

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. КОРНИЛОВ

**НОВЫЕ ЖАРОУПОРНЫЕ И ВЫСОКООМНЫЕ ХРОМО-
АЛЮМИНИЕВЫЕ СТАЛИ. I**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 16.V 1939)

Физико-химический анализ, занимающийся изучением соотношения между изменением химического состава системы и ее свойств, позволяет устанавливать новые, рациональные составы металлических сплавов, обладающих наилучшими физико-химическими и механическими свойствами.

В этом отношении учение о диаграмме равновесия «состав—свойство», развиваемое акад. Н. С. Курнаковым⁽¹⁾ и его сотрудниками, представляется как основной научный метод исследования металлических сплавов в отличие от обычного, существующего на практике, чисто случайного, эмпирического нахождения новых сплавов.

В качестве одного из применения теории физико-химического анализа к разработке новых сплавов явилась работа по исследованию диаграммы состояния тройной системы железо—хром—алюминий⁽²⁾, проведенная под моим руководством в Институте общей и неорганической химии Академии Наук СССР.

Из теории физико-химического анализа известно, что твердые растворы металлических сплавов обладают высоким удельным электросопротивлением и благодаря своей однородности хорошей жаростойкостью при высоких температурах. В системе железо—хром—алюминий, исходя из литературных данных по изучению двойных систем железо—хром, железо—алюминий и хром—алюминий, можно было предполагать образование в значительных пределах твердых растворов хрома и алюминия в железе α -модификации, которые будут обладать приведенными выше особыми физическими свойствами. На основе изучения диаграммы состояния сплавов железо—хром—алюминий (см. следующую статью) нам удалось разработать стали, которые по своим свойствам жаростойкости и электросопротивления превышают все существующие сплавы высокого электросопротивления.

В табл. 1 приводится сравнение основных физико-химических свойств существующих высокоомных сплавов со свойствами новых хром-алюминиевых сталей.

В числе высокоомных сплавов, приведенных в табл. 1, сплавы фехраль и хромаль до сих пор нельзя считать промышленностью освоенными, так как фехраль не обладает достаточной жаростойкостью, а хромаль плохо подвергается механической обработке.

Т а б л и ц а 1

Название сплавов	На основе какого металла	Удельное электро-сопротивление Ω мм ² /м	Температур. коэфф. сопротивления $\alpha=20-100^\circ$	Максимальная температура применения
Существующие сплавы				
Константан	медь (50—60%)	0.48—0.50	0.00003	350—340
Манганин	медь (84—86%)	0.30—0.50	0.0003	250—300
Никелин	медь и никель (65% Cu + 30%—35%)	0.35—0.40	0.0002	350
Нихром I	никель (78—80%)	1.05—0.18	0.0001	1100—1150
Нихром II (с железом)	никель (60—65%)	1.10—1.15	0.00015	900—1000
Фехраль	железо (82—85%)	1.10—1.20	0.00009	700—800
Хромаль	железо 65%	1.20—1.40	0.00004	1200—1250
Новые сплавы				
№ P	железо 85—90%	1.40—1.60	0.00004	800—900
№ 1	железо 75—78%	1.40—1.60	0.00003	1000—1100
№ 2	железо 65—69%	1.50—1.70	0.000025	1200—1250
№ 3	железо 50—55%	1.70—1.90	0.000020	1350—1400

Из табл. 1 вытекает, что разработанные нами новые стали обладают, с одной стороны, высоким удельным электросопротивлением и низким температурным коэффициентом электросопротивления, и с другой, благодаря хорошей жаростойкости имеют высокий предел максимальной температуры их применения.

Высокое удельное электросопротивление новых сталей объясняется тем, что эти сплавы являются однородными, по своей природе более концентрированными твердыми растворами хрома и алюминия в α -железе с резко уменьшенным содержанием тех примесей (углерода, кремния и серы), которые выше определенного процентного содержания вызывают появление избыточной фазы. Присутствие избыточной фазы по границам зерна, которое имеет место в фехрале и в хромале, ухудшает механическую обрабатываемость и понижает жаростойкость этих материалов.

