

Підрахунок неметалевих вкраплень проводили методом П (ГОСТ 1778-70) по 100 полях зору. Середній вміст вкраплень за об'ємом дорівнює 0,1556 %.

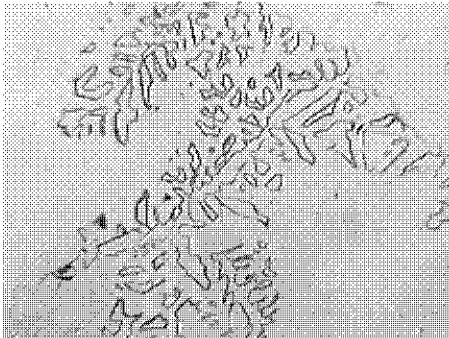


Рис. 2. Мікроструктура дослідної сталі, травлення в 4 % спиртовому розчині азотної кислоти, $\times 80$

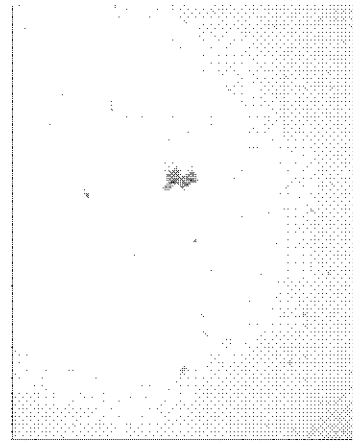


Рис. 3. Неметалічні вкраплення у дослідній сталі; $\times 420$

Висновки

Обґрунтовано можливість гальмування процесу поліморфного перетворення і одержання феритної структури в сталі з 8,1 % хрому, 1,05 % кремнію, 0,63 % алюмінію з відсутністю в складі сталі титану та РЗМ (рідкісноземельні метали) як стабілізаторів феритної структури.

Показано можливість поліпшення стану поверхні листового металопрокату жаростійкої сталі завдяки оптимізації вмісту алюмінію та вилучення титану з хімічного складу при збереженні феритної структури дослідної сталі.

Розроблено ресурсозберігальну експериментальну технологію виплавлення дослідної сталі, яка забезпечує суттєве зменшення кількості вкраплень карбонітридної фази та отримання дрібнодисперсної структури, що є корисним для подальших етапів переробки.

Таким чином, виконані перші етапи у вирішенні поставленого перед дослідниками завдання – отримання економнолегованої жаростійкої сталі феритного класу з поліпшеним станом поверхні листового металопрокату, що придатна до виготовлення виробів систем випуску відпрацьованих газів, які працюють при температурах до 800 °С в агресивних середовищах (зокрема, підвищення якості поверхні листового металопрокату)

Одержано 22.10.2012

© Канд. техн. наук О. В. Нестеров, канд. техн. наук В. Л. Грешта,
В. Т. Рубан, д-р техн. наук В. Ю. Ольшанецький

Національний технічний університет, м. Запоріжжя

Nesterov O., Gresha V., Ruban V., Olshanetskyi V. New economically heat resistant steel structural condition quality increase

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ Co-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МЕТАЛЛИЗАЦИИ КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНОГО СЫРЬЯ

Введение

Возрастающие потребности в высококачественном инструменте, способном эксплуатироваться при повышенных нагрузках и температурах приводит к необходимости разработки и применения высоколегированных быстрорежущих сталей. Одним из способов повышения стойкости инструмента является легирование кобальтом [1]. Высокие цены на тугоплавкие легирующие материалы и их нестабильность повышают значимость ресурсо- и энергосбережения в металлургии специальных сталей [2, 3].

Анализ формирования безотходных технологий получения новых легирующих материалов из рудных концентратов и утилизации ценных элементов из техногенных отходов в отечественной и зарубежной практике свидетельствует об их высокой эффективности [4, 5].

Проблемы создания экономически выгодных технологий производства кобальтосодержащих легирующих материалов с заданными свойствами остаются актуальными. В связи с этим исследования физико-химических закономерностей протекания реакций в системе Co-O-C необходимы и целесообразны для разработки оптимальных технологических параметров восстановления оксидных кобальтосодержащих материалов и регулирования свойств целевого продукта.

