

# 如何挑选处理紧固件之熔炉气体？

文/ Daniel H. Herring & Richard D. Sisson, Jr.

热处理紧固件时有许多重要考量：紧固件类型、一致性、及熔炉气体。熔炉气体依照不同的热处理制程而有所不同。紧固件产业之气体一般有两种用途：

1. 保护紧固件，以免受到化学反应损害表面（如氧化或碳化），属于被动式（化学惰性）。
2. 改变紧固件表面（添加碳、氮气或两者），属于反应式（化学主动性）。

## 熔炉气体类型

许多熔炉气体可用于热处理（表1）。紧固件产业常使用吸热型气体，如：氮气/甲醇与甲醇等，用于硬化与外表硬化。紧固件回火时，如果表面氧化不会影响紧固件表现时，可使用一般空气，否则就必须采用惰性气体（或是真空）。

## 吸热型气体

吸热型气体产生器常见于热处理制程。吸热型气体产生器（图1）通常由以下部分组成：

- \* 触媒热反应器
- \* 气体控制装置
- \* 混合气推送泵
- \* 冷却器（冷却反应与避免产生烟雾）

吸热型气体（也称为Endo或Rx™气体）常由空气与燃料混合后，以低空气/燃气比，通过外部加热壁产生，一般不会燃烧。壁本身包含主动触媒，可以裂解混合物，离开壁后在进入熔炉前，气体会迅速冷却避免碳重组（产生烟雾）。吸热型气体组成物（表2、3）依照不同比例与烃类气体所组成。

吸热型气体可用于中和硬化，或用于气体渗碳与碳氮共渗，其成分通常对钢材表面为化学惰性，但也可添加烃气体于熔炉，为化学主动性。

## 氮气/甲醇或氮气/氢气

吸热气体可由裂解甲醇或与氮气混合（等式1）产生，混合40%氮气与60%甲醇（离解）



表1 常见之熔炉气体

类型	标示	说明
空气		常用于回火
氩	Ar	惰性气体
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	常见之生成气体
一氧化碳	CO	常见之生成气体
混合气体		如酒精、氮气与烃气体混合
生成气体		吸热、放热、氮气
氦	He	惰性气体
烃气体		常用添加至熔炉气体，含有甲烷（CH <sub>4</sub> ）、丙烷（C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ）、与丁烷（C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ）
氢	H <sub>2</sub>	常见于熔炉气体，增加热转换并与氧气作用
氮气	N <sub>2</sub>	非完全惰性之填充气体
氧气	O <sub>2</sub>	氧化热钢铁表面
燃烧产物		烃气体与气体燃烧常会产生大量二氧化碳与水蒸气
蒸汽	H <sub>2</sub> O	水蒸气常用于分离保护氧化层
二氧化硫	SO <sub>2</sub>	用于镁合金之热处理
综合气体		氮气与甲醇
真空		无气体存在

图1 吸热型气体产生器示意图

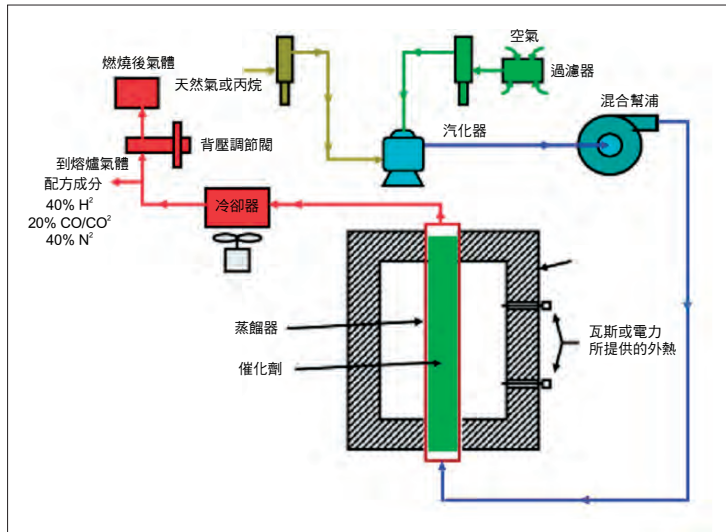


表2 吸热型气体组成成分

气体成分	百分比(天然气)	百分比(丙烷)
N <sub>2</sub>	40.9%	40.9%
CO	19.6%	23.3%
CO <sub>2</sub>	0.4%	0.1%
H <sub>2</sub>	38.9%	35.5%
CH <sub>4</sub>	0.2%	0.2%
露点温度°C (°F)	-7°C/+10°C (+20°F/+50°F)	-23°C/-26°C (-10/-15°F)
(空气/燃气)比	2.6:1	7.8:1

