

# 渗碳的传质的数学模型及意义

THE MATHEMATICAL MODEL OF CARBURIZED  
MASS-TRANSFER AND ITS MEANINGS

张丁非

吴恩林

Zhang Dingfei

Wh Enling

(重庆大学冶金系) (浙江大学材料系)

**摘 要** 本文研究了气体渗碳过程中, 碳原子由气相到固相传递的动力学。根据固相表面的化学反应动力学方程, 推导出碳由气相到固相的传递量正比于气—固相间碳的活度差。由此建立气—固相碳传递的动力学方程, 并讨论了碳传递速度的影响因素。可推知, 增加气相中一氧化碳和氢气含量可提高碳传递速度, 另外, 适量氧化介质特别是水可加速碳的传递。

**关键词** 渗碳; 传质; 活度; 动力学

中国图书资料分类法分类号 TG 151.5, TG 151.81

**ABSTRACT** This paper deals with the kinetics of carbon atoms transfer from gas phase to solid phase in gas carburizing. According to the kinetic equations of the chemical reactions on the solid surface, it is deduced that the carbon transfer quantity from gas phase to solid phase is in direct proportion to the difference of carbon activities between gas phase and solid phase. Based on what is mentioned above, we set up the kinetic equation of carbon transfer from gas phase to solid phase, discussed the factors which affected the carbon transfer. It was known then that increasing the contents of carbon monoxide and hydrogen in gas phase could quicken the carbon transfer. On the other hand, proper oxidants, especially proper water, could quicken the carbon transfer.

**KEY WORDS** carburizing, mass-transfer, activity, kinetics

本文于1988年4月4日收到。

## 一、引 言

渗碳从理论上讲就是碳原子由气相向固相传递的过程。碳传递的驱动力直观的讲来自气一固相碳的浓度差，故以往的渗碳理论都认为传质量与碳浓度差成正比<sup>[1]·[2]</sup>。而实际上，碳传递的动力从本质上讲来自气一固相间碳的自由能差，自由能 $G$ 又与活度 $a$ 直接相关联（ $G = G^0 + kT \ln a$ ， $G^0$ -标准自由能， $R$ -气体常数， $T$ -开氏温度）。故严格的讲，碳传递的动力应为气一固相间碳的活度差。由此可推导出固相表面含碳量增长的动力学方程和含碳量随时间增长的传质方程。这不仅为渗碳的计算机控制打下了基础，而且通过讨论这些方程，可进一步定量了解气氛成分和温度等因素对渗碳传质的影响。并为确定正确的渗碳物理模型和制定快速渗碳工艺提供了依据。

## 二、气一固相碳传递方程的数学推导

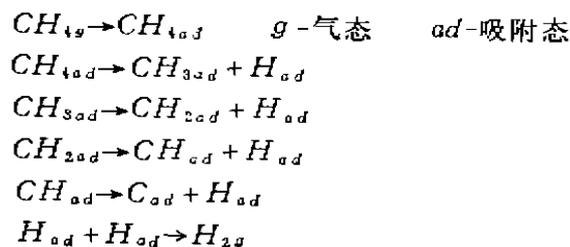
众所周知，渗碳气氛中同时存在有 $CH_4$ 和 $CO$ 等渗碳介质及 $H_2O$ 和 $CO_2$ 等脱碳介质，故固相表面的渗碳速度为渗碳反应与脱碳反应之和。

固相表面发生的主要渗碳反应为<sup>[2]</sup>：



$k_1^+$ 、 $k_2^+$ 、 $k_3^+$ 和 $k_1^-$ 、 $k_2^-$ 、 $k_3^-$ 分别为正向和逆向反应速度系数。

应当注意的是，上述三个反应都非基元反应，而是几步基元反应的综合，如 $CH_4$ 的分解反应经历了以下过程<sup>[3]</sup>：



但从总的渗碳效果看，可以将它们按一步分解反应进行计算<sup>[4]、[5]</sup>。

正反应速度 $V^+$ 和逆反应速度 $V^-$ 可表示为：

$$V_1^+ = k_1^+ \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (4)$$

$$V_2^+ = k_2^+ \cdot P_{CH_4} \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (5)$$

$$V_3^+ = k_3^+ \cdot P_{CO}^2 \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (6)$$

$$V_1^- = k_1^- \cdot P_{H_2O} \cdot a_s \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (7)$$

$$V_2^- = k_2^- \cdot P_{H_2}^2 \cdot a_s \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (8)$$

$$V_3^- = k_3^- \cdot P_{CO_2} \cdot a_s \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (9)$$

