有图 1 所示外形的 Drever 15.2 厘米(6")连续带式炉钎焊不锈钢部件。在炉子中配置有五个进口，以选择性地喷射氩、氮和氢气。第一进口位于预热区的前方，第二进口位于预热区和反应 (热) 区之间，第三进口位于反应区出口端下方，第一冷却区的第四进口和第二冷却区的第五进口位于炉子终端。

按预热区平均温度为大约 538 °C，反应区平均温度大约为 1121 °C (2050°F) 操作炉子、以 3.5 标准米³/时 [125 标准英尺³/时(SCFH)] 速度将氮气喷入第一进口， 1.4 标准米³/时(50SCFH)速度将氩气喷入第二进口， 1.4 标准米³/时的氩和 2.1 标准米³/时(75SCFH)氢喷入第三进口，2.1 标准米³/时的氢喷入第四进口， 3.5 标准米³/时的氮喷入第五进口，总的喷入气流为 14 标准米³/时(500SCFH)。

在炉子进口点燃火焰，烧去存在的氢气，因而在炉子进口处产生一高温和低压区。使用质谱仪在反应区的三个不同位置测量氮气浓度，发现氮气浓度范围为 2.1~4.7 % (体积)，在这样条件下钎焊的部件非常有光泽，这表明未发生明显的氮化。

实施例 1 中所使用的炉子在按实施例 1 提出的相同条件下操作，不同之处为用氮代替所有喷射入炉子的氩气，根据在 H.S.Nayer 等 " The effect of Sintering on 在 Corrosion Resistance of 316L

Stainless Steel ” Progress in Powder Metallurgy vol. 37 pp 1-7 (1981) 揭示的方式和结果计算出反应区氮的量大约为 70 % (体积) 。在此引为参考。在反应区高浓度氮极可能导致热处理部件的明显氮化。

5 为了对 15.2 厘米(6 英寸)带式炉建立炉子中模拟气体流动和得出炉子中气氛分布图, 导出一基于模型的计算流体动力学 (CFD) 。通过将预测气态组成的模型与经过抽取气体样品并分析其氮、 氢百分含量, ppm 级氧含量和其余的氩含量后实际测定出的气态组成相比较证实了这一模型。使用质谱仪进行气体样品的分析。一旦证实了这一模型, 规定在下面的实施例中使用。

10

实施例 2

使用与实施例 1 中使用的相同的 15.2 厘米带式炉分别将 3.5 标准米³/时的氮, 0 标准米³/时的氩, (2.1 标准米³/时的氢+4.95 标准米³/时的氩), 0 标准米³/时的氩和 3.5 标准米³/时的氮喷射到五个气体
15 入口。总的气流速度为 14 标准米³/时。产生的气体分布示于图 4 , 其中氮、氢和氩的分子分数作为离炉子入口的距离的函数绘图。如图 4 所示, 距离在 1.52 米(60 英寸)和 4.32 米(170 英寸)之间, 氮量低于 1 % (体积) 的这一炉区被称为“完整区”。在本实施例中完整区长 2.79 米(110 英寸)。温度高于 538 ℃。因此, 尽管完整区中
20 温度很高, 足以导致氮化, 但由于氮量保持极低水平, 故无氮化发生。

实施例 3

使用与实施例 1 中使用的相同的 15.2 厘米带式炉, 分别喷入 3.5 标准米³/时的氮、 1.4 标准米³/时的氢、 (2.1 标准米³/时的氢 + 1.4
25 标准米³/时的氩) 、 2.1 标准米³/时的氩和 3.5 标准米³/时的氮, 总气流速度为 14 标准米³/时。产生的预测气态模型示于图 5 。如图 5 所示, 无氮完整区长 4.19 米(165 英寸), 从炉子的 1.52 米(60 英寸)处延伸到 5.72 米(225 英寸)处, 提供的气流很可能消除了氮化或至少将氮化控制在极低水平。

