

编 号: 0091

科学技术成果报告

热处理可控气氛平衡计算及炉温调节

科学技术文献出版社

科学技术成果报告 (0091)

热处理可控气氛平衡计算及炉温调节

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 1.5印张 38千字

统一书号: 15176 · 260 定价: 0.20元

1978年1月出版

44(0091)

目 录

吸热式气氛复杂平衡的计算	(1)
一、吸热式气氛同时平衡的热力学方程	(1)
二、平衡曲线的说明与讨论	(9)
附录:方程组的数学解法及在DJS-6机上计算的源程序	(11)
参考文献	(15)
采用导前信号的热处理电炉炉温双位调节	(16)
一、理论探讨	(16)
二、实验设备	(18)
三、小加热器及导前信号的选择	(20)
四、结论	(22)

吸热式气氛复杂平衡的计算

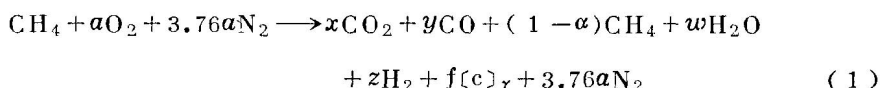
重 庆 大 学 冶 金 系

根据可控气氛生产中存在的问题和工厂生产的需要,我们对吸热式气氛复杂平衡,用数学上的叠代法和DJS-6机算法语言编写程序,在DJS-6机上解六个联立方程,得到在850°C, 900°C, 950°C三种温度,不同(空气:甲烷)混合比,气氛总压为一大气压的条件下, CO₂, CO, H₂, H₂O, CH₄, a_c (奥氏体中碳的活度), f (1克分子CH₄析出的碳克原子数)等平衡成份,作出了有关平衡曲线。

26475/65

一、吸热式气氛同时平衡的热力学方程

选用甲烷、空气混合气为原料气,设用1克分子CH₄和(4.76 α)克分子空气相混合,经转化反应(1),产生CO, CO₂, H₂, H₂O, C, 残剩CH₄, 空气中原有的N₂保留下来。设渗碳工作为纯铁片。



其中 α , x , y , w , z , f 分别表示各物的克分子数, α 表示CH₄的转化率, $[\text{C}]_\gamma$ 表示溶于 γ 铁中的碳。

运用化学热力学知识,可确定在转化后的产物和奥氏体之间有三个独立反应存在,现选取以下三个反应:



在一定温度下,各反应处于化学平衡时,有以下平衡常数关系:

$$\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = K_2 \quad (5)$$

$$\frac{P_{\text{CO}}^2}{a_c \cdot P_{\text{CO}_2}} = K_3 \quad (6)$$

$$\frac{P_{\text{CH}_4}}{a_c \cdot P_{\text{H}_2}^2} = K_4 \quad (7)$$

式中 a_c 表示奥氏体中碳的活度， P 表示气体的分压， K 表示平衡常数。

根据转化反应(1)的碳、氢、氧的物料平衡，又有三个方程：

碳平衡， $1 = x + y + (1 - \alpha) + f$
 即， $\alpha = x + y + f \quad (8)$

氢平衡， $2 = 2(1 - \alpha) + w + z$
 即， $2\alpha = w + z \quad (9)$

氧平衡， $\alpha = x + \frac{y}{2} + \frac{w}{2}$
 即， $2\alpha = 2x + y + w \quad (10)$

在吸热式气氛的情况下，可以作为理想气体处理，假设总压为一大气压。这样，以上各

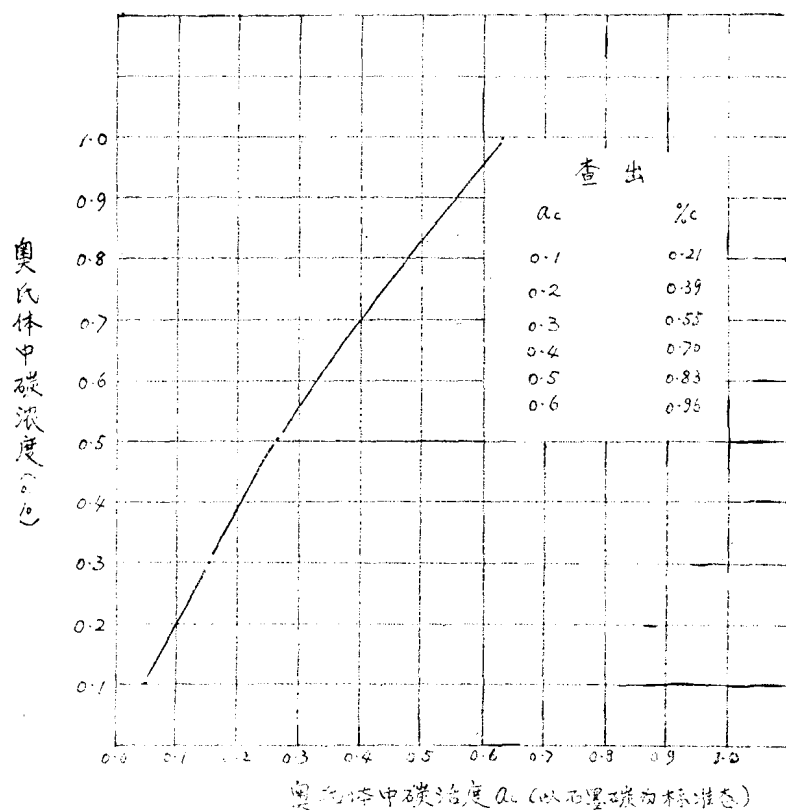


图1 碳浓度和活度的关系 (950℃)