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления металлооксидных техногенных кобальтосодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в изучении термодинамического равновесия соответствующих реакций и построение диаграммы равновесия в системе Co-O-C.

Материалы и методика проведения исследований

Для сравнительной оценки вероятности прохождения восстановительных реакций в системе Co-O-C при температурах 300–2000 К были использованы данные термодинамических величин (ΔH , S , C_p), которые взяты из справочников [6–8]. Для повышения точности расчетов использовалась методика с учетом влияния изменения теплоемкости C_p и прохождения полиморфных преобразований в исходных компонентах и продуктах реакций с изменением температуры на указанные выше термодинамические величины [6].

Теория и анализ полученных результатов

Угар легирующих элементов при выплавке стали, как расходная статья, может осуществляться переходом их в шлак, окислением атмосферой печи, а также сублимацией соединений, имеющих высокую упругость паров. Настоящая работа направлена на углубление представлений о природе угара и разработке мероприятий, приводящих к его снижению, и как следствие, повышению степени усвоения легирующих элементов и выхода годного.

Выявлено, что реакции взаимодействия оксидов кобальта с углеродом эндотермические. Большую склонность к восстановлению углеродом имеет оксид кобальта Co_3O_4 (рис. 1, а, в). Более стойкий к восстановлению углеродом – низший оксид кобальта – CoO (рис. 1, б).

Существует вероятность восстановления оксидов кобальта с монооксидом углерода до кобальта, на что указывают кривые реакций на рис. 1, а–в, которые находятся в отрицательной части графика.

Кривые реакций с образованием карбидов кобальта – эндотермические (рис. 1, а–в). Свободная энергия Гиббса с повышением температуры для реакций с образованием Co_2C и Co_3C принимает очень близкие значения. Из рис. 1 прослеживается большая термодинамическая вероятность восстановления Co_3O_4 и CoO до карбидов кобальта с образованием CO_2 чем CO при относительно низких температурах. При температурах выше 1150 К доминирующее значение вероятности протекания принимают реакции с образованием монооксида углерода, который в дальнейшем может служить как восстановитель.

Реакции восстановления Co_3O_4 до CoO углеродом, монооксидом углерода и карбидом кобальта имеют наиболее низкие значения свободной энергии Гиббса в исследуемом температурном интервале (ниже, чем -100 кДж), что свидетельствует о высокой вероятности первоочередного прохождения данных реакций (рис. 1, а, в).

С повышением температуры повышается термодинамическая вероятность восстановления оксидов кобальта его карбидами до кобальта металлического (рис. 1, з). Образование в продуктах реакции CO является менее термодинамически вероятным, чем CO_2 .

Отмечена вероятность взаимодействия карбида кобальта Co_3C с углеродом с образованием Co_2C . При этом свободная энергия Гиббса составляет -20... -30 кДж. Кривая реакции взаимодействия Co_2C с CO_2 и образованием Co_3C принимает отрицательные значения ΔG_T^0 при температурах выше чем 1150 К (рис. 1, б, реакции 11, 17).

В целом описанные графики указывают на то, что из реакций восстановления оксидов кобальта с помощью C , CO , Co_2C , Co_3C до Co_2C , Co_3C или Co , наибольшую вероятность в исследуемом интервале температур имеют реакции восстановления Co_3O_4 по отношению к CoO . При этом кривые реакций восстановления до Co и карбидов кобальта имеют очень близкие значения ΔG_T^0 , что свидетельствует о высокой вероятности присутствия в продуктах восстановления как чистого кобальта, так и его карбидов.

Поскольку имеют место реакции с образованием CO и CO_2 , то повышение давления и температуры в зоне реакции способствует смещению равновесия в сторону выхода карбидов кобальта и кобальта свободного. Наличие в системе двух газообразных компонентов позволяет построить диаграмму равновесия и с достаточной достоверностью предусмотреть области существования фаз в зависимости от двух взаимосвязанных факторов: температуры и парциального давления CO (рис. 2, а). Соотношение парциальных давлений CO и CO_2 в зависимости от температуры дает дополнительные данные о расположении равновесных кривых реакций (рис. 2, б).

