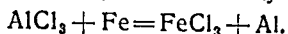


Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

ВЗАИМНОЕ ВЫТЕСНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПАРОВ ИХ СОЛЕЙ
И ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ¹

Разработан метод покрытия путем вытеснения металлов из паров их солей. Подробному исследованию подвергнуты процессы вытеснения Cr и Al из паров их хлоридов; изучены диффузные слои, образующиеся этими металлами в железе и сталях. Показана коррозионная устойчивость и жаростойкость деталей, защищенных Cr, и большая жароустойчивость, защищенных Al.

Метод покрытия из паров солей [1] по своей основной идее коренным образом отличается от всех других методов получения металлических покрытий, будучи основан на применении реакции взаимного вытеснения металлов, которая, в применении к взаимодействию железа и пара хлористого алюминия, протекает следующим образом:

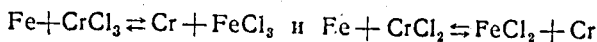


Вытесненный металл, осаждаясь на поверхности защищаемого металла на месте улетучившихся атомов последнего, диффундирует внутрь железа при наличии достаточно высокой температуры.

Первый процесс взаимного вытеснения металлов разработал Мартин [2], который получил на железных сплавах диффузное алюминиевое покрытие (сплав Al — Fe). Процесс проводился в печи-реторте, причем хлористый алюминий образовывался из алюминиевого порошка и хлористого аммония в присутствии порошка глинозема (45% Al, 45% $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{NH}_4\text{Cl}$), в участке, нагретом до 600°. Получившиеся пары дальше проходили мимо железных образцов, выделяя на них алюминий при 1000°.

Затем Беккер, Хертель и Кастер [3] показали возможность выделения таким же способом хрома на железе и образования на нем диффузных слоев.

С 1937 г. Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов предприняли систематическое экспериментальное изучение процессов вытеснения металлов из паров солей, начав с исследования процессов выделения хрома на обычном железе и его сплавах, которые реагируют по уравнениям:



для тех случаев, когда при условии высокой температуры и в присутствии водорода CrCl_2 переходит в CrCl_3 .

Исследования пришлось вести чисто экспериментальным путем, так как применение уравнений химической термодинамики оказалось невозможным вследствие отсутствия необходимых термодинамических данных по теплотам образования солей хрома, их теплоемкости и т. д.

¹ Доложено на заседании Отделения химических наук АН СССР 28 мая 1941 г.

Наши опыты выполнялись в трубчатых электропечах все более и более совершенствуемого типа. Пары получались либо путем возгонки хлоридов хрома, либо при действии сухого хлористоводородного газа на порошок металлического хрома в токе водорода; последний газ вводился также в случае применения CrCl_3 . В последнее

время мы стали применять комбинированные смеси из хрома и его хлорида, в некоторых случаях нанесенного на пористые тела.

Решая основную задачу о выборе температур процесса, мы остановились на пределах ее от 850 до 1000°, так как это обеспечивало не только возникновение процесса вытеснения, но и достаточно глубокую и быструю диффузию хрома, о чем свидетельствуют данные, полученные

нами путем измерения металлографическим микроскопом, приведенные в табл. 1.

Выбранные нами температурные пределы [4] также обеспечивали достаточную летучесть как солям хрома, так и железа, как это видно из табл. 2.

Таблица 1

Темп., °C	Продолжительность обработки, час.	Толщина диффузного хромового слоя, мм
1100	1	0,272
975—875	7	0,119
975	1	0,0408

Таблица 2

Упругость паров хлоридов Al, Fe и Cr при абсолютных температурах по таблицам Ландольта — Бернштейна

AlCl_3		FeCl_3		CrCl_3	
Темп., °K	Упругость, мм	Темп., °K	Упругость, мм	Темп., °K	Упругость, мм
341	0,8	473	9,1	973	14,2
436	228	513	67	1073	47
454	960	553	387	1173	140,2
		586	575	1273	278,2

Те же температуры табл. 1 оказались благоприятными для образования хлорида хрома из хрома и хлористого водорода.

Дальнейшее изучение процесса хромирования показало, что он обратим, так как при действии паров FeCl_3 , взятых в избытке, на металлический хром, последний в свою очередь вытесняет железо, осаждающееся на поверхности хрома.

Наконец, была установлена возможность пользоваться для проведения паров хлорида над железом непосредственно воздухом, не применяя водорода.