气体的分压就等于相应的克分子分数。若用 $n_{\text{总}}$ 表示平衡气体的总克分子数，则，

$$n_{\text{总}} = 1 + \alpha + 3.76\alpha + x + y \quad (11)$$

各平衡常数式中的分压都换成相应的克分子分数：

$$\frac{y \cdot w}{x \cdot z} = K_2 \quad (12)$$

$$\frac{y^2}{x} = K_3 a_c (1 + \alpha + 3.76\alpha + x + y) \quad (13)$$

$$\frac{(1 + \alpha + 3.76\alpha + x + y)(1 - \alpha)}{z^2} = K_4 a_c \quad (14)$$

代入850℃, 900℃, 950℃各温度的各平衡常数值，用叠代法和DJS-6机算法语言编写程序，在DJS-6机上解(8)，(9)，(10)，(12)，(13)，(14)六个联立方程，便得到在各温度的平衡成分。

(空气：甲烷)混合比R，按(4.76 α)计算。这里是把克分子数之比作为体积比。

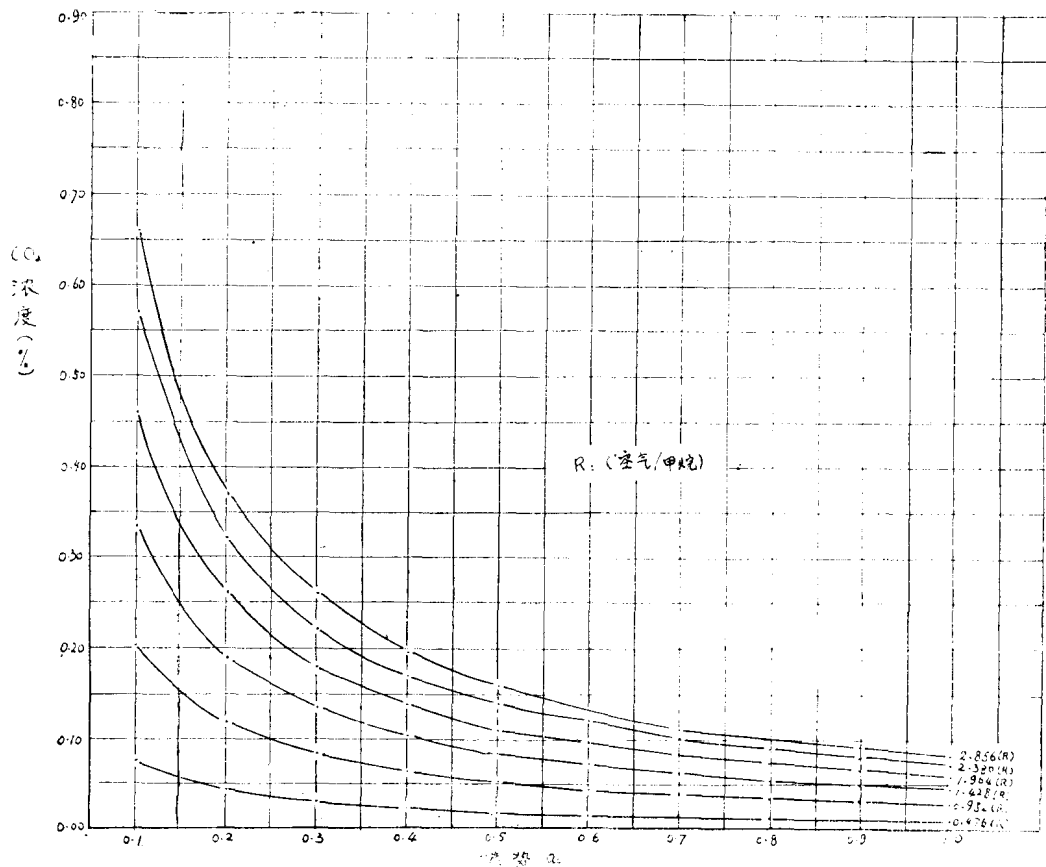


图2 吸热式气氛平衡成分 CO_2 (%) 和碳势 a_c 的关系 (950℃)

产气量按 $(22.4n_{\text{总}})$ 计算，实为摄氏零度，一大气压下的标准态体积。

奥氏体中碳的活度和碳浓度 (% C) 的关系，据“冶金碳化物和铁中碳的热力学”一文^[1]中数据作图 (图 1)，由图 1 可查出不同活度 a_c 时对应的碳浓度 % C。

根据计算结果，作出了 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CH_4 与混合比、碳势 a_c 之间的关系曲线 (图 2 ~ 图 9)，以及析碳量、产气量与混合比的关系曲线 (图 10)。