表3 氮氧甲醇气体资料

流量(2)	%N <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub>	%CO <sub>2</sub>	%CO	%CH <sub>4</sub>	露点温度°C (°F)
氮气/甲醇与中和气体或空气添加物	37-46	38-42	0.4-1.1	11.8-14.1	6-11	0°C to +17 (+30 to +65)

注:

- 2,000lb/hr (900kg/h), 48" (1.2m) 宽的电热输送带熔炉, 碳势介於 0.20%-0.45% C
- 流过之气体大约为: 17-23m<sup>3</sup>/h 氮气 (600-800cfh); 3l/h 甲醇 (190cfh); 6-9m<sup>3</sup>/h 中和气体 (200-300cfh); 1.0-1.5m<sup>3</sup>/h (40-50cfh) 空气。

该化学反应常在熔炉内部发生。当液态甲醇与氮气通过一特殊喷嘴-通风管 (sparger), 会将液体雾化并喷入熔炉内, 一般用於高温部位, 如熔炉风扇。每裂解一加仑的甲醇需要4KW的热, 每小时一加仑 (3,785ml/h) 液态甲醇会产生6.8m<sup>3</sup>/h (241cfh) 的分解甲醇。

某些中和硬化紧固件使用之一氧化碳, 要低於一般吸热气体 (表3)

甲醇或氮气/甲醇常有熔炉控制问题, 因雾化有时无法顺利完成。此外, 甲醇對於合金具有腐蚀性 (熔炉零件如风扇、管路、输送带等)。

其他氮气或氢混合气体 (表4) 比较少见, 不过也有些场合需应用; 产出气体可能不含二氧化碳或一氧化碳。

## 气体反应

气体反应可分为四类:

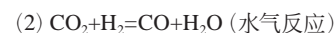
1. 氧化反应
2. 减量反应
3. 渗碳反应
4. 脱碳反应

## 氧气反应

在氧气存在之下, 钢铁会氧化; 当温度提升时, 状况会更严重。此外, 氧气也会使钢材脱碳。要使钢材在热处理时保持光亮并避免脱碳, 必须消除熔炉气体内的氧气 (O<sub>2</sub>)。

## 水蒸气参与反应

水煤气反应 (等式2) 是最重要的熔炉气体化学反应, 该等式等号两边包含了气体与反应物控制。等号代表化学均衡, 也就是说反应是双向可行的, 可产生一氧化碳 (CO) 与水蒸气 (H<sub>2</sub>O) 或产生二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 与氢 (H<sub>2</sub>), 由熔炉气体内的相对百分比决定。



水蒸气 (H<sub>2</sub>O) 与二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 出现在等式两边, 因此我们可以控制熔炉气体之碳势。露点温度分析仪监控水煤气反应的H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>比例, 红外线分析仪与氧气探测装置则监控水煤气反应的CO/CO<sub>2</sub>比例。

水蒸气 (H<sub>2</sub>O) 是强脱碳气体, 因此任何成分如二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 都可能会产生水蒸气, 因此也必须紧密监控二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)。此外, 为了避免因水蒸气脱碳, 一氧化碳 (CO) 与氢 (H<sub>2</sub>) 在各温度下均必须达成比例均衡。

表4 合成熔炉气体比较表

气体	类型	%H <sub>2</sub>	%N <sub>2</sub>	%CO	露点温度, °C (°F)
氢	纯	100	0	0	-70to-85 (-95to-120)
离解氨 (DA)	生成	75	25	0	-40to-75 (-40to-50)
氮气-DA	混合	90	10	0	>-58 (-50)
吸热	生成	40	40	20	3to-23 (+40to-10)
氮气-Endo	混合	12	82	6	<0
氮气-氢	混合	3-75	97-25	0	-51 (-60)

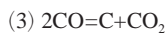
水蒸气 (H<sub>2</sub>O) 与二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 会对钢材氧化与脱碳, 氢 (H<sub>2</sub>) 在水蒸气对铁氧化时产生。因此, 为了避免氧化与并保持光亮, 各温度下正确的H<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>O蒸汽是必要的。

## 二氧化碳参与反应

当烃燃料在空气中燃烧, 会产生二氧化碳 (CO<sub>2</sub>), 在高温下二氧化碳会氧化钢铁。如要避免氧化, 就必须有较多的一氧化碳 (CO), 因此, 一氧化碳是比较有利的。二氧化碳不但会造成氧化, 更会造成脱碳, 为了避免发生脱碳, CO<sub>2</sub>需要紧密控制。不过实际数量则会受到一氧化碳、温度与钢材的碳含量所影响。

