

Э. С. САРКИСОВ

АЛЮМИНИЕВЫЕ И ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПАРОВ ИХ СОЛЕЙ*(Представлено академиком В. А. Кистляковским 7 XI 1938)*

Изгарышев и Саркисов (1) получали металлические покрытия (хрома, вольфрама и др.) путем вытеснения соответствующих металлов из паров их солей железом при высокой температуре. Ими было показано, что покрытое этим способом железо достаточно стойко по отношению к некоторым важнейшим агентам коррозии.

В настоящей работе излагаются некоторые результаты исследования по вытеснению алюминия и хрома железом из паров их солей.

В исследуемых нами процессах химическая реакция происходит на поверхности железа между твердой, металлической фазой и солью металла, находящейся в газовой фазе. Но в виду того, что процесс протекает при высокой температуре (900—1 000°), к реакции вытеснения присоединяется и процесс диффузии. Так, в случае покрытия железа алюминием помимо реакции $\text{Fe} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_3 + \text{Al}$ происходит также и диффузия алюминия в железо и железа в алюминий. Поэтому реакция не останавливается на образовании слоя алюминия толщиной порядка атомных размеров, но течет дальше вследствие диффузии атомов железа изнутри к поверхности раздела фаз (металл—газ). Продиффундировавшие атомы железа взаимодействуют с парами хлористого алюминия и удаляются в газовую фазу. Таким образом данный процесс является комбинацией двух одновременно протекающих процессов—химической реакции и диффузии. Очевидно, что изучение этого комбинированного процесса представляет помимо теоретического также и практический интерес. Таким образом можно обогатить поверхность химически нестойкого металла более благородным или легко пассивирующимся металлом. При этом, как показали опыты, подобное обогащение в отличие от процесса цементации не влечет за собой изменения формы поверхности и объема обрабатываемого изделия. Кроме того при этом способе обработки глубина проникновения Al и Cr в железо и сталь значительно большая, чем при обычной цементации.

В настоящем исследовании обработка стальных образцов алюминием и хромом производилась в фарфоровой реакционной трубке длиной в 80 см и с внутренним диаметром 3 см. Трубка нагревалась в электрической печи. В одной части этой трубки располагался металлический алюминий (или хром), в другой—помещались образцы стали. Пары хлоридов получались в самой реакционной трубке действием сухого хлористого водорода на металл (Al или Cr). Хлористый водород подавался в печь с помощью тока чистого электролитического водорода, пропускаемого через крепкую соля-

ную кислоту ($d=1.19$). До погружения в печь смесь этих газов просушивалась хлористым кальцием и серной кислотой. Пропускание водорода в смеси с хлористым водородом имело целью устранение возможности окисления алюминия во время процесса и очищение поверхности стали от окислов. После окончания опыта и остывания реакционной трубки образцы обработанной стали извлекались из нее и подвергались соответствующим исследованиям. Опыты проводились при разных температурах. Температура печи измерялась с помощью пирометра (термопары Pt—Pt+Rd). Примененные образцы были изготовлены из среднеуглеродистой стали ($C=0.4\%$) и имели форму цилиндров с поверхностью 1.55 см^2 и 2.14 см^2 .

Покрытие стали алюминием проводилось при трех значениях температуры: 850° , $1\ 000^\circ$ и $1\ 150^\circ$. Время обработки во всех случаях было одина-

Таблица 1

Температура обработки	850°	$1\ 000^\circ$	$1\ 150^\circ$
Толщина алюминиевого слоя в мм	0.057	0.252	0.926

ковое—4 часа. Оказалось, что полученное при температуре 850° алюминиевое покрытие весьма неустойчиво и легко отслаивается от стального образца.

Весьма стойкие, неотслаивающиеся даже при значительном ударе покрытия алюминия

получались при $1\ 000^\circ$. Образцы в этом случае имели светлосерый тон окраски, и наружная поверхность их была блестящей, гладкой, без малейшей шероховатости.

Повышение температуры до $1\ 150^\circ$ также улучшало качество защитного слоя алюминия. Однако при этой температуре покрытие имело темносерый цвет и обнаруживало некоторую шероховатость. Толщина этих покрытий указана в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с повышением температуры (при одинаковом времени обработки) толщина слоя защитного покрытия алюминия увеличивается. Это увеличение особенно сильно сказывается выше температуры $1\ 000^\circ$. Для среднеуглеродистой стали достаточной температурой для образования удовлетворительного алюминиевого покрытия следует считать $\sim 1\ 000^\circ$, причем для более глубокого насыщения образцов стали алюминием при $1\ 000^\circ$ необходимо соответственно увеличивать время обработки.

