

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ и В. К. ШЛЕПОВ

СИСТЕМА Cr — Cr₂O₃

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 15 V 1953)

Система Cr — Cr₂O₃ в целом не изучалась. Имеющиеся в литературе отдельные немногочисленные данные в большинстве случаев противоречивы.

Определению температур плавления металлического хрома и его окиси посвящено довольно много работ, результаты которых дают значения от 1600 до 1900° для хрома и от 1990 до 2400° для Cr₂O₃. Значительное расхождение температур, найденных различными авторами, объясняется, главным образом, изменением химического состава изучавшихся проб за счет взаимодействия с атмосферой печи и огнеупорными материалами (подставки, тигли и т. д.).

Много разногласий в литературе вызвал вопрос о существовании закиси хрома. Соли двухвалентного хрома известны, и это дает повод предполагать существование также и закиси хрома.

О синтезе закиси хрома сообщают Фере (1), Дикман и Ханф (2). По их данным, твердый CrO может быть получен путем медленного окисления амальгамы хрома при комнатной температуре. Однородность полученного продукта, однако, не была доказана.

Люкс и Прешель (3) получили кармино-красные гексагональные таблички, сплавля фтористый натрий с окисью хрома в азотно-водородной атмосфере. Это вещество они приняли за CrO, несмотря на то, что химический анализ продукта, полученного в количестве всего 1 мг, не производился.

Ряд авторов пытался решить вопрос о существовании закиси хрома с помощью изучения равновесия окиси хрома с водородом. Вартенберг и Аойяма (4), Аойяма и Канда (5), Грубе и Флад (6) заключили, что восстановление Cr₂O₃ до Cr происходит без промежуточного образования CrO.

К противоположным выводам пришел И. Я. Гранат (7). Однако П. В. Гельд и О. А. Есин (8) указывают на ошибочность термодинамических выводов Граната. С экспериментально-методической стороны работа Граната также вызывает некоторые сомнения: из 10 г Cr₂O₃ в его опытах при восстановлении образовывалось только от 0,0008 до 0,01 г H₂O.

Майер (9), приняв без должных оснований ряд термодинамических величин для твердого CrO, построил пограничные линии, разделяющие области существования Cr, Cr₂O₃ и CrO на диаграмме P_{H₂} — T, согласно которой CrO устойчиво при всех температурах. Учитывая произвольность исходных расчетных данных Майера, следует признать, что его выводы лишены каких бы то ни было оснований.

Наши экспериментальные исследования по системе Cr — CrO₃ были начаты с попыток синтеза CrO. Сначала была испробована возможность образования CrO путем восстановления Cr₂O₃ водородом. Опыты велись в печи с молибденовым нагревателем при 1470—1680° в течение 15—180 мин.

Восстановлению подвергались таблетки, спрессованные из окиси хрома, снабженные отверстиями, на которые визировался оптический пирометр. Охлаждение таблеток производилось либо вместе с печью (скорость охлаждения не менее 100° в секунду), либо сбрасыванием в холодный металлический сосуд.

Микроскопическое исследование показало, что во всех случаях восстановление приводит к образованию металлического хрома.

Определявшаяся в этих опытах потеря веса таблеток и содержание в них металлического хрома показали, что таблетки теряют не только кислород, но и хром, который испаряется, по всей вероятности, в виде кислородных соединений.

Все эти неудачные попытки получения твердой закиси хрома не могли, однако, окончательно решить вопрос об отсутствии этой фазы в равновесных условиях, так как небольшая влажность водорода в описанных опытах определялась наличием в печи раскаленных молибденовых нагревателей. Невозможно было поэтому доказать отсутствие равновесия $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO} + \text{H}_2\text{O}$, реализация которого не исключалась при более высоком содержании воды в газовой фазе.

Таким образом, вопрос о существовании CrO с помощью вышеописанных опытов не мог быть решен окончательно.

Уже предварительные опыты показали, что в системе Cr — Cr₂O₃ имеются сравнительно легкоплавкие смеси, так как таблетки из Cr₂O₃ при нагревании в атмосфере водорода выше 1600° оплавлялись.

Эвтектическая температура определена путем плавления в аргоне таблеток разного состава, приготовленных из смеси Cr₂O₃ и металлического хрома. Оказалось, что в системе Cr — Cr₂O₃ имеется одна эвтектическая точка, лежащая при 1660° и ~20% Cr. Плавление всех других составов наблюдалось при более высоких температурах.

Для проверки состава эвтектического расплава были проведены плавки в атмосфере аргона в тиглях из металлического хрома при температуре на 20° выше эвтектической. Тигель закрывался хромовой крышечкой с отверстием для визирования оптического пирометра, ставился на подставку из CaO или Al₂O₃ и нагревался в печи с молибденовым нагревателем. После быстрого охлаждения тигля (вместе с печью, обладавшей ничтожной тепловой инерцией) содержимое его подвергалось химическому и микроскопическому исследованию. Полученные в этих опытах величины лежат достаточно близко к составу эвтектической смеси, найденной по предварительным опытам. Оказалось, что состав эвтектической жидкости очень близок к валовому составу закиси хрома CrO.

Микроскопическое исследование продукта в отраженном свете показало, что в нем присутствует небольшое количество крупных кристаллов металлического хрома и эвтектика.

В тех же условиях были проведены опыты в хромовых тиглях при более высоких температурах. Результаты этих плавок приведены в табл. 1.