Значительному возрастанию жаростойкости новых сталей по сравнению с фехралем и хромалем можно дать следующее объяснение. Однородные сплавы железо—хром—алюминий при нагревании до высоких температур покрываются тонкой оксидной пленкой, предохраняющей сплав от дальнейшего окисления. Данная оксидная пленка, представляющая сумму окислов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , является, очевидно, также твердым однородным раствором этих окислов, так как двойные системы $Al_2O_3-Fe_2O_3$, $Al_2O_3-Cr_2O_3$ и $Fe_2O_3-Cr_2O_3$, по литературным данным, образуют между собой непрерывные твердые растворы. Подобная однородная пленка при условии отсутствия в сплаве посторонних включений и превращения в твердом состоянии, сохраняется без разрушения в течение продолжительного времени и тем самым является надежным защитным покровом поверхности металла от дальнейшего окисления. Присутствие посторонних примесей (неметаллические включения окислов сульфидов) вызывает разрыв в однородной окисной пленке по отдельным точкам, вокруг которых будет идти дальнейшее окисление материала. Одной из основных причин пониженной жаростойкости гетерогенных сплавов, в частности фехрала и хромала, мы считаем также физико-химические превращения в этих сплавах, протекающие при высоких температурах. Указанные превращения связаны главным образом переходом в твердый раствор

избыточной фазы при нагревании. Самый процесс растворения указанной фазы при высокой температуре связан, очевидно, с разрушением кристаллической решетки исчезающей фазы и с появлением в местах перехода избыточной фазы в твердый раствор химической активности атомов в процессе указанного превращения. Это обстоятельство будет, несомненно, усиливать процесс окисления сплава, разрушая сплошную однородную оксидную пленку.

Повторные нагрев и охлаждение, которые имеют место в техническом применении сплавов этого типа, вызывая поочередное появление и исчезновение избыточной фазы при высоких температурах, в твердом состоянии еще больше ускоряют процесс разрушения однородной оксидной пленки и таким образом понижают жаростойкость сплавов. В соответствии с приведенными выше соображениями мы считаем установленным, что новые хромо-алюминиевые стали, являясь более однородными, чем существующие хромаль и фехраль, оказались наиболее жаростойкими, способными выдерживать продолжительный нагрев при 1200—1300° без заметного их разрушения.

Разделение наших сталей по составам на четыре группы характеризует различную область их применения в качестве сплавов электросопротивления. На основе предварительных испытаний новых материалов, представляется применение указанных сталей в следующем виде. Сплав Р будет являться сравнительно дешевым реостатным и электронагревательным материалом в замен остроде и итных для страны нихрома, константана и др. Сплав № 1 будет являться заменителем нихромовых материалов в электронагревательных печах лабораторного и заводского типа с пределом температуры до 1100°, различных электроприборов для домашнего обихода. Сплав № 2, по своему удельному электросопротивлению, жаростойкости и пластичности может быть применен в качестве электронагревательного материала для печей различного типа с рабочей температурой до 1200—1250° и в частности может заменить платину в электропечах лабораторного типа. Наконец, сплав № 3, являющийся материалом, получаемым горячей механической обработкой в виде лент и круглого сечения, может быть применен в качестве электронагревательного материала для значительно высоких температур до 1350—1400°, показывая при этом достаточный срок службы. И с этой точки зрения сплав № 3 может являться заменителем импортного силита, применяемого для получения в печах высоких температур до 1300—1350°.

Кроме основного применения указанных новых сталей в качестве электронагревательных и реостатных материалов можно считать, что они могут найти применение в качестве жароупорных сталей для различных изделий, работающих в условиях высокой температуры, сталей, устойчивых против сернистых соединений, органических кислот и др.). Очевидно, вопросы широкого и всестороннего технического использования основных преимущественных свойств новых сталей должны быть поставлены для комплексного разрешения перед рядом научных институтов и заводских лабораторий, чтобы указанные стали из отечественных металлов (железо, хром и алюминий) могли найти самое широкое применение, заменяя остродефицитные, дорогостоящие материалы.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
23 V 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Акад. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ (1936).
² И. И. Корнилов, В. С. Михеев и О. К. Коненко-Грачева (см. следующую статью).