На правах рукописи

СТУЛОВ Юрий Вячеславович

Cr(III)/Cr(II

Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель:	Кузнецов Сергей Александрович, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, заведующий лабораторией
Официальные оппоненты:	Ребрин Олег Иринархович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой физико-химических методов анализа Физико-технологического института
	Чемезов Олег Владимирович, кандидат химических наук, ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии» Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник
Ведущая организация:	ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский Государственный политехнический университет»

Защита диссертации состоится: 12 декабря 2012г. в 15^{00} час. на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: **620990,**

e-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «___» ноября 2012г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук Н.П.Кулик

В настоящее время многие отрасли промышленности используют металлический хром как в качестве конструкционного материала, так и в виде антикоррозионных и износостойких покрытий. Хром с низким содержанием металлических примесей может быть получен электролизом водных растворов, но он содержит значительное количество примесей внедрения (H_2, N_2, O_2, C). Использование апротонных электролитов, к которым относятся расплавленные соли, позволяет получать высокочистый хром не только по металлическим примесям, но и с содержанием каждой примеси внедрения на уровне $< 1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, т.е. хром, обладающий высокой пластичностью. В солевых расплавах электролитическое получение хрома проводится при катодной плотности тока, по крайней мере, на порядок выше, чем в водных растворах, что интенсифицирует процесс осаждения металла.

Определение механизма и кинетических характеристик электровосстановления ионов хрома является необходимым условием для выбора состава электролита и оптимизации параметров электроосаждения.

При изучении электрохимического поведения хрома в расплавленных солях, в основном в хлоридах щелочных металлов, указывалось, что процесс электровосстановления протекает в две стадии и обе стадии обратимы, т.е. лимитируются диффузией. Были определены коэффициенты диффузии для некоторых хлоридных расплавов. Однако данные по стандартным константам скорости переноса заряда (k_s) для редокс пары Cr(III)/Cr(II) в солевых расплавах практически отсутствуют. В то же время, электрохимическое поведение именно данной редокс пары оказывает определяющее влияние на процесс получения хрома. Тем более нет и систематических исследований по влиянию состава первой и второй координационной сферы комплексов хрома на константы скорости переноса заряда для редокс пары Cr(III)/Cr(II). Поэтому данное исследование позволит внести существенный вклад в развитие кинетики и теории электродных реакций.

Покрытия на основе карбидов хрома обладают высокой износостойкостью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах. Благодаря выше перечисленным свойствам получение защитных покрытий на основе карбидов хрома является перспективным направлением в области защиты материалов.

Работа выполнена в рамках приоритетных направлений, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00397-а, № 11-03-00280-а), и в соответствии с «Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы».

Установление закономерностей влияния состава первой и второй координационной сферы комплексов хрома на стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) в расплавах галогенидов щелочных металлов экспериментальными и расчетными методами, а также синтез покрытий карбида хрома на углеродистых сталях и определение их свойств: коррозионной стойкости, микротвердости и износостойкости.

Основные задачи работы:

1. Методами циклической и линейной вольтамперометрии определить механизм реакции перезаряда $Cr(III) + e^- \rightarrow Cr(II)$ в расплавленных галогенидах щелочных металлов в интервале температур 973-1123 K и установить диапазон скоростей поляризации рабочего электрода, в котором процесс перезаряда носит квазиобратимый характер.

2. На основании экспериментальных данных метода циклической вольтамперометрии рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда в следующих расплавленных солевых системах: $(NaCl\text{-}KCl)_{экв}\text{-}CrCl_3$, $KCl\text{-}CrCl_3$, $CsCl\text{-}CrCl_3$, $(NaCl\text{-}KCl)_{экв}\text{-}K_3CrF_6$, $KCl\text{-}K_3CrF_6$, $CsCl\text{-}K_3CrF_6$.

3. Установить влияние на стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) температуры и состава первой и второй координационной сферы комплексов хрома в галогенидных расплавах.

4. Квантовохимическими расчетами определить энергии активации переноса электрона для модельных аналогов изученных систем; оценить соотношение скоростей переноса электрона для частиц с различным количеством катионов щелочных металлов во второй координационной сфере.

5. Изучить хронопотенциометрическим методом сплавообразование при электроосаждении хрома на подложку из углеродистой стали.

6. Синтезировать электроосаждением и методом бестокового переноса покрытия карбида хрома на углеродистых сталях и определить их коррозионную стойкость, микротвердость и износостойкость.

1. Определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Cr(III)/Cr(II) в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах при различных температурах на электроде из стеклоуглерода.

2. Впервые проведено систематическое исследование влияния состава второй и первой координационной сферы комплексов на стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Cr(III)/Cr(II).

3. Впервые применены квантовохимические расчеты для интерпретации экспериментальных данных по константам скорости переноса заряда для редокс пары Cr(III)/Cr(II).

4. Получены обобщения, позволяющие установить закономерности, определяющие механизм и кинетику электродных процессов в солевых расплавах.

5. Впервые изучена коррозионная стойкость к концентрированным минеральным кислотам композиций углеродистая сталь – покрытие Cr_7C_3, синтезированных методом бестокового переноса при использовании стали различных марок.

1. Значения стандартных констант скорости переноса заряда могут быть использованы для выбора условий электролиза при применении реверсивного тока, а также являются необходимыми данными для разнообразных расчетов.

2. Показано, что покрытие Cr_7C_3 отличается высокой стойкостью к концентрированным минеральным кислотам, износостойкостью и может быть использовано в качестве антикоррозионного покрытия, в том числе, в средах с абразивным износом.