При обработке образцов и деталей различных аппаратов, в зависимости от их материала и первоначального состояния поверхности, они получают блестящими или светлосерыми матовыми, причем среднее содержание хрома, согласно данным анализа, было ориентировочно около 15%, на глубину около 0,2 мм; в самых поверхностных слоях его концентрация много выше. Согласно электронографи-

ческим исследованиям Н. А. Шишакова, поверхность состоит нацело из ориентированных γ -кристаллов хрома.

Толщины слоя с хромом в миллиметрах, полученные для стали с 0,4% углерода, приведены в табл. 3.

Теоретическая связь скорости диффузии металлов в сплавах с температурой представлена уравнением Дэчмена и Лэнгмюра

$$D = Ae^{-Q/RT},$$

где D — коэффициент диффузии, Q — величина, аналогичная энергии активации химических реакций, e —

основание натуральных логарифмов; а $A = \frac{Q}{Nh} \delta^2$, где N — число Авогадро, h — постоянная Планка, δ — толщина диффузного слоя.

В нашем исследовании было применено эмпирическое уравнение такого же типа $X = Ae^{-\frac{B}{RT}}$, в которое входят эмпирические константы A и B , вследствие трудностей, связанных с введением всех теоретических величин, предусматриваемых цитируемым уравнением.

В табл. 4 приведены глубины покрытия $X_{\text{эксп}}$, найденные экспериментально для более высоких температур при обработке в течение 6 часов (на электролитическом железе) и $X_{\text{выч}}$, полученные по нашему уравнению, хорошо совпадающие между собой.

Таблица 4

$X_{\text{эксп.}}$ мм	$X_{\text{выч.}}$ мм	Темп., °C
0,098	0,097	1198
0,124	0,123	1223
0,195	0,197	1273
0,315	0,294	1323
0,463	0,433	1373

Для того чтобы сравнить скорость диффузии в металле при реакции вытеснения со скоростью обычной диффузии хрома с поверхности при одинаковых температурах и времени, была изучена скорость диффузии хрома, нанесенного на поверхность железа обычным электролитическим способом при последующем нагреве.

Как видно из табл. 5, скорость диффузии металла, внедряемого реакцией обменного разложения, много больше, чем скорость обычной термической диффузии в течение 5 час. при 950° (гальванотермическая обработка).

Таблица показывает большую воспроизводимость и, следовательно, достоверность экспериментальных результатов.

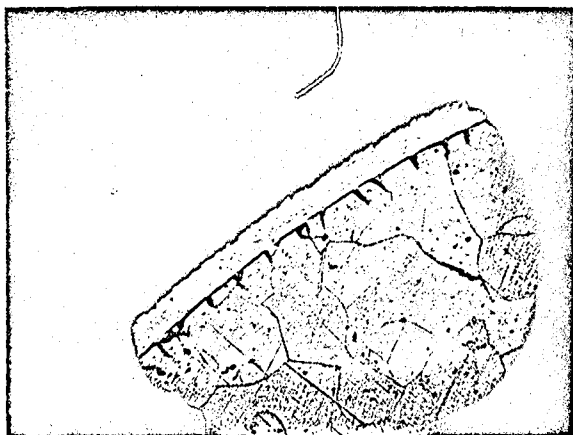
Металлографические исследования показывают, согласно, например, фотографии фиг. 1 (ув. 120), что на поверхности возникает светлый сплошной слой, не травящийся в спиртовых растворах азотной и пик-

Таблица 3

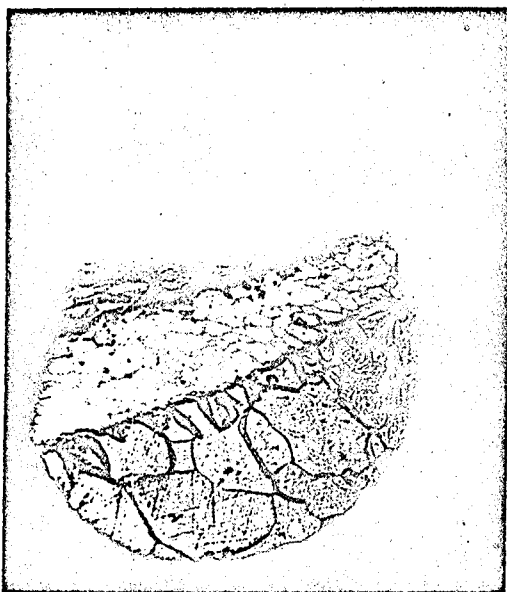
Темп., °C	Продолжитель- ность обработки, час.	Толща слоя, мм	
		с Cr	с Al
850	4	0,032	0,057
1000	4	0,108	0,252
1150	4	0,253	0,926