## 一氧化碳参与反应

一氧化碳是强的渗碳物。一氧化碳 (CO) 可产生碳 (C) 与二氧化碳 (CO<sub>2</sub>), 尤其适合熔炉气体。CO具有高碳势, 且温度提高时会更加稳定。只有在较低温时 (480°C-730°C) 一氧化碳才会以烟雾的形式提供碳 (等式3), 也称为「碳逆转」反应。烟雾对于气体产生器与热处理熔炉的维护不利。



## 氮气参与反应

低於1,000°C分子氮气不会与钢材或不锈钢表面发生反应。不过, 氮原子 (N) 不常出现於熔炉气体, 除非刻意添加氨 (NH<sub>3</sub>), 且会由钢材表面吸收反应。

## 烃参与反应

甲烷与其他烃类 (丙烷或丁烷) 都是渗碳体。熔炉温度较高时, 甲烷 (CH<sub>4</sub>) 会裂解为碳 (C) 与氢 (H<sub>2</sub>), 熔炉温度越高, 甲烷就越容易裂解。因此甲烷与其他烃气体可用于提高熔炉气体的碳势 (驱使碳进入钢材表面的力量)。

## 气体量需求

在生产过程中, 热处理熔炉内保护性气体所需的量受到以下因素影响:

- \* 熔炉类型与尺寸
- \* 熔炉是否具有门或帘
- \* 环境 (尤其是档版)
- \* 生产产品的尺寸、装载方式、方向
- \* 冶金制程

不论如何, 应该要依照制造商建议进行气体导入、导出、移除, 因制造商在生产时就已经考虑这些因素了。

National Fire Protection Association (NFPA) 86标准「Standard for Industrial Furnaces Using a Special Processing Atmosphere」适用于所有熔炉与应遵守该标准内的所有步骤。

一个简单的规则是: 在导入可燃熔炉气体之前, 熔炉内至少需要五单位 (5) 量变 (volume changes) (表5), 如此才能确保在导入新气体前, 氧气含量低於1%。

## 熔炉气体控制

品质控制非常重要, 因为熔炉气体组成物会经常改变, 因此需采用量测与控制设备, 尤其是中和气体, 必须要避免脱碳与碳化影响紧固件功能。要达成此目的, 必须确保以下控制方法能持续监控:

- \* 露点温度分析
- \* 红外线分析仪 (单一或多重气体分析仪)
- \* 氧气 (碳) 探针

当代趋势常采用多重量测工具, 取得最精准即时的气体含量。不论是中和或外表硬化, 有几个变数都会影响熔炉效能。生产过程中最重要的控制因素有:

- \* 二氧化碳、氧气、与水蒸气百分比
- \* 添加气体 (如空气) 与运载气体之比例
- 监控以上两者, 表面碳可控制在低於±0.10%以内。

## 露点温度控制

水蒸气开始凝结的温度, 也称为露点温度。简单说, 露点温度分析仪量测熔炉气体之水蒸气 (表

表5 熔炉安全清除所需之量变

量变	残留气体百分比
0.1	90.48
0.2	81.87
0.3	74.08
0.5	60.65
1.0	36.79
2.0	13.53
3.0	4.98
4.0	1.83
5.0	0.67

表6 常见露点温度

露点温度, °C (°F)	水蒸气 (ppm)
+8 (+46)	10,590
-4 (+25)	4,320
-18 (0)	1,240
-40 (-40)	127
-68 (-90)	3.4

注意: 1%水蒸气=127ppm水蒸气=+40°F露点温度

6), 此资讯可用于得知气体碳势(表7), 此方法也是从熔炉取出气体的间接量测法。

正确执行之下, 露点温度分析是一个简单且与精准的气体量测方法, 可得知气体产生器或热处理熔炉内的状况, 也可得知反应是否稳定(露点温度稳定或变化)。此外也可知道是否吸热型气体产生器的触媒床开始产生烟雾、漏水、漏气、熔炉气体不一致等状况(「呼吸」)。

常见的露点温度分析仪包含电容仪(capacitance sensors)、冷镜(chilled mirrors)与雾室(fog chambers)(Alnor<sup>®</sup>, DewCup)。如果温度低於气体露点温度, 冷凝可能会使露点温度设备出问题。其中一个方式是监控温度。如果环境温度超过40°C (105°F) (常见於热处理工厂), 设备就无法提供精准读数, 露点温度控制也可采用氧气探针测量(图2)。

