

高温氧化处理气氛的热力学分析与控制

张根元¹, 王育烽²

(1. 河海大学常州校区机电工程学院, 江苏 常州 213022 ;
2. 铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所, 江苏 常州 213011)

摘要 :应用热力学原理 ,对高温氧化处理气氛中气体组元进行分析和计算 ,确定了气氛中控制的关键参量——氧分压 ,从而解决了高温氧化处理工艺的控制技术。
关键词 :高温氧化 ,氧分压 ,热力学分析 ,控制 ,纯铁
中图分类号 :TK123 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-198X(2001)01-0099-04

工程上对防止金属材料各种氧化开发了多种防护技术 ,从而有效地降低了由此造成的损失。氧化处理作为一种工艺处理手段在工程上得到应用。通常 ,钢铁材料的氧化处理在低温(如 100 ℃ 以下的发蓝处理)或中温(如 560 ℃ 的高速钢蒸气处理)下进行 ,目的是使材料表面获得浅薄的四氧化三铁氧化层。该氧化层的厚度一般不超过 20 μm ,用来改善材料表面使用性能。对于高温(90 ℃ 以上)氧化处理作为一种处理工艺在钢铁材料中的研究却较少。

无缝钢管穿孔过程中使用的顶头 ,工作时需承受很大的三向压应力和 1 200 ℃ 以上的高温 ,常规处理的顶头无法满足使用要求。而采用高温氧化工艺处理能使顶头表面形成一层厚达 1 mm 以上的致密的四氧化三铁氧化层。该氧化层具有耐高温、耐磨损、抗氧化和绝热的特性 ,且与基体有良好的结合强度 ,解决了对顶头的服役条件的要求 ,使顶头的使用寿命明显提高。

本文应用热力学原理 ,探讨高温氧化处理过程中的气氛的特点 ,找出气氛中需要控制的关键参量 ,并就高温氧化处理工艺的若干问题进行了分析讨论。

1 高温氧化处理的炉内气氛分析

高温氧化处理一般在 900 ℃ 以上进行 ,炉内氧化气氛主要有通入炉内的水热分解产物 ,为了减少基体材料表面脱碳而加入乙醇 ,同时为维持炉内气氛一定正压而通入工业氮气。因此 ,根据物质分解及各物质组元间的化学反应 ,炉内共有 6 种气体组元 ,即 H₂、O₂、H₂O、CO、CO₂、N₂ ,其中 N₂ 不参与化学反应。

2 热力学分析和计算

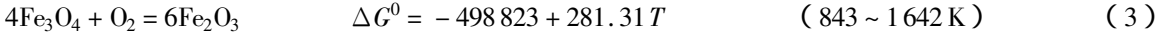
通入炉内的氧化或还原介质的分解和各种气体组元间的化学反应基本上处于热力学平衡状态 ,因此各气体组元之间就可以通过化学反应的平衡常数建立起一定的数量关系 ,通过检测炉内气氛的某一种或几种气体组元 ,就能完整地确立高温氧化时炉内气氛的氧化-还原特性。文中计算和试验测试的高温氧化温度为 1 050 ℃。实际上根据氧化工艺要求 ,氧化处理温度可以变化。炉内总压设为 101.3 kPa ,气氛视为理想气体 ,氧化物和铁单质视为纯凝聚相。

2.1 铁与单一的氧气气氛、H₂-H₂O 气氛、CO-CO₂ 气氛的反应^[1]

铁与氧气反应是最基本的氧化反应 ,随着氧含量和温度的不同 ,可以生成 FeO、Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 三种氧化物 ,化学反应及其标准摩尔吉布斯函数 ΔG⁰(J/mol)如下 :

$$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO} \qquad \Delta G^0 = -519\,100 + 125.07T \qquad (843 \sim 1\,642\text{ K}) \qquad (1)$$

$$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \qquad \Delta G^0 = -624\,313 + 250.14T \qquad (843 \sim 1\,642\text{ K}) \qquad (2)$$



化学反应(1)~(3)达到热力学平衡时的平衡常数为

$$K_p = 1/P_{\text{O}_2} \qquad (4)$$

式中: P_{O_2} ——氧分压,Pa; T ——温度,K.

