

И. И. КОРНИЛОВ, А. Т. ДУРНОВ и Л. И. ПРЯХИНА

### СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ЧЕТВЕРНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-НИКЕЛЬ-МАРГАНЕЦ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 29 VII 1947)

В предыдущих статьях (1-3) были рассмотрены вопросы окисления жаростойких железо-хром-алюминиевых сплавов. При этом было установлено, что алюминий, являясь наиболее интенсивно окисляющимся элементом, определяет скорость окисления этих сплавов при высоких температурах. В жаростойких хромо-никелевых сплавах с содержанием кремния до 2% и углерода до 0,5% элементы кремний и углерод определяют скорость окисления (4).

В связи с изучением четверных сплавов Fe — Cr — Ni — Mn представляло интерес исследовать поведение этих элементов в процессе окисления четверных сплавов. Этот вопрос интересен еще потому, что марганец значительно расширяет область аустенитовых сплавов и позволяет получать сплавы с частичной заменой никеля марганцем.

Для исследования процесса окисления нами были выбраны пять составов сплавов одного четверного разреза с переменным содержанием Mn. Их химический анализ приведен в табл. 1.

Как видно из таблицы, содержание марганца в сплавах изменяется от 2,8 до 16,7%, железа от 58 до 68%, хрома от 17 до 20,5%, а содержание никеля от 7,8 до 9,5%. Можно считать, что сплавы имеют почти постоянное содержание хрома и никеля и переменное содержание Mn и Fe.

Указанные составы сплавов вначале были исследованы в отношении жаростойкости обычным методом окисления их в атмосфере воздуха с периодическим определением прибавки веса. Температура испытаний на жаростойкость равнялась 1000°. После каждой 24-часовой выдержки при 1000° образцы охлаждались в закрытом тигле и взвешивались. Образовавшаяся на поверхности металла окалина тщательно удалялась и собиралась от всех циклов вместе для химического анализа. Всего было проведено пять циклов с общим временем выдержки 120 час.

В табл. 2 приводятся данные по прибавке веса в г/см<sup>2</sup> час для каждого интервала выдержки.

Таблица 1  
Химический анализ сплавов

№ образца	Содержание элементов в сплаве в вес. %			
	Cr	Ni	Mn	Fe
1	20,5	9,27	2,85	67,38
2	18,5	9,5	3,5	68,50
3	17,0	9,2	6,7	67,10
4	17,9	9,3	12,0	60,8
5	17,3	7,8	16,7	58,2

Прибавка веса сплавов в процессе их окисления

№ образца	Мп	Прибавка веса в г/см <sup>2</sup> час после выдержки в				
		24 час.	48 час.	72 час.	96 час.	120 час.
1	2,85	0,00058	0,00083	0,00025	0,00024	0,00013
2	3,5	0,00045	0,00027	0,00048	0,00018	0,00011
3	6,7	0,00023	0,0014	0,0026	0,0016	0,0029
4	12,0	0,00020	0,00045	0,00045	0,00063	0,00023
5	16,7	0,00028	0,00091	0,00107	0,00109	0,00016

Как видно из данных таблицы, методом взвешивания удается определить лишь общий характер скорости окисления. Марганец не повышает жаростойкости тройных сплавов Fe—Cr—Ni в данном разрезе.

Для понимания химической стороны процесса окисления этих сплавов нами была подвергнута исследованию сама окалина, состав которой, по нашему мнению, должен был дать картину поведения отдельных элементов в процессе окисления сплава.

Метод исследования скорости окисления по химическому составу окалины отличается от методов, примененных нами в предыдущих работах. Вместо исследования изменения процентного состава сплава в процессе продолжительного окисления (до 1000 час.) в данной работе, как сказано выше, был применен метод определения химического состава окалины, получаемой в процессе окисления сплавов. И в том и в другом случае, очевидно, изучается один и тот же процесс окисления сплава: в первом случае путем анализа состава самого сплава, а во втором случае определением процентного содержания элементов в окалине. Четвертные сплавы Fe—Cr—Ni—Mn, в отличие от Fe—Cr—Al, быстро окисляются и позволяют собирать окалину для изучения химического состава.