## 红外线控制

红外线分析利用红外线频谱(例如可见光属于频谱的中央)来分析气体, 并得出熔炉气体成分百分比。单一气体(一氧化碳)或多气体(二氧化碳、一氧化碳、甲烷)分析仪可侦测这些熔炉气体。

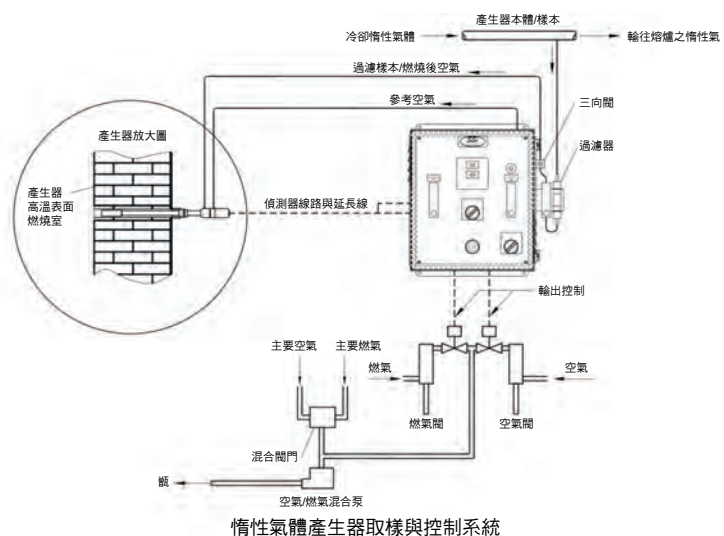
另一种间接测量碳势的方法, 是测量熔炉二氧化碳的含量。

表7 露点温度与表面碳(%)

露点温度, °C (°F)	815°C (1,500°F)	870°C (1,600°F)	925°C (1,700°F)
+30 (-1)	1.10	0.80	0.55
+40 (+4)	0.85	0.60	0.40
+50 (+10)	0.60	0.40	0.27

图2

用氧气探针进行吸热气体产生器露点温度控制



惰性氣體產生器取樣與控制系統  
(图片由Super Systems Inc.提供)

现代往往采用三种气体红外线分析仪, 来监控产生器(表8)与熔炉(图3)内的一氧化碳、二氧化碳、与甲烷。个别气体会吸收红外线的特定波长, 气体浓度越高, 吸收量越大。其作用方法为: 气体通过一会发出特定波长红外线之加热线, 侦测器将红外线能量转换为电子讯号, 并与参考气体进行比较。红外线分析仪反应速度很快, 且容易校正。

## 氧气探针控制

氧气(或是碳)探针为一现场设备, 类似量测温度热耦合, 通常在熔炉内、产生器内, 在触媒床之上或是熔炉气体进入之隔离加热井。不论在那个位置, 氧气探针均可测量熔炉气体的任何改变。熔炉气体与室温的氧气压力差, 会在探针接点间产生一电压以及电动势(electromotive force或EMF)。在各种温度下, 电压与氧势之间有一固定关系, 氧势与碳势有直接关连, 因此熔炉气体碳势能由熔炉温度与探针进行控制。

氧气探针采用导电陶瓷侦测器, 采用如氧化锆( $ZrO_2$ )直接安装於熔炉内部(图4), 操作范围介於650°C (1,200°F)与980°C (1,800°F)。氧气探可用于各种气体针, 不过必须先进行校正。其反应速度很快, 但容易受到碳或锌的污染, 应用於碳氮共渗时如果有氨, 会让探针寿命减短。

表8 常见的吸热型气体产生器操作资料[1],[2]

成分	1 <sup>st</sup> Quarter	2 <sup>nd</sup> Quarter	3 <sup>rd</sup> Quarter	4 <sup>th</sup> Quarter
%CO	19.02	19.66	19.32	19.21
%CO <sub>2</sub>	0.260	0.252	0.254	0.257
%CH <sub>4</sub>	0.07	0.08	0.09	0.09
产生器露点温度, °F	+39 (+4)	+39 (+4)	+40 (+4)	+39 (+4)
熔炉管线露点温度, °C (°F)	+37 (3)	+38 (3)	+38 (3)	+38 (3)
区带露点温度 (Z1-Z4), °C (°F) [3]	+40 to+42 (+4 to+6)	+40 to+42 (+4 to+6)	+40 to+42 (+4 to+6)	+40 to+42 (+4 to+6)