当混合比 R 太高时，计算得出的析碳量 f 出现负值，因此这段曲线未描出。

各图中只有 950°C 的结果，对于 850°C 、 900°C 的结果可作类似的处理和讨论。

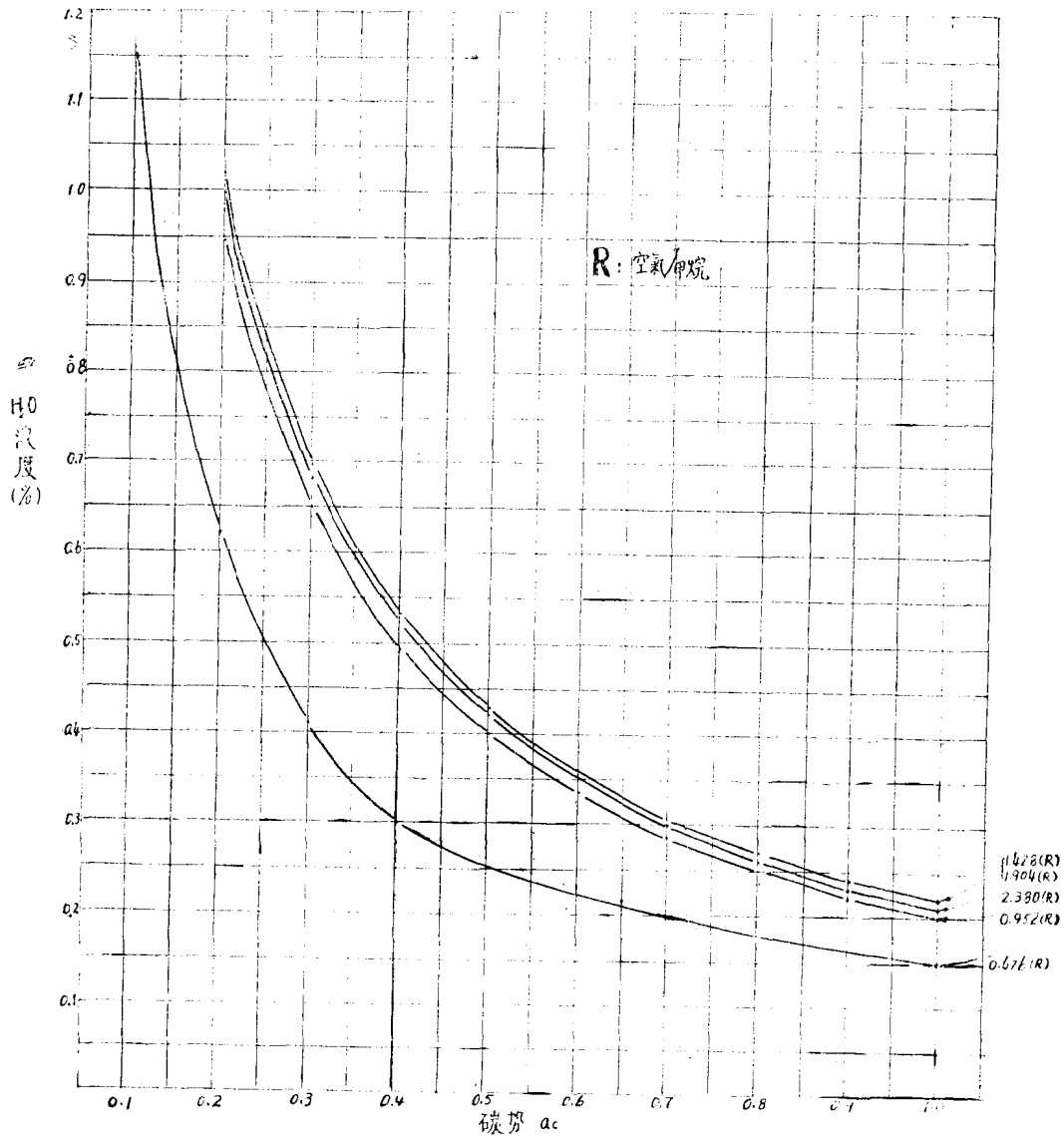


图 3 吸热式气氛平衡成分 H_2O (%) 和碳势 a_c 的关系 (950°C)