Таблица 5

№ образ- ца	Толщина слоя с Cr, мм	
	из паров	при гальвано- термической обработке
1	0,186	0,047
2	0,182	0,040
3	0,191	0,049
4	0,188	0,046
5	0,190	0,040



Фиг. 1. Железо „Армко“, $\times 120$, травлено спиртовым раствором HNO_3



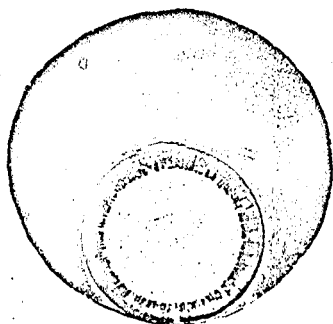
Фиг. 2. Железо „Армко“, $\times 240$, травлено смесью HCl с HNO_3

риновой кислот, состоящий из твердого раствора железа и хрома, вероятно, с примесью карбидов в случае сталей со значительным содержанием углерода.

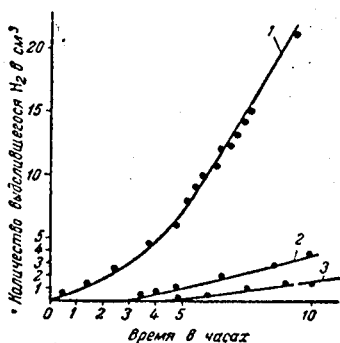
Далее по направлению внутрь металла наблюдается промежуточная темная прослойка эвтектики (или эвтектоида), связывающая верх-

ний слой с кристаллами сердцевины образца, которые, вернее всего, тоже содержат хром в виде твердого раствора, но с меньшей концентрацией. Темная прослойка бывает резче и толще при большом содержании углерода.

На фиг. 2 (ув. 240) показаны результаты травления, применяемого для высокохромистых сталей действием смеси кислот серной, соляной и азотной. Фиг. 3 (ув. 4) показывает результаты травления внешнего алюминиевого слоя спиртовым раствором азотной кислоты.



Фиг. 3. Al-покрытие при 1000 $\times$, 4, травлено спиртовым раствором HNO₃



Фиг. 4

При испытании химической стойкости наши хромированные образцы и детали показали весьма значительную коррозионную устойчивость в воздухе, насыщенном водяными парами с примесью около 10% либо сернистого газа, либо сероводорода.

Так, при пропускании этих газов 50 час. через сосуды с находящимися в них хромированными образцами последние совсем не изменили своей светлой поверхности, между тем как незащищенные образцы давно покрылись черными массами продуктов коррозии.

Сильно замедляется также коррозия хромированных образцов в 10%-ном растворе хлористого натрия, причем эффективность защитного действия зависит от условий хромирования, как видно из табл. 6.

Таблица 6

Продолжит. обработки, час.	Темп., °C	Потеря веса, г/см²·час	Примечание
1	975	$15 \cdot 10^{-6}$	Незащищенный образец при испытании в тех же условиях потерял в весе $19 \cdot 10^{-6}$ г/см²·час.
7	975	$3 \cdot 10^{-6}$	
7	1100	$1,5 \cdot 10^{-6}$	
7	975 — 875	$0,5 \cdot 10^{-6}$	

Скорость растворения в 15%-ном растворе хлористого водорода показана на фиг. 4, где на абсциссе отмечено время выдержки в соляной кислоте, а на ординате — количество кубических сантиметров выделяемого водорода, показывающих скорости процесса. Кривая 2, относящаяся к хромированному образцу, показывает, что скорость

растворения его много меньше, чем скорость нехромированного образца, изображаемая кривой 1. Кривая 3 показывает, что при совместном внедрении в железо хрома и никеля из их паров, скорость растворения понижается еще больше, чем для хромированных образцов. Растворение хромированных образцов в серной кислоте протекает еще много медленнее и почти совсем незаметно в азотной кислоте (включая и концентрированную).