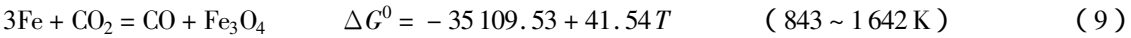
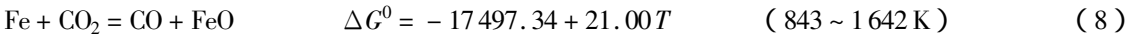
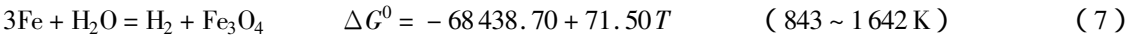
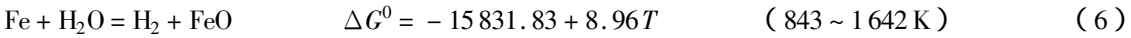
由热力学原理可知,化学反应达到热力学平衡时应有

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p \qquad (5)$$

式中: R ——气体常数, $R = 8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

由式(1)~(5)可知,在1050℃时生成FeO、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的最小氧分压 P_{O_2} 分别为 1.090×10^{-9} 、 2.609×10^{-7} 和1.0 Pa.若结合大气中的氧分压,则在1050℃时直接形成FeO、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的氧分压 P_{O_2} 范围分别为 $1.090 \times 10^{-9} \sim 2.609 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 、 $2.609 \times 10^{-7} \sim 1.0\text{ Pa}$ 和 $1.0 \sim 21 \times 10^3\text{ Pa}$.

同理,在 H_2 - H_2O 或 CO - CO_2 气氛中,铁与水蒸气或铁与 CO_2 的反应和 $\Delta G^0\text{ J/mol}$ 如下:



化学反应(6)~(9)达到热力学平衡时的平衡常数分别为

$$K_p = P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} \qquad (10)$$

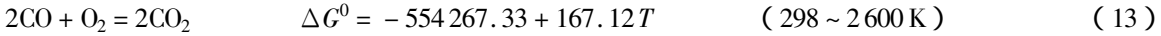
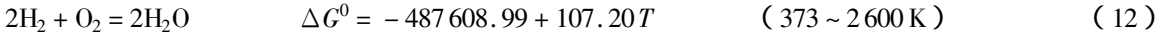
$$K_p = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} \qquad (11)$$

式中: P_{H_2} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 P_{CO} 、 P_{CO_2} —— H_2 、 H_2O (气)、 CO 、 CO_2 的分压,Pa.

由式(5)~(11)可知,在1050℃时生成FeO和 Fe_3O_4 的最大 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 分压比或最大 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ 分压比分别为1.4358和0.093,以及2.5477和0.16.因此,在1050℃时直接形成FeO的氢/水蒸气分压比或一氧化碳/二氧化碳分压比范围为 $0.093 \leq P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1.4358$ 或 $0.16 \leq P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} \leq 2.5477$.

2.2 复合氧化气氛中控制参量间的关系

实际高温氧化气氛由 H_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 N_2 等气体组元组成复合氧化气氛,现验证单一氧化气氛中FeO生成条件在复合氧化气氛中是否同样成立.若炉内气氛处于热力学平衡时,各气体组元间的化学反应能同时达到平衡,则用水分解反应和CO氧化反应来验算,其反应和 $\Delta G^0\text{ J/mol}$ 如下^[1]:



化学反应(12)~(13)达到热力学平衡时的平衡常数 K_p 分别为

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2/(P_{\text{H}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}) \qquad (14)$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}^2/(P_{\text{CO}}^2 \times P_{\text{O}_2}) \qquad (15)$$

由式(5)和(12)~(15)可知,在1050℃时直接形成FeO和 Fe_3O_4 的最小氧分压分别为

a. 当 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.4358$ 和0.093时, $P_{\text{O}_2} = 1.081 \times 10^{-9}\text{ Pa}$ 和 $2.578 \times 10^{-7}\text{ Pa}$.

b. 当 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 2.5477$ 和0.16时, $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-9}\text{ Pa}$ 和 $2.70 \times 10^{-7}\text{ Pa}$.

