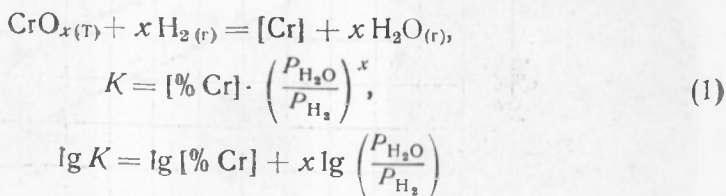


Б. В. ЛИНЧЕВСКИЙ и член-корреспондент АН СССР А. М. САМАРИН

## ОКИСЛЕНИЕ ХРОМА, РАСТВОРЕННОГО В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

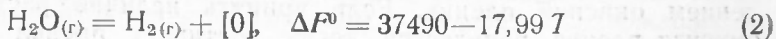
Определение равновесного состояния реакции



позволяет установить влияние хрома на растворимость кислорода в жидком железе и значение  $x$  в уравнении (1). Тем самым возможно установить влияние температуры на окисление хрома, растворенного в жидком железе, и состав образующихся при этом молекул окислов хрома.

В настоящем сообщении изложены результаты определения равновесия при 1625 и 1710° расплава железа и хрома с газовой фазой, состоящей из водорода и водяного пара. Достижение равновесия в системе газ — металл — окисел при заданной температуре расплава и определенном составе металла и газовой фазы фиксировали по появлению окисной пленки на поверхности расплава. В застывшем металле определяли содержание хрома и кислорода.

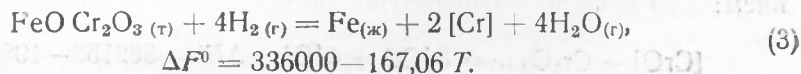
Сложение уравнения реакции (1) с уравнением реакции



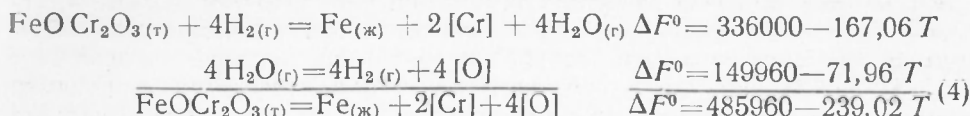
приводит к получению данных, относящихся к реакции взаимодействия между кислородом и хромом, растворенными в жидком железе.

Зависимость между концентрацией в расплаве хрома  $\lg [\% \text{Cr}]$  и составом газовой смеси  $\lg \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$  в момент достижения равновесия графически представлена на рис. 1.

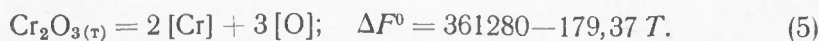
В области концентрации хрома от 0 до 6% экспериментальные точки расположены на прямой с угловым коэффициентом, равным 2. В соответствие с этим реакция (1) в указанной области концентраций хрома может быть представлена уравнением



Реакция окисления хрома, растворенного в жидком железе, тогда должна быть выражена уравнением



В области концентрации хрома от 6 до 16%  $x = 3/2$ . В соответствии с этим окисление хрома здесь приводит к образованию окиси хрома, т. е.



В области концентраций хрома выше 14—15% растворимость кислорода увеличивается с повышением концентрации хрома в расплаве.

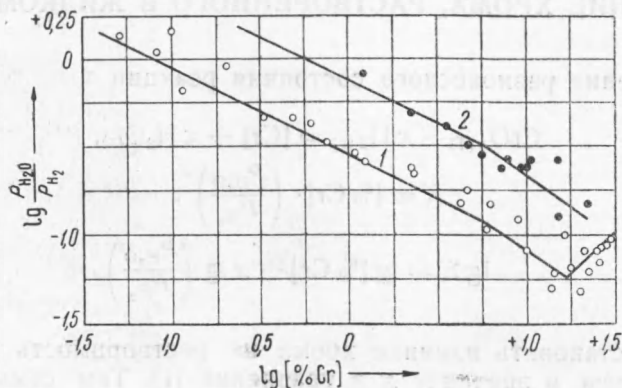


Рис. 1. Зависимость  $\lg [\% \text{Cr}]$  от  $\lg \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$ . 1 — при  $1625^\circ$ , 2 — при  $1710^\circ$

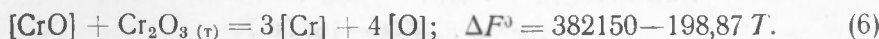
Подобное увеличение растворимости кислорода может быть объяснено образованием растворимого в жидком расплаве соединения хрома с кислородом. Вероятнее всего таким растворимым соединением является  $\text{CrO}$ .

Достижение равновесия в системе газ — металл — окисная пленка и при концентрации хрома в расплаве выше 16% определяется появлением окисной пленки. Если принять наличие растворимой  $\text{CrO}$ , окисная пленка появляется, когда достигнут предел растворимости  $\text{CrO}$  в металле.

Фиксируемое значение  $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$  таким образом, должно быть отнесено к пределу насыщения металла  $[\text{CrO}]$  и  $[\text{O}]$  при данном содержании в расплаве хрома.

В области концентрации хрома выше 16%  $x = 4/3$ . Можно предположить, что окисление хрома, растворенного в этой области его концентрации, сопровождается образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}$ , растворимой в жидком металле.