Таким образом, наши эксперименты показали, что методом хромирования из паров солей получают на железе и стали высокохромистые слои со свойствами нержавеющей железа и стали, прочно сцепленные с недрами металла, выдерживающие кроме того последующую термическую обработку, включая даже закалку, а также прокатку.

Всепроникающие пары способны давать покрытия внутри труб, во всех углублениях сложных деталей, что делает данный способ защиты пригодным во всех случаях, когда невозможно или затруднительно применение других, более старых методов. Стоимость покрытия при этом не может быть выше стоимости старого способа "цементации" хромом или алюминием, и вероятно, окажется значительно ниже, так как для покрытия из паров солей требуется значительно меньше времени и более низкая температура (3—6 час. вместо 12—40 и 900—1000° вместо 1200°).

При массовых покрытиях могут, вероятно, быть применены автоматические установки азотирования или цементирования углеродом из газовой фазы.

Разрабатывая способ алюминирования, мы пользовались теми же приемами, что и при хромировании, причем вполне благоприятной температурой оказалось 1000°. Хлористый алюминий получался действием сухого хлористого водорода на алюминий в токе водорода.

О толщине покрытий алюминия можно судить по данным табл. 3. Предназначая алюминирование для поднятия жароустойчивости, мы испытывали стойкость покрытых предметов в токе светильного газа при 800°.

В течение 7 час. они не подвергались никакому изменению, между тем как незащищенные образцы подвергались интенсивной коррозии.

Единовременные покрытия хромом и алюминием

Выбор такого покрытия оправдывается тем, что в литературе [5] имеются указания на то, что присутствие алюминия в сплавах железа с хромом значительно повышает их жароупорность и химическую стойкость, причем последнее обстоятельство, повидимому, обусловлено тем, что железо, алюминий и хром образуют в довольно широких пределах твердые растворы, которые способствуют внутреннему и внешнему пассивированию металлов.

Опыты ставились в ранее описанных трубчатых печах, причем сплав из 50% хрома и 50% алюминия (темп. пл. 1000°), помещенный с одного края фарфоровой трубки, подвергался действию сухого водорода с примесью хлористого водорода; образующиеся хлориды, в свою очередь, давали с поверхностью покрываемых образцов сплав железо — хром — алюминий.

Получаемые покрытия оказались блестящими, светлыми, прочно срастающимися с железом и не отскакивающими при ударах. Толщина покрытий при обработке образцов в течение 6 час. зависит от температуры их обработки, как это видно из табл. 7, показывающей значительное увеличение толщины при повышении температуры.

Таблица 7

Темп. обработки, °C	950	1000	1050	1100
Толщина покрытия, мм	0,121	0,194	0,403	0,886

Качественный анализ показал наличие значительных количеств хрома и алюминия в поверхностных слоях образцов. При металлографическом исследовании поперечных шлифов, приготовленных из непокрытых и покрытых образцов, было обнаружено, что получаемые покрытия отделяются от нетронутой сердцевины образца некоторой границей.

В целях предварительного испытания жароустойчивости покрытия при 1100°, образцы железа «армко» подвергались действию протекающего светильного газа при 1050° в течение 10 час. Результаты взвешивания образцов до испытания и после него, представленные в табл. 8,

Таблица 8

№ образца	Вес образцов, г		Разница в весе, г
	до испытания	после испытания	
1	1,6721	1,6700	0,0021
2	1,5873	1,5840	0,0033
3	1,6313	1,6275	0,0038
4	1,6512	1,6481	0,0031
5	1,6640	1,6621	0,0019

показывают, что среднее уменьшение веса равно всего 0,0013 г/см²; внешний вид покрытых образцов почти совсем не изменялся, между тем как незащищенное железо оказывалось сильно разъеденным. В согласии с обычными представлениями о причинах пассивности следует думать, что непосредственной ее причиной должна явиться пленка из окислов всех трех металлов, представляющая, вероятно, твердый раствор этих окислов, выгодно отличающаяся от пленок чистого железа и алюминия своей особенной стойкостью.

Твердые растворы металлов, с своей стороны, создают особо благоприятные условия для образования на них устойчивых пленок, саморегенирующихся в случае повреждений.

Единовременные покрытия железа хромом и серебром

Изучение такого сплава представляется интересным потому, что серебро относится как к железу, так и к хрому совершенно иначе, чем алюминий: оно дает с ними гетерогенную смесь твердых растворов, причем как железо, так и хром образуют с серебром жидкие двухфазные системы.