Не задаваясь целью определения точного состава и природы окислов, входящих в состав этой сложной окалины, в последней определялось содержание Mn, Fe, Cr, Ni. Процентное содержание элементов в сплаве до окисления и в окалине после окисления должно было выявить относительную скорость окисления металлов и перехода их в окалину. Этим способом расчета исключалось влияние кислорода окалины при сравнении химического анализа на элементы в сплаве и окалине.

В табл. 3 приводятся данные по химическому анализу сплавов и окалины; в ней же указано изменение содержания этих элементов в окалине по сравнению с их содержанием в сплаве в процентах.

Как видно из табл. 3, из всех четырех элементов сплавов более интенсивное окисление наблюдается у марганца. Во всех случаях содержание Mn в окалине больше, чем в исходном сплаве. Интенсивность окисления Mn заметно уменьшается с повышением его концентрации в сплаве. Следующим элементом по интенсивности окисления является железо. Увеличение содержания Fe в окалине по сравнению с его содержанием в сплаве незначительно. Весьма характерно, что если во всех пяти сплавах содержание Mn и Fe в окалине оказалось больше, чем в сплаве, то содержание элементов Cr и Ni в окалине оказалось, напротив, меньше, чем в сплавах. Это показывает другое отношение хрома и никеля к кислороду воздуха в присутствии марганца и железа в сплаве. Содержание Cr в окалине во всех случаях меньше (на 4—8%), чем в исходном сплаве. Никель, как наиболее

Химический состав сплавов и окалины

№ образца	Содержание Mn			Содержание Fe			Содержание Cr			Содержание Ni		
	в сплаве	в окалине	измен., в %	в сплаве	в окалине	измен., в %	в сплаве	в окалине	измен., в %	в сплаве	в окалине	измен., в %
	1	2,85	3,56	+24,9	67,38	70,0	+3,88	20,5	18,78	-8,4	9,27	7,73
2	3,5	4,3	+22,8	68,5	69,5	-1,46	18,5	17,22	-6,9	9,5	8,8	-7,4
3	6,7	7,08	+5,7	67,1	69,4	+3,43	17,0	16,17	-4,9	9,2	7,23	-21,4
4	12,0	13,19	+9,9	60,8	62,14	+2,2	17,9	16,87	-5,75	9,3	7,78	-16,3
5	16,7	18,02	+7,9	58,2	58,33	+0,22	17,3	16,57	-4,2	7,8	7,07	-9,3

благородный элемент из этих металлов, в наименьшей степени подвергается окислению. Содержание его в окалине по сравнению с его содержанием в сплаве меньше на 7,4—21,4%.

