

Академик АН УССР В. И. ТРЕФИЛОВ, В. А. ЛАВРЕНКО,
А. Н. РАКИЦКИЙ, Т. Г. ПРОЦЕНКО, Л. А. ГЛЕБОВ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЗАЩИТНОГО БАРЬЕРНОГО СЛОЯ
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СПЛАВА
Cr — 0,5 La

Создание новых жаропрочных сплавов, обладающих высокой жаростойкостью, представляет одну из важнейших проблем современного материаловедения. Эти сплавы не должны подвергаться коррозии в условиях воздействия агрессивных окислительных сред и иметь длительный ресурс работы при достаточно высоких температурах. Сплавы хрома с лантаном, разработанные в Институте проблем материаловедения АН УССР, обладают высокой прочностью, низкотемпературной пластичностью, стойкостью против коррозионного охрупчивания, при относительно низкой плотности и высокой температуре плавления, и уже находят применение в технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию окалинстойкости малолегированного сплава хрома с содержанием 0,5 мас. % La. Сплав получен методом дуговой плавки с нерасходуемым электродом в атмосфере тщательно очищенного аргона. Кинетику окалинообразования на воздухе при давлении 740 тор в интервале температур от 600 до 1200°С исследовали на микровесовой вакуумной установке ⁽¹⁾ для образцов *d*-8 мм весом 0,8 г. Чувствительность весовых измерений $1,0 \cdot 10^{-5}$ г. Состав продуктов коррозии изучали петрографически — по определениям некоторых кристаллооптических свойств, а также электронографически (на отражение) на приборе ЭР-100. Распределение легирующего элемента в глубь окарины (от поверхности контакта с окислительной средой) изучали с помощью метода микрорентгеноспектрального анализа на установке MS-46 фирмы «Самеса».

Исследуемый сплав характеризуется исключительно высокой коррозионной стойкостью в среде воздуха. Достаточно отметить, что при температуре 1100° наблюдаемые привесы (на 1 см² поверхности образцов) в 4—5 раз меньше, чем для известного сплава хрома ВХ — 2—6. До 900° вообще не наблюдается заметного окисления хрома, легированного лантаном. В интервале температур 900—1200° (рис. 1) скорость окисления сплава существенно уменьшается после 40—80 мин. выдержки. Кинетические кривые при всех исследованных температурах приблизительно удовлетворяют параболическому закону скорости. Рассчитанные значения констант параболического закона составляют: $K_{900^\circ} = 1,13 \cdot 10^{-8}$, $K_{1000^\circ} = 6,36 \cdot 10^{-8}$, $K_{1100^\circ} = 1,03 \cdot 10^{-7}$, $K_{1200^\circ} = 1,35 \cdot 10^{-7}$ г²·см⁻⁴·сек⁻¹. Даже при температуре 1200°С скорость окисления сплава в 10 раз меньше скорости окисления такого окалинстойкого материала, как борид тантала TaB₂ ⁽²⁾, и примерно равна скорости окалинообразования для карбида хрома Cr₃C₂ ⁽³⁾.

Для сравнения на рис. 2 представлена кинетика окисления сплава хрома, легированного иттрием, с содержанием Y 0,5 масс. %. При температурах 1100 и 1200° наблюдается параболический характер зависимости привеса от времени. Скорости окисления здесь существенно выше, чем для сплава Cr — 0,5 La.

На окисленном при 900° образце сплава Cr — 0,5 La образуется тончайшая неравномерная окисная пленка с распределенными в ней агрегатами черных непрозрачных зерен, серых в отраженном свете. Указанные агре-

таты можно приписать окислу двухвалентного хрома CrO . Другие фазы четко не обнаруживаются. При 1000° образуется более плотный темно-зеленый налет. Под микроскопом в пленке наблюдаются чрезвычайно мелкие округлые зерна размером < 1 мкм, с бледной желтовато-зеленой окраской. Петрографически эта фаза идентифицируется как тройное соединение LaCrO_3 . Окалина, полученная при 1100° , двухфазна. Приблизительно 10% окалины составляет черная непрозрачная фаза CrO . Основная (темно-зеленая, с буроватым оттенком) фаза хромита лантана характеризуется коэффициентом преломления $n \approx 2,40$. В проходящем свете кристаллы LaCrO_3 анизотропные, со слабым двупреломлением, угасание прямое, удлинение отрицательное. Средний размер зерен 2–3 мкм, температура плавления 2500° .

