

Научная статья

УДК 541.35

doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.019

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ХРОМА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-CrCl₃-Cr

Артём Николаевич Грязнов¹, Владимир Сергеевич Долматов²

¹Мурманский арктический университет, Апатитский филиал, Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹astagarnole@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-4660-1055>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Аннотация

Выполнен электрохимический синтез покрытий карбидов хрома на поверхности углеродных волокон методом бестокового переноса в расплаве солей. Приведены результаты рентгенофазового анализа и данные сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова:

бестоковый перенос, электрохимический синтез, углеродное волокно, солевой расплав, карбиды хрома, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ

Для цитирования:

Грязнов А. Н., Долматов В. С. Электрохимический синтез покрытий карбидов хрома на поверхности углеродных волокон в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃-Cr // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 124–129. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.019.

Original article

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM CARBIDES COATINGS ON THE SURFACE OF CARBON FIBERS IN NaCl-KCl-CrCl₃-Cr MELT

Artem N. Gryaznov¹, Vladimir S. Dolmatov²

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹astagarnole@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-4660-1055>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Abstract

The paper presents results of electrochemical synthesis of chromium carbide coatings on the surface of carbon fibers by the method of currentless transfer in the melt of salts is carried out. The results of X-ray diffraction analysis of the obtained coatings, as well as scanning electron microscope images are presented.

Keywords:

currentless transfer, electrochemical synthesis, carbon fiber, melt of salts, chromium carbides, scanning electron microscope, X-ray diffraction analysis

For citation:

Gryaznov A. N., Dolmatov V. S. Electrochemical synthesis of chromium carbides coatings on the surface of carbon fibers in NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 124–129. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.019.

Введение

Создание функциональных материалов с высокими характеристиками — одна из главных задач современности. Научное сообщество интересуется синтезом и изучением свойств новых функциональных композитов для повышения эксплуатационных характеристик механизмов и техники. Такие материалы должны обладать высокой жаростойкостью, твёрдостью, сопротивлением

к истиранию и агрессивной среде. Например, защитные покрытия на сталях улучшают свойства деталей машин, в том числе в работе с кислотами и щелочами. Такими защитными покрытиями могут служить карбиды тугоплавких металлов [1–3].

Карбиды тугоплавких металлов обладают не только защитными свойствами. Первые сообщения о каталитических свойствах карбидов различных металлов появились уже в 1970-х гг. в работах М. Будара [Boudart] с соавторами [4–5]. Так, например, карбид вольфрама катализирует образование воды из водорода и кислорода при комнатной температуре, хотя ранее было известно, что только платина, палладий и родий катализируют удаление адсорбированного кислорода водородом с образованием воды без дополнительного нагрева системы [6].

Ранее в лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии уже были синтезированы и изучены электрокаталитические свойства композитных материалов на основе карбидов тантала, ниобия и молибдена [1–3, 7]. Для создания новых композитных материалов необходимо получить карбиды хрома на углеродных волокнах при различных условиях синтеза.

Карбид хрома может быть получен различными методами, например, самым распространённым — физическим осаждением из газовой фазы (PVD). Другие методы синтеза, такие как электронно-лучевая плавка, плазменно-дуговая сварка и т. д., также широко известны [8–12]. Использование электрохимических методов синтеза в расплавленных солях для покрытий карбидов тугоплавких металлов имеет большие преимущества: равномерность покрытий на сложных изделиях, низкая пористость, высокая адгезия и др. [2].

Целью данной работы было получение покрытий карбидов хрома на подложке из углеродных волокон марки Карбопон-В-22 электрохимическим методом в среде расплавленных солей.

Методика эксперимента

Для нанесения покрытий карбида хрома использовали механизм бестокового переноса через расплав солей, состоящий из эквимольной смеси NaCl-KCl, хлорида хрома (III) и металлического хрома на дне тигля. Процесс проводился в реторте из нержавеющей стали в атмосфере инертного газа аргона при температуре 850 и 950 °C в течение 1–16 ч.