Измерение цилиндрических образцов стали до и после обработки показало, что их габариты не изменяются.

Обработанные алюминием образцы испытывались на стойкость в отношении действия светильного газа. Благодаря наличию в техническом светильном газе кроме основного восстанавливающего газа (CO) также и кислорода воздуха этот газ по нашему мнению является наиболее подходящим агентом для испытания стойкости алюминиевых покрытий при высоких температурах.

Исследование показало, что образцы, обработанные алюминием при $1\ 000^\circ$ и $1\ 150^\circ$, после действия светильного газа в течение 7 часов при температурах 700° и 800° не изменяют ни внешнего вида, ни блеска; вес их также не изменяется.

Образцы, покрытые алюминием при 850° в этих же условиях, значительно корродировали под действием светильного газа, так же как и необработанные (стальные образцы). В этих случаях поверхность образцов покрывалась прочным черным налетом и делалась сильно разъеденной.

Испытание образцов в светильном газе при 900° показало совершенную стойкость алюминиевых покрытий, полученных при $1\ 000^\circ$.

Образцы, обработанные алюминием при более высокой температуре ($1\ 500^\circ$), хотя и имеют большую толщину слоя, но в коррозионном отношении (воздействие светильного газа) при 900° оказались менее стойкими.

Для изучения микроструктуры защитного слоя образцов готовились поперечные шлифы, которые после предварительного шлифования на различных сортах наждачной бумаги подвергались полированию на сулке с суспензией окиси алюминия.

В качестве реактива для травления лучшим оказался спиртовой раствор пикриновой кислоты [5 г пикриновой кислоты на 100 см³ спирта (95°)].

Покрытие, полученное при 1 000°, состоит из двух слоев: наружного, значительно более тонкого, блестящего, не подвергающегося травлению, и внутреннего, большей толщины, после травления обнаруживающего отчетливую структуру.

В то время, как структура внутреннего слоя выявлялась сравнительно быстро, структура наружного слоя даже при длительном действии травителя не обнаруживалась в поле зрения. Характерная слоистая дендритная структура внутреннего слоя (фиг. 1) очевидно



Фиг. 1.



Фиг. 2. — Увел. $\times 150$; $t^\circ 1150^\circ$.

отвечает твердому раствору алюминия в железе; этот слой заснят был отдельно [от наружного слоя при большем увеличении. Белые и темные части фиг. 1 составляют отдельные кристаллиты данного твердого раствора, различно ориентированные относительно поверхности шлифа.

В случае алюминиевого покрытия, полученного при 1 150° (фиг. 2), можно было обнаружить, что все покрытие состоит только из одного слоя, структура которого, как видно из фотографии, состоит из крупных полиэдрических зерен, расположенных перпендикулярно краю образца.

Эти результаты можно, как мы полагаем, поставить в связь с данными работы Н. С. Курнакова, Г. Уразова и А. Григорьева⁽²⁾.

В соответствии с этим исследованием существование двух слоев в алюминиевом покрытии, полученном при 1 000°, можно объяснить таким образом, что внешний, более тонкий слой является некоторой эвтектикой алюминия («алюминий, входящий в преобладающем количестве в алюминиевую эвтектику»), в то время как внутренний слой, обладающий отчетливой структурой, представляет собою твердый раствор алюминия в железе.

Что касается покрытия, полученного при 1 150°, то единственный слой, здесь получающийся, образуется по видимому за счет эндотермического соединения Al_3Fe_2 , которое ниже 1 100° при медленном охлаждении распадается с образованием твердого, сравнительно крупнокристаллического раствора алюминия в железе.

Наблюдаемая нами повышенная стойкость против коррозии образцов, покрытых алюминием при 1 000°, объясняется образованием упомянутого тонкого внешнего слоя (эвтектика с преобладающим количеством алюминия), который отсутствует в случае покрытия при 1 150°.

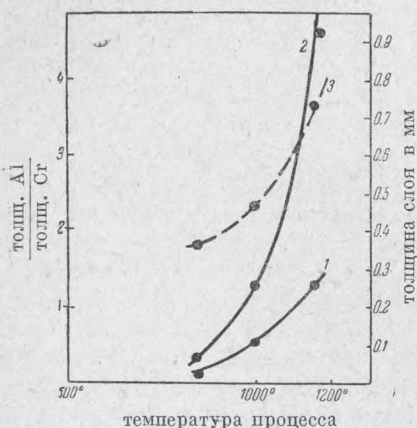
При сопоставлении толщины покрытий алюминия с толщиной хромовых покрытий, полученных при одинаковых условиях опыта, оказалось, что между этими величинами имеется весьма значительное различие (табл. 2).

