

Научная статья
УДК 544.654.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.005

БЕСТОКОВОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ ХРОМА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-CrCl₃-Cr

Артем Николаевич Грязнов¹, Даниил Сергеевич Слесарев², Владимир Сергеевич Долматов³

^{1,2}Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Апатиты, Россия

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

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

²dan-slesarev-02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

³v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Аннотация

Выполнен синтез покрытий карбидов хрома на поверхности углеродных волокон марки «Карбопон-В-22» методом бестокового переноса в среде расплавленных солей.

Ключевые слова:

карбиды хрома, бестоковый перенос, солевой расплав, углеродное волокно

Для цитирования:

Грязнов А. Н., Слесарев Д. С., Долматов В. С. Бестоковое получение карбидов хрома на углеродных волокнах в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃-Cr // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.005.

Original article

CURRENTLESS PRODUCTION OF CHROMIUM CARBIDES ON CARBON FIBERS IN NaCl-KCl-CrCl₃-Cr MELT

Artem N. Gryaznov¹, Daniil S. Slesarev², Dolmatov V. Sergeevich³

^{1,2}Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

³I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

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

²dan-slesarev-02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

³v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Abstract

Synthesis of chromium carbide coatings on the surface of carbon fibers of Carbofon-B-22 grade was carried out by currentless transfer in the molten salts media.

Keywords:

chromium carbides, currentless transfer, melt of salts, carbon fiber

For citation:

Gryaznov A. N., Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Currentless production of chromium carbides on carbon fibers in NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.005.

Введение

В последнее время наблюдается тенденция к развитию и улучшению отечественных производств. Задача реализации прогрессивных технологических процессов изготовления/упрочнения быстро изнашиваемых деталей либо совершенствование уже существующих технологий на предприятиях становится все более актуальной. Соответственно, требования к техническим характеристикам выпускаемой продукции становятся все выше. Они должны быть конкурентоспособными по своим техническим параметрам, надежными и иметь низкую стоимость благодаря простой технологии производства.

Известно, что композитные материалы на основе карбидов тугоплавких металлов обладают уникальными свойствами. Хромирование углеродного волокна позволяет повысить износостойкость, сопротивление высоким температурам и агрессивным средам. Карбид хрома среди карбидов переходных металлов IV, V, VI групп является самым стойким при высокотемпературном окислении. Покрытия карбидов тугоплавких металлов, полученные электрохимическими методами, имеют ряд преимуществ, таких как возможность получения равномерных покрытий на изделиях сложной формы, низкая пористость покрытий, высокая адгезия к подложке и т. д. [1–3].

Поэтому целью данной работы было определение оптимальных условий электрохимического синтеза карбида хрома в среде расплавленных солей на подложке из углеродных волокон марки «Карбопон-В-22».

Эксперимент

Для синтеза карбида хрома использовался метод бестокового переноса электроотрицательного металла на более электроположительную подложку из углеродного волокна через расплавленную эквимольную смесь солей хлоридов натрия и калия NaCl-KCl, содержащую хлорид хрома CrCl₃. Фоновый расплав эквимольной смеси NaCl-KCl погружали в стеклогуглеродный тигель с другими компонентами системы — хлоридом хрома (CrCl₃) в количестве 20 мас. % от массы эквимольной смеси NaCl-KCl и металлическим хромом (Cr) в количестве 5 мас. % от эквимольной смеси NaCl-KCl.

Тигель погружался в герметичную реторту, в качестве которой выступал толстостенный стакан из нержавеющей стали с рубашкой охлаждения в верхней части. Реторту вакуумировали до остаточного давления менее 1,0 Па: сначала на холоде — при комнатной температуре, а затем при ступенчатом нагреве до температуры 100 и 200 °С. Далее реторту заполняли инертным газом (аргоном) и плавил электролит. Перед началом синтеза расплав выдерживался при заданной температуре в течение 1–2 часов. После выдержки электролита при заданной температуре через технологическое отверстие в крышке реторты углеродное волокно погружали в расплав солей. Углеродное волокно погружалось в расплав в специальном держателе из вольфрама, закрепленном на молибденовом токоподводе. Время электрохимического синтеза варьировали от 1 до 16 часов.

Результаты и их обсуждения

В таком расплаве протекает реакция взаимодействия металла с собственной солью [4]:



где равновесие нацело сминуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1,5 раза [5]. Таким образом, хром в расплаве присутствует главным образом в виде катионов Cr²⁺ в промежуточной степени окисления.

Механизм образования карбида хрома можно объяснить следующим образом: катионы в промежуточной степени окисления Cr²⁺ диффундируют к углеродному волокну и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома [6]:



Движущей силой реакций (2), (3), (4) и (5) является энергия карбидообразования ΔG . Образующиеся катионы Cr³⁺ диффундируют к металлическому хрому и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (1), вновь образуют катионы восстановленной формы Cr²⁺. Таким образом, процесс переноса хрома на поверхность углеродного волокна замыкается в цикл.

Результаты рентгенофазового анализа образцов углеродных волокон с различными продуктами электрохимического синтеза, полученных в разных условиях, представлены на рис. 1, 2.