3. Установлено, что нанесение покрытий карбида хрома состава Cr_7C_3 методом бестокового переноса на ножи для резки резины, изготовленные из Ст.3, позволяет увеличить срок эксплуатации инструмента в 1.7 – 2.1 раза.

---

1. Экспериментальные результаты по определению стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пары Cr(III)/Cr(II) в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.

2. Установленные закономерности влияния состава второй и первой координационной сферы на k_s в расплавах галогенидов щелочных металлов.

3. Подход, основанный на квантовохимических расчетах, для сравнения скоростей переноса заряда частиц с различным составом второй координационной сферы в едином электрохимическом акте.

4. Экспериментальные результаты изучения разряда комплексов Cr(II) и процессов сплавообразования при электроосаждении хрома на углеродистую сталь.

5. Результаты синтеза покрытий карбида хрома, полученных методом бестокового переноса, на подложках из углеродистой стали различных марок и свойства покрытия Cr_7C_3 (коррозионная стойкость, микротвердость, износостойкость).

Соискателем лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные. Постановка задач исследования и обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Квантовохимические расчеты выполнены с к.х.н. Кременецким В.Г.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных конференциях по расплавленным солям и ионным жидкостям: EUCHEM 2010 (Bamberg, Germany, 2010); 9 th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology - MS 9, (Trondheim, Norway, 2011); 9 th International Frumkin Symposium «Electrochemical technologies and materials for XXI century» (Moscow, 2010); «Всероссийской конференции «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010); XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием)» (Нальчик, 2010); «Международной конференции по теории и практике современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2010, 2012).

Материалы диссертации отражены в 12 публикациях, из них 5 статей, опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 129 страницах, включая 38 рисунков, 7 таблиц и список литературы из 121 наименования.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы задачи, дана общая характеристика работы, включая научную новизну и практическую значимость результатов.

В первой главе проведен анализ имеющихся литературных данных, характеризующий электрохимическое поведение хрома в галогенидных расплавах.

Во второй главе описаны методики подготовки солей, проведения электрохимических экспериментов и квантовохимических расчетов.

Экспериментальные методы.

Электрохимические исследования проводили в интервале температур 973 – 1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «AUTOLAB PGSTAT 20» с пакетом прикладных программ «GPES» (версия 4.4). Скорость развертки потенциала (ν) варьировали от 0.2 до 2.8 $В \cdot с^{-1}$. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Вольт-амперные кривые регистрировали на электродах из стеклоуглерода (СУ-2000) относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм). Использование квази-электрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения, с хлоридным и хлоридно-фторидным расплавами. Потенциал квази-электрода сравнения, по-видимому, является компромиссным и определяется редокс-процессами, протекающими с участием различных компонентов расплава, а его значение зависит от состава расплава и температуры. Следует заметить, что использование квази-электрода сравнения является необходимым условием получения воспроизводимых результатов и при исследовании хлоридных расплавов, содержащих $CrCl_3$, так как и в этих расплавах была установлена коррозия оксидных материалов. Поэтому лишь в конце каждой серии экспериментов в расплав на короткое время погружался электрод сравнения Ag/NaCl-KCl-AgCl (2 мас. %) и выполнялось определение константы скорости переноса заряда. Установлено хорошее согласие k_s, полученных при использовании хлор-серебряного электрода сравнения и квази-электрода из стеклоуглерода.

Методика приготовления солей заключалась в следующем. Хлориды щелочных металлов квалификации «ч.д.а.» подвергали перекристаллизации из водных растворов, прокаливали в муфельной печи и помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0.66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 673 K. После этого ее заполняли инертным газом (аргоном) и расплавляли электролит.

Хлорид хрома $CrCl_3$ марки «х.ч.» использовался без дополнительной обработки. Гексафторид хрома синтезировали следующим образом. В тефлоновом стакане растворяли металлический хром в плавиковой кислоте HF («ос.ч»). Полученный фторид хрома осаждали фтористым калием $KF \cdot 2H_2O$. Раствор оставляли на сутки. Выпавший осадок K_3CrF_6 отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 – 393 K в течение 8 часов. Соль хранили в полиэтиленовом пакете в эксикаторе.

Фазовый анализ полученной соли и синтезированных покрытий проводили с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 (Cu-Kα-излучение, катодный ток 20 мА, напряжение 30 кВ) и международной базы данных дифракции JCPDS-ICDD.

Фоновый солевой расплав помещали в тигель из стеклоуглерода, загружали в реторту, где повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления. Чистоту фоновых расплавов по примесям перед началом эксперимента контролировали по величинам остаточных токов зафиксированных на вольтамперограммах с помощью стеклоуглеродного электрода относительно стеклоуглеродного квази-электрода сравнения (рисунок 1).

Расчетные методы.

Оптимизированные геометрические структуры и энергии частиц $nM^{+} \cdot Cr(III)Cl^{3-}_6$ и $nM^{+} \cdot Cr(II)Cl^{4-}_6$ (M – Na, K, Cs) получены с помощью квантовохимического пакета PC GAMESS/Firefly, частично основанного на кодах программы GAMESS (USA), методами теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP в полноэлектронном базисе Хузинаги (mini) с добавлением двух поляризационных *p*-функций в mini-базисы всех атомов кроме хлора, а также двух поляризационных *d*-функции и по одной поляризационной *f*- и диффузной s*p*-функций в базис атомов хлора.

Во всех случаях поиск оптимизированной геометрии сопровождался контрольным расчетом колебательных частот и, таким образом, все приведенные данные соответствуют истинным минимумам на поверхности потенциальной энергии (отсутствуют мнимые частоты).

