

(17) 99-104

# 渗碳气氛中碳势理论表达式及精确测定

The Theoretical Expression of Carbon Potential for  
Carburizing Atmosphere and Its Exact Measurement

张丁非

Zhang Dinfei

(冶金及材料工程系, 重庆, 630044)

吴恩林

Wu Enling

(浙江大学材料科学与工程系)

杨正心

Yang Zhenxing

陈瑜

Chen Yu

TG 156.81

**摘 要** 论述了渗碳气氛中碳势的意义及影响因素, 根据渗碳反应热力学与传质动力学的基本理论推导了碳势的准确表达式, 并据此得出了快速、精确测定碳势的新方法。

**关键词** 碳势; 碳势表达式; 碳势精确测定; 渗碳

中国图书资料分类法分类号 TG151.5; TG151.81

**ABSTRACT** The paper deals with the signification of carbon potential and its influence factors. The exact expression of carbon potential has been deduced on the basis of reaction thermodynamics and mass-transfer kinetics for carburization, and according to these a new method to measure carbon potential quickly and exactly has been suggested.

**KEYWORDS** carbon potential; expression of carbon potential; exact measurement of carbon potential; carburization

## 0 引 言

碳势是渗碳过程的重要工艺参数, 是一个被广泛运用, 普遍关注却又未被彻底统一理解的概念。一般都认为碳势是渗碳反应达到平衡时的气相碳浓度, 或工件与渗碳气氛之间达到渗碳与脱碳平衡时的工件表面含碳量。而实际上, 碳势是反映一个气氛渗碳能力强弱的物理化学参数, 其大小取决于气氛组分和温度等因素, 并受工件表面性质的影响。单从气氛组分的热力学反应去理解和测控碳势是不全面的, 因为渗碳反应的速度及是否能达到平衡与工件表面的特性密切相关<sup>[1]</sup>。实际渗碳过程中, 工件表面的含碳量也只能接近而不可能完全达到与气氛中碳势相应的数值, 因为从理论上讲, 要达到气氛与工件表面的渗碳或脱碳传质平衡, 需要很长时间, 特别是对某些碳势达2.0%以上的高浓度渗碳工艺<sup>[2]</sup>, 其碳势的测量与控制就更难准确进行。为此, 有必要从渗碳反应热力学与渗碳反应动力学两方面着手, 探讨碳

\* 收文日期 1993-12-20

势的数学表达式及影响因素,找到一个快速、准确测定碳势的新方法。

## 1 碳势的理论表达式及影响因素

从渗碳反应的热力学过程看,渗碳反应主要有以下三个:



$k^+$  与  $k^-$  分别为对应反应的正向与逆向反应速度系数,三个反应的碳势表达式分别为:

$$\mu_{c_1} = a_{c_1} / \gamma_1 = \frac{k_{p_1}}{\gamma_1} \cdot \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

$$\mu_{c_2} = a_{c_2} / \gamma_2 = \frac{k_{p_2}}{\gamma_2} \cdot \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \quad (5)$$

$$\mu_{c_3} = a_{c_3} / \gamma_3 = \frac{k_{p_3}}{\gamma_3} \cdot \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (6)$$

式中  $\mu_c$  为碳势,  $a_c$  为碳势活度,  $k_p$  为反应平衡常数,  $p$  表示分压力,  $\gamma$  为活度系数,且  $\gamma$  与温度和含碳量的关系为:<sup>[3]</sup>

$$\gamma = \frac{1.07 \exp(4698.6 / T)}{1 - 19.6 w_c} \cdot q$$

$q$  为与合金元素有关的常数,对碳钢  $q = 1$ ;  $w_c$  为碳的质量百分数。

目前对碳势的测控,常以反应(4)和(6)为依据,用露点仪和  $\text{CO}_2$  红外仪控制,但这些控制方法都以一个渗碳反应为基础,忽略了其它反应对碳势的影响。实际上,  $\text{CH}_4$  的存在及其含量的多少对气氛碳势有很大影响<sup>[4]</sup>,故应该找到一个能全面反映组分影响因素的碳势表达式。下面结合渗碳反应动力学与传质动力学讨论。由于渗碳反应可视为一级反应<sup>[5]</sup>,故可很方便地写出反应(1),(2),(3)的正向反应(渗碳)速度与逆向反应(脱碳)速度,分别用  $v^+$  与  $v^-$  表示,则:

$$v_1^+ = k_1^+ \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (7)$$

$$v_1^- = k_1^- \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \lambda_c \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (8)$$

$$v_2^+ = k_2^+ \cdot p_{\text{CH}_4} \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (9)$$

$$v_2^- = k_2^- \cdot p_{\text{H}_2}^2 \cdot \lambda_c \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (10)$$

$$v_3^+ = k_3^+ \cdot p_{\text{CO}}^2 \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (11)$$

$$v_3^- = k_3^- \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot \lambda_c \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \quad (12)$$