同理,由反应(12)~(13)达到平衡时,在1050℃时直接形成 Fe_2O_3 的氢与水蒸气的分压比值或一氧化碳与二氧化碳的分压比与氧分压的数值有对应关系.

由此可见,用单一气氛的氧化反应如铁与氧气氛、铁与 H_2 - H_2O 气氛、铁与 CO - CO_2 气氛的反应等所得到的在1050℃时直接形成FeO的条件是一致的,即相互间是等价的.就上述复合氧化气氛来说,控制炉内气氛的氧化特性,既可以通过氧势(即氧分压)的控制来实现,也可以通过氢与水蒸气的分压比或一氧化碳与二氧化碳的分压比来实现,不需要检测和控制炉内每一种气体组分.采用氧探头检测炉内氧势技术上易解决,而采用氢分仪或红外仪检测 H_2 、 CO 、 CO_2 时,由于气路中水的存在,在技术上难度较大.

3 复合氧化气氛的检测与计算

试验检测条件:炉温为 1 050 ℃,炉压近似为 1×10^5 Pa,水流量 $V_{H_2O} = 40$ mL/min,氮气流量 $V_{N_2} = 250$ dm³/h,乙醇微量(可忽略)。

试验检测结果:氧探头测得炉内气氛的氧势 $E1 = 850$ mV,相应氧分压为 2.2×10^{-9} Pa;氢分仪测得炉气中含氢量(去除气氛中的水分) $P_{H_2}^0 = 85\%$ 。根据测验结果可以求得炉内气氛中 P_{H_2}/P_{H_2O} 分压比。

按试验结果有

$$P_{H_2}^0 = m_{H_2} / (m_{H_2} + m_{N_2}) \tag{16}$$

而实际炉内气氛中氢气压

$$P_{H_2} = m_{H_2} / [m_{N_2} + (m_{H_2O} - m_{H_2}) + m_{H_2}] \tag{17}$$

式中: m_{H_2O} ——气氛中水蒸气的摩尔数, $m_{m_2O} = V_{H_2O} \times 1/18 = 133.33$ mol/h; m_{N_2} ——气氛中氮气的摩尔数, $m_{N_2} = V_{N_2} \times 1.25/28 = 11.16$ mol/h; m_{H_2} ——气氛中氢气的摩尔数。

由式(16)和(17)可得 $P_{H_2} = 43.76$ kPa。
而 $P_{N_2} = m_{N_2} / [m_{N_2} + (m_{H_2O} - m_{H_2}) + m_{H_2}] = 7.723$ kPa, $P_{H_2O} = 1 - P_{N_2} - P_{H_2} = 48.51$ kPa。
因此,炉内气氛中氢与水蒸气分压比 $P_{H_2}/P_{H_2O} = 0.902$,此时氧分压为 2.7×10^{-9} Pa,对应氧势 $E2 = 847$ mV,可见计算值与实测值基本吻合(其误差可能来自忽略 CO 和 CO₂ 的含量造成的影响)。在铁氧化生成 FeO 的氧势范围内,改变氧势仅影响氧化速度、氧化物晶粒度、内应力等,而不会改变氧化生成的产物,因此可选取一合适的氧势,使氧化反应快速进行,同时生成的氧化层性能良好。

4 高温氧化处理时若干问题的讨论

4.1 氧化介质对氧化速度的影响

在不同的氧化介质如水蒸气、纯氧气、空气、二氧化碳中,工业纯铁在 1 000 ℃时氧化结果的研究表明^[2]:铁的氧化速度在水蒸气、纯氧气、空气、二氧化碳中依次降低。因此选取水氧化介质是合理的。

