

ХИМИЯ

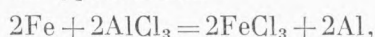
Н. А. ИЗГАРЫШЕВ и Э. С. САРКИСОВ

**ВЗАИМНОЕ ВЫТЕСНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПАРОВ ИХ СОЛЕЙ И
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 18 XII 1937)

Подобно тому, как более электроположительные металлы вытесняются более электроотрицательными из водных растворов их солей, последние реагируют с металлами так же, находясь в парообразном состоянии, в случае, если система: металл—*A* и соль металла—*B* находится в термодинамически неустойчивом состоянии.

Так, Мартин⁽¹⁾ изучал реакцию выделения алюминия железом из паров хлористого алюминия по уравнению:



а Беккер⁽²⁾, Хердт и Костер исследовали реакцию выделения железом хрома из паров его хлористых солей.

К указанным процессам являются близкими, по конечному результату, различные способы наплавления некоторых защитных металлов на поверхность защищаемых от коррозии. Из этой группы процессов большое практическое значение приобрели: горячее лужение, цинкование и т. д., калоризирование и шерардизация, т. е. методы покрытия железа при контакте с нагретым порошком покрывающего металла, обычно алюминия и иногда цинка. Некоторое ограниченное применение получила⁽³⁾ так называемая условно «цементация» железа при контакте с порошком металлического хрома или феррохрома.

Упомянуты также еще не получившие практического применения явления подобной же «цементации» железа и меди порошками металлов: молибдена, кобальта, тантала, ванадия, никеля, циркона, цинка, урана. Известны тоже случаи поглощения медью цинка из паров этого металла⁽⁴⁾ и т. д.

Мы поставили своей основной задачей изучить закономерности при наименее исследованном процессе, т. е. при взаимном вытеснении металлов именно из паров их солей, с целью установить последовательность расположения металлов в ряд по их способности к вытеснению наподобие того, как это уже выполнено для водных растворов и оформлено в виде электролитического ряда напряжений.

Такого рода систематическое исследование может иметь также прикладное значение, так как оно создает возможность осуществить целый ряд защитных покрытий особого типа в целях выявления новых методов борьбы с коррозией, при использовании которых защитный металл не

только покрывает с поверхности, но проникает при реакции замещения глубоко в недра металла, нуждающегося в защите.

Наши первые опыты по вытеснению хромом были проведены следующим образом.

Пары хлоридов для покрытия железа хромом были получены в условиях электрической печи действием на этот металл сухого хлористого водорода, увлекаемого током водорода. Получаемые пары реагировали с железом, на котором осаждался металлический хром. Хлористый водород вытеснялся при прохождении чистого получаемого в электролизере водорода через крепкую соляную кислоту (уд. вес 1.19). Полученная газовая смесь просушивалась серной кислотой, а затем поступала в реакционную фарфоровую трубку длиной в 80 см, с диаметром 2.5 см, помещенную в электрическую печь; в этой трубке располагались покрываемые образцы и электролитический хром в мелких чешуйках, причем вариировало само размещение материалов в трубке: при одних опытах железные образцы помещались непосредственно на хром, в других хром располагался в трубке ближе ко входу хлористого водорода, а образцы укладывались цепочкой почти по всей длине ближе к его выходу. После вытеснения воздуха чистым водородом и нагревания трубки определенное время, при определенной температуре, при пропускании смеси водорода и хлористого водорода с целью проведения реакции трубка остывала при воздушном охлаждении, после чего образцы извлекались для испытаний. Для отдельных опытов вариировались: температура печи, измеряемая пирометром (термопара Pt—Pt—Rh), продолжительность нагревания и концентрация HCl в смеси; это последнее достигалось путем изменения температуры соляной кислоты.

Скорость пропускания водорода сохранялась постоянной (39 пузырьков в минуту по нашему счетчику).

Примененные нами образцы были изготовлены из железа «Armco» и имели форму цилиндров с поверхностью в 1.57 см². Обработанные хромом образцы, при наиболее благоприятных условиях приобретающие светлую блестящую поверхность, испытывались на их стойкость к некоторым коррозионным агентам.

Кроме этого покрытие хромом образцы изучались с помощью цейссовского металлографического микроскопа.

При исследовании влияния продолжительности вытеснения хрома последнее велось при постоянной температуре, или равной 1100°, или около 975° в течение 1, 2, 3, 4 и 7 час. Изменение микроскопической картины выражалось увеличением толщины собственно хромового покрытия при возрастании времени реакции и особенно температуры.

Толщина этих покрытий выражена следующим образом.

Таблица 1

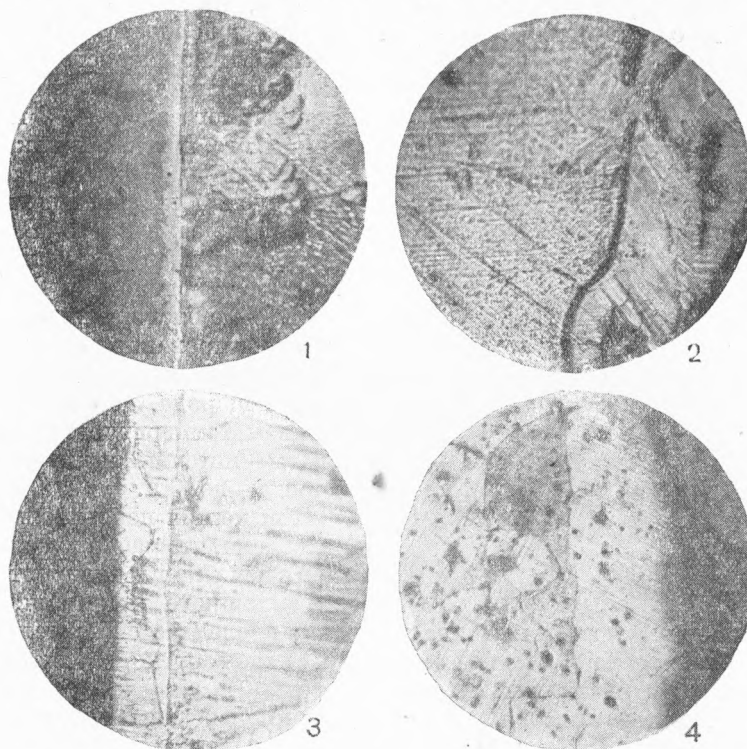
Температура и время обработки . . .	7 час., 1100°	7 час., 975—875°	1 час., 975°
Толщина хромового слоя в мм	0.272	0.119	0.0408

Под слоем хрома образуется промежуточная прослойка (вероятно соединения железа с хромом или их эвтектика), требующая еще особого дополнительного изучения.

Поперечные шлифы через образцы представлены на снимках (фиг. 1—4).

Для испытания защитных свойств наших покрытий образцы помещались в 10% раствор хлористого натрия одновременно с образцами, незащищенными, в разных сосудах. В то время как незащищенные образцы покрывались сплошь ржавчиной в первые же часы испытания, на защищенных хромом образцах коррозия выражалась появлением отдельных

желтых точек ржавчины, причем при более продолжительной металлизации такие точки появлялись лишь через 24 часа. Потери в весе образ-



Фиг. 1—4. 1—хромир. 1 час, $t=975^{\circ}$ ($\times 500$); 2—хромир. 7 час., $s=1\ 100^{\circ}$ ($\times 500$); 3—хромир. 7 час., $t=975-875^{\circ}$ ($\times 500$); 4—хромир. и никелир. 7 час., $t=975^{\circ}$ ($\times 250$).

цов выражались следующими величинами в $\text{г}/\text{см}^2$ за 10 суток пребывания в растворе.

Таблица 2

Температура и время обработки при хромировании . . .	1 час, 975°	7 час., 975°	7 час., $1\ 100^{\circ}$	7 час., $975-875^{\circ}$	7 час., $1\ 100-875^{\circ}$
Потери веса в $\text{г}/\text{см}^2$ в час . . .	$15 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$

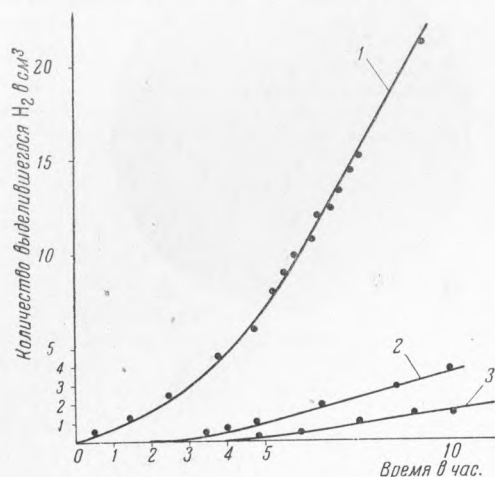
В той же среде незащищенное железо теряло $19 \cdot 10^{-6}$ г.

Повышение температуры обработки до $1\ 100^{\circ}$ отзывается благоприятно на качестве покрытий: их поверхность становится более блестящей при сильном снижении потери веса в растворе соли (см. табл. 2).

Весьма благоприятное действие оказал следующий прием обработки: после нагревания до 975° в течение 4 час. следовала добавочная трехчасовая обработка при 875° .

Еще более удовлетворительные результаты получились в условиях влажного воздуха в присутствии 10% углекислоты и 10% сероводорода. В этом случае образцы подвешивались в банках, через которые равномерно протягивалась упомянутая газовая смесь. В то время как незащищенное железо покрылось черной жидкой стекающей массой уже в первые минуты, образцы, защищенные хромом, при наиболее благоприятных условиях оставались блестящими в течение 50 час., после чего испытания прекращались.

Аналогичный эффект наблюдался в влажном воздухе с примесью 15% сернистого газа. Испытания в нормальном растворе хлористого водорода дали результаты, представленные на фиг. 5, причем о ходе коррозии можно было следить по объему выделенного водорода.



Фиг. 5.

На фиг. 5 скорость растворения железа представлена кривой 1, хромированного железа—2 и железа, покрытого хромом и никелем,—3. В нормальных растворах азотной и уксусной кислот выделения водорода не замечалось. В нормальной серной кислоте выделялось всего 2.5 см³ водорода в 24 часа.

Весьма благоприятное действие при хромировании оказывает также увеличение концентрации HCl в токе водорода, достигаемое повышением температуры соляной кислоты—источника хлористого водорода—до 60°.

При наших первых опытах было выявлено, что расположение образцов в печи не гарантирует их вполне сплошного покрытия, так как они частично прилегают к стенкам трубки; последнее обстоятельство вероятно объясняет появление отдельных пятен от коррозии на некоторых образцах в растворах.

Кроме реакции выделения хрома были произведены предварительные опыты по вытеснению из хлористых солей некоторых других металлов со следующими результатами: вольфрам дает сплошные, блестящие покрытия, а никель—темносерые рыхлые и мягкие осадки. Никель, осаждаемый на железе, уже покрытом хромом, дает несколько более прочные, но все же недостаточно доброкачественные осадки. Наконец осаждение металлов одновременно из солей никеля и хрома, т. е. при одновременном нахождении никеля и хрома в трубке, вновь приводит к образованию блестящих прочных покрытий.

Отношение их к агентам коррозии характеризуется кривой 3 на фиг. 5, которая показывает, что при защите железа одновременно хромом и никелем достигается очень большая устойчивость к сильнейшему агрессору—к соляной кислоте.

Электрохимическая лаборатория.
Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.

Поступило
24 I 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Martin, Contribution à l'étude du revêtement des métaux par des métaux ou alliages métalliques (1924). ² Becker, E. Herdt, C. Koster, ZS. phys. Chem. A, 177, 213 (1936). ³ Н. А. Минкевич, Свойства, термическая обработка и назначение стали и чугуна, 494 (1934). В. И. Николаев, Цементация железа и стали хромом, Сборник статей «Коррозия металлов» (1931). ⁴ Guertler, Metallographie, I, 3, 490 (1921).