Результаты исследований

Метод бестокового переноса является электрохимическим методом синтеза, поскольку кинетика этого процесса подчиняется законам электрохимической кинетики. Механизм протекающего в электролите процесса можно описать следующим образом. Металлический хром на дне стеклоуглеродного тигля взаимодействует с собственной солью [13]:



где равновесие нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1,5 раза. Хром в расплаве присутствует главным образом в виде катионов Cr^{2+} , что подтверждается [14]: при электровосстановлении ионов Cr (III) на полярограмме наблюдаются две отчётливые волны, которые хорошо разделены.

Катионы в промежуточной степени окисления Cr^{2+} диффундируют к углеродному волокну и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома [15] и комплексов хрома в высшей степени окисления:



Движущей силой реакций (2–5) является энергия карбидообразования ΔG . Образующиеся катионы Cr^{3+} вновь диффундируют к металлическому хрому и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (1), вновь образуют катионы в промежуточной степени окисления Cr^{2+} . Таким образом, процесс переноса хрома на поверхность углеродного волокна замыкается в цикл.

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов углеродных волокон с различными карбидными фазами, образовавшимися в результате электрохимического синтеза при различных условиях в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃-Cr, представлены на рис. 1.

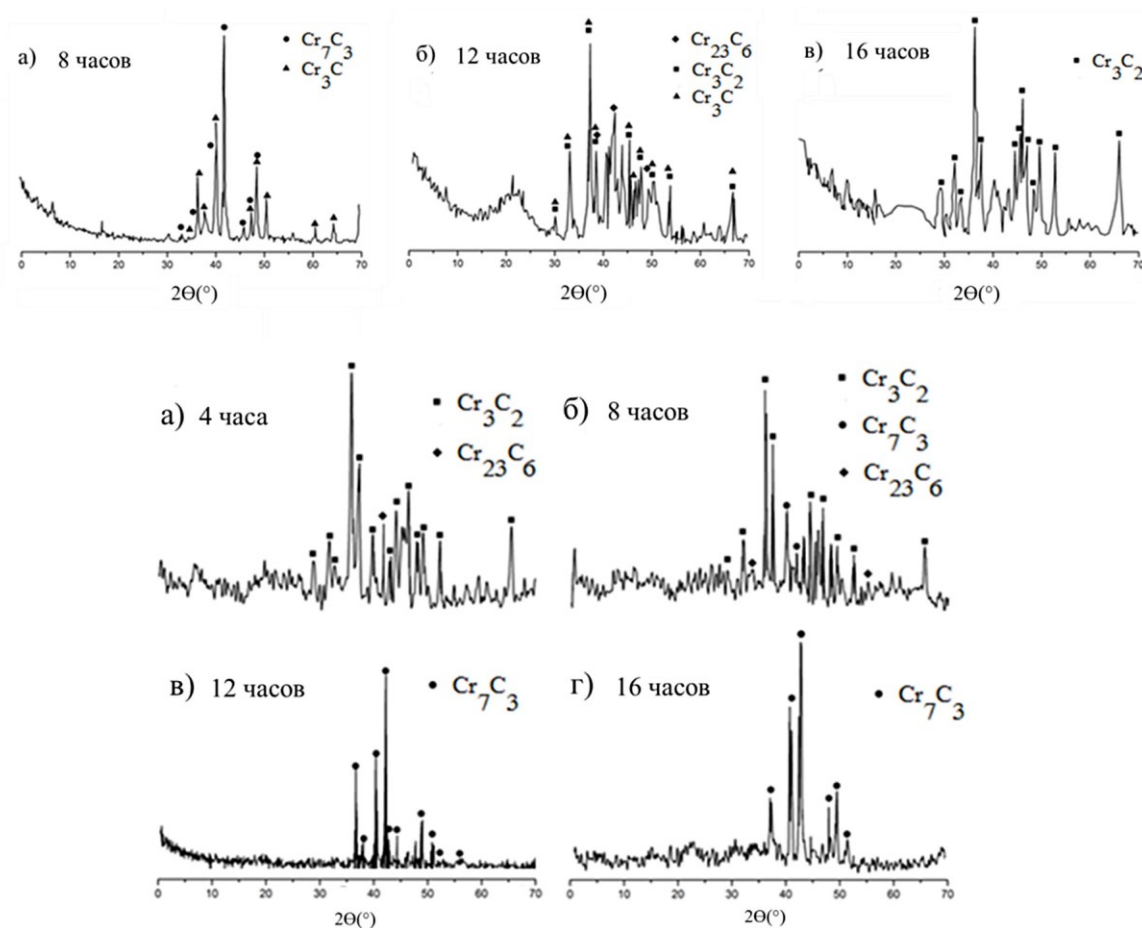


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий карбидов хрома на углеродных волокнах, полученных методом бестокового переноса в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃ (20 мас. %)-Cr при различном времени синтеза: температура 850 °C (вверху) и 950 °C (внизу)

