

紧固件高炉气体考量

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

高温炉内气体的种类浓度与控制是紧固件在热处理过程中至关重要的考量。高温炉气体的功能，会随著热处理加工所欲达到的目的而改变。使用在紧固件工厂的气体，有下列两种常见功能：

- ❖ 保护被加工的紧固件，使其表面不会受到化学反应的伤害（如氧化或渗碳），即是让金属表面钝化（或者是增加化学惰性）。
- ❖ 允许紧固件的表面被加工（藉由添加碳、氮气，或两者），即是让金属表面敏化（或是增加化学活性）。

⇒ 高温炉气体的种类

许多种类的高温炉气体可以被使用在热处理上（表一）。在紧固件工厂，硬化与表面硬化的作业最常使用的气体种类是吸热气体、氮气/甲醇、甲醇等系统。若紧附著在固定件表面的氧化层不会影响固定件的表现，那麼空气就可以使用在回火作业上，否则，就必须要选择惰性气体或是真空的环境。

☑ 吸热气体

吸热气体产生器是热处理厂中常见的设备。吸热气体产生器（图一）的主要元件相对上比较单纯，其包含：

- 内含催化剂的加热反应炉
- 空气与气体的比例控制元件

表一 高温炉内气体常见的种类

种类	符号	说明
空气		基本上使用在回火作业
氩气	Ar	惰性气体
二氧化碳	CO ₂	制造气体的常见组成
一氧化碳	CO	制造气体的常见组成
定制混合气		如乙醇、氮气与烃气的混合气
制造的气体		吸热、放热、离解氨
氦气	He	惰性气体
烃气		常被用来做为高温炉气体的增添物或富化气；一般种类包含甲烷、丙烷与丁烷
氢气	H ₂	协助传热以及与氧气反应的高温炉气体组成之一
氮气	N ₂	非完全惰性的覆盖气体
氧气	O ₂	使热钢铁的表面氧化
燃烧产生气		产自燃料烃气与空气的混合气中。这些气体通常包含大量的二氧化碳与水蒸气
蒸汽	H ₂ O	水蒸气，通常用来产生氧化保护层
二氧化硫	SO ₂	使用在镁合金的热处理上
合成气		氮气与甲醇
真空		不存在任何气体

- 使空气与气体的混合气通过反应筒的帮浦
- 停止反应与避免碳黑生成的冷却器

当气体与燃料被注入外部的加热反应炉时，就产生了吸热气体（又称Endo gas 或者 RxTM gas），而空气对燃料的比例是较低的，通常不致於引发燃烧。反应炉内含活性的催化剂，可以用来裂解混合气。在离开反应炉後，气体会被快速地冷却，以避免在送进高温炉之前碳素会重新合成（以碳黑的形式）。放热气体的组成会随著烃气原料的种类不同而改变。

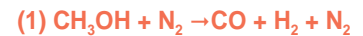
吸热气体被用来做为中性硬化，以及渗碳与碳氮共渗的载流气体。吸热气体的成分对于钢铁表面的化学反应是顿性的。通常在高温炉中，会藉由添加富化气体（烃气）来增加吸热气体的化学活性。

表二 吸热气体的组成范围

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

➔ 氮气/甲烷或氮气/氢气

要获得等量的吸热气体，可藉由裂解液态甲醇并与氮气结合（如下列方程式1），其混合比例为40%氮气与60%甲醇（离解态）。



当液态甲醇与气态氮气被一称为雾化器的特殊注射器注入高温炉内部时，这个化学反应就会发生。雾化器可以将液体雾化并喷入炉内，通常是架放在热的目标物上方，如高温炉的风扇。要裂解一加仑的甲醇需要等同於四千瓦的热，一加仑（3785毫升/小时）的液态甲醇每小时可以产生6.8立方公尺（241立方英寸）的气态甲烷。