$\lambda_c$  为工件表面碳活度。

总渗碳速度  $\frac{dH_c}{dt} = \sum_{i=1}^3 (v_i^+ - v_i^-)$ , 代入上述关系式:

$$\frac{dW_c}{dt} = (k_1^+ \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2} + k_2^+ \cdot p_{CH_4} + k_3^+ \cdot p_{CO}^2) - (k_1^- \cdot p_{H_2O} + k_2^- \cdot p_{H_2}^2 + k_3^- \cdot p_{CO_2}) \cdot \lambda_c \quad (13)$$

当达到渗碳脱碳平衡时,  $\frac{dW_c}{dt} = 0, \lambda_c = a_c$ , 故

$$\text{碳势} \quad \mu_c = \frac{1}{\gamma} \cdot \lambda_c = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{k_1^+ \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2} + k_2^+ \cdot p_{CH_4} + k_3^+ \cdot p_{CO}^2}{k_1^- \cdot p_{H_2O} + k_2^- \cdot p_{H_2}^2 + k_3^- \cdot p_{CO_2}} \quad (14)$$

据文献[6]测定, 反应(7)~(12)的速度系数见表 1. 由(14)的碳势表达式可知, 渗碳气氛中增加 CO 与 CH<sub>4</sub> 含量能提高碳势, CO 含量低的气氛不可能有较高的碳势(除非 CH<sub>4</sub> 含量很高), CH<sub>4</sub> 含量的波动对碳势有明显影响. H<sub>2</sub>O 及 CO<sub>2</sub> 含量的增加将导致碳势下降, 其中 H<sub>2</sub>O 的影响较大(因为其系数 k<sub>1</sub><sup>-</sup> 值较大). H<sub>2</sub> 在一般情况下增加将使碳势下降, 但影响远不如 H<sub>2</sub>O 与 CO<sub>2</sub>. 以上这些结论比较全面准确地反映了实际渗碳过程中气氛成分对碳势的影响规律.

表 1 渗碳与脱碳反应的速度系数

mol/cm<sup>2</sup> · min · MPa 或 mol/cm<sup>2</sup> · min · MPa<sup>2</sup>

k	927℃	843℃
k <sub>1</sub> <sup>+</sup>	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.4 × 10 <sup>-2</sup>
k <sub>1</sub> <sup>-</sup>	8.3 × 10 <sup>-2</sup>	1.9 × 10 <sup>-2</sup>
k <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.0 × 10 <sup>-4</sup>	3.0 × 10 <sup>-5</sup>
k <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.0 × 10 <sup>-6</sup>	9.0 × 10 <sup>-6</sup>
k <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.4 × 10 <sup>-3</sup>	1.3 × 10 <sup>-3</sup>
k <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.8 × 10 <sup>-3</sup>

利用  $k_{p1} = \frac{k_1^+}{k_1^-} = \frac{p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} \cdot a_{c1}$ ,  $k_{p2} = \frac{k_2^+}{k_2^-} = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \cdot a_{c2}$ ,  $k_{p3} = \frac{k_3^+}{k_3^-} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \cdot a_{c3}$ , 可将(14)式

换为:

$$\mu_c = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{k_1^- \cdot p_{H_2O} \cdot a_{c1} + k_2^- \cdot p_{H_2}^2 \cdot a_{c2} + k_3^- \cdot p_{CO_2} \cdot a_{c3}}{k_1^- \cdot p_{H_2O} + k_2^- \cdot p_{H_2}^2 + k_3^- \cdot p_{CO_2}} \quad (15)$$