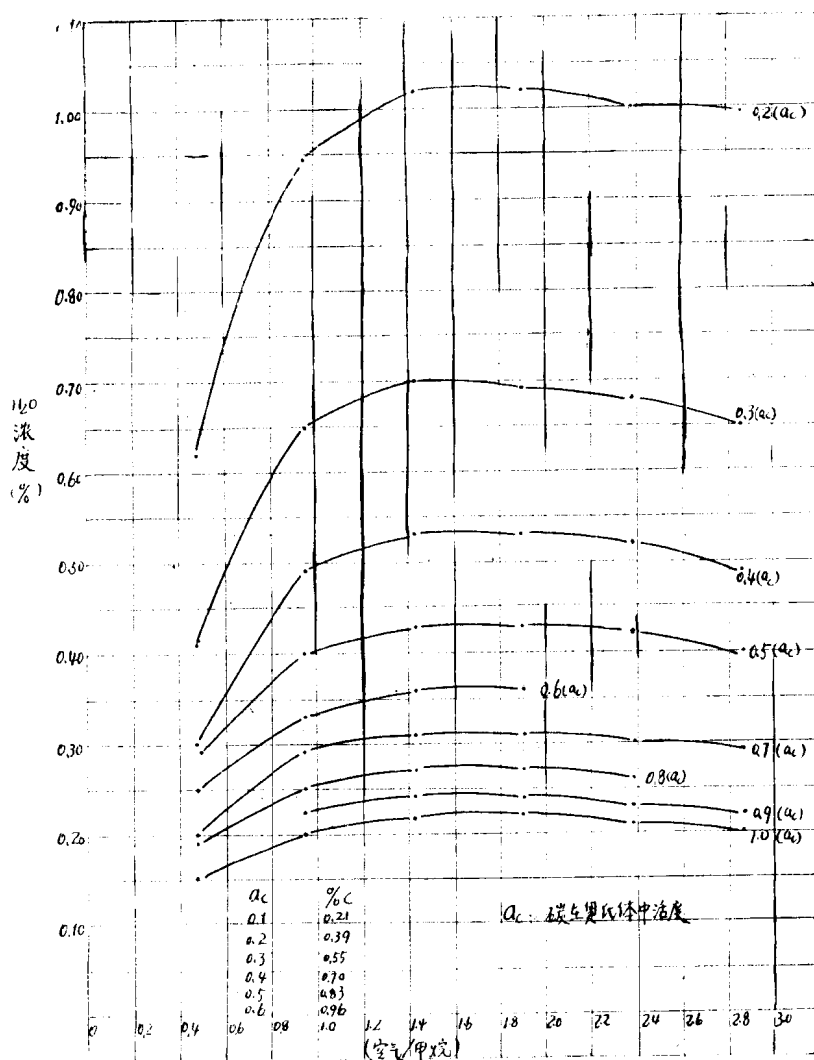


图4 (空气/甲烷) 与平衡成分 H_2O (%) 的关系 (950°C)

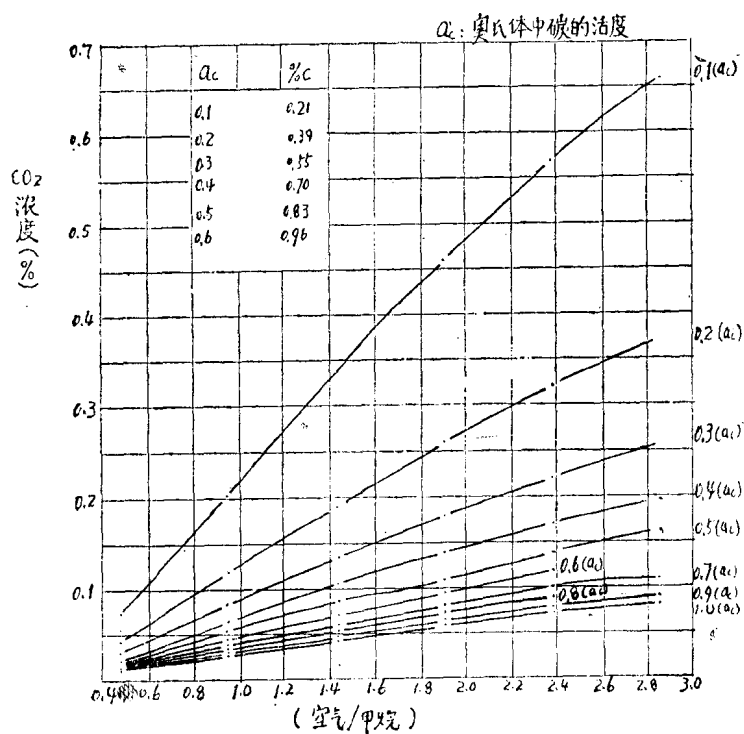


图5 (空气/甲烷) 与平衡成分 CO_2 (%) 的关系 (950℃)

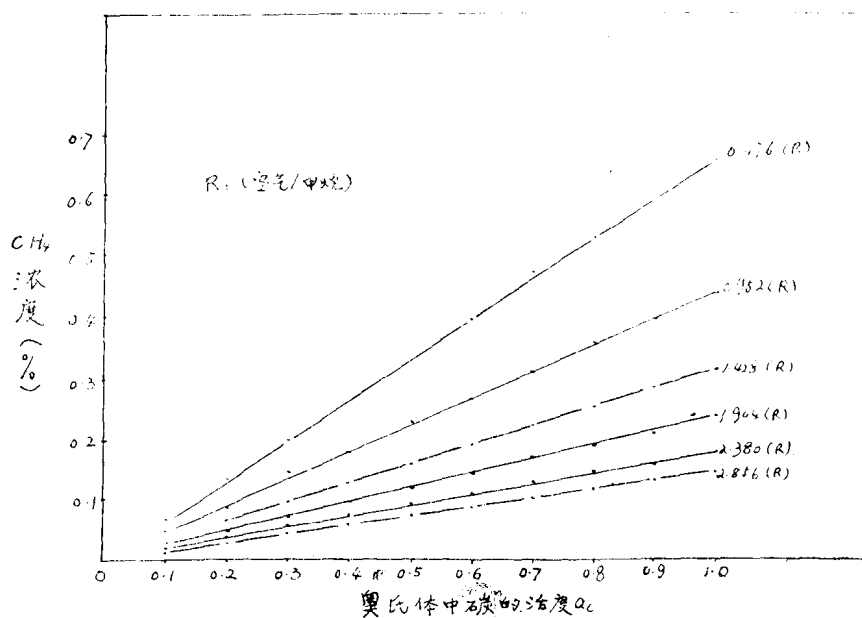


图6 碳活度 a_c 和平衡成分 CH_4 (%) 的关系 (950℃)