Из рис. 2 видно, что при относительно низких температурах (ниже 600 К) и повышенном парциальном давлении CO в системе отмечается более высокая вероятность образования карбидов Co_2C и Co_3C по сравнению с Co (область выше линий 1 и 2). При температуре выше 600 К и парциальном давлении CO ниже линии 5 в системе Co-O-C в равновесие смещается в сторону CoO и Co . Расчет реакций восстановления Co_3O_4 указывает на более высокую

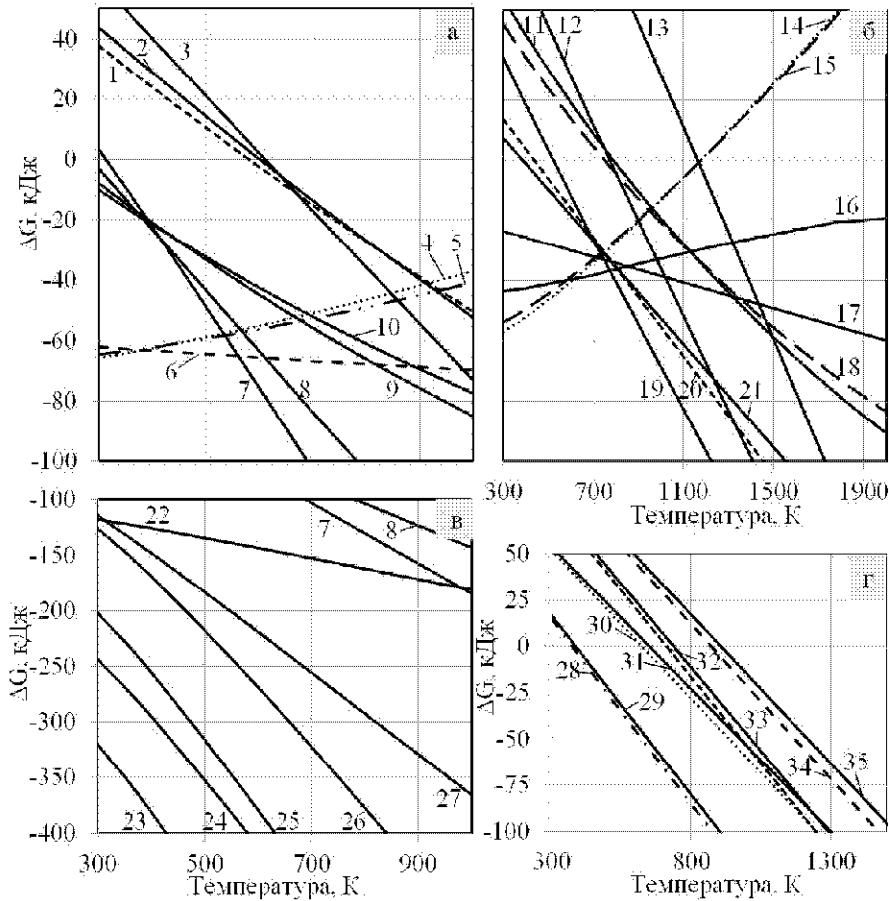


Рис. 1. Зависимость свободной энергии Гиббса восстановления оксидов кобальта Co_3O_4 (а, в), CoO (б) углеродом, монооксидом углерода и карбидами (з) от температуры:

- | | |
|---|---|
| а) 1. $2/11\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/11\text{Co}_2\text{C} + 8/11\text{CO}$; | 6. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4\text{Co} + \text{CO}_2$; |
| 2. $1/5\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 1/5\text{Co}_3\text{C} + 4/5\text{CO}$; | 7. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{CoO} + \text{CO}$; |
| 3. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/4\text{Co} + \text{CO}$; | 8. $1/2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/2\text{Co} + \text{CO}_2$; |
| 4. $2/14\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/14\text{Co}_2\text{C} + 11/14\text{CO}_2$; | 9. $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 1/3\text{Co}_3\text{C} + 2/3\text{CO}_2$; |
| 5. $1/6\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 1/6\text{Co}_3\text{C} + 5/6\text{CO}_2$; | 10. $2/7\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3/7\text{Co}_2\text{C} + 4/7\text{CO}_2$; |
| б) 11. $3/4\text{CoO} + \text{C} = 1/4\text{Co}_3\text{C} + 3/4\text{CO}$; | 17. $2\text{Co}_3\text{C} + \text{C} = 3\text{Co}_2\text{C}$; |
| 12. $2\text{CoO} + \text{C} = 2\text{Co} + \text{CO}_2$; | 18. $2/3\text{CoO} + \text{C} = 1/3\text{Co}_2\text{C} + 2/3\text{CO}$; |
| 13. $3\text{Co}_2\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{Co}_3\text{C} + 2\text{CO}$; | 19. $\text{CoO} + \text{C} = \text{Co} + \text{CO}$; |
| 14. $1/2\text{CoO} + \text{CO} = 1/4\text{Co}_2\text{C} + 3/4\text{CO}_2$; | 20. $6/5\text{CoO} + \text{C} = 2/5\text{Co}_3\text{C} + 3/5\text{CO}_2$; |
| 15. $3/5\text{CoO} + \text{CO} = 1/5\text{Co}_3\text{C} + 4/5\text{CO}_2$; | 21. $\text{CoO} + \text{C} = 1/2\text{Co}_2\text{C} + 1/2\text{CO}_2$; |
| 16. $\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2$; | |
| в) 22. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{CoO} + \text{CO}_2$; | 25. $4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 15\text{CoO} + \text{CO}$; |
| 23. $5\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 18\text{CoO} + \text{CO}_2$; | 26. $3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 11\text{CoO} + \text{CO}$; |
| 24. $4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 14\text{CoO} + \text{CO}_2$; | 27. $2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{C} = 6\text{CoO} + \text{CO}_2$; |
| з) 28. $1/2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 9/2\text{Co} + \text{CO}_2$; | 32. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_3\text{C} = 15/4\text{Co} + \text{CO}$; |
| 29. $1/2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 7/2\text{Co} + \text{CO}_2$; | 33. $1/4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}_2\text{C} = 11/4\text{Co} + \text{CO}$; |
| 30. $2\text{CoO} + \text{Co}_3\text{C} = 5\text{Co} + \text{CO}_2$; | 34. $\text{CoO} + \text{Co}_3\text{C} = 4\text{Co} + \text{CO}$; |
| 31. $2\text{CoO} + \text{Co}_2\text{C} = 4\text{Co} + \text{CO}_2$; | 35. $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{C} = 3\text{Co} + \text{CO}$; |

вероятность понижения Co_3O_4 до CoO (рис. 2, а, в; реакция 7) с необходимостью более низкого парциального давления CO . С повышением p_{CO} термодинамически вероятными становятся реакции восстановления Co_3O_4 до карбидов (реакции 4, 5). Однако, с учетом того, что повышение температуры выше 1173 К приводит к разложению Co_3O_4 с образованием CoO [9], то в области ниже кривой 3 равновесие будет смещено в сторону преобладания CoO . Выше кривой 3 до линий 1,2 равновесие смещается в сторону восстановления с образованием кобальта свободного.