在某些中性硬化紧固件的应用上，产生一氧化碳量小於等量的放热气体（表三）。

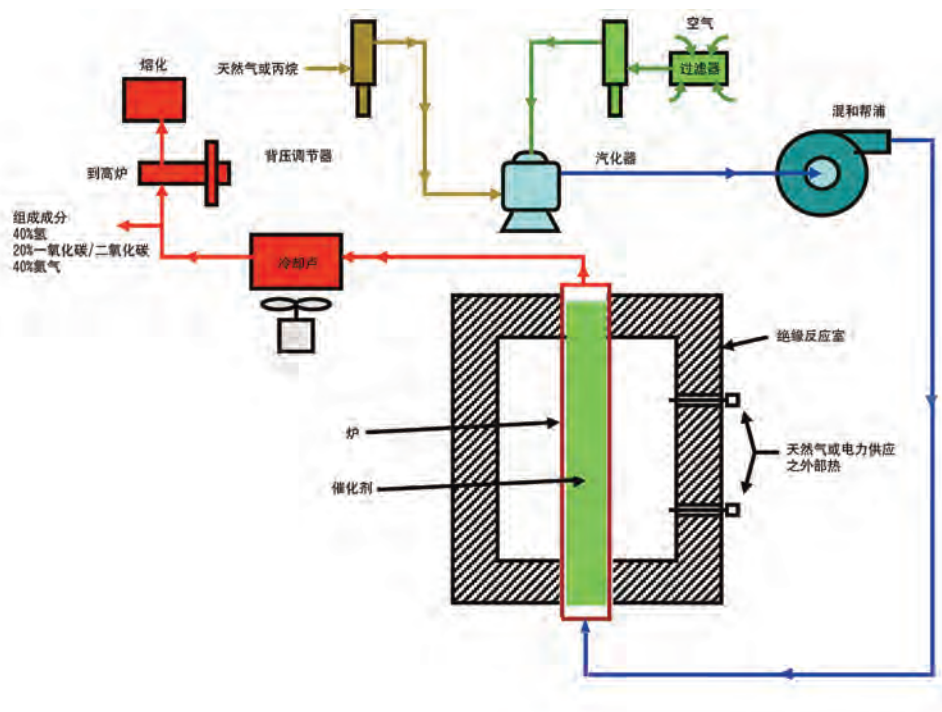
对于甲烷或氮气/甲烷系统，最常见而且很难处理的问题是高温炉的控制；若雾化的液滴太大则其无法正常裂解，同时，甲烷对于常用于炉内元件的镍合金有腐蚀性（如风扇、辐射管、带等）。

其他类型如用氮气与（或）氢气制造的混合气体（表四）则较不普遍，但在某些应用上还是可以利用；最後的气体也许不会含有一氧化碳或二氧化碳。

➔ 气体反应

气体反应可以被分类为四类：

- 氧化反应
- 还原反应
- 渗碳反应
- 脱碳反应



图一 吸热气体产生器的略图与管路布置

表三 氮气/甲烷气体数据[1]

流速数据[2]	% N ₂	% H ₂	% CO ₂	% CO	% CH ₄	露点温度 °C (° F)
氮气/甲烷混合 天然气与(或) 富化气体	37-46	38-42	0.4-1.1	11.8-14.1	6-11	0° C到17° C (+30° F到 +65° F)

说明：

[1] 2000磅/小时（900公斤/小时），48英寸（1.2公尺）宽电网带传送炉，在碳的潜在设定介于0.20%到0.45%间操作。

[2] 概略气体流：氮气17-23立方公尺/小时（600-800立方英尺），甲烷3公升/小时（190立方英尺）；天然气6-9立方公尺/小时（200-300立方英尺）；空气1.0-1.5立方公尺/小时（40-50立方英尺）

表四 高温炉合成气体比较

气体	类型	% H ₂	% N ₂	% CO ₂	露点温度 °C (° F)
氢气	纯的	100	0	0	-70至-85(-95至-120)
离解氢气	制造的	75	25	0	-40至-75(-40至-50)
离解氮气	混合的	90	10	0	>-58(-50)
吸热气体	生成的	40	40	20	3至-23(+40至-10)
吸热氮气	混合的	12	82	6	<0
氮气-氢气	混合的	3-75	97-25	0	-51(-60)

☑ 涉及氧的反应

当氧存在时，钢铁会被氧化，在高温时，这个趋势会更显著。此外，氧气会为钢铁去碳。如果钢铁在热处理过程中须保持表面明亮，且要免于去碳反应，在炉内的氧气就必须加以去除。

☑ 涉及水蒸气的反应

水煤气反应（如下列**反应式2**）是最重要的炉内气体化学反应。这个反应涉及气体内的主要成分，在反应式的两端控制反应物的形成。反应式内的等号代表化学平衡的状态，即炉内各气体的相对百分比可决定反应从那边进行，进而生成一氧化碳（CO）与水蒸气（H₂O）或者形成二氧化碳（CO₂）与氢气（H₂）。

(2) CO₂ + H₂ = CO + H₂O (水蒸气反应)

水蒸气（H₂O）与二氧化碳（CO₂）都出现在这个反应式中，因此，我们可以控制炉内的碳势。露点分析仪可以得到水煤气反应中水蒸气/氢气的比例，红外线分析仪与氧气探测装置可得到水煤气反应中一氧化碳/二氧化碳的比例。