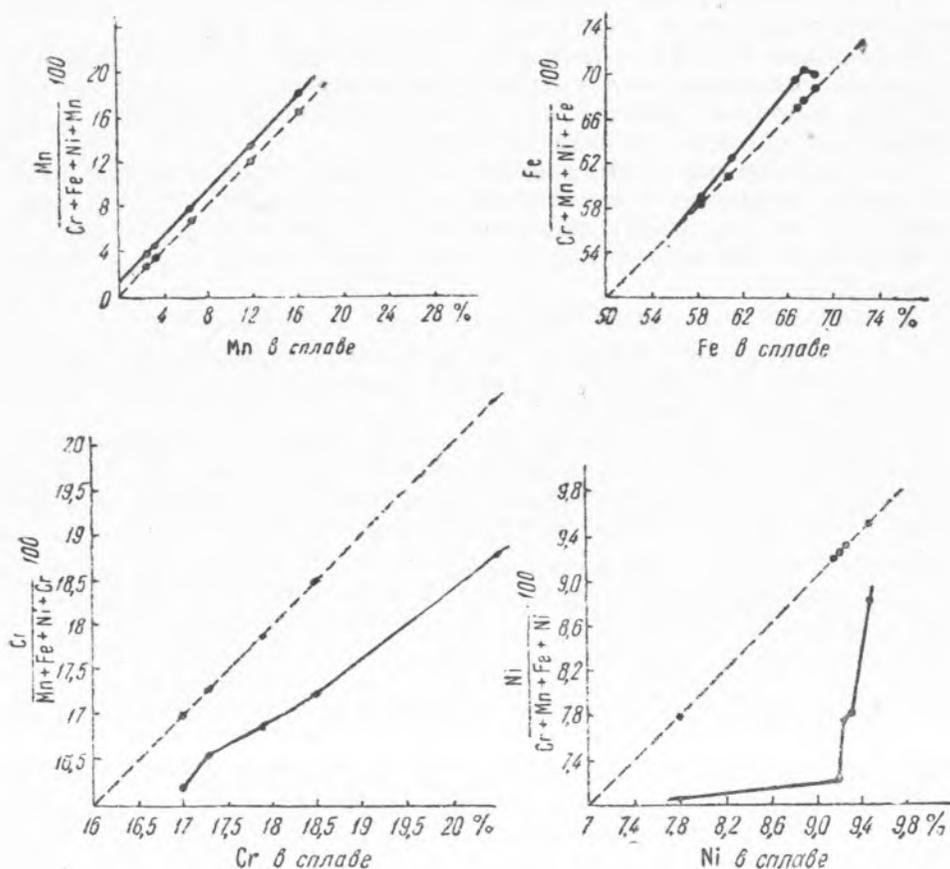


Рис. 1. Изменение концентрации элементов в окалине в зависимости от их содержания в исходном сплаве после 120 час. окисления

Данные по химическому анализу элементов в сплаве и окалине можно привести в виде кривых на диаграммах. Чтобы изобразить относительную скорость окисления элементов в сплаве можно применить способ изображения ее на диаграмме, предложенной Е. Шейлем и К. Кивитом (5). Откладывая по оси абсцисс процентное содержание

элемента в сплаве, а по оси ординат его содержание в окалине по формуле  $\frac{\text{эл}}{\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{эл}} \cdot 100$ , можно провести на диаграмме две кривых: а) прямую, проходящую под углом 45°, которая соответствует содержанию данного металла в исходном сплаве, и б) кривую, отвечающую реальному содержанию элемента в окалине по данным химического анализа.

Пунктирные кривые на рис. 1 отвечают содержанию элемента в сплаве, а сплошные — содержанию его в окалине и показывают изменение концентрации элементов в окалине после 120 час. окисления. Как видно из этих кривых, содержание Mn и Fe в окалине всех пяти сплавов выше, чем в сплаве, а содержание Cr и Ni в окалине ниже, чем в сплаве.

Экспериментальные материалы данного исследования приводят нас к следующим выводам:

1. В сплавах четверной системы Fe—Cr—Ni—Mn в процессе окисления при 1000°С Mn и Fe окисляются более интенсивно, чем Cr и Ni

2. По интенсивности окисления при 1000° эти элементы в сплавах можно расположить в следующий ряд: Mn, Fe, Cr и Ni.

3. Подобно Fe—Cr—Al-сплавам, где алюминий является наиболее интенсивно окисляющимся элементом, в четверных сплавах Fe—Cr—Ni—Mn марганцу принадлежит преимущественное окисление и он определяет скорость окисления этих сплавов.

4. Некоторые пересчеты элементов в окислы, произведенные нами по данным химического анализа окалины, показывают, что Mn, видимо, в этих условиях окисления находится в виде MnO, железо в виде Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнитная закись-окись), хром в виде Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и никель в виде NiO.

5. Наиболее интенсивно образуемые окислы MnO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в условиях периодического нагревания и охлаждения являются нестойкими окислами; они не образуют защитной окисной пленки и не предохраняют металл от окисления.

6. Марганец, таким образом, не является элементом, повышающим жаростойкость четверных аустенитовых Fe—Cr—Ni—Mn-сплавов. Последнее заключение подтверждается повышением прибавки веса при определении жаростойкости четверных сплавов.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии Наук СССР

Поступило  
29 VII 1947

и  
Всесоюзный институт авиационных материалов

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 751 (1940). <sup>2</sup> И. И. Корнилов, ДАН, 43, № 4 (1944). <sup>3</sup> И. И. Корнилов и А. И. Шпикельман, ДАН, 53, № 9 (1946). <sup>4</sup> И. И. Корнилов и А. И. Шпикельман, ДАН, 54, № 6 (1946). <sup>5</sup> E. Scheil и K. Kiwit, Arch. F. Eisenhüttenw., 9, H. 8, 405 (1935—36).