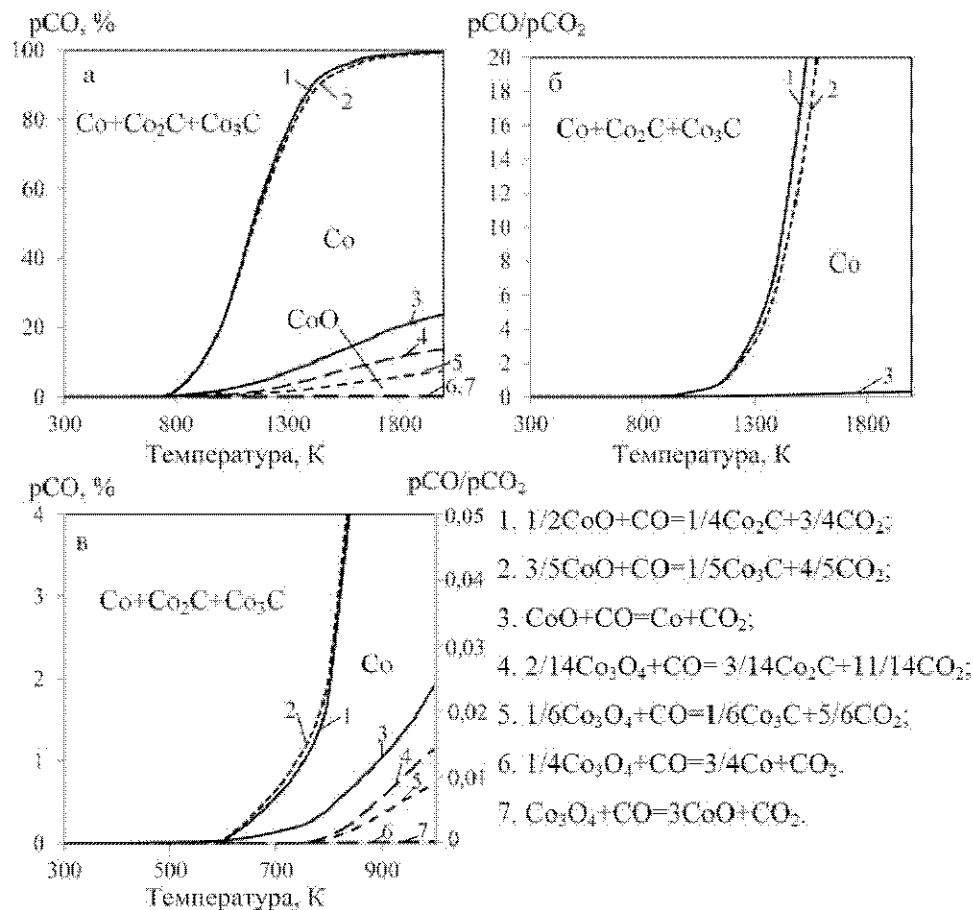


Рис. 2. Диаграмма термодинамического равновесия в системе Co-O-C:

a, в – зависимость парциального давления CO от температуры;
б, в – зависимость соотношения парциальных давлений CO/CO₂ от температуры

Следовательно, по результатам термодинамических расчетов выявлено высокую вероятность карбидообразования наряду с металлизацией при повышении парциального давления CO при температурах ниже 600 К. С повышением температуры выше 600 К повышается вероятность металлизации по отношению к карбидообразованию.

Выводы

Термодинамический анализ системы Co-O-C и построение диаграмм равновесия влияния парциального давления CO и CO₂ на ход реакций в температурном интервале 300–2000 К позволил выявить высокую вероятность с повышением температуры первоочередных реакций понижения Co₃O₄ до CoO. Определена тенденция к параллельному карбидообразованию вместе с металлизацией, что указывает на низкую вероятность получения безуглеродистых продуктов восстановления. При построении диаграммы равновесия выявлены целевые области со смещением равновесия реакций в сторону карбидов или кобальта металлического.

Результаты проведенных исследований являются важным этапом в разработке технических решений по сокращению потерь кобальта и других легирующих элементов в результате угара при разработке технологических параметров получения и применения металлизированной окалины быстрорежущих кобальтосодержащих марок сталей.

Список литературы

1. Геллер Ю. А. Инструментальные стали / Ю. А. Геллер – М. : Металлургия, 1968. – 568 с.
2. Керкхофф Х. Ю. Взрыв цен на сырье – угроза экономическому подъему / Х. Ю. Керкхофф // Черные металлы. – 2010. – № 10. – С. 61–66.
3. Лейтман М. С. Тугоплавкие металлы: состояние рынка и перспективы применения в России / М. С. Лейтман // Сталь. – 2008. – № 3. – С. 47–50.
4. Ратцек У. Оптимизированные технологические процессы и улучшенная переработка вторичных материалов / У. Ратцек // Черные металлы. – 2009. – № 6. – С. 58–62.