Таблица 2

Толщина покрытий в мм

Условия опыта	Температура	850°	1 000°	1 150°
	Время обработки	4 часа	4 часа	4 часа
Материал покрытия	алюминий	0.057	0.252	0.926
	хром	0.032	0.108	0.253

Представленная на фиг. 3 кривая 3 наглядно показывает сильное возрастание отношения толщины алюминиевого покрытия к толщине хромового в зависимости от увеличения температуры процесса. Например, если это отношение при температуре 850° составляет 1.8, то в случае 1 000° оно равняется уже 2.33. Особенно резкое увеличение наблюдается выше 1 000°. Так, при 1 150° толщина алюминиевого покрытия в 3.66 раза превышает толщину хромового покрытия.



Фиг. 3.—1—Влияние температуры на толщину образования хромового покрытия. 2—Влияние температуры на толщину образования алюминиевого покрытия. 3—Влияние температуры на отношение толщины алюминиевого покрытия к толщине хромового.

Процесс диффузии металлов в основном определяется уравнением, Dushman и Langmuir (3): $D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$, причем $A = \frac{Q}{Nh} \cdot \delta^2$, где Q — величина, аналогичная энергии активации в химических реакциях, δ — межатомное расстояние, N — число Авогадро, h — постоянная Планка.

Величина Q в уравнении представляет энергию «разрыхления», необходимую для того, чтобы освободить грамм-атом металла из решетки и сделать его подвижным. С уменьшением энергии «разрыхления» Q увеличивается коэффициент диффузии D .

В виду того, что диффузия атомов алюминия в наших опытах происходит при температурах выше его температуры плавления (658°), а процесс диффузии хрома протекает значительно ниже его температуры плавления (1 520°), подвижность атомов алюминия должна быть больше, чем хрома.

Следовательно энергия «разрыхления» Q при обработке стальных образцов алюминием будет меньше, чем в случае хрома.

Некоторое уменьшение величины Q и увеличение скорости диффузии, возможно, вызывается также сравнительно большим сходством кристаллической решетки между алюминием и железом при высокой температуре.

Кроме этого необходимо учитывать помимо диффузии внутри отдельного зерна металла также диффузию по границам зерна. Последняя в некоторых случаях имеет решающее значение в процессах диффузии металлов. Langmuir⁽⁴⁾ вычислил скорость диффузии Th в W в монокристалле и вдоль границ зерен. Оказалось, что при 2400° скорость диффузии приблизительно в 100 раз больше по границам, чем в зерне. В наших опытах в случае алюминия подобный вид диффузии должен иметь большое значение, так как подвижность атомов алюминия вследствие низкой температуры плавления вдоль границ зерен железа будет больше, чем в случае хрома. Следовательно можно отметить, что значительное различие между толщиной алюминиевых и хромовых покрытий, полученных при одинаковых условиях опыта, имеет место из-за различной природы диффундирующих металлов — Al и Cr.

Что касается особенно сильного возрастания отношения толщины алюминиевого покрытия к толщине хромового при температуре выше 850° (фиг. 3, кривая 3), то возможно, что последнее связано с изменением структуры кристаллической решетки и величины атомного радиуса железа, имеющего место при 906°.

Известно, что пространственно-центрированная кубическая решетка железа (α) при 906° переходит в решетку с центрированными гранями той же симметрии (γ). От типа же решетки зависит также плотность и упаковка атомов данного вещества, выражающаяся в виде функции атомного радиуса.

Для пространственно-центрированной кубической решетки эта зависимость выражается: $s = \frac{1.30}{8^{1/3}} A \cdot 1.64 \cdot 10^{-24}$. В случае же кубической ре-

шетки с центрированными гранями: $s = \frac{1.41}{8^{1/3}} A \cdot 1.64 \cdot 10^{-24}$.

W. Schmidt⁽⁵⁾ установил рентгенографическим путем, что при переходе α -Fe \rightarrow γ -Fe увеличиваются как плотность, так и атомный радиус. Изменение этих факторов очевидно может повлечь соответствующие изменения величины Q .

Дальнейшее более подробное исследование физико-химической природы образующихся покрытий, их строения и толщины даст более ясное представление о механизме изучаемого нами способа, являющегося комбинацией одновременно протекающих процессов: химической реакции и диффузии.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
19 XII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов, ДАН, 18, № 7 (1938); ЖОХ, 8, вып. 9 (1938). ² Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов, А. Т. Григорьев, ЖРХО, 50, 270. ³ S. Dushman a. J. Langmuir, Phys. Rev., 20, 113 (1922). ⁴ J. Langmuir, J. Franklin Inst., 217, 543 (1934). ⁵ W. Schmidt, Erg. d. techn. Röntgenkunde, 3, 195 (1932).