В соответствии с этим реакция окисления хрома в жидком железе в области высоких концентраций хрома нами представлена уравнением:



Изложенные выше результаты подтверждены исследованием неметаллических включений в металле изученных плавок. Включения, выделенные при анодном растворении, окрашены в основной массе в черный цвет и различаются, в зависимости от содержания хрома в металле, по окраске краев. Края включений из металла, содержащего 2,31% Cr, окрашены в коричневые или темнокрасные тона; края включений из металла, содержащего 10,44 и 17,27% Cr, зеленоватого оттенка.

В зависимости от содержания в металле хрома, включения различаются по форме и размеру. Частицы включений из металла, содержащего 2,31% Cr, крупнее частиц включений, выделенных из металла плавок с более высоким содержанием хрома. Большинство включений из металла с 2,31% Cr представлены правильными шестигранниками; включения, выделенные из металла с более высоким содержанием хрома, чаще кубические и ромбоидальные.

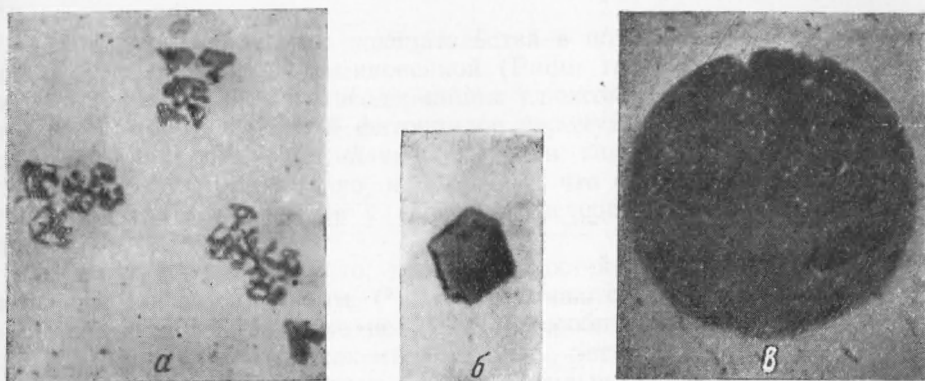


Рис. 2. Неметаллические включения в сплавах железа и хрома. *а* — 0,32% Cr,  $\times 300$ ; *б* — 8,96% Cr,  $\times 300$ ; *в* — 19,58% Cr,  $\times 800$

Исследованы включения на шлифах, изготовленных из металла, содержащего 0,32; 0,50; 0,61; 8,96; 19,58% Cr. По внешнему виду включения можно разделить на три группы.

Одна из них (рис. 2*а*) представлена включениями, обнаруженными в сплавах с низким содержанием хрома — 0,32%. Эти включения окрашены в серый цвет.

Вторая группа включений (рис. 2*б*) представлена частицами в виде сплошных серого цвета правильных и неправильных многогранников. Подобные включения обнаружены в сплавах, содержащих от 5 до 16% Cr.

Включения третьей группы по внешнему виду и форме резко отличаются от включений первых двух групп. На рис. 2*в* приведено включение, обнаруженное в сплаве, содержащем 19,58% Cr. Включение правильной круглой формы, внутри неоднородное, серого цвета. Включений другой формы в металле этой плавки не обнаружено.

Включение, представленное на рис. 2*в*, обнаружено в сплаве, содержание хрома в котором соответствует области, где растворимость кислорода увеличивается с повышением концентрации хрома. В соответствии с формой подобных включений и неоднородностью их строения можно предполагать, что они образовались при выделении из раствора закиси хрома при охлаждении сплава перед его затвердеванием, причем закись хрома после выделения диссоциирует:  $3CrO = Cr_2O_3 + Cr$ .

Окраска окисной пленки, покрывающей поверхность слиточков застывшего металла, зависит от содержания в сплаве хрома. При со-

держании хрома до 5—7% пленка окрашена в темнофиолетовый, лиловый, серый или серо-голубой цвет; при более высоком содержании хрома пленка яркозеленая, причем по мере повышения содержания хрома цвет пленки сгущается до темнозеленого.

Порошки окисной пленки были подвергнуты рентгеноструктурному анализу, в результате которого установлено, что пленка, снятая со слиточка содержащего 2,26% Cr состоит из хромовой шпинели; пленка со слиточка, содержащего 30,5% Cr,— из  $Cr_2O_3$ .

Результаты настоящего исследования должны быть учтены при установлении рациональной технологии выплавки высокохромистых сталей и при определении механизма влияния хрома на устойчивость стали против коррозии.

Институт металлургии  
им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР  
Институт стали им. И. В. Сталина

Поступило  
9 II 1953



Рис. 3. Поверхностная окисная пленка в зависимости от содержания хрома в стали: а — 0,26% Cr; б — 2,26% Cr; в — 30,5% Cr.

Наличие окисной пленки на поверхности металла приводит к изменению его свойств. В зависимости от содержания хрома в стали окисная пленка имеет различную структуру. При содержании хрома 0,26% пленка имеет относительно гладкую поверхность с небольшими темными пятнами. При содержании хрома 2,26% пленка имеет более шероховатую поверхность с более крупными темными пятнами. При содержании хрома 30,5% пленка имеет очень шероховатую и пористую поверхность с многочисленными крупными темными пятнами и сложной сетчатой структурой.