В окалине, полученной в результате 3 час. окисления сплава $\text{Cr} - 0,5 \text{ La}$ при 1200° , закись хрома CrO уже не обнаруживается. Единственная фаза, формирующая поверхностный темно-зеленый налет на образце, обладает чрезвычайно мелкозернистой структурой. Показатель преломления здесь несколько уменьшился ($n \approx 2,31$). Повидимому, при более высокой температуре (1200° и выше) возможно выделение двойного окисла $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}$ типа шпинели и дальнейшее образование твердых растворов $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}$ в LaCrO_3 . При малой концентрации шпинели в хромите это приводит к не-

значительным изменениям параметра псевдокубической элементарной ячейки LaCrO_3 (структура перовскита) и мало отличающимся значениям кристаллооптических констант. Следует отметить, что в бинарной системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ не наблюдается заметной растворимости компонентов в твердом состоянии и образуется лишь одно химическое соединение LaCrO_3 , плавящееся конгруэнтно⁽⁴⁾. Соотношение атомных весов и ионных радиусов пары La^{3+} и Cr^{3+} не допускает возможности их изовалентного замещения друг другом. В то же время рентгенографически установлено⁽⁴⁾ образование на основе LaCrO_3 твердых растворов ионов хрома с валентностью, отличной от трех.

Формирование мелкозернистой окалины хромита лантана при окислении сплава $\text{Cr} - 0,5 \text{ La}$, очевидно, связано со спецификой структуры образующихся первичных кристаллов La_2O_3 , обычно имеющих округлую форму с характерными линиями спайности. Мелкозернистость окалины способствует хорошему сцеплению ее с основной материала.

Данные электронографического анализа подтверждают наличие в по-

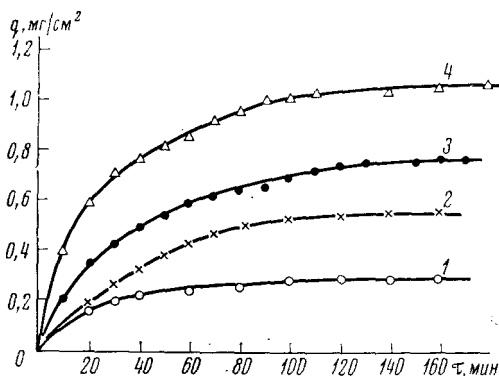


Рис. 1. Кинетика окисления сплава $\text{Cr} - 0,5 \text{ La}$ при различных температурах ($^\circ\text{C}$): 1 — 900, 2 — 1000, 3 — 1100, 4 — 1200

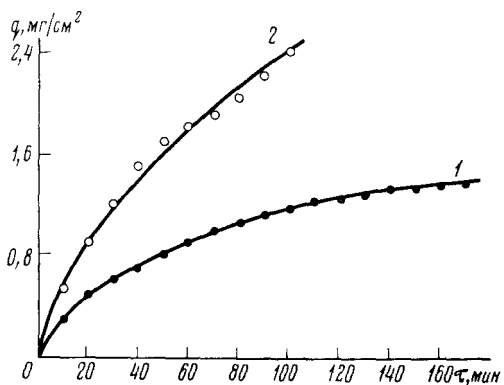


Рис. 2. Кинетика окисления сплава $\text{Cr} - 0,5 \text{ Y}$ при 1100° (1) и 1200° (2)

верхностных слоях окисленных образцов соединения LaCrO_3 , другие фазы не идентифицируются. Рассчитаны межплоскостные расстояния и дана качественная характеристика интенсивности дифракционных линий электрограмм поверхности сплава, окисленного 3 часа при температуре 1100° . Параметры кристаллической решетки LaCrO_3 : $a=5,480 \text{ \AA}$, $b=5,512 \text{ \AA}$, $c=7,755 \text{ \AA}$.

Образование поверхностной пленки хромита лантана при окислении можно объяснить исключительно высокой диффузионной подвижностью