水蒸气（H₂O）是强势的去碳气体，因此，任何组成如二氧化碳（CO₂）都将会形成水蒸气的趋势，因此二氧化碳需被仔细地监控。此外，为避免水蒸气的去碳作用，在任何温度下，一氧化碳与氢气的量都必须被控制在能达到反应平衡的状况。

水蒸气（H₂O）与二氧化碳（CO₂）会对钢铁产生氧化与去碳作用。当水蒸气对铁进行氧化作用时会产生氢气（H₂），为避免氧化作用与保持铁表面的光亮，在任何温度下，固定氢气的量高于水蒸气量是必要的。

☑ 涉及二氧化碳的反应

当烃气燃料在空气中燃烧，二氧化碳是生成物的其中之一。二氧化碳在提升温度的过程会对铁产生氧化作用，为避免这个现象，必须保持一氧化碳的过量。因此，为避免氧化作用，一氧化碳是我们想要的成分。二氧化碳不只会氧化钢铁，也极易对钢铁进行去碳作用，为避免去碳作用，二氧化碳必须被仔细地控制。二氧化碳实际的量需依据一氧化碳的量、温度以及钢铁的碳含量决定。

☑ 涉及一氧化碳的反应

一氧化碳是强力的碳化剂。一氧化碳（CO）的逆反应会形成碳以及二氧化碳（CO₂），因此需特别关注炉内气体的状态。一氧化碳具高碳势，且在提升温度的过程会越来越稳定。只有在较低温

时 (480° C-730° C)，一氧化碳会在所谓「碳逆转」反应中，以碳黑形式提供碳素（**反应式 3**）。碳黑会对气体产生器以及热处理高温炉造成有关的保养问题。



☑ 涉及氮气的反应

在1000° C以下，氮气分子不会与钢铁或者不锈钢表面反应。氮原子 (N) 通常不会在高温炉内产生，除非刻意引入额外的氨气 (NH₃)，则氮原子会被吸附在钢铁表面上。

☑ 涉及烃气的反应

甲烷与其他烃气（丙烷以及/或丁烷）是碳化剂。在提升高温炉温度的过程中，甲烷会裂解成碳 (C) 与氢气 (H₂)。在更高的温度下，甲烷的趋势会更明显，因此，甲烷与其他烃气会被引入高温炉中，帮助改变中性的气体环境成为高碳势的气体环境（让碳进入钢铁表面的驱动力）。

☑ 气体体积需求

在操作时，对于特殊热处理的高温炉，有保护性质的气体达到其安全使用的体积，以及适度控制的能力，很大的程度是依赖：

- 高温炉的类型与大小
- 有没有门与（或）防护物
- 环境
- 正在进行的工作其尺寸、负荷量、方位与性质
- 涉及冶金的过程

包含所有的案例，气体的注入、净化与移除都需要遵循制造商的建议，因为原设备制造商在设计设备的过程中，已将这些因素考量在内。

国家火灾保护协会 (NFPA) 准则86，《工业用高温炉使用特殊加工气体的准则》可应用在所有高温炉，而依此准则所列下的步骤应该被遵循。需被记住的基本原则是，在注入可燃性高温炉气体之前，需先净化炉内的气体，而净化的气体体积至少需要五次反应室的体积改变（**表五**）。这可以确保在注入高温炉气体前，氧气含量低于反应室的1%。

表五 安全净化高温炉的体积改变需求

体积改变的数目	氧气剩下的百分比
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

➔ 高温炉气体控制

由于炉内气体组成持续地改变，因此需要测量与控制装置来确保良好的品质，特别是设计用来维持中性环境的气体，其避免去碳或渗碳作用，对于维持紧固件功能是格外重要。要达到这些目的，需确保正在监控下列的控制方法以及控制加工的过程：

- 露点分析
- 红外线分析仪(单一或数个气体分析仪)
- 氧气(碳)探测

现今趋势是利用数个测量工具，即时获得最正确的气体判读资讯，不论是中性或者表面硬化，许多变数会决定高温炉的操作状况。在整个循环作业中，最重要的是我们能控制流程中的：

- 二氧化碳，氧气以及水蒸气的百分比
- 富化气体(或者空气)对流载气体的比例

举例来说，藉由测量一个或多个气体的组成，可以控制表面的碳量在± 0.10%内。

☑ 露点控制

露点即是水蒸气开始凝结的温度。简单来说，露点分析仪即是测量水蒸气暴露在炉内环境的量（**表六**）。这项资讯可用来决

定气体的碳势（表七），如果能将气体样本直接自炉内抽取至仪器中，这会被认为是一项直接测量的技术。

表六 典型露点标准

露点 °C (°F)	水蒸气(ppm)
+8 (+46)	10590
-4 (+25)	4320
-18 (0)	1240
-40 (-40)	127
-68 (-90)	3.4