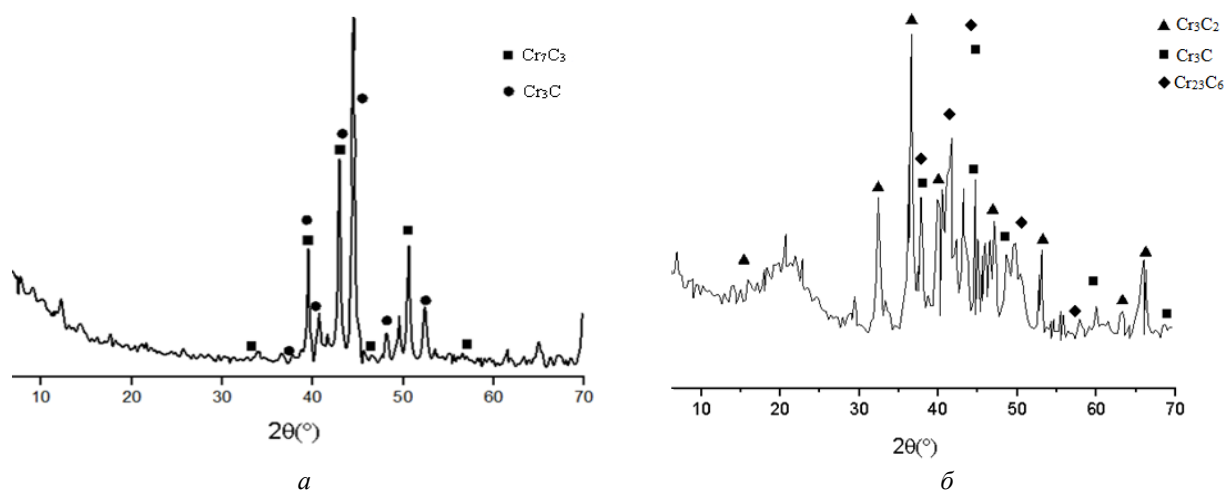


Рис. 1. Рентгенограмма покрытий карбидов хрома на углеродном волокне, полученных методом бестокового переноса в расплаве NaCl-KCl-CrCl_3 при температуре 850°C на протяжении 8 (а) и 12 (б) часов

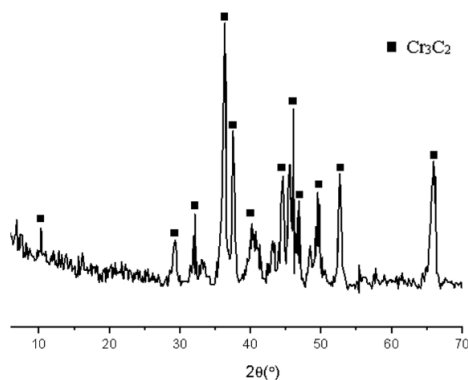


Рис. 2. Рентгенограмма покрытий карбидов хрома на углеродном волокне, полученных в расплаве NaCl-KCl-CrCl_3 методом бестокового переноса на протяжении 16 часов при температуре 850°C

На рис. 3 представлены данные электронной сканирующей микроскопии покрытий карбидов хрома, синтезированных на углеродных волокнах методом бестокового переноса в расплавленных солях. Как видно, волокна не срачиваются друг с другом, а покрытия карбидов хрома равномерно покрывают поверхность волокон.

Выводы

Получены покрытия карбидов хрома на углеродных волокнах различного фазового состава, который менялся в зависимости от времени выдержки образца в расплаве.

Продукты синтеза были исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

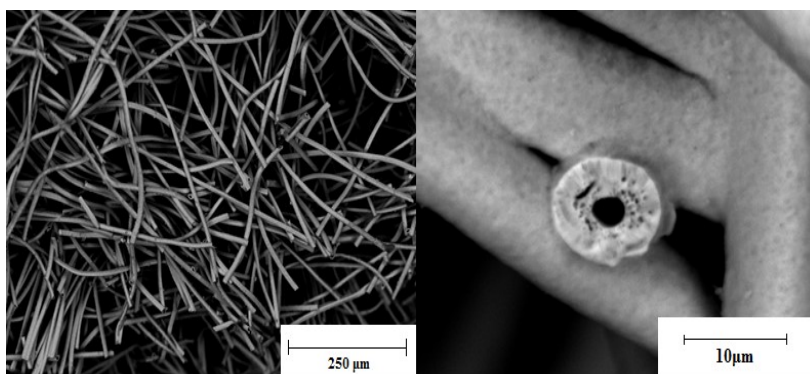


Рис. 3. Микрофотографии углеродных волокон марки «Карбопон-В-22» с покрытиями карбида хрома, полученными бестоковым переносом в расплаве NaCl-KCl-CrCl_3 (20 мас. %)-Cr в течение 8 часов при температуре синтеза 850°C

Список источников

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. 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 // *Journal of The 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 // *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. P. 81.*
4. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
5. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Покрывтия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40, № 3. С. 426–432.
6. 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. Ilyushchenko N. G., Afinogenov A. I., Shchurov N. I. *Vzaimodejstvie metallov v ionnyh rasplavah* [Metal Interactions in Ionic Melts]. Moscow, Nauka, 1991, 176 p.
5. Stulov Y. V., Kuznetsov S. A. Pokrytiya uglerodistykh stalej karbidami hroma v solevykh rasplavah [Covering of carbon steels with chromium carbides in molten salts]. *Fizika i himiya stekla*. [Glass Physics and Chemistry], 2014, Vol. 40, No. 3, pp. 426–432. (In Russ.).
6. Kuznetsov S. A., Stangrit P. T. Ravnovesie mezhdru hromom i ego ionami v solevykh rasplavah hlorida natriya, kaliya i litiya [Equilibrium between chromium and its ions in sodium, potassium and lithium chloride molten salts]. *Rasplavy* [Melts], 1990, Vol. 4, No. 6, pp. 100. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Н. Грязнов — студент;

Д. С. Слесарев — студент;

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

Information about the authors

A. N. Gryaznov — Graduate Student;

D. S. Slesarev — Graduate Student;

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

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.