$P$ —气体分压  $a_s$ —固相表面碳活度

$$\text{总渗碳速度 } V = (V_1^+ + V_2^+ + V_3^+) - (V_1^- + V_2^- + V_3^-) \text{ mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (10)$$

$$\text{即： } U \cdot \frac{dc_s^m}{dt} = [(k_1^+ \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} + k_2^+ \cdot P_{CH_4} + k_3^+ \cdot P_{CO}^2) - (k_1^- \cdot P_{H_2O} + k_2^- \cdot P_{H_2}^2 + k_3^- \cdot P_{CO_2}) \cdot a_s] \times S \text{ mol/min} \quad (11)$$

$C_s^m$ ——固相表面的摩尔含碳量 $\text{mol/cm}^3$ ，与重量百分比浓度 $C_s^w$ 有如下关系：

$$C_s^m = \frac{C_s^w \cdot \rho}{12} \quad \rho \text{—固相密度 } g/\text{cm}^3$$

为了避免扩散的影响，用测定薄钢箔的平均含碳量 $C$ 来代替测定固相表面的含碳量 $C_s^m$ 。

则 $U$ ， $S$ 为钢箔体积和面积 $\frac{U}{S} \approx \frac{\delta}{2}$   $\delta$ —钢箔厚

将(11)式整理可得：

$$A \cdot \frac{dc}{dt} = m - na_s \quad (12)$$

$a_s$ ， $c$ 分别为钢箔中碳的活度及平均重量百分比浓度， $A = \frac{\delta \rho}{24}$  = 常数。

$$m = k_1^+ \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} + k_2^+ \cdot P_{CH_4} + k_3^+ \cdot P_{CO}^2$$

$$n = k_1^- \cdot P_{H_2O} + k_2^- \cdot P_{H_2}^2 + k_3^- \cdot P_{CO_2}$$

当渗碳与脱碳达到平衡时： $\frac{dc}{dt} = 0$

$$\text{则碳势 } a_o = a_c \Big|_{\frac{dc}{dt} = 0} = \frac{m}{n} = \frac{k_1^+ \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} + k_2^+ P_{CH_4} + k_3^+ \cdot P_{CO}^2}{k_1^- \cdot P_{H_2O} + k_2^- \cdot P_{H_2}^2 + k_3^- \cdot P_{CO_2}} \quad (13)$$

$$\text{则: } A \cdot \frac{dc}{dt} = n(a_o - a_c) \quad (14)$$

可见, 碳由气相到固相传质的速度正比于气氛碳势活度与固相(钢箔)表面碳活度之差。

由(13)式可知, 增加气氛中的  $CH_4$  和  $CO$  可使碳势提高, 增加  $H_2O$  和  $CO_2$  将使碳势减小,  $H_2$  对碳势的作用则视温度和  $CO$  量而定, 这些都与以前的结论相符<sup>[6], [7]</sup>。

钢箔中碳的活度与碳的重量百分比浓度有如下关系式(标准态为石墨)<sup>[4]</sup>:

$$a_c = \frac{1.07c}{1-19.6c} \exp(4798.6/T) \quad (16)$$

$$\text{代入(12)有: } A \cdot \frac{dc}{dt} = m - \frac{1.07c \cdot n}{1-19.6c} \exp(4798.6/T) \quad (17)$$

$$\text{解此微分方程有: } \alpha(c - c_o) - \beta \ln \frac{c_o - c}{c_o - c_o} = t \quad (18)$$

$$\alpha = 19.6A / (19.6m + 1.07 \cdot n \cdot \exp(4798.6/T))$$

$$\beta = 1.07 \cdot n \cdot A \cdot \exp(4798.6/T) / (19.6m + 1.07 \cdot n \cdot \exp(4798.6/T))^2$$

$c_o$ —碳势

$c_o$ —钢箔初始含碳量

在(14)式中, 若令活度系数  $\gamma = \frac{a_c}{c}$  为常数, 则可得以浓度差为驱动力的过渡方程:

$$A \cdot \frac{dc}{dt} = n\gamma(c_g - c)$$

和相应的传质方程:

$$-\frac{A}{n \cdot \gamma} \ln \frac{c_o - c}{c_o - c_o} = t \quad (19)$$

此即为 *R. Collin* 推导出的传质方程。

### 三、传质方程的实验验证

实验设备是 25KW 井式气体渗碳炉, 万分之一电光天平及奥氏气体全成分分析仪等, 钢箔含碳量 0.2%, 尺寸  $10 \times 50 \times 0.05 \text{mm}^3$ 。为了使钢箔渗碳后光亮无碳黑沉积, 选用的渗碳剂为活性较大的煤油加空气和煤油加水。