由(15)式可见, 渗碳气氛碳势与所有渗碳反应的碳势都有关系, 渗碳过程的平衡不是某一个渗碳反应的平衡, 而是所有渗碳反应的综合平衡, 由于  $k_2^- \ll k_3^-$  与  $k_1^-$ , 故某些情况下不考虑  $a_{c2}$  即 CH<sub>4</sub> 对碳势的影响不会造成太大误差, 但当气氛中 CH<sub>4</sub> 含量较高时, 就不可忽略  $a_{c3}$  的作用. 由(13)式可以得以渗碳过程中气相——固相之间碳传递量为:

$$\begin{aligned} \frac{dW_c}{dt} &= (v_1^+ - v_1^-) + (v_2^+ - v_2^-) + (v_3^+ - v_3^-) \\ &= k_1^- \cdot p_{H_2O} \left[ \frac{k_1^+ \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}}{k_1^- \cdot p_{H_2O}} - \lambda_c \right] + k_2^- \cdot p_{H_2}^2 \left[ \frac{k_2^+ \cdot p_{CH_4}}{k_2^- \cdot p_{H_2}^2} - \lambda_c \right] \\ &\quad + k_3^- \cdot p_{CO_2} \left[ \frac{k_3^+ \cdot p_{CO}^2}{k_3^- \cdot p_{CO_2}} - \lambda_c \right] \\ &= k_1^- \cdot p_{H_2O} (a_{c1} - a_c) + k_2^- \cdot p_{H_2}^2 (a_{c2} - a_c) + k_3^- \cdot p_{CO_2} (a_{c3} - a_c) \\ &= \beta_1 (a_{c1} - a_c) + \beta_2 (a_{c2} - a_c) + \beta_3 (a_{c3} - a_c) \quad \text{mol/min} \cdot \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (16)$$

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$  分别为反应(1)、(2)、(3)的渗碳传质系数. 由此可见, 要加快渗碳传质速度, 不

能仅仅要求气氛的高碳势,还必须考虑动力学上传质速度的要求,也就是说,渗碳气氛中存在一定量的活性组分  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  有利于渗碳速度的提高。文献[7]用实验证实,只有较高的碳势与较大的传质系数相配合,才能得到最快的渗碳速度。

## 2 碳势的快速与精确测定

以上的碳势表达式,只是从理论上说明了气氛成分、温度等对碳势的影响规律,便于全面准确地理解碳势、分析和预测气氛碳势的变化趋势,为碳势的控制与调节提供理论指导。而在实际生产中并不能完全根据这些碳势表达式迅速、准确地测定与控制碳势,这是因为影响碳势的因素较为复杂且不易控制,例如渗剂用量、工件装炉量、渗碳炉密封状况,渗剂中杂质及炉内碳黑沉积等。故实际上,目前甚至使用红外仪、露点仪控制碳势的生产厂家,也是先根据具体渗碳炉、渗剂种类等状况,以实验方法直接测定  $\text{CO}_2$ - $\mu_c$  或  $\text{H}_2\text{O}$ - $\mu_c$  关系曲线,再以此为模型控制气氛碳势,而不是直接应用碳势的理论关系式进行控制,所以对气氛碳势的快速精确测定就显得十分必要。

测定碳势常用的称重法乃是将原始含碳量已知的铁箔(厚约 0.05 mm)置于渗碳气氛中,待其含碳量与气氛碳势接近平衡时,取出铁箔测其增重(或分析其含碳量)便可得气氛碳势。这种方法简单、直观、应用很广,但却存在较大的局限性。首先是必须经过相当长的平衡时间,才能使铁箔含碳量达到接近或相当接近气氛碳势;其次是由于渗碳时间较长,特别是在高浓度渗碳时,铁箔表面常沉积碳黑阻碍气氛与铁箔的传质过程,从而影响测量精度。因此,有必要找到一种快速、准确的碳势测定方法。

由传质的过渡方程,渗碳的气相——固相传质量  $J$  可表示为<sup>[8]</sup>:

$$J = \beta(\mu_c - W_{c\alpha}) \cdot \rho \quad \text{g/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (17)$$

$\beta$ ——气-固相传质系数 cm/s,对一定温度与气氛成分为常数<sup>[8]</sup>,  $W_{c\alpha}$ ——铁箔(或工件)表面含碳量,由于铁箔很薄,  $W_{c\alpha}$  可视为其平均含碳量  $W_{c\alpha}$ ,  $\rho$ ——铁箔密度  $\text{g/cm}^3$ 。设铁箔厚度为  $\delta$  cm,原始含碳量为  $W_{c0}$ ,则铁箔在双面渗碳情况下的增重  $\Delta W$  为:

$$\Delta W = 2 \times J \, dt = \delta \cdot \rho \cdot dW_{c\alpha}$$

$$\text{即} \quad J = \frac{\delta}{2} \cdot \rho \cdot \frac{dW_{c\alpha}}{dt} = \beta(\mu_c - W_{c\alpha}) \cdot \rho \quad (18)$$