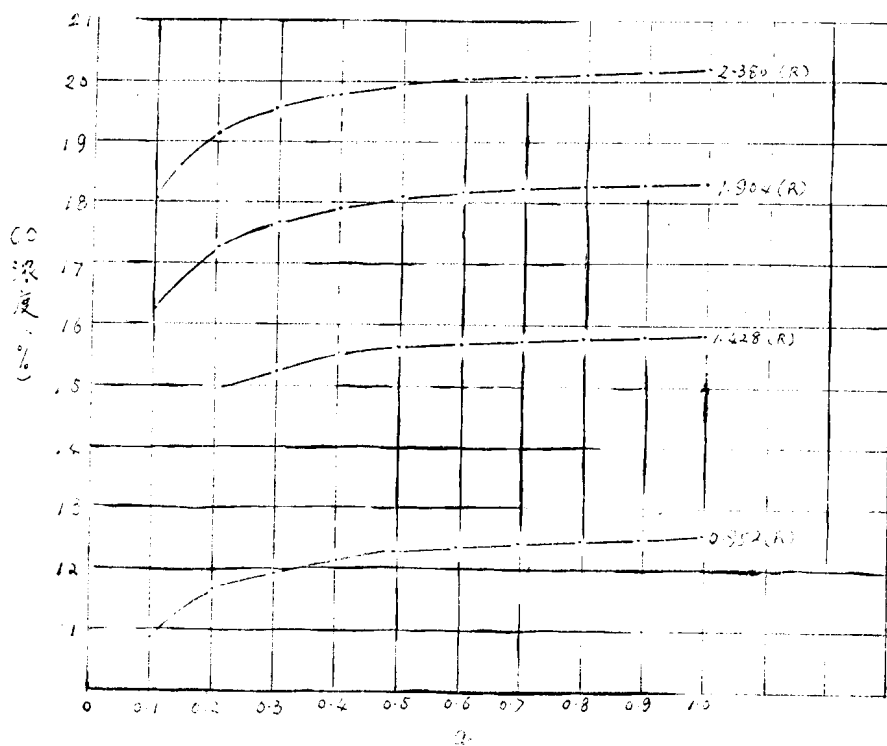


图7 碳活度 a_c 和平衡成分CO (%)的关系 (950℃)

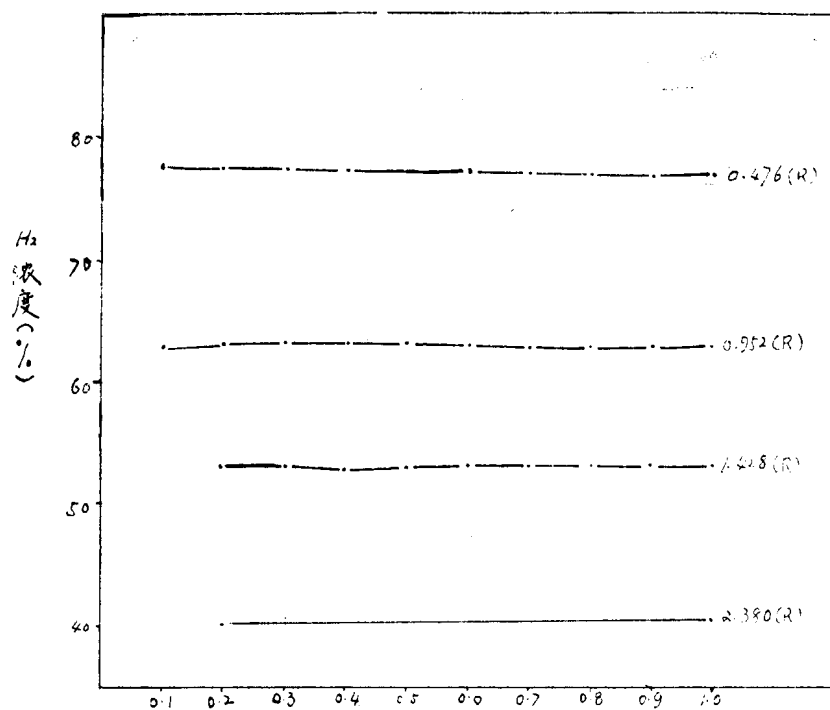


图8 a_c 与H₂ (%)的关系 (950℃)