说明：

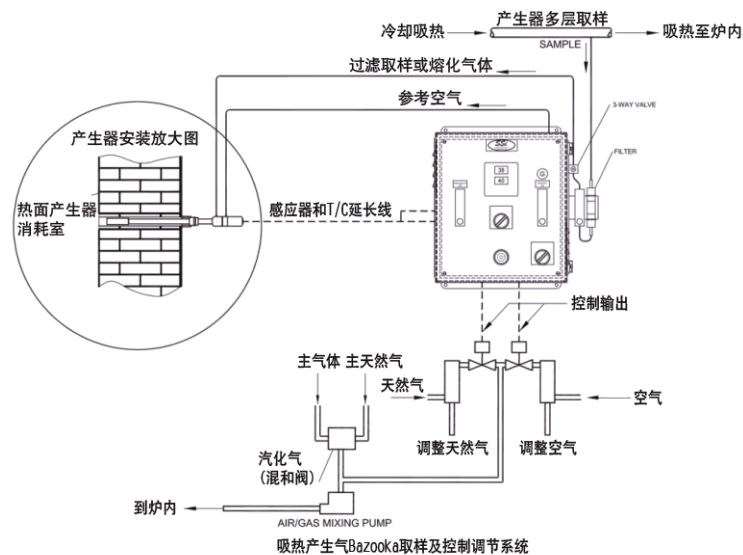
1%湿度 = 127ppm水蒸气 = +40 °F露点

如果适度地进行测量，露点分析会是一个简单且正确的气体分析技术，并能说明气体产生器或热处理高温炉内部状况，让你得知在稳定或不稳定的状态反应。它可以让你得知铺放在吸热气体产生器内的催化剂何时开始产生碳黑，以及是否有漏水、漏气或者在炉内气体是非一致性呼吸现象。

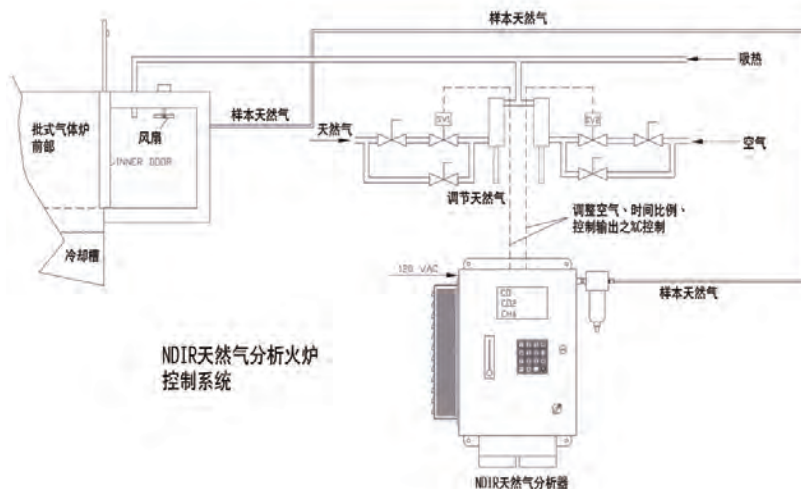
露点分析可用的种类包括电容感测、冷镜技术以及雾室技术。如果样品温度低於气体露点温度，则凝结与否对于所有的露点装置而言将会是个问题，解决方法是热追踪产品线（to heat trace the sample lines）。如果周围温度超过40 °C（105 °F），则仪器将不会给予正确读数，除非进行特殊预防措施，露点控制可以利用氧气探测针的布置来进行测量（图二）。

➔ 红外线的控制

红外线分析利用红外线光谱（波长在可见光谱范围的中间）分析气体样品以及决定炉内气体成分的百分



图二 吸热气体产生器，露点控制略图对氧气探测针



图三 高温炉红外线(三气)控制图

表七 露点vs 表面碳量 (%)

露点 °F (°C)	815° C (1500° F)	870° C (1600° F)	925° C (1700° 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

表八 操作吸热气体产生器的典型现场数据 [1]、[2]