解此微分方程可得  $t$  时刻铁箔含碳量  $W_{c\alpha}$  与  $t$  的关系:

$$\ln \left( \frac{\mu_c - W_{c\alpha}}{\mu_c - W_{c0}} \right) = - \frac{2\beta}{\delta} \cdot t \quad (19)$$

此即为渗碳的气-固相传质方程<sup>[8]</sup>。如果分别测出  $t_1$ 、 $t_2$  时间下,铁箔的含碳量  $W_{c1}$ 、 $W_{c2}$ ,代入(19)式并略作变换处理,可得:

$$\left( \frac{\mu_c - W_{c1}}{\mu_c - W_{c0}} \right)^{1/t_1} = \left( \frac{\mu_c - W_{c2}}{\mu_c - W_{c0}} \right)^{1/t_2} \quad (20)$$

如  $t_1 = 2$  (min)、 $t_2 = 4$  (min),可由(20)解出:

$$\mu_c = \frac{W_{c1}^2 - W_{c0} \cdot W_{c2}}{2W_{c1} - W_{c0} - W_{c2}} \quad (21)$$

由(19)式可知,  $W_{c\alpha}$ - $t$  曲线为上凸曲线如图 1,故一定有  $2W_{c1} > W_{c2} + W_{c2}$ ; 又由基本代数

知  $W_{c0} + W_{c2} \geq 2 \sqrt{W_{c0} \cdot W_{c2}}$ , 故  $W_{c1}^2 > \left( \frac{W_{c0} + W_{c2}}{2} \right)^2 \geq W_{c0} \cdot W_{c2}$ , 故(21)式中的  $\mu_c$  必为有意义的正值. 这样, 就可在很短的时间而不必等到铁箱含碳量与气氛达平衡而测知任何数值的碳势值. 用 25 kW 井式气体渗碳炉, 采用煤油加空气气氛对(20)式的理论公式进行了验证, 碳势的改变通过调节煤油与空气之比进行, 所得结果见表 2.

表 2 碳势的实测与计算值对比 (%)

样号	实 测 值				计算值	误差(%)
	$t = 0$	$t = 3 \text{ min}$	$t = 6 \text{ min}$	$t = 180 \text{ min}$		
1	0.20	1.67	1.99	2.10	2.08	1.0
2	0.20	1.58	1.88	1.96	1.97	0.5
3	0.20	1.48	1.67	1.72	1.70	1.2
4	0.20	1.39	1.81	1.97	1.96	0.5
5	0.20	1.30	1.59	1.69	1.66	1.8
6	0.20	1.19	1.45	1.49	1.54	3.4

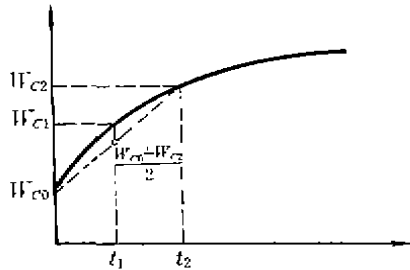


图 1  $W_{c1}-t$  曲线

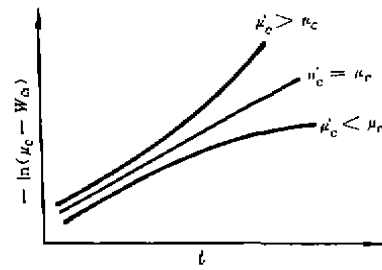


图 2  $-\ln(\mu'_c - W_{c1})-t$  曲线

由表可见, 利用(20)式可在几分钟内较为准确地测定碳势, 完全可满足生产厂家与一般实验的测试要求. 但要通过测定两个时间下的铁箱含碳量来非常精确地测定碳势值却比较困难, 因为在实际测试中, 由于仪器条件及人为因素的影响, 很难对含碳量进行非常精确的测定. 那么怎样才能十分精确地测定气氛碳势呢?

首先, 测量出  $t_1, t_2, \dots, t_i$  时间对应的铁箱含碳量  $W_{c1}, W_{c2}, \dots, W_{ci}$ , 任取一对数值便可由(20)式算出碳势  $\mu'_c$ , 作  $-\ln(\mu'_c - W_{ci})-t$  曲线如图 2. 由(19)式知其应为直线, 因为斜率  $\frac{2\beta}{\delta}$  为常数. 这样, 如果连接所有点的  $-\ln(\mu'_c - W_{ci})-t$  曲线为一直线, 则可确定  $\mu'_c$  为准确无误的碳势值. 同时还可得到气氛的传质系数  $\beta$ . 但如果  $\mu'_c$  大于实际碳势值  $\mu_c$ , 则有:

$$\begin{aligned} \mu'_c - W_{c1} &> \mu_c - W_{c1} \\ -\ln(\mu'_c - W_{c1}) &< -\ln(\mu_c - W_{c1}) \end{aligned}$$

即所得曲线在正确曲线之下, 其差值  $\Delta$  有:

$$\begin{aligned} \Delta &= -\ln(\mu_c - W_{c1}) + \ln(\mu'_c - W_{c1}) \\ \frac{d\Delta}{dW_{c1}} &= \frac{\mu'_c - \mu_c}{(\mu'_c - W_{c1})(\mu_c - W_{c1})} > 0 \end{aligned}$$

即随着时间增长,  $W_{c1}$  增大, 差值将越来越大, 曲线  $-\ln(\mu'_c - W_{c1})-t$  必呈上凸形(图 2).

同理分析,当  $\mu'_c < \mu_c$  时,有  $-\ln(\mu'_c - W_{c1}) > -\ln(\mu_c - W_{c1})$ , 所得曲线必在正确直线之上

$$\Delta = -\ln(\mu'_c - W_{c1}) + \ln(\mu_c - W_{c1})$$

$$\frac{d\Delta}{dW_{c1}} = \frac{\mu_c - \mu'_c}{(\mu'_c - W_{c1})(\mu_c - W_{c1})} > 0$$

即随  $W_{c1}$  增加,差值也变大,曲线  $-\ln(\mu'_c - W_{c1})-t$  必然呈下凹形(图2),由此便可断定  $\mu_c$  值的偏差方向与大小,并通过修正得到精确的碳势值。下面举一例说明,所测  $W_{c1}-t$  关系见表3。

表3 实测  $W_{c1}-t$  关系

$t(\text{min})$	0	1	2	3	4	6	9	13
$W_{c1}(\%)$	0.200	0.830	1.170	1.431	1.592	1.663	1.765	1.790

取  $W_{c1} = 0.830\%$ ,  $W_{c2} = 1.170\%$ , 求出  $\mu'_c = 1.569\%$ , 由此作  $-\ln(\mu'_c - W_{c1})-t$  曲线, 曲线呈下凹形, 说明  $\mu'_c < \mu_c$  (也可直接由  $t_{13} = 1.790\%$  断定  $\mu_c > 1.790\%$ ), 又取  $W_{c2}$  与  $W_{c1}$  按(20)式算出  $\mu'_c = 1.911\%$ , 由此作出的曲线呈上凸形, 说明  $\mu'_c = 1.911\% > \mu_c$ , 则  $1.911\% > \mu_c > 1.790\%$ , 再于这两个数据之间取几点尝试, 最终可求出精确的碳势值  $1.796\%$ 。

### 3 结 论

- 1) 碳势值与气氛各组分及工件表面状况均有关系, 取决于所有渗碳反应的综合平衡。
- 2) 根据  $\left(\frac{\mu_c - W_{c1}}{\mu_c - W_{c0}}\right)^{1/\mu_1} = \left(\frac{\mu_c - W_{c2}}{\mu_c - W_{c0}}\right)^{1/\mu_2}$  方程, 可方便地测定和计算任何数值的碳势。
- 3) 用(19)式的渗碳气-固相传质方程可精确测定碳势。

### 参 考 文 献

- 1 张士勋. 化学热处理的基本原理. 华南工学院学报, 1980, (3): 75~79
- 2 Roy. F. Kern. Super carburizing. Heat Treating, 1986, (10): 83~88
- 3 R. Collin. Influence of reaction rate on gas carburizing of steel in a CO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere. JISI, 1972, (10): 777~784
- 4 周志渊. CO<sub>2</sub>红外仪控制甲醇——煤油渗碳碳势的探讨. 金属热处理, 1982, (2): 25~31
- 5 Rimmer. K. Surface reaction rate in gas carburizing ZWF. 1975, 17(6): 347~355
- 6 Dale. C. Miller. Accelerated Carburizing through special control of furnace atmosphere and reactions. Industrial Heating, 1982, (8): 37~40
- 7 张丁非. 煤油加掺水甲醇及工业氮气渗碳试验研究. 金属热处理, 1988, (3): 8~12
- 8 R. Collin. The influence of reaction rate on gas carburizing of steel in a CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere. JISI, 1969, (8): 1122~1128