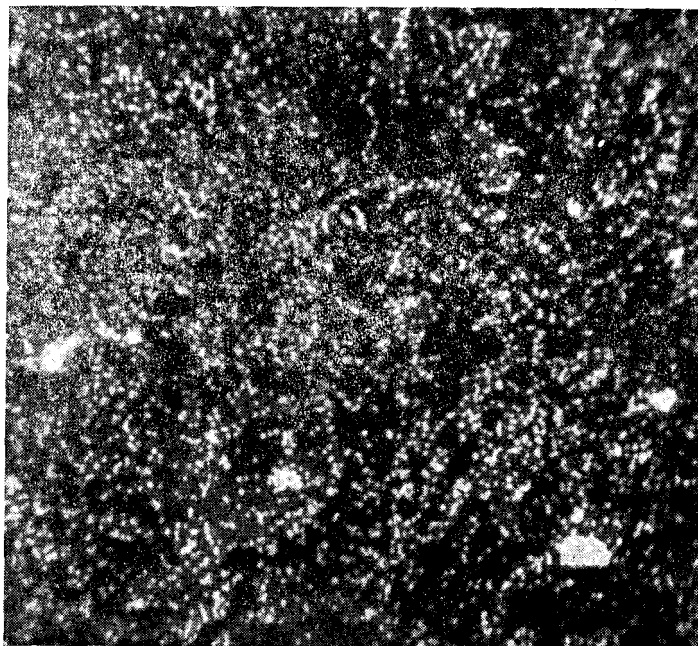


Рис. 3. Распределение лантана в окалине сплава $\text{Cr} - 0,5\text{La}$ (площадь сканирования $200 \times 200 \text{ мкм}$)

атомов лантана в основе сплава (главным образом, по границам зерен — см. рис. 3), значительно превышающей диффузию кислорода в глубь окалины, сродством лантана к кислороду, а также чрезвычайной термодинамической устойчивостью LaCrO_3 в окислительной среде. Проведенные нами микрорентгеноспектральные исследования также свидетельствуют о предпочтительности диффузии лантана в поверхностные слои образца, по сравнению с диффузией хрома. Полученные данные характеризуют распределение La по глубине окалины, полученной за 3 часа окисления сплава $\text{Cr} - 0,5 \text{ La}$ при 1200° . Содержание лантана в образце на расстоянии от поверхности раздела окалина — газ 5–10 мкм приблизительно в 4–5 раз меньше его содержания непосредственно на поверхности.

Химическое взаимодействие окислов по реакции $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{LaCrO}_3$ обусловлено высокой основностью окиси лантана, приближающейся к основности окиси кальция ⁽⁵⁾, и кислотными свойствами окисла Cr_2O_3 . Устойчивость перовскитных структур определяется большой долей ионной связи у соединений лантана (для окисла лантана — 85% ⁽⁶⁾), увеличением степени ионности решеток хромитов и повышением структурного порядка их атомов. Известно ^(4, 7), что хромит лантана имеет наименее искаженную решетку в ряду хромитов редкоземельных элементов.

Образование пленки LaCrO_3 создает исключительно неблагоприятные условия для диффузии кислорода сквозь окалину. Таким образом, при

окислении возникает защитный барьерный слой, препятствующий дальнейшему окислению сплава и испарению металлического хрома. Резкое замедление скорости окисления (рис. 1) соответствует окончанию формирования указанного слоя. Рассчитанное по экспериментальным данным (из зависимости $\ln k = f(1/T)$) значение кажущейся энергии активации процесса параболического окисления сплава весьма велико и составляет $35,0 \pm 0,5$ ккал/г-мол. Очевидно, эту величину можно приписать лимитирующей стадии окисления — диффузии кислорода через барьерный слой LaCrO_3 . Затрудненностью проникновения кислорода в глубь окалины объясняется наличие в ее внутреннем слое низшего окисла CrO . В обычных условиях в результате контакта с кислородом при температурах выше 100°C закись хрома с большой скоростью превращается в Cr_2O_3 (⁸).

Легирование хрома редкоземельными элементами открывает широкие возможности при создании жаропрочных материалов, обладающих высоким сопротивлением коррозии.

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
4 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Глебов, В. А. Лавренко, В. М. Тимошенко, ЖФХ, т. 46, 2138 (1972).
- ² В. А. Лавренко, Л. А. Глебов, ЖФХ, т. 48, 2449 (1974). ³ В. А. Лавренко, А. П. Поныткин и др., ДАН, т. 221, 130 (1975). ⁴ С. Г. Тресвятский, В. Н. Павликов, Сб.: Вопросы теории и применения редкоземельных металлов, М., 1974, стр. 159. ⁵ W. F. Ford, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., v. 48, 423 (1949). ⁶ А. С. Поваренных, Зап. Всесоюзн. общ., № 84 (1955). ⁷ J. A. W. Dalziel, J. Chem. Soc., № 6, 1993 (1959).
- ⁸ P. Punan, И. Четяну, Неорганическая химия, т. 2, М., 1972. ⁹ E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., v. 99, 402 (1952).