4.2 水介质高温氧化产物的生成倾向分析

根据氧化反应的 ΔG^0 值,在热力学上可以判断氧化反应被氧化剂氧化时以何反庆方向趋向平衡。由反应(1)~(3)和(12)可知 Fe,FeO,Fe₃O₄ 在 1 050 ℃时被 H₂O(气)氧化成 FeO,Fe₃O₄,Fe₂O₃ 的 ΔG^0 值分别为 -3 925 J/mol,26 203 J/mol,109 567 J/mol。此即反应(6)以向生成 FeO 正方向趋向平衡,反应(7)和反应 $2Fe_3O_4 + H_2O = 3Fe_2O_3 + H_2$ 以向生成 FeO 和 Fe₃O₄ 负方向趋向平衡。

若从平衡系统的氧化物 ΔG^0-T 图^[3]可知,在 1 050 ℃时反应(12)的 ΔG^0-T 线位于反应(1)的 ΔG^0-T 线的上方,但位于反应(2)(3)的 ΔG^0-T 线的下方,也可从平衡热力学上判断生成各种氧化物的倾向。要真正判定反应是否进行到底,应由 van't Hoff 等温方程式来确定,高温氧化气氛中实际氧分压的值能决定生成何种氧化物。

4.3 高温氧化产物在冷却时的组织转变

由铁-氧平衡相图^[4]可知,高温氧化处理时若得到 Fe₃O₄ 组织,则在随后的冷却过程中保持下来,而高温氧化时生成 FeO 组织,则随后的冷却过程中(> 570 ℃)有可能析出 Fe₃O₄,但在 570 ℃时 FeO 会发生共析转变得得到 Fe₃O₄ 组织,低于 570 ℃时 FeO 在热力学上是不存在的。高温氧化处理时获得 FeO,既有铁氧化机理、氧化速度,又有 FeO,Fe₃O₄,Fe₂O₃ 的物质结构特性及它们与基体结合性能上的考虑^[5,6]。

5 高温氧化处理的控制技术

本文中高温氧化处理的控制技术采用特制的氧探头检测炉内氧分压,转变为电信号输入智能仪表与工艺设定值比较与计算,结果反馈给介质电动控制机构,调节水介质的炉内通入量,从而达到控制炉内气氛中气体组元的组成,确保高温氧化处理工艺按要求进行。

6 结 论

- a. 应用热力学原理 ,对高温氧化处理气氛中气体组元进行了分析和计算 ,找出了各种控制参量间的关系及其使用的特点 ,确定了气氛中气体组元的关键控制参量——氧分压 .
- b. 高温氧化处理可用气氛中的单气体组元测控参量——氧势(氧分压)来控制炉内气氛的氧化特性 .

参考文献 :

[1] 王振清 , 张建华 . 炉内气氛及计算机测控技术[M]. 北京 : 北京航天航空大学出版社 ,1995.36 ~ 37 .
[2] 刘永康 . 金属腐蚀学原理[M]. 北京 : 航空工业出版社 ,1993.35 .
[3] 程兰征 , 章燕豪 . 物理化学[M]. 第 2 版 . 上海 : 上海科学技术出版社 ,1998.95 .
[4] 虞觉奇 , 易文质 . 二元合金状态图集[M]. 上海 : 上海科学技术出版社 ,1987.369 .
[5] 陈鸿海 . 金属腐蚀学[M]. 北京 : 北京理工大学出版社 ,1995.19 ~ 69 .
[6] 朱日彰 . 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海 : 上海科学技术出版社 ,1995.99 ~ 135 .

Thermodynamic Analysis and Control of the Atmosphere in High-Temperature Oxidation Treatment

ZHANG Gen-yuan¹ ,WANG Yu-feng²

(1. College of Mechanical and Electric Engineering ,Hohai Univ. ,Changzhou 213022 ,China ;
2. Qishuyan Locomotive and Rolling Stock Technology Research Institute ,Changzhou 213011 ,China)

Abstract Thermodynamic analysis and calculation of gas components in the atmosphere of high-temperature oxidation treatment is carried out. It is found that the oxygen partial pressure is a key control parameter. The control technology of high-temperature oxidation treatment is solved.

Key words high-temperature oxidation ;oxygen partial pressure ;thermodynamic analysis ;control ;pure Fe