При 1810° наблюдалось оплавление хромового тигля, происходившее так, что сначала расплавлялись стенки его полости, соприкасавшиеся с окисным расплавом. Образующийся при этом металлический расплав стекал в нижнюю часть тигля. Из этого можно было заключить, что в тигле, наряду с твердым металлическим хромом, присутствовали две жидкие фазы: металлическая и окисная.

Наблюдавшееся образование жидкого металла уже при 1810° связа-

Таблица 1

Плавки в тиглях из металлического хрома

№ плавки	Т-ра в °	Длительность нагрева, мин.	Атмосфера печи	Состав расплава, вес. %	
				Cr	Cr ₂ O ₃
143	1680	30	Водород	24,7	75,3
204	1720	10	Аргон	20,6	79,4
206	1790	10	"	29,4	70,6
209	1825*	1	"	—	—
225	1810*	3	"	—	—
210	1680	20	"	21,0	79,0

* Тигель начал оплавляться.

но, очевидно, с понижением температуры плавления Cr, находящегося в равновесии с окисным расплавом.

На это указывает также Грубе (10), который нашел, что присутствие 1% Cr₂O₃ в металле понижает его температуру плавления с 1900 до 1800—1790°. Добавка больших количеств Cr₂O₃, по данным Грубе, уже не влечет за собой дальнейшего снижения температуры плавления.

Температура плавления металлического хрома определялась нами в атмосфере водорода при нагревании кусочка металла, содержавшего 99,5% Cr, на подставке из Al₂O₃, помещенной в полость модели абсолютного черного тела.

Подставка из окиси алюминия всегда после таких опытов окрашивалась в красный цвет, что свидетельствовало об образовании твердого раствора Cr₂O₃ в Al₂O₃ (рубин).

Можно предположить, что имеет место реакция $Cr + Al_2O_3 \rightleftharpoons 2Al + Cr_2O_3$ (в рубине), идущая с образованием твердого раствора Cr₂O₃ в Al₂O₃.

Таким образом, была найдена температура плавления нашего хрома, оказавшаяся равной 1900°, что совпало с результатами Грубе. Эта температура принята при построении диаграммы состояния системы Cr—Cr₂O₃ (рис. 1), которая характеризуется значительным (на 90°) снижением температуры плавления хрома в присутствии 1% Cr₂O₃, широким разрывом (от 1 до 25% Cr) сместимости в жидкой фазе, эвтектикой при 1660° и 20% Cr. Твердой фазы, соответствующей по составу закиси хрома CrO, в системе не найдено. Не были обнаружены также и другие твердые фазы, обедненные кислородом по сравнению с Cr₂O₃. Так, после прокаливания таблеток, отпрессованных из смесей Cr₂O₃ + Cr, содержавших от 20 до 5% Cr (1640° в течение 1 часа в аргоне), металлический хром всегда обнаруживался в полированных шлифах в количествах, приблизительно равных содержанию его в исходных смесях. Никаких признаков взаимодействия между металлическим хромом и его окисью в этих опытах отмечено не было.

Все наши попытки определения равновесия расплава с твердым Cr₂O₃ оказались неудачными. Плавки в тиглях, изготовленных из окиси

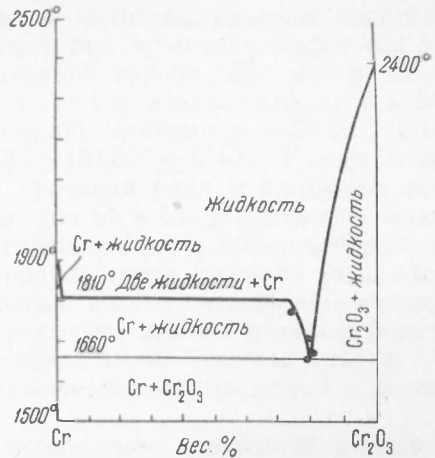


Рис. 1

хрома, закончились безрезультатно вследствие пористости тиглей. Не удалось использовать также фильтрование при высоких температурах. Поэтому линия ликвидуса Cr_2O_3 проведена только по двум точкам: эвтектики и плавления окиси хрома. Последняя величина принята равной 2400° , хотя, возможно, правильнее было взять несколько более низкую температуру. Критический обзор литературы по этому вопросу показал, однако, что во всех случаях, когда плавление окиси хрома наблюдалось ниже 2300° , имело место восстановление, которое, согласно приведенной диаграмме, вызывает очень резкое понижение температуры плавления.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
12 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Férée, Bull. Soc. chim., 25, 617 (1901). ² T. Dieckman, O. Hanf, Z. anorg. u. allg. Chem., 86, 301 (1914). ³ H. Lux, E. Proeschel, *ibid.*, 257, 73 (1948). ⁴ H. Wartenberg, S. Aoyama, Z. f. Elektrochem., 33, 145 (1927). ⁵ S. Aoyama, E. Kanda, J. Chem. Soc. Japan, 55, 1174 (1934). ⁶ G. Grube, M. Flad, Z. f. Elektrochem., 45, 835 (1939). ⁷ И. Я. Гранат, Металлург, № 10, 35 (1936). ⁸ П. В. Гельд, О. А. Есин, ЖПХ, 23, 1261 (1950). ⁹ G. G. Maier, Bureau of Mines, Bull. No. 436 (1942). ¹⁰ G. Grube, Z. f. Elektrochem., 42, 793 (1936).