与实施例 2 相比，本实施例提供一长得多的完整区。在这两个实施例中经济性相似。

实施例 4

- 5 使用与实施例 1 中使用的相同 15.2 厘米带式炉，分别喷入 3.5 标准米³/时的氮、 0 标准米³/时的氩、(2.1 标准米³/时的氢 + 2.1 标准米³/时的氩)、 2.1 标准米³/时的氩和 4.25 标准米³/时的氮。总气流速度达到 14 标准米³/时。与实施例 3 相比，本实施例中喷射入的总氩量减少 0.71 标准米³/时(25SCFH)，而氮流量增加了 0.71
- 10 标准米³/时。产生的预测气态模型示于图 6，无氮完整区仍为 4.19 米长，从炉子 1.52 米处延伸到 5.72 米。本实施例中提供的气流很可能消除了氮化或将氮化控制在极低水平。本实施例中由于减少了使用更昂贵的氩气量，提供了较实施例 3 更经济的优势。

说明书附图

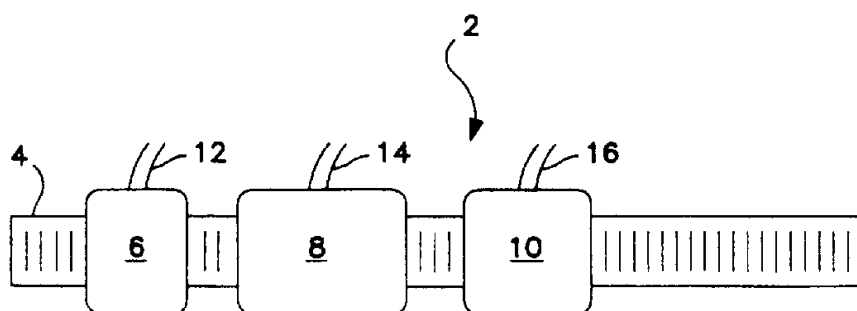


图 1

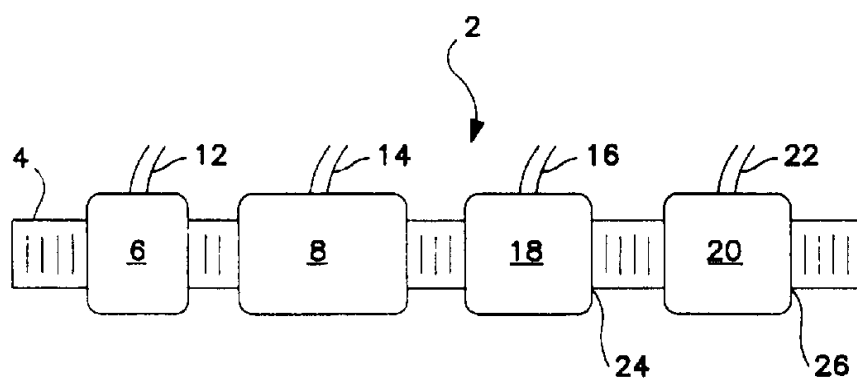


图 2

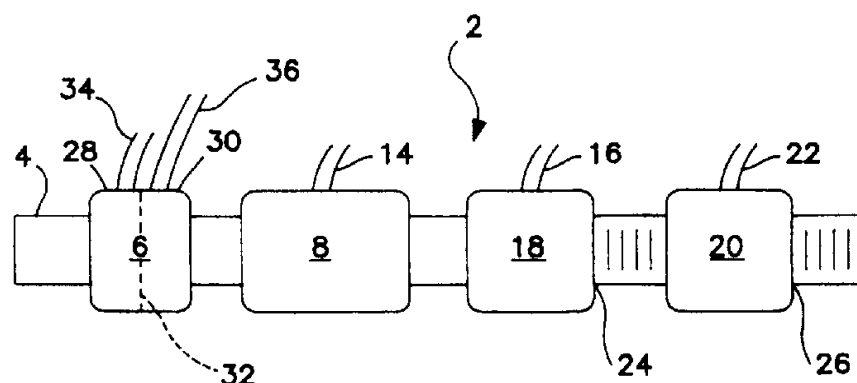
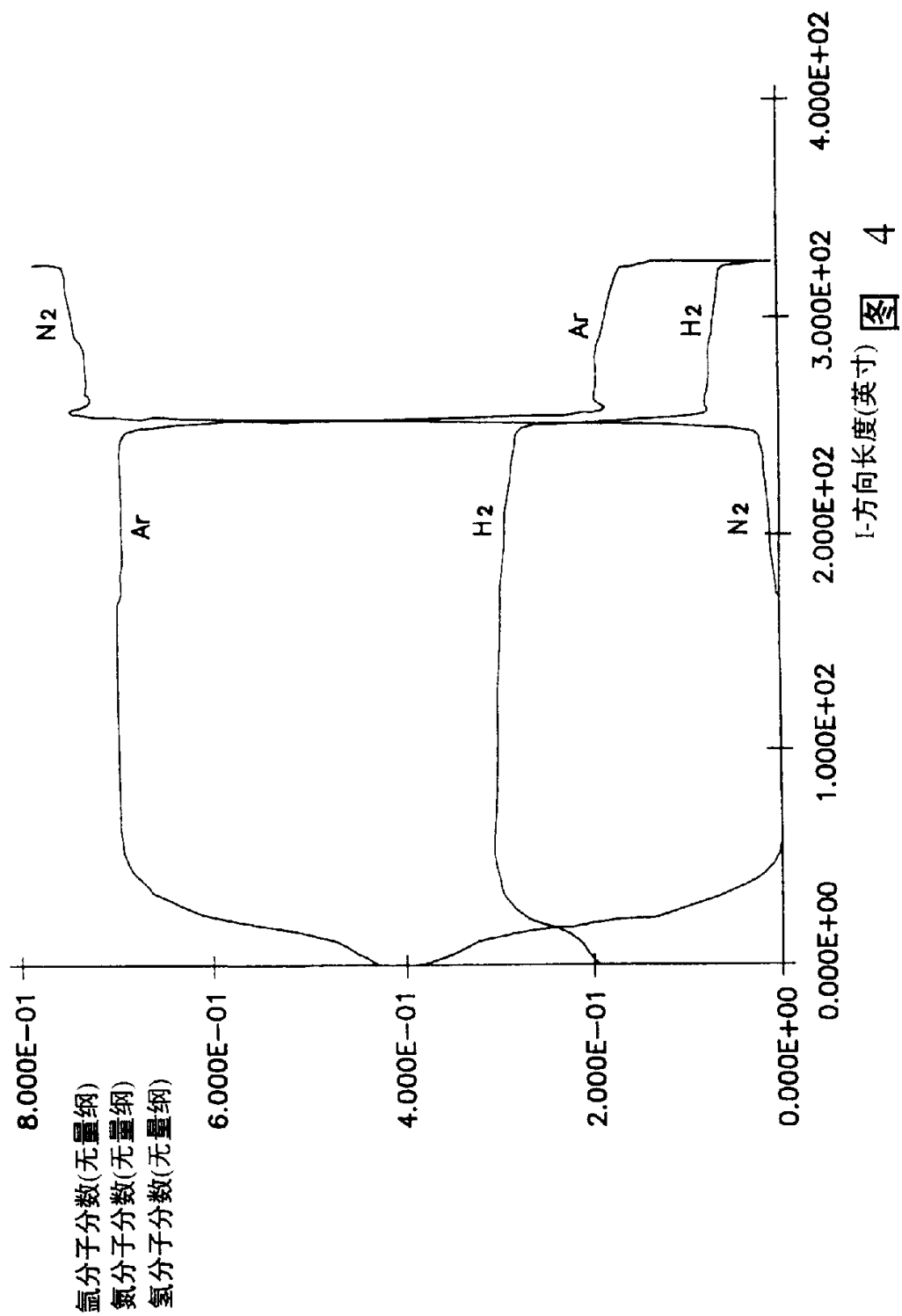
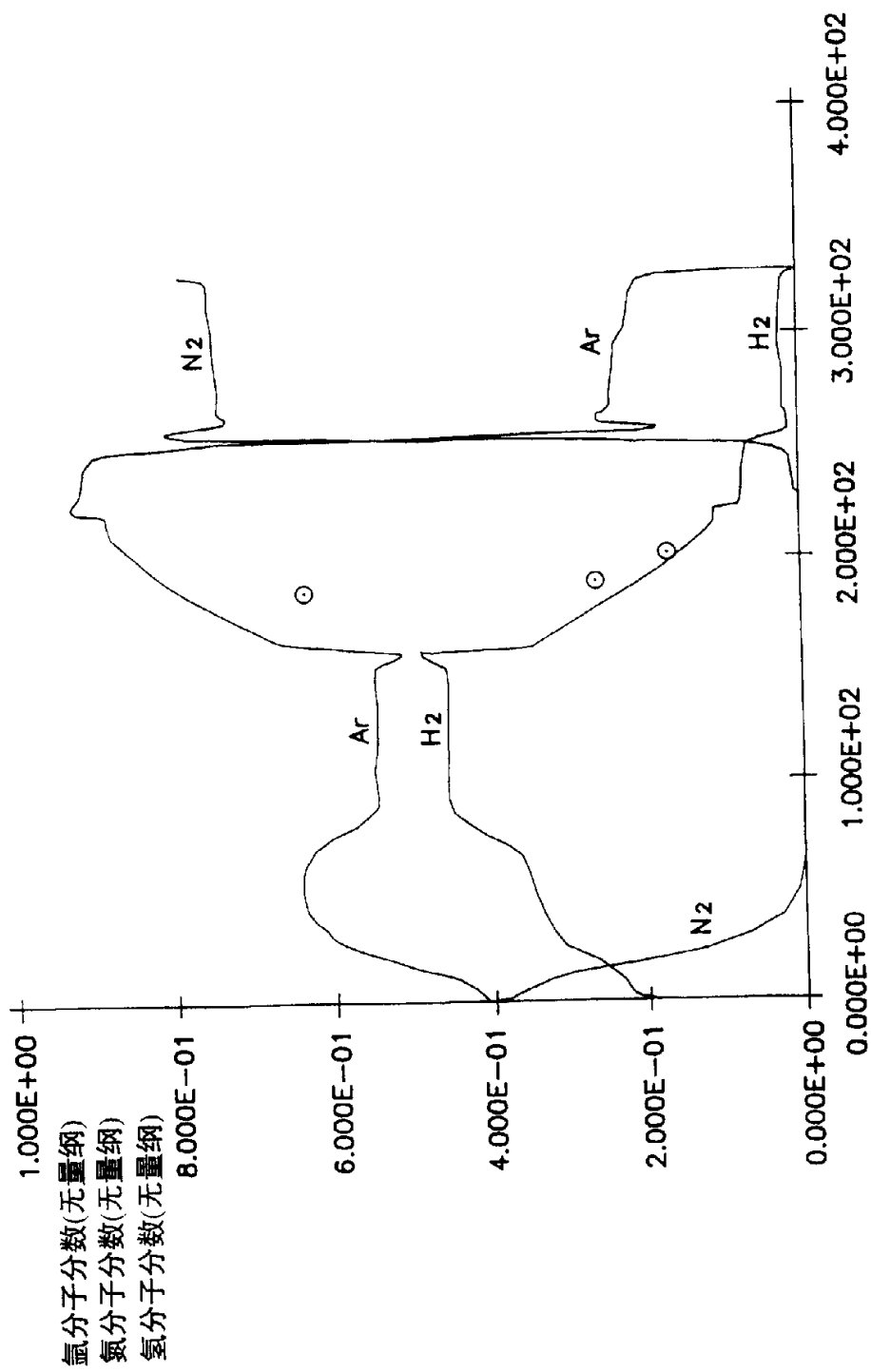


