

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

Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов

(Электрохимическая лаборатория коллоидо-электрохимического ин-та Всесоюзной Академии наук)

Подобно тому как более электроположительные металлы вытесняются более электроотрицательными из водных растворов их солей, последние реагируют с металлами, также находясь в парообразном состоянии, в случае, если система — металл А и соль металла В — находится в термодинамически неустойчивом состоянии.

Так, Мартин¹ изучал реакцию выделения алюминия железом из паров хлористого алюминия по уравнению



а Бекер,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 защищающих металлов на поверхность защищаемую от коррозии. Из этой группы процессов большое практическое значение приобрели: горячее лужение, цинкование и т. д. а также калоризирование и шерардизация, т. е. методы покрытия железа при контакте с нагретым порошком покрывающего металла, обычно алюминия и иногда цинка. Некоторое ограниченное применение получила³ так называемая условно „цементация“ железа при контакте с порошком металлического хрома или феррохрома.

Упоминаются также еще не получившие практического применения явления подобной же „цементации“ железа и меди порошками металлов: молибдена, кобальта, тантала, ванадия, никеля, циркона, цинка, урана. Известны также случаи поглощения медью цинка из паров этого металла⁴ 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 их расположения 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 особенного 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 выделению 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 по-

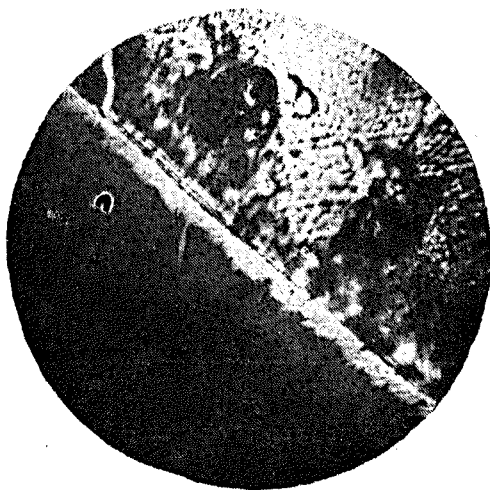


Рис. 1. Хромирование — 1 ч., т-ра 975°:
Увелич. в 500 раз.

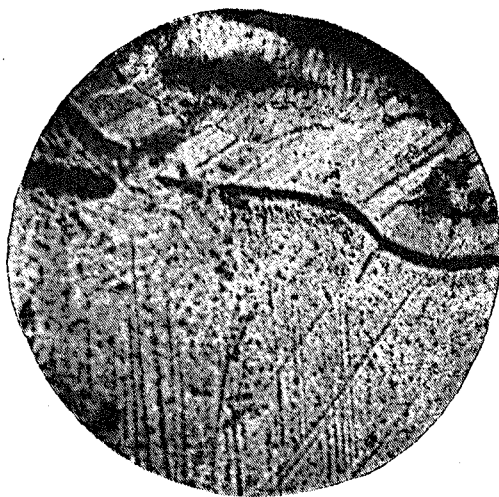


Рис. 2. Хромирование — 7 ч., т-ра 1100°.
Увелич. в 500 раз.



Рис. 3. Хромирование — 7 ч., т-ра 975—875°.
Увелич. в 500 раз.

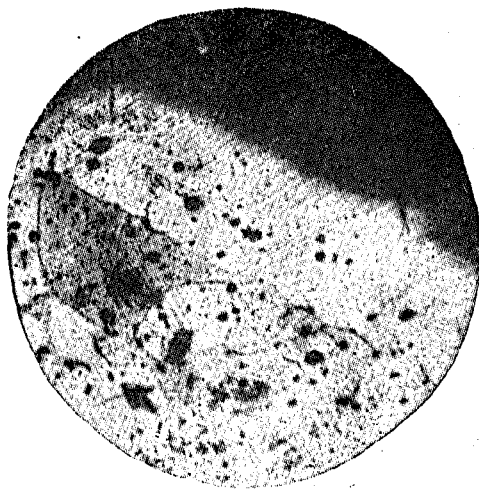


Рис. 4. Хромирование и никелирование —
7 ч., т-ра 975°. Увелич. в 250 раз.



Рис. 5. Железо. Увелич. в 250 раз.



Рис. 6. Хромирование — 7 ч., т-ра 975—875°. Увелич. в 500 раз.



Рис. 7. Вольфрам — 7 ч., т-ра 1100°. Увелич. в 500 раз.



Рис. 8. Хромирование и никелирование — 7 ч., т-ра 975°. Увелич. в 500 раз.

лучаемого в электролизере электролитического 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 варьировалось само размещение материалов в трубке: при одних опытах железные образцы помещались непосредственно на хром, в других хром располагался в трубке ближе к 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.

При опытах варьировались температура печи, измеряемая пирометром (термометра 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 Agtso и имели форму цилиндриков с поверхностью 1,57 см².

Обработанные хромом образцы, при наиболее благоприятных условиях приобретавшие светлую блестящую поверхность, испытывались на их стойкость к некоторым коррозионным агентам.

Кроме этого, покрытые хромом образцы изучались с помощью цейссовского металлографического микроскопа.