Метод получения летучих хлоридов серебра и хрома в той же

печи был несколько иным. Смесь сухого хлористого серебра и хрома составлялась в равных отношениях, причем летучие хлориды этих металлов реагировали с железом, создавая на его поверхности блестящие золотистые защитные слои. Толщина такого слоя, получающегося при 950° в течение 6 час., оказалась равной 0,183 мм; как показывают снимки соответствующих шлифов, покрытие состоит из толстого слоя, прилегающего к сердцевине железа. Сердцевина в этом случае не остается без изменения, но приобретает дендритную структуру, повидимому, в результате глубокой диффузии серебра.

Покрyтия прочно срастались с железом. Испытания покрытий на их коррозионную устойчивость, производившиеся обычным способом при погружении в 3%-ный раствор хлористого натрия, показали, что в течение 10 суток ни вес, ни внешний вид покрытых образцов совершенно не изменились, между тем как незащищенные образцы сильно заржавели в течение первых же часов.

Кроме того, нами были получены удачные результаты для процессов молибденирования, вольфрамирования и свинцевания. Оказалось возможным выделить вольфрам на алюминии из карбинола вольфрама.

Выводы

1. Показана возможность вытеснения железом и сталями и получения на них сплошных осадков хрома, алюминия, вольфрама, молибдена, свинца, сплавов: хром — никель, хром — серебро, хром — алюминий из паров их солей; установлено, что вольфрам вытесняется алюминием из его карбинола.

2. Вследствие наибольшего практического значения были более детально изучены процессы вытеснения хрома и алюминия из паров их хлоридов. Изучены диффузионные слои, образуемые этими металлами в железе и сталях.

3. Доказана большая коррозионная устойчивость и жароустойчивость деталей, защищенных хромом, и большая жароустойчивость, защищенных алюминием.

4. В настоящее время метод разработан настолько, что он может быть испытан в полужаводских установках-печах. Конструкция печей должна быть приспособлена к особенностям покрываемых деталей, но для большего числа случаев могут быть приспособлены печи, применяемые для газовой цементации углеродом.

Внедрение этого метода в производство даст возможность в ряде случаев отказаться от цветных металлов и дорогих высоколегированных сплавов.

Академия Наук СССР
Коллоидно-электрохимический институт

Поступило
6. VI. 1941

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и Э. Саркисов, ДАН, 18, 6 (1938); ЖОХ, 8, 830, 9 (1938). Э. С. Саркисов, ДАН, 22, 6 (1939), Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов, ДАН, 27, 6, 458 (1940).
2. Martin, Contribution à l'étude du revêtement des métaux par des métaux ou alliages métalliques. 1924.
3. Becker, Hertel und Kaster, Ztschr. für phys. Chem., A, 177, 213 (1936).
4. Landolt—Bernstein, Phys.-chem. Tab.
5. И. И. Корнилов, В. С. Михеев, О. К. Коненко-Грачева, ДАН, 24, 9 (1939).

**N. A. ISGARISHEV. THE MUTUAL DISPLACEMENT OF METALS FROM THE
VAPOURS OF THEIR SALTS AND THE UTILIZATION OF THIS PROCESSES
FOR PROTECTION OF METALS**

SUMMARY

1. The possibility of displacement by iron and steels and of preparing the continuous deposits of chromium, aluminium, tungsten, molybdenum, lead, the alloys: chromium-nickel, chromium-silver, chromium-aluminium from the vapours of their salts and the fact that tungsten is displaced from its carbonyl by aluminium have been shown.

2. On account of the gravest practical importance the processes of displacement of chromium, and aluminium from the vapours of their chlorides have been studied in more detail. The diffusion layers formed by these metals in iron and steels have been studied.

3. The greater corrosion stability and fireproofness of details protected by chromium and greater fireproofness of those protected by aluminium have been demonstrated.

4. At present the method is thus far developed that it may be tested in semi-industrial plants, viz. furnaces. The construction of the furnaces must be adapted to the peculiarities of the details to be protected, but in a great number of cases the furnaces used in gas cementation by carbon may be utilized. The grounding of this method in industry will give, in many cases, a possibility of rejecting non-ferrous metals and expensive alloys.

Academy of Sciences of the USSR
Colloid-Electrochemical Institute