图 3





l-方向长度(英寸) 图 5

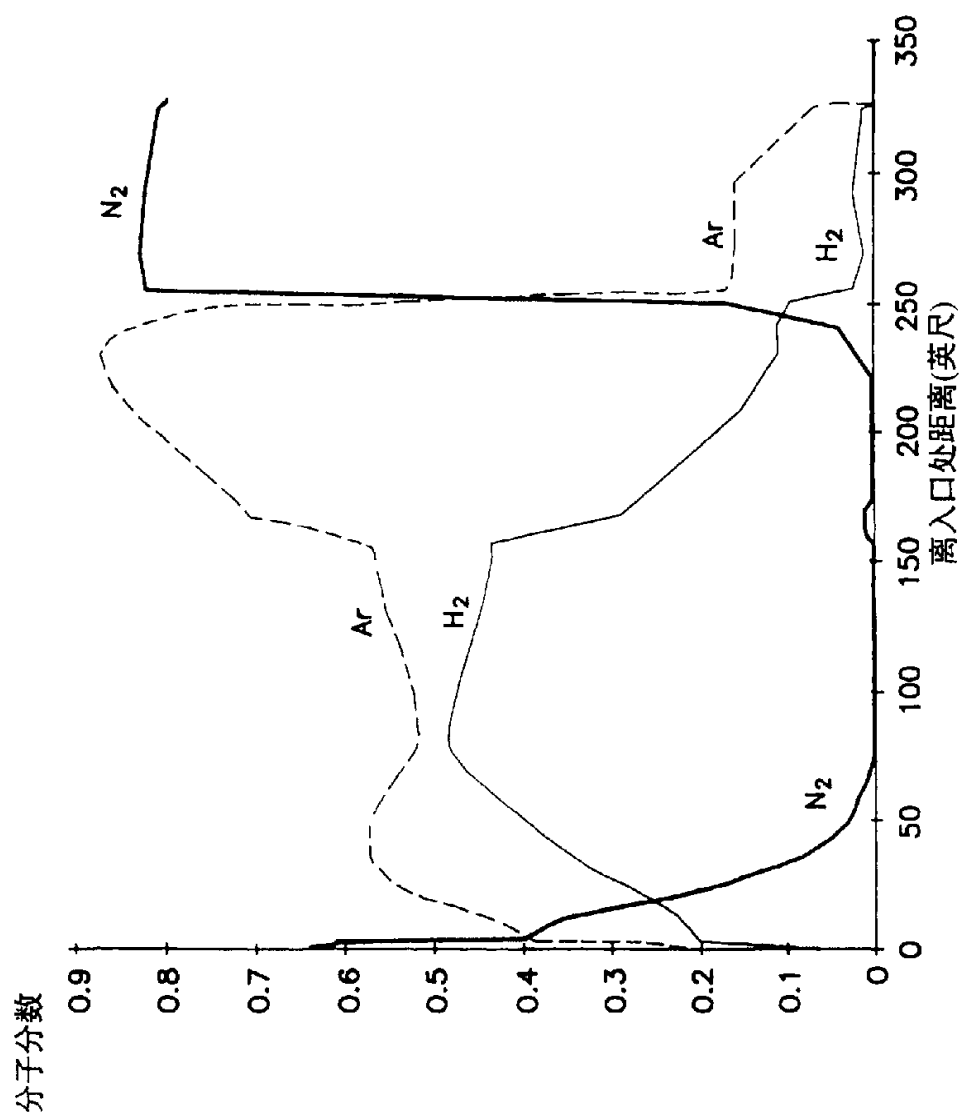


图 6