组成	第一节	第二节	第三节	第四节
% CO	19.02	19.66	19.32	19.21
% CO ₂	0.260	0.252	0.254	0.257
% CH ₄	0.07	0.08	0.09	0.09
产生器露点 °C (°F)	+39 (+4)	+39 (+4)	+40 (+4)	+39 (+4)
高温炉进口露点 °C (°F)	+37 (3)	+38 (3)	+38 (3)	+38 (3)
区域露点 °C (°F) [3]	+40至 +42 (+4至 +6)	+40至 +42 (+4至 +6)	+40至 +42 (+4至 +6)	+40至 +42 (+4至 +6)

说明：[1]85立方公尺/小时(3000立方英尺)输出；[2]中性气体原料；[3]中性硬化

表九 控制设定-网带传送高温炉

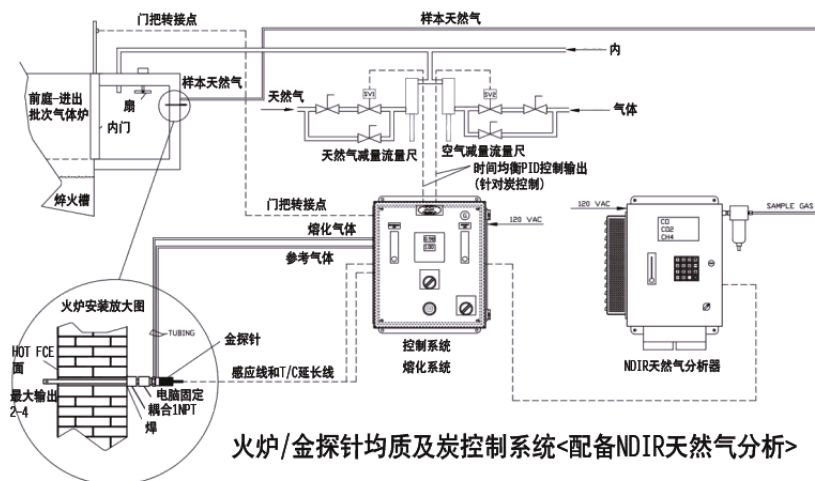
钢铁	程序	设定点数值(氧气探针), % C	实际数值(氧气探针), % C
10B21	掺碳	1.05	0.69-0.83
1038	中性硬化	0.38	0.19-0.34

比。单一气体（一氧化碳）或多种气体（二氧化碳、一氧化碳、甲烷）分析仪会侦测炉内这些气体的出现。另一个测量气体碳势的间接方法，是测量炉内二氧化碳的量。

在今日，三气红外线分析仪是被用来监控产生器（表八）以及高温炉内（图三）一氧化碳、二氧化碳以及甲烷的量，个别气体会吸收特定波长的红外辐射，吸收量会随气体浓度一起增加。此装置运作的原理，是让气体样品穿过一个格室，其内加热线发出已知波长的红外线能量，感测器会将测量到的红外线能量转换成电子讯号。一般而言，这些数值会比对从对照气体测量得到的数值，红外线分析仪是被普遍认为反应快速且易于校正的。

➔ 氧气探测针控制

氧气（或碳）探测针是一个在原地装置，看起来类似测量温度的热耦，通常架设在高温炉内部产生器催化床的上方，或者被输入高温炉气体的加热井。不论在哪个位置，氧气探测针都能测量炉内器的变化。当炉内气体与空气中氧气分压有所不同时，会产生一电压（又称电动势或EMF）穿过探测针上的电极。在任何温度，此输出电压与气体中的氧会有一个已知关系，氧势可直接关系到碳势。因此，藉由监控炉内温度与探针输出，可以达到控制炉内气体碳势的目的。



图四 高温炉氧气探针与红外线控制的组合

氧气探针使用的是导电瓷制感应器（例如用氧化锆制作），其可以被「原地」安装在高温炉内部（图四），操作范围介於650° C（1200° F）与980° C（1800° F）之间。氧气探针可以使用在不同的气体，但是探针必须针对特定的使用对象进行校正。探针是反应快速的装置，但易受制於碳或锌的污染。当使用在掺碳反应时，氮气的存在将会缩短碳针的寿命。

网带传送高温炉的典型氧气探针数据（表九），在1815公斤/小时（4000磅/小时）的速率运作下，显示出在高温炉内，由於非平衡状态而导致设定点数值间的误差。

➔ 重要注意事项

知道数据如何被收集，以及了解高温炉在该时刻实际操作的状况（如区域温度与气体流速、高温炉压力、排气设定、风扇的旋转与速度等），都是完全了解与正确解释炉内气体数据的重要元素。

在多项实例里，在不正确的采样口位置，未适度校正的仪器以及（或）采样口未遍及整个高温炉室的状况下，数据仍依此分析并做出判断，如此错误会对设备以及部分品质造成极大破坏。