При исследовании влияния продолжительности вытеснения хрома последнее велось при постоянных температурах: или равной 1100°, или около 975° в течение 1, 2, 3, 4 и 7 часов, причем изменение микроскопической картины поперечных сечений образцов выражалось увеличением толщины собственно хромового покрытия при возрастании времени реакции.

Толщина этих покрытий выражена следующим образом:

ТАБЛИЦА 1

Время обработки	7 час. при 1100°	7 час. при 975—875°	1 час при 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 рис. 1—5.

О внешнем виде образцов при увеличении 500 дают возможность судить, по сравнению с непокрытым железом, рис. 6—8.

Для испытания защитных свойств наших покрытий образцы помещались в 10%-ный раствор хлористого натрия одновременно с образцами, незащищенными в разных сосудах. Между тем 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 образцов выражались следующими величинами в миллиграммах на 1 см² за 10 суток пребывания в растворе.

ТАБЛИЦА 2

Температура при хромировании	975° (1 час)	975° (7 час.)	1100° (7 час.)	975—875° (7 час.)	1100—875° (7 час.)
Потери веса в г на 1 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 непокрытое железо теряло $19 \cdot 10^{-6}$ г. ●

Повышение температуры обработки до 1100° также отзывается благоприятно на качестве покрытий: их поверхность становится более блестящей при сильном снижении потери веса в растворе соли согласно той же табл. 2.

Весьма благоприятное действие оказал следующий прием обработки: после нагревания до 1100° в течение 4 часов 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. Между тем как незащищенное железо покрылось черной жидкой стекающей массой уже в первые минуты, образцы, защищенные хромом, при наиболее благоприятных условиях оставались блестящими в течение 50 часов, после чего испытания прекращались.

Аналогичный эффект наблюдался во влажном воздухе с примесью 15% сернистого газа. Испытания в 10%-ном растворе хлористого водорода дали результаты, представленные на рис. 9, причем о ходе коррозии можно было следить по объему выделенного водорода.

На рис. 9 скорость растворения железа представлена кривой 1, хромированного железа — кривой 2 и железа, покрытого хромом и никелем — кривой 3.

Весьма благоприятное действие 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 — темно-серые 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,

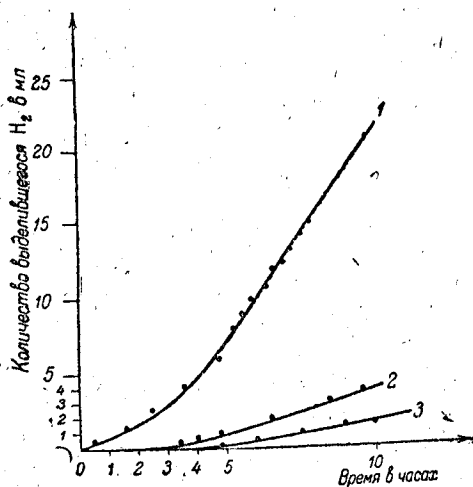


Рис. 9.

* Осаждение можно вести также из паров заранее приготовленных хлоридов.

т. е. при одновременном нахождении хлоридов никеля и хрома в трубке вновь приводит к образованию блестящих прочных покрытий.

Отношение их к агентам коррозии характеризуется кривой 3 на рис. 9.

Главные результаты

1. Был сконструирован прибор для вытеснения металлов из паров их солей другими вытесняющими металлами.

2. Были выявлены некоторые основные условия, необходимые для протекания процесса вытеснения хрома железом.

3. Покрытия, полученные при этих опытах, были испытаны на их стойкость к некоторым важнейшим агентам коррозии, причем были выяснены некоторые условия, при которых особенно сильно повышается химическая стойкость образцов.

4. Ознакомление с микроструктурой покрытий показало, что под поверхностным покровом хрома возникает промежуточный слой, природа которого требует дальнейшего изучения.

5. Прочные блестящие покрытия получены также при совместном вытеснении хрома и никкеля, а также вольфрама.

6. Первые опыты приводят к выводу, что нашим способом можно пользоваться для получения на поверхности сталей и железа защитных покрытий из соответствующих металлов, под которыми образуются по видимому их железные сплавы типа „нержавеющих“; таким образом как будто создается особенно надежная защита покрываемого металла.

7. В дальнейшем опыты с вытеснением хрома и других металлов железом и другими металлами будут продолжены в новой печи, в которой должны быть устранены недостатки нашей первой конструкции.

Особое внимание кроме этого должно быть уделено добавочной термической обработке уже металлизированных образцов в целях создания физико-химических состояний системы, гарантирующих наибольшую химическую устойчивость защищаемых предметов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin, Contribution à l'étude du revêtement des métaux par des métaux ou alliages métalliques (1924). — 2. Becker, Herdt, Koster, Z. phys. Ch., A., 177, 213, (1936). — 3. Н. А. Минкевич, Свойства, термическая обработка и назначение стали и чугуна 49, (1934); В. И. Николаев, Цементация железа и стали хромом, Сборн. ст. „Коррозия металлов“. Москва (1931). — 4. Gürtler, Metallographie, III (написанный Кременом), 490 (1921).

Поступило в Редакцию
2 декабря 1937 г.