注意: [1]85m<sup>3</sup>/h (3,000CFH) 输出 [2]中和气体供应 [3]中和硬化

表9 输送带之控制设定

钢材	制程	设定值 (氧气探针), %C	实际值 (氧气探针), %C
10B21	碳氮共	1.05	0.69-0.83
1038	中和硬化	0.38	0.19-0.34

图3

熔炉红外线 (3-Gas) 控制图

(图片由Super Systems Inc.提供)

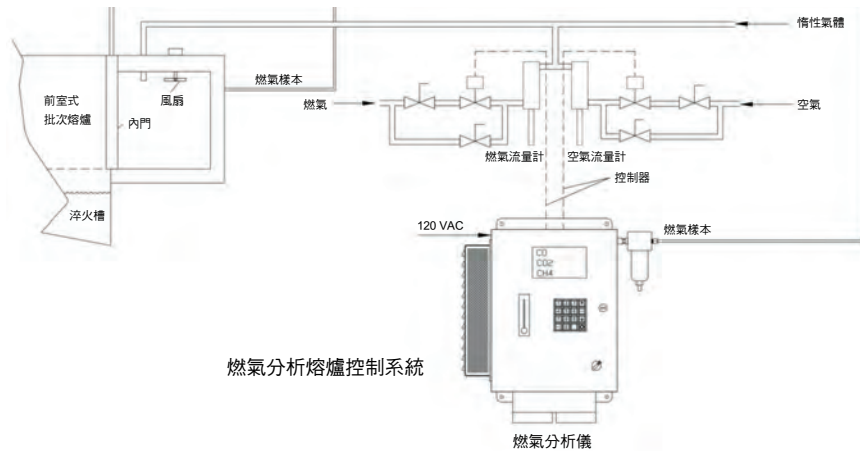
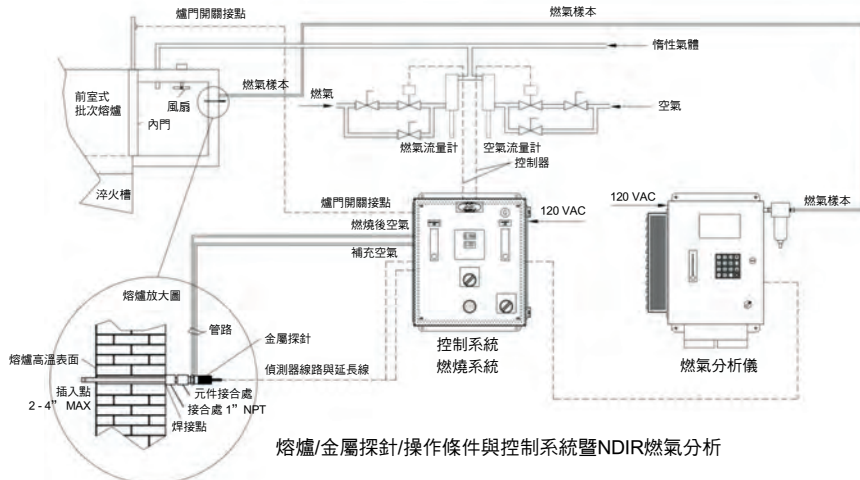


图4

熔炉氧气探针与红外线控制组合

(图片由Super Systems Inc.提供)



一般输送带熔炉之氧气探针数值(表9), 运作为1,815kg/h (4,000 pounds/hour), 偏差是由于熔炉内不平衡导致。

### 重要提醒

要了解与解熔炉气体资料, 了解资料收集方法与熔炉操作条件(如分区温度、气体流动、熔炉压力、排气设定、风扇转速与风速等)是非常重要的。常出现的错误是: 取样位置不当、设备没有校正、取样部位未进入熔炉室。这些错误同时会影响设备与产品的品质。

### 参考文献

1. Herring, D. H., Understanding Furnace Atmospheres, Atmosphere Operation and Atmosphere Safety, Heat Treating Hints, Vol. 1 No. 7.
2. Mr. Thomas Philips, Air Products & Chemicals (www.airproducts.com), private correspondence.
3. Mr. James Oakes, Super Systems, Inc. (www.supersystems.com), private correspondence.

### 作者介绍

Daniel H. Herring是The HERRING GROUP, Inc. (Elmhurst, IL) 的总裁。Richard D. Sisson, Jr.是George F. Fuller教授与Manufacturing & Manufacturing Engineering, Mechanical Engineering Department (Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA.) 系主任。