取钢箔数片, 待到温排气约 3 小时气氛完全稳定后入炉, 每隔一定时间取三片, 经擦洗, 干燥后分别测增重, 取三片含碳量平均值可得表 1 与表 2。

分别作其  $\frac{dc}{dt} - a_c$  图, 可得图 1 与图 2, 可见  $\frac{dc}{dt}$  与  $a_c$  均呈直线关系, 与(12)式相符。由图

可求出  $m$ ,  $n$  值, 从而写出传质方程。

将传质方程的理论曲线(18)式与实测曲线给于图 3 及图 4 上对照可见, 理论与实测非常接近, 说明前面的推导与假设是完全正确的。

表1 煤油 + 水气氛  $C_0 = 1.573\%$   $T = 1200K$

$t(\text{min})$	0	1	2	3	4	6	9	13
$C\%(wt)$	0.20	0.78	1.12	1.29	1.45	1.49	1.54	1.57
$a_c$	0.13	0.54	0.84	1.01	1.19	1.23	1.28	1.32
$\frac{dc}{dt}$	0.80	0.48	0.34	0.20	0.13	0.043	0.013	0.005
传质方程	$0.3402(c-0.3) - 1.212 \ln \frac{1.573-c}{1.373} = t$							

表2 煤油 + 空气气氛  $C_0 = 1.796\%$   $T = 1200K$

$t(\text{min})$	0	1	2	3	4	6	9	13	18
$C\%(wt)$	0.20	0.83	1.17	1.43	1.54	1.66	1.76	1.79	1.795
$a_c$	0.13	0.56	0.89	1.16	1.28	1.43	1.56	1.60	1.61
$\frac{dc}{dt}$	0.70	0.48	0.34	0.18	0.12	0.07	0.03	0.003	0
传质方程	$0.4890(c-0.3) - 1.629 \ln \frac{1.796-c}{1.596} = t$								

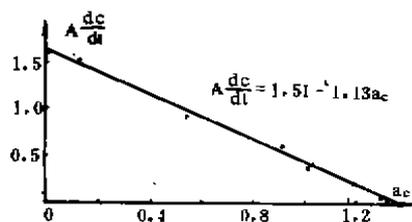


图1 煤油 + 水气氛的  $\frac{dc}{dt} - a_c$  关系

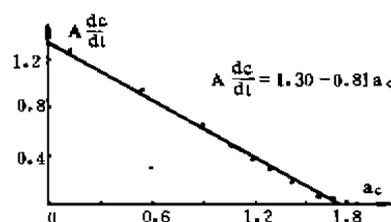


图2 煤油 + 空气气氛的  $\frac{dc}{dt} - a_c$  关系

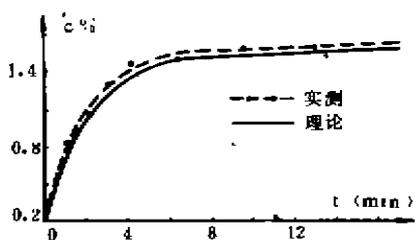


图3 煤油 + 水传质渗碳曲线

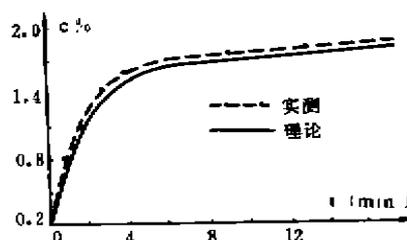


图4 煤油 + 空气传质渗碳曲线

## 四、传质方程的意义及应用

### 1. 气氛成分与温度对传质的影响

由(18)式知,  $m = k_1^+ \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO} + k_2^- \cdot P_{CH_4} + k_3^+ \cdot P_{CO}^2$  和  $n = k_1^- \cdot P_{H_2O} + k_2^- \cdot P_{H_2}^2$

+  $k_3^- \cdot P_{CO_2}$  值越大,  $\alpha$ ,  $\beta$  值越小, 传质速度就越快。温度越高, 反应速度系数  $k$  越大,  $m$ 、 $n$  值就越大, 故升高温度不仅使碳原子在工件内部的扩散加快, 也使气-固相碳传递加快。

温度一定,  $m$  取决于  $CO$ 、 $H_2$  和  $CH_4$  分压, 故渗碳气氛中加入  $N_2$  等惰性气体使渗碳速度减缓。因  $k_1^+ \gg k_2^+$  与  $k_3^+$  (如 1200K 下<sup>[5]</sup>,  $\frac{k_1^+}{k_2^+} = 22$ ,  $\frac{k_1^+}{k_3^+} = 16$ ), 且  $P_{CO} \cdot P_{H_2}$  值与  $P_{CO}^2$