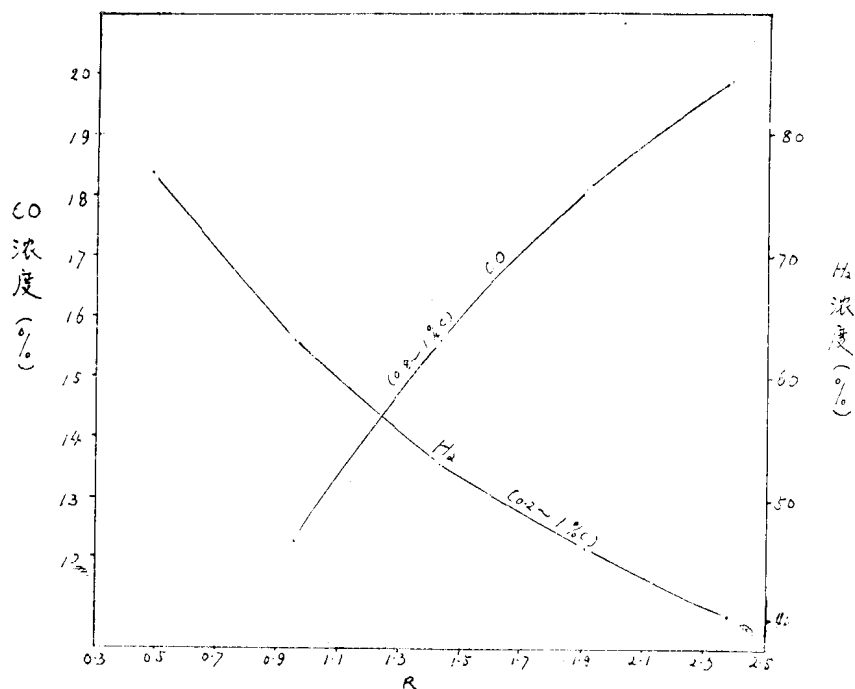


图9 (空气/甲烷) R与 H_2 (%) 的关系 (950°C)

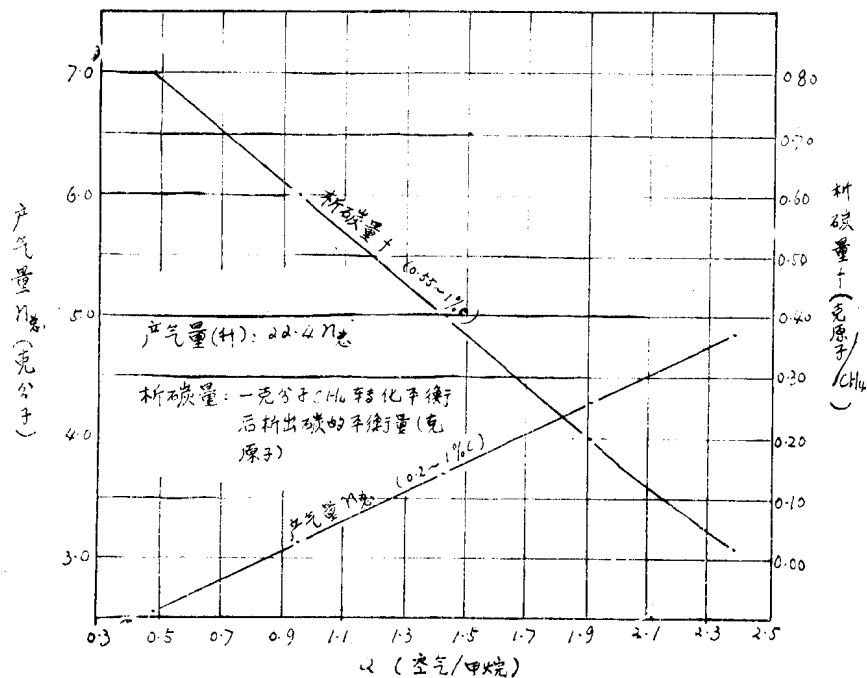


图10 奥氏体中碳活度在一定范围时, 产气量、析碳量与混合比R的关系 (950°C)

二、平衡曲线的说明与讨论

从曲线可以看出不少问题，这里只对几个主要之点作以下说明和讨论。

1. 严格说来，碳的活度才是气氛的碳势，所以，这里的碳势图都是用 a_c 。

2. 把图2、图3和经验碳势曲线^[2]的数据相比较，二者很相近，说明吸热式气氛各成分基本处于化学平衡。

3. 为什么吸热式可控气氛和井式炉双液滴注法，在生产中测得的经验碳势曲线不是“准确”的一条曲线，总是一条带^[2]呢？这里可以得到解释。由图2和图3看到，碳势与 CO_2 含量或 H_2O 含量的关系，在混合比 R 是一个定值时，才是比较严格的一条线，如果在混合比 R 变动的情况下，测得的碳势曲线当然是一条带。而且，不是用活度而是用浓度表示碳势，因而也带来误差。所以，经验曲线是一条带，并不是因为测定不准确造成，却恰是客观规律的实在反映。

4. 本来红外线仪比露点仪精确且反应快，为什么可控气氛热处理中，反而出现露点仪往往比红外线仪更好地控制碳势？这除了红外线仪有易变质和发生零点漂移的毛病外，从图2和图3的比较还可看出，以 $\%\text{H}_2\text{O}-a_c$ 表示的碳势曲线，对于 $(0.2a \sim 0.6a)$ 的范围，各曲线很接近，粗略看来，可谓“一条线”了。而以 $(\%\text{CO}_2-a_c)$ 表示的碳势曲线，对于各种混合比的曲线相离较远，实为一条宽带。若以此曲线通过红外线仪来控制碳势，当然不如以 $(\%\text{H}_2\text{O}-a_c)$ 曲线通过露点仪来控制更“准确”。在国外也有人提出了与此类似的结论^[3]。（这里所谓的“准确”是指露点—碳势曲线或 $\%\text{H}_2\text{O}-a_c$ 曲线允许混合比 R 在一定范围内波动，碳势和 H_2O 含量或露点的关系却相应波动很小）。

