

ХИМИЯ

Н. Г. КЛЮЧНИКОВ

ОБ УЧАСТИИ ХЛОРИСТОГО ХРОМА И ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 VI 1950)

Большинство авторов (1-3), считает, что при термических способах хромирования протекают реакции:



или



Г. Н. Дубинин (4) считает, что имеет место реакция



где x , в зависимости от давления и температуры, равен 2 или 3.

Однако опыты по хромированию в парах хлоридов хрома, поставленные Н. С. Горбуновым, дали отрицательные результаты. Поэтому им было высказано сомнение в обязательном участии хлоридов хрома в реакциях хромирования, и насыщение поверхности стали хромом им было объяснено диффузионными процессами (5).

С целью определения валентности хлоридов хрома, участвующих в хромировании, мы производили анализ газовой фазы. Реакционная смесь после проведения хромирования быстро охлаждалась в отсутствие кислорода и феррохром промывался водой, насыщенной углекислым газом. Анализ промывных вод (6), проведенный в атмосфере углекислого газа, показал только наличие двухвалентного хрома и отсутствие трехвалентного.

С целью получения дополнительных доказательств участия хлористого хрома в хромировании были поставлены опыты по хромированию железных пластинок в парах хлоридов хрома в отсутствие феррохрома.

При нагревании железной пластиинки в парах хлористого хрома в последнюю поступило некоторое количество хрома, но ее вес сильно уменьшился и хромового покрытия, вследствие коррозии, получить не удалось.

При хромировании в парах чистого хлористого хрома удалось получить хорошие хромовые покрытия.

Опыт ставился следующим образом: в кварцевой трубке хлорный хром восстанавливается предварительно тщательно очищенным водородом, который пропускался через раскаленный платинированный асбест, фосфорный ангидрид и через сосуд с расплавленным калием. После охлаждения в непосредственной близости от полученного хлористого хрома помещалась железная пластиинка, и трубка закрывалась пробкой; другой ее конец оставался подключенным к источнику водорода.

После нагрева трубы при $800-850^\circ$ в течение 3 часов пла-

стинка покрывалась прочным серебристо-матовым слоем хрома, который можно было также обнаружить на шлифе. На стенках трубы всегда обнаруживалось некоторое количество хлористого железа.

Таким путем показано, что в хромировании принимает участие хлористый хром.

С целью количественной проверки данной реакции № 2 производилось хромирование взвешенных стальных пластинок, имеющих одинаковую площадь. Результаты опытов представлены в табл. 1, в последней графе которой представлены результаты определения хрома, поступившего в образцы (все величины в граммах).

Таблица 1

| № образцов | Вес образцов | | Увеличение веса образцов | Количество хрома в образцах |
|------------|-----------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | до хромирования | после хромирования | | |
| 1 | 1,2782 | 1,2866 | 0,0084 | 0,0148 |
| 2 | 1,4224 | 1,4286 | 0,0062 | 0,0128 |
| 3 | 2,1834 | 2,1826 | 0,0052 | 0,0242 |
| 4 | 2,1982 | 2,2046 | 0,0064 | 0,0220 |

Образцы №№ 1—2 хромировались при 900° в течение 4 часов в порошке феррохрома с добавлением 1% хлорного хрома, а образцы №№ 3—4 хромировались в тех же условиях по хлористо-водородному методу (3).

Из данных табл. 1 видно, что при хромировании происходит некоторое увеличение веса образцов. Это отмечалось также Н. С. Горбуновым (7).

Ввиду того что атомный вес хрома меньше атомного веса железа, при наличии обменной реакции № 2 следует ожидать уменьшения веса образцов при хромировании.

Контактная диффузия хрома не может объяснить увеличения веса образцов, так как коэффициент диффузии хрома при 900° имеет незначительную величину; наши опыты по хромированию, поставленные в тех же условиях, но в отсутствие хлоридов хрома, дали крайне незначительное изменение веса.

Непосредственное поступление хрома в образцы без замещения атомов железа мы объясняем восстановлением хлоридов хрома водородом; водород, всегда присутствующий в тех или иных количествах в газовой фазе (например, из следов паров воды), растворяясь в поверхностном слое железа, переходит в активное атомарное состояние и производит восстановление хрома:



Данное предположение подтверждается опытами по хромированию стальных пластинок, которые содержали большее количество растворенного водорода. В табл. 2 приведены данные по хромированию стальных пластинок, покрытых слоем электролитического железа (образцы №№ 1—3) и слоем электролитического хрома (образцы №№ 4—6) (все величины в граммах).

Хромирование производилось при 900° в течение 4 часов по хлористо-водородному методу (3). Данные табл. 2, в отличие от ранее приведенных данных, показывают резкое увеличение веса образцов, особенно в случае электролитического хрома, который содержит около 300—400 см³ водорода на 1 кг хрома (8).

Толщина слоя хрома, полученного в последнем случае, в 5—10 раз

больше по сравнению с хромовыми покрытиями, возникающими при хромировании железа, не содержащего растворенного водорода.

Таблица 2

| №№ образцов | Вес образцов | | Увеличение веса образцов | Количество хрома в образцах |
|-------------|-----------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | до хромирования | после хромирования | | |
| 1 | 2,1902 | 2,2052 | 0,0150 | 0,0186 |
| 2 | 2,0848 | 2,0970 | 0,0122 | 0,0150 |
| 3 | 2,0566 | 2,0686 | 0,0120 | 0,0152 |
| 4 | 1,2482 | 1,3729 | 0,1246 | 0,1292 |
| 5 | 1,2416 | 1,3674 | 0,1258 | 0,1308 |
| 6 | 1,2318 | 1,3503 | 0,1185 | 0,1262 |

Участие водорода, растворенного в металлах, в реакции восстановления хлористого хрома проверялось другими методами, в частности: хромированием железных пластинок, выдержанных предварительно в атмосфере водорода, хромированием тонкостенной железной трубы, в которой создавалось небольшое избыточное давление водорода, хромированием различных электролитических металлов. Во всех случаях наблюдалось увеличение поступления хрома на единицу хромируемой поверхности, по сравнению с образцами, не подвергавшимися такой обработке водородом.

Выводы

1. Показано, что при термическом способе хромирования хлорид хрома всегда присутствует только в двухвалентном состоянии и хромирование можно проводить в атмосфере последнего в отсутствие феррохрома.

2. Обнаружено, что водород, растворенный в металлах, принимает участие в реакциях хромирования и в некоторых случаях увеличивает в 5—10 раз поступление хрома в образцы.

Поступило
10 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. С. Саркисов, ДАН, 22, № 6 (1939). ² Н. А. Изгарышев, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 673 (1941). ³ В. И. Ахаров, Тр. ИММ УФАН, 4 (1941). ⁴ Г. Н. Дубинин, Бюлл. Ин-та техн. экон. инф., № 6 (1946). ⁵ Н. С. Горбунов и И. Д. Юдин, Диффузионные хромовые покрытия, Изд. АН СССР, 1946. ⁶ И. В. Тананеев, Объемный анализ, Свердловск, 1939, стр. 356. ⁷ Н. С. Горбунов и Ф. С. Барышанская, ДАН, 37, № 9 (1942). ⁸ Ж. Биллите, Основы гальванотехники, 1941, стр. 19.