和  $P_{CH_4}$  数量级相当, 则  $m \approx k_1^+ \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}$ , 故增大传质速度的有效办法是提高气氛中的  $H_2$  与  $CO$  量, 这与过去的结论一致<sup>[2]</sup>、<sup>[8]</sup>。欲使  $n$  大, 则  $H_2O$ 、 $CO_2$  和  $H_2$  分压要大, 这与过去

认为<sup>[2]</sup>、<sup>[8]</sup>  $H_2O$  和  $CO_2$  降低传质速度不同。因  $k_1^- \gg k_2^-$  和  $k_3^-$  (如 1200K 下<sup>[5]</sup>  $\frac{k_1^-}{k_2^-} = 2.8 \times 10^4$ ,  $\frac{k_1^-}{k_3^-} = 14$ ) 且  $P_{H_2O}$  与  $P_{H_2}^2$  和  $P_{CO_2}$  的数量级相当, 则  $n \approx k_1^- \cdot P_{H_2O}$ , 故气氛中的  $H_2O$

对提高  $n$  值, 加快传质十分重要, 但氧化介质量不能过多, 否则将使碳势锐减。

### 2. 气-固相传质的数学模型

将传质方程(18)式作级数展开:

$$\alpha(c - c_0) + \beta \left[ \frac{c - c_0}{c_s - c_0} + \frac{1}{2} \left( \frac{c - c_0}{c_s - c_0} \right)^2 + \dots \right] = t \quad (20)$$

渗碳初期  $c \rightarrow c_0$ , 上式可改写为:

$$\alpha(c - c_0) + \beta \left( \frac{c - c_0}{c_s - c_0} \right) = t \quad (21)$$

$$c = c_0 + t / [\alpha + \beta / (c_s - c_0)] \quad (22)$$

即含碳量随时间成正比增长。

设当钢箔达某一含碳量  $c_b$  所需的真实时间与按(12)式的近似时间之差为  $\Delta t_b$  时, 认为  $c - t$  曲线偏离直线(图5), 则由(20)、(21)式可得:

$$c_b = (c_s - c_0) \sqrt{\frac{\Delta t_b}{\beta}} + c_0 \quad (23)$$

$\beta$  值越小, 含碳量沿直线增长的阶段越长, 传质就越快。

渗碳后期  $c \rightarrow c_s$ ,  $\alpha(c - c_0)$  相对对  $-\beta \ln \frac{c_s - c}{c_s - c_0}$  可不计,

(18)式可写为:

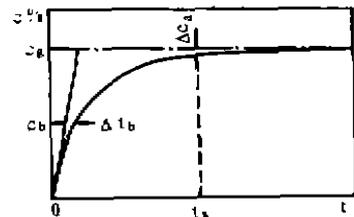


图5 钢箔含碳量增长曲线

$$-\beta \ln \frac{c_0 - c}{c_0 - c_0} = t \quad (42)$$

若规定  $c_0 - c = \beta c_0$  时, 认为曲线完全水平, 即认为  $c = c_0$ , 所需时间:

$$t_0 = \beta \ln \frac{c_0 - c_0}{\beta c_0} \quad (25)$$

当  $t = t_0$ ,  $c \approx c_0$ , 传质过程基本完毕。用薄片称重法测气氛碳势时, 薄片的放置时间应不小于  $t_0$ 。对  $\beta$  大,  $c_0$  高的渗碳气氛(如纯煤油裂件), 放置时间应较长, 而对  $\beta$  小,  $c_0$  低的渗碳气氛(如甲醇裂解), 放置时间可以较短。

### 3. 渗碳传质物理过程浅析

渗碳剂进入炉内后, 受热分解成  $CO$ 、 $CH_4$  和  $H_2$  等。这些介质到达固相表面, 在铁的催化下发生反应(1)、(2)、(3)析出活性碳原子, 其中部分被固相吸收而渗碳, 其余则失去活性变成碳黑而沉积于固相表面, 这些碳黑又可同  $H_2O$ 、 $CO_2$  和  $H_2$  等反应生成  $CO$ 、 $CH_4$ 。由于  $k_1 \gg k_2$  及  $k_3$ , 故活化碳黑的主要是反应(1)的逆反应。固相表面就是这样不断地进行着析出、吸收和沉积, 活化。 $CO$  和  $H_2$  在这过程中起了运输碳原子的作用,  $CO$  和  $H_2$  越多, 则运输量越大; 炉气流动越快, 则运输速度越快。 $H_2O$  及其它氧化介质起了媒介作用。 $CH_4$  在此过程中则起提供碳原子的作用。