На рис. 2 представлены данные электронной сканирующей микроскопии покрытий карбидов хрома, синтезированных на углеродных волокнах. С увеличением времени и температуры синтеза карбиды хрома получались с более высоким содержанием металла, также значительно росла толщина покрытий. Не обнаруживалось срачивания волокон друг с другом. Наблюдалась чёткая граница без переходных зон между углеродным волокном и покрытием. Покрытие повторяло рельеф исходного углеродного волокна.

Выводы

Осуществлена сборка электрохимической ячейки, и подготовлен солевой расплав состава NaCl-KCl-CrCl₃(20 мас. %)-Cr. Синтезированы покрытия карбида хрома различного состава.

Использование методов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии позволило идентифицировать фазовый состав карбидов хрома на поверхности углеродных волокон (Cr₇C₃, Cr₃C₂ и Cr₂₃C₆) и визуализировать структуру покрытий.

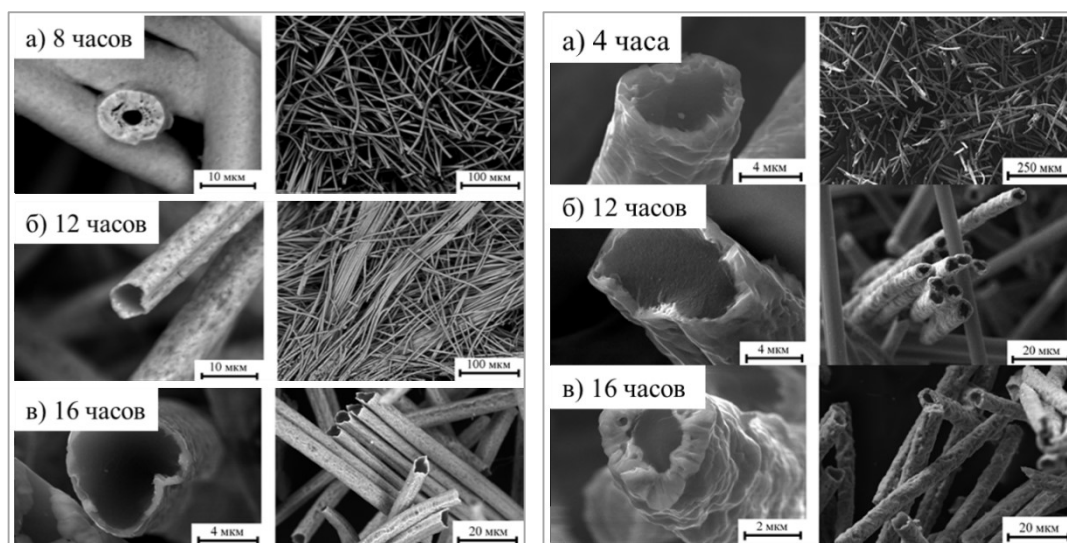


Рис. 2. Микрофотография углеродных волокон Карбопон В-22 с покрытиями карбида хрома, полученными бестоковым переносом хрома в расплаве NaCl-KCl-CrCl_3 (20 мас. %)-Cr при различном времени синтеза. Слева — температура 850 °C; справа — температура 950 °C