5. Григор'єв С. М. Стратегічні й тактичні напрями ресурсо- та енергозбереження в металургії важкотопких легувальних матеріалів і спеціальних сталей / С. М. Григор'єв // Держава та регіони. Серія : Економіка та підприємництво. – Запоріжжя : КПУ. – 2009. – № 6. – С. 70–76.
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1970. – 492 с.
7. Физико-химические свойства окислов / [Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Л. Жидкова и др.] – М. : Металлургия, 1978. – 472 с.
8. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий – М. : Металлургия, 1976. – 560 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник : в 3 т. : Т. 2/ Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение. – 1997. – 1024 с.

Одержано 10.05.2012

© А. С. Петрищев

Национальный технический университет, г. Запорожье

Petryshchev A. Thermodynamic equilibrium in system Co-O-C with reference to metallization of cobalt-contain oxide raw materials

МОДЕРНІЗАЦІЯ СВІТЛОВИХ МІКРОСКОПІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ЛИВАРНИХ СПЛАВІВ

Вступ

Оптичні мікроскопи широко застосовуються в наукових дослідженнях і на виробництві для дослідження мікроструктури ливарних сплавів. Сучасні світлові мікроскопи – складні багатофункціональні оптико-електронні пристрої, що дозволяють отримувати високоякісні монохромні і кольорові зображення [1].

Об'єднання в цих приладах власне оптичного пристрою з комп'ютером дає можливість працювати в широкому функціональному діапазоні – від простих операцій по візуальному спостереженню до повністю автоматизованого аналізу об'єктів дослідження. Але ціна подібних приладів складає десятки тисяч доларів, що не дозволяє в достатній кількості оснастити ними більшість наукових, навчальних і виробничих закладів. Тому задача модернізації світлових мікроскопів застарілих моделей, які в великій кількості збереглися в навчальних і наукових лабораторіях України є актуальною і своєчасною.

Методика досліджень і аналіз отриманих результатів

Світлові мікроскопи, випущені промисловістю в 60–90 роках минулого століття, оснащені високоякісною оптикою і за основною оптичною характеристикою – роздільної здатності, яка наближається до теоретичної, не поступаються сучасним цифровим мікроскопам. Проте це громіздкі прилади з підвищеним енергоспоживанням.

Основний недолік цих мікроскопів полягає в тому, що документування зображень здійснюється на світлочувливих матеріалах, які вимагають потужних енергоємних освітлювальних пристроїв і фотохімічної обробки, що знижує оперативність досліджень. Світлочувливі матеріали для мікрофотографії в нашій країні в даний час практично не виробляються, тому вказані мікроскопи придатні тільки для візуального спостереження.

У Запорізькому національному технічному університеті для дослідження мікроструктури ливарних сплавів модернізовані деякі моделі світлових мікроскопів застарілих моделей.

Для фіксації зображення були використані цифрові фотоапарати і цифрові VEB – камери.

Більшість сучасних цифрових фотоапаратів має об'єктиви, які неможливо відокремити. Тому мікрофотографія здійснюється при наявності всієї оптичної системи мікроскопа – об'єктива і окуляра (рис. 1) [2].

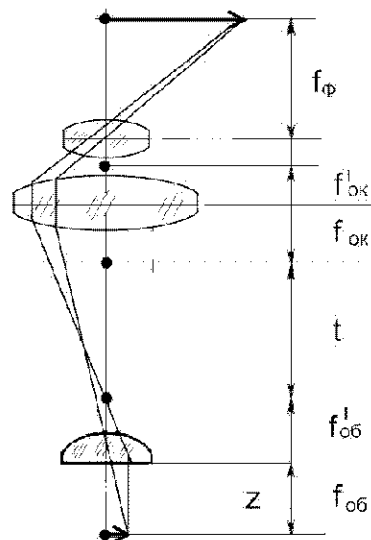


Рис. 1. Схема мікрофотографії при використанні цифрової фотокамери з невідокремним об'єктивом

f_{ϕ} – фокусна відстань об'єктива цифрової фотокамери; $f'_{ок}$ – задня фокусна відстань окуляру мікроскопа; $f_{ок}$ – передня фокусна відстань окуляру; t – довжина тубусу мікроскопу; $f'_{об}$ – задня фокусна відстань об'єктива мікроскопу; $f_{об}$ – передня фокусна відстань об'єктива мікроскопу; Z – відстань від фронтальної лінзи об'єктива до об'єкту