### 4. 快速渗碳气氛的特点

- 1) 高的  $CO$  和  $H_2$  含量。尽量使  $P_{CO} + P_{H_2} = 90\%$  以上, 且  $P_{CO} : P_{H_2} = 1 : 1 \sim 2$ 。
- 2) 适量的  $CH_4$ 。 $CH_4$  是提供碳原子的主要介质, 对碳势也有一定影响, 一般应控制在  $1 \sim 3\%$ 。
- 3) 微量的氧化介质。氧化介质特别是水对清除碳黑, 加快传质有很大作用, 但过多会使碳势锐减, 一般应将氧化介质控制在  $0.3 \sim 0.8\%$  之间。
- 4) 快的循环气流速度。这可由增大进气量或加大循环风扇的功率来达到。

## 五、结 论

- 1) 渗碳的气—固相传质驱动力是气—固相间碳的活度差。
- 2) 渗碳的气—固相传质过渡方程为  $A \cdot \frac{dc}{dt} = n(\sigma_s - a_c)$ , 动力学方程为  $\alpha(c - c_0) -$

$$\beta \ln \frac{c_0 - c}{c_0 - c_0} = t$$

- 3) 快速渗碳气氛应有高的  $CO$  和  $H_2$  含量, 适当的  $CH_4$  和  $H_2O$  含量。

附录: 微分方程(17)的解

将(17)式写为:  $\frac{dc}{dt} = (m/A) - c/[A/(1.07 \cdot n \cdot \exp(4798.6/T)) - 19.6A \cdot c/(1.07 \cdot n \cdot \exp(4798.6/T))]$

$$\text{简化为: } \frac{dc}{dt} = E - \frac{c}{B - Dc} \implies \frac{(B - Dc)dc}{BE - (ED + 1)c} = dt$$

$$\Rightarrow \frac{D}{2(ED+1)} \cdot \frac{d \left[ \left( c - \frac{EB}{BD+1} \right)^2 - \left( \frac{2B}{D} - \frac{2EB}{ED+1} \right) \cdot c \right]}{\left( c - \frac{EB}{ED+1} \right)} = dt \Rightarrow \frac{D}{ED+1} \cdot dc$$

$$\frac{D \left( \frac{B}{D} - \frac{EB}{ED+1} \right)}{ED+1} \cdot \frac{d \left( c - \frac{EB}{ED+1} \right)}{\left( c - \frac{EB}{ED+1} \right)} = dt \Rightarrow \frac{D}{ED+1} c -$$

$$- \frac{B}{(ED+1)^2} \ln \left( c - \frac{EB}{ED+1} \right) = t + M(\text{积分常数})$$

代入初始条件  $C|_{t=0} = C_0$  及  $D, E, B$  表达式并令:

$$\alpha = 19.6A / (19.6m + 1.07 \cdot n \cdot \exp(4798.6/T)), \quad \beta = 1.07 \cdot n \cdot A \cdot \exp(4790.6/T) / (19.6m + 1.07 \cdot n \cdot \exp(4798.6/T))^2$$

$$\text{便得(18)式: } \alpha(c - c_0) - \beta \ln \frac{c - c_0}{c_0 - c_0} = t \quad .$$

### 参 考 文 献

- [1] Rimmer, K, Surface reaction rate in gas carburizing, ZWF, 1975, 70(6): 347-355
- [2] Collin, k, mass-transfer characteristics of carburizing atmospheres, Heat Treatment 1973: 121-124
- [3] Gracke, H.J, Explaining the carbon concentration on  $\gamma$ -Fe surface with the carburizing kinetics of  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  atmospheres, Metallurgical TransactionsB, 1970, 1(10): 2972-2975
- [4] Collin, K, Influence of reaction rate on gas carburizing of steel in a  $\text{CO-H}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_4\text{-N}_2$  atmosphere, JISI, 1972, Oct: 777-784
- [5] Miller, D. C, Accelerated carburizing through control of furnace atmosphere and reactions, Industrial Heating, 1982, Ang: 37-40
- [6] 赵高扬等, 滴注式渗碳过程中碳势与气氛组成的关系, 金属热处理, 1985, 10: 35-41
- [7] Stikels, C.A, Gas carburizing of Steel with furnace atmospheres formed in Situ from Methane and air and from Butane and air, Metallurgical TransactionsB, 1982, 13B: 613-623
- [8] 本切瑞特, 快速渗碳, 国外化学热处理, 1983, 6: 32-35
- [9] 潘泉惠, 氨基气氛渗碳, 金属热处理, 1985, 2: 46-55