5. 从化学热力学的知识可知，对于吸热式气氛和工件之间的化学反应，各成分和温度、压力中至少有五个自由度（即独立自变因素）。即使把压力看成不变因素，也至少有四个自由度。不论露点法或红外线法控制碳势，都不过是单因素控制法。它们都是作了近似处理，认为 CO/H_2 比为一定值，这样也至少还有三个自由度。如果再考虑到工件中其它元素对 a_c 的影响，以及温度和压力难免不波动的影响，可变因素就更多了。所以，目前生产中所用单因素控制碳势法，从化学热力学原理看来是必然造成碳势控制不准的根本原因。近年来，国外已出现双因素（如通过 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比来控制）和三因素（如通过温度、溶碳量、 CO_2 量来控制的卡博玛特法），以致多因素（通过电子计算机反控）的控制法。鉴于吸热式气氛碳势难于严格控制，并且从化学热力学中氧势图^[4]的考察得知，吸热式气氛的氧势高于不少

合金元素（如 Cr, Mn, V, Si, Ti, Al 等）的氧化物的分解压，对于含有这些元素的工件势必会发生内氧化的可能。目前，与其推广周期炉的吸热式可控气氛工艺，不如推广井式炉的双液滴注和真空热处理工艺。

6. 以上平衡算法，对于加氨的可控气氛和井式炉滴注有机液的气氛，以及其它化学热处理中存在有同时平衡的情况都适用。目前，生产中有时习惯于单作实验探索工艺条件。其实，在可能的情况下，若先作理论计算和探讨，使其先有一个变化规律的境界，再有目的地作实验探索，更可能收到多、快、好、省的效果。

7. 在混合比 R 一定时， CO 、 H_2 浓度基本上与碳势无关（特别是对于 H_2 是如此， CO 在 $a_c=0.5$ 以上随 a_c 变化极微）（参看图 7 和图 8），这与吸热式可控气氛热处理生产实际相一致。 a_c 随 CH_4 浓度变动较大，随 CO 浓度变动较小（参看图 6 和图 7），这也与生产实际一致。

附录：方程组的数学解法及在DJS-6机上计算的源程序

1. 原方程组的数学处理：

为了适应在计算机上计算，把前面方程（8），（9），（10），（12），（13），（14）中的字母 α ， a_c ， K_2 ， K_3 ， K_4 顺次改成字母 b ， c ， g ， d ， e ，得如下方程组

$$\left. \begin{aligned} b &= x + y + f; \\ 2b &= w + z \\ 2a &= 2x + y + w, \\ \frac{y \cdot w}{x \cdot z} &= g; \\ \frac{y^2}{x} &= dc(1 + b + 3.76a + x + y); \\ \frac{(1 + b + 3.76a + x + y)}{z^2} &= ec. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I})$$

其中常数：

a 取值	0.1, 0.2, 0.3, ..., 1;
c 取值	0.1, 0.2, 0.3, ..., 1;
d 取值	$d_1 = 57.5$, $d_2 = 26.33$, $d_3 = 11.6$;
e 取值	$e_1 = 0.0112$, $e_2 = 0.018$, $e_3 = 0.0265$;
g 取值	$g_1 = 1.48$, $g_2 = 1.28$, $g_3 = 1.10$.

且 d ， e ， g 的取值是有联系的，即它们是同时取

$$d_1, e_1, g_1 \text{ 或 } d_2, e_2, g_2 \text{ 或 } d_3, e_3, g_3.$$

在此条件下，对于 a ， c ， d ， e ， g 所取值的各种组合，求出 x ， y ， b ， f ， w ， z 的对应值。

解法：将方程组（I）分为两组，并改写如下：

$$\left. \begin{aligned} f &= b - x - y; \\ w &= 2a - 2x - y; \\ z &= 2b - 2a + 2x + y. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}_1)$$

及

$$\left. \begin{aligned} y(2a - 2x - y) &= gx(2b - 2a + 2x + y); \\ y^2 &= dc(1 + b + 3.76a + x + y)x; \\ (1 + b + 3.76a + x + y)(1 - b) &= ec(2b - 2a + 2x + y)^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}_2)$$

令

$$\begin{cases} F(x, y, b) = y(2a - 2x - y) - gx(2b - 2a + 2x + y); \\ G(x, y, b) = y^2 - dc(1 + b + 3.76a + x + y)x; \\ M(x, y, b) = (1 + b + 3.76a + x + y)(1 - b) - ec(2b - 2a + 2x + y)^2 \end{cases}$$

则方程组 (II₂) 变为

$$\begin{cases} F(x, y, b) = 0; \\ G(x, y, b) = 0; \\ M(x, y, b) = 0; \end{cases} \quad (\text{III})$$

设此方程组之近似解为 x_0, y_0, b_0 , 其误差依次为 h, k, l , 即

$$x = x_0 + h, \quad y = y_0 + k, \quad b = b_0 + l$$

将 (III) 按台劳级数展开, 并略去 h, k, l 的高阶无穷小, 就得到

$$\begin{cases} F(x, y, b) = F(x_0, y_0, b_0) + \left[\frac{\partial F}{\partial x}h + \frac{\partial F}{\partial y}k + \frac{\partial F}{\partial b}l \right]_{(x_0, y_0, b_0)} = 0; \\ G(x, y, b) = G(x_0, y_0, b_0) + \left[\frac{\partial G}{\partial x}h + \frac{\partial G}{\partial y}k + \frac{\partial G}{\partial b}l \right]_{(x_0, y_0, b_0)} = 0; \\ M(x, y, b) = M(x_0, y_0, b_0) + \left[\frac{\partial M}{\partial x}h + \frac{\partial M}{\partial y}k + \frac{\partial M}{\partial b}l \right]_{(x_0, y_0, b_0)} = 0; \end{cases} \quad (\text{IV})$$