Список источников

1. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application / Yu. Stulov [et al.] // *Coatings*. 2023. Vol. 13. P. 352–378.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *J. Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168. P. 122501.
3. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Coatings and Crystals of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts // *Proc. of 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology 10–14 June 2015. Shenyang, 2015*. P. 81.
4. Vannice M. A., Benson J. E., Boudart M. Determination of Surface Area by Chemisorption: Unsupported Platinum // *J. Catal.* 1970. Vol. 16, Is. 3. P. 348–356.
5. Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. Adlineation, portholes and spillover // *Phys. Chem. Neue Folge*. 1969. Vol. 64. P. 171–177.
6. Розанов В. В., Крылов О. В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 2. С. 117–130.
7. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions // *ECS Transactions*. 2022. Vol. 109, Is. 14.
8. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 2006. Т. 5. С. 5–8.
9. Самсонов Г. В., Перминов В. П. Магнитермия // *Металлургия*. 1971. С. 176.
10. Косолапова Т. Я. Карбиды // *Металлургия*. 1968. С. 300.
11. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твёрдые материалы // *Металлургия*. 1968. С. 384.
12. Бугаев М. А. Комплексное использование отходов горнодобычи с последующей рекультивацией земель (на примере хвостохранилища АНОФ-2) // *Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов*. 2013. С. 36–38.
13. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. С. 176.

14. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Покрытия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 3. С. 426–432.
15. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлорида натрия, калия и лития // Расплавы. 1990. Т. 4. № 6. С. 100.

References

1. Stulov Yu., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application. *Coatings*, 2023, Vol. 13, pp. 352–378.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, Vol. 168, pp. 122501.
3. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Coatings and Crystals of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts. *Proceedings of 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology 10–14 June 2015. Shenyang, 2015*, pp. 81.
4. Vannice M. A., Benson J. E., Boudart M. Determination of Surface Area by Chemisorption: Unsupported Platinum. *Journal of Catalysis*, 1970, Vol. 16, pp. 348.
5. Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. Adlineation, Portholes and Spillover. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1969, Vol. 64, pp. 171–177.
6. Rozanov V. V., Krylov O. V. Spillover vodoroda v geterogennom katalize Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 1997, Vol. 66, No. 2, pp. 127–130. (In Russ.).
7. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions. *ECS Transactions*, 2022, Vol. 109, Is. 14.
8. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Samorasprostranyayushchijsya vysokotemperaturnyj sintez v himii i tekhnologii tugoplavkih soedinenij [Self-propagating high-temperature synthesis in chemistry and technology of refractory compounds]. *Zhurnal VHO im. D.I. Mendeleeva* [D.I. Mendeleev Journal of the All-Union Chemical Society], 2004, Vol. 73, pp. 157–170. (In Russ.).
9. Samsonov G. V., Perminov V. P. Magnietermiya [Magnetothermia]. *Metallurgiya* [Metallurgy], 1971, pp. 176. (In Russ.).
10. Kosolapova T. Y. Karbidy [Carbides]. *Metallurgiya* [Metallurgy], 1968, pp. 300. (In Russ.).
11. Kieffer R., Benezovsky F. Tvorydye materialy [Solid materials]. *Metallurgiya* [Metallurgy], 1968, pp. 384. (In Russ.).
12. Bugaev M. A. Kompleksnoe ispolzovanie othodov gornodobychi s posleduyushchej rekultivaciej zemel (na primere hvostohranilishcha ANOF-2) [Integrated use of mining waste with subsequent land reclamation (on the example of the ANOF-2 tailings dump)]. *Problemy racionalnogo ispolzovaniya prirodnogo i tekhnogen'nogo syrya Barents-regiona v tekhnologii stroitel'nykh i tekhnicheskikh materialov*. [Problems of rational use of natural and man-made raw materials of the Barents region in the technology of construction and technical materials], 2013, pp. 36–38. (In Russ.).
13. Ilyushchenko N. G., Afinogenov A. I., Shchurov N. I. Vzaimodejstvie metallov v ionnykh rasplavakh [Metal Interactions in Ionic Melts]. Moscow, *Nauka*, 1991, pp. 176.
14. Stulov Y. V., Kuznetsov S. A. Pokrytiya uglerodistykh stalej karbidami hroma v solevykh rasplavakh [Covering of carbon steels with chromium carbides in molten salts]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2014, Vol. 40, pp. 426–432. (In Russ.).
15. Kuznetsov S. A., Stangrit P. T. Ravnovesie mezhdru chromomom i ego ionami v solevykh rasplavakh hloriga natriya, kaliya i litiya [Equilibrium between chromium and its ions in sodium, potassium and lithium chloride molten salts]. *Rasplavy* [Melts], 1990, Vol. 4, pp. 100. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Н. Грязнов — студент;

В. С. Долматов — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

A. N. Gryaznov — Student;

V. S. Dolmatov — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.