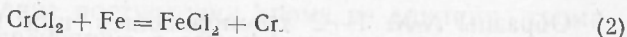
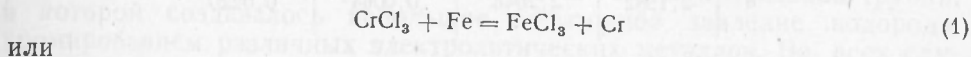


Н. Г. КЛЮЧНИКОВ

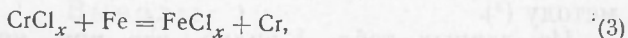
## ОБ УЧАСТИИ ХЛОРИСТОГО ХРОМА И ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

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

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



Г. Н. Дубинин (<sup>4</sup>) 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 (<sup>5</sup>).

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 (<sup>6</sup>), 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 пластинки 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 восстанавливался 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 пластинка, и трубка закрывалась пробкой; другой ее конец оставался подключенным к источнику водорода.

После нагрева трубки при 800—850° в течение 3 часов пла-

стинка покрывалась прочным серебристо-матовым слоем хрома, который можно было также обнаружить на шлифе. На стенках трубки 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

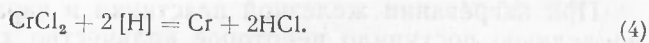
Образцы №№ 1—2 хромировались при 900° в течение 4 часов в порошке феррохрома с добавлением 1% хлорного хрома, а образцы №№ 3—4 хромировались в тех же условиях по хлористо-водородному методу (3).

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 см<sup>3</sup> 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.

Т а б л и ц а 2

№№ образ- цов	Вес образцов		Увеличение веса образцов	Количество хрома в образцах
	до хроми- рования	после хромиро- вания		
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 трубки, 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.

#### В ы в о д ы

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

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