此乃关于 h, k, l 的线性方程组, 解之可得:

$$h_1, k_1, l_1$$

于是 $x_1 = x_0 + h_1, y_1 = y_0 + k_1, b_1 = b_0 + l_1$, 为所求之一次近似解, 再以 x_1, y_1, b_1 代替 (IV) 中之 x_0, y_0, b_0 再解之可得: h_2, k_2, l_2 于是 $x_2 = x_1 + h_2, y_2 = y_1 + k_2, b_2 = b_1 + l_2$ 为所求之二次近似解。

如此叠代下去, 可求得 x, y, b 的满意解, 再以此解代入 (II₁) 中, 即可求出 f, w, z 。

为了便于编写源程序, 兹将方程组 (IV) 中的各偏导数写出如下:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 2g(a - b) - 4gx - (2 + g)y;$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 2(a - y) - (2 + g)x;$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} = -2gx;$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} = -dc(1 + b + 3.76a + 2x + y);$$

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial y} = 2y - dcx,$$

$$\frac{\partial G'}{\partial b} = -dcx,$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} = 1 - b - 8ec(b - a + x + \frac{1}{2}y),$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 1 - b - 4ec(b - a + x + \frac{1}{2}y),$$

$$\frac{\partial M}{\partial b} = -(2b + 3.76a + x + y) - 8ec(b - a + x + \frac{1}{2}y).$$

按照上述解法，用DJS—6机的算法语言编出如下的源程序：

其中：(1)取 $x_0=0.05$ ， $y_0=0.7$ ， $b_0=0.9$ 。

(2)要求对 a, c, d, e, g 取值的各种组合， h, k, l 均小于 10^{-4} 。

(3)对于方程组(Ⅳ)，采用行列式解法，其系数及常数项在源程序中采用的符号，如下面的矩阵：

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \end{pmatrix}$$

2. 源程序：

'PAGE'

'BEGIN' 'REAL' X, Y, B, F, W, Z, A, C, U, H, K, L, P₁₁, P₁₂, P₁₃,
P₁₄, P₂₁, P₂₂, P₂₃, P₂₄, P₃₁, P₃₂, P₃₃, P₃₄;

'INTEGER' I, N;

'ARRAY' D, E, G(1:3);

'SWITCH' S:=ADD, M;

INPUT (D, E, G);

'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 3 'DO'

'FOR' A:=0.1 'STEP' 0.1 'UNTIL' 1.01 'DO'

'FOR' C:=0.1 'STEP' 0.1 'UNTIL' 1.01 'DO'

'BEGIN' H:=0; K:=0; L:=0; N:=1; X:=0.05; Y:=0.7; B:=0.9;

ADD: X:=X+H; Y:=Y+K; B:=B+L;

P₁₁:=2*G(I)*(A-B)-4*G(I)*X-(2+G(I))*Y;


```

P12:=2*(A-Y)-(2+G(I))*X;
P13:-2*G(I)*X;
P14:=2*G(I)*X*(B-A+X+Y/2)-Y*(2*A-2*X-Y);
P21:-D(I)*C*(1+B+3.76*A+2*X+Y);
P22:=2*Y-D(I)*C*X;
P23:=P22-2*Y;
P24:=D(I)*C*(1+B+3.76*A+X+Y)*X-Y↑2;
P31:=1-B-8*E(I)*C*(B-A+X+Y/2);
P32:=(P31+1-B)/2;
P33:=P31+B-1-2*B-3.76*A-X-Y;
P34:=4*E(I)*C*(B-A+X+Y/2)↑2-(1+B+3.76*A+X+Y)*(1-B);
U:=P11*(P22*P33-P23*P32)-P21*(P12*P33-P13*P32)+P31*(P12*P23-
P13*P22);
H:=P14*(P22*P33-P23*P32)-P24*(P12*P33-P13*P32)+P34*(P12*P33-
P13*P22);
K:=-P14*(P21*P33-P23*P31)+P24*(P11*P33-P13*P31)-P34*(P11*P23
-P13*P21);
L:=P14*(P21*P32-P22*P31)-P24*(P11*P32-P12*P31)+P34*(P11*P22-
P12*P21);
H:=H/U; K:=K/U; L:=L/U;
P11:=ABS(H); P12:=ABS(K); P13:=ABS(L);
P14:=MAX(P11, P12);
'IF' P14 'GR' 0.0001 'OR' P13 'GR' 0.0001 'THEN'
'BEGIN' 'IF' N 'LS' 55 'THEN'
'BEGIN' N:=N+1; 'GOTO' ADD 'END'
'ELSE' 'GOTO' M 'END';
M: F:=B-X-Y; W:=2*A-2*X-Y;
Z:=2*B-W;
OUTPUTR(D(I), E(I), G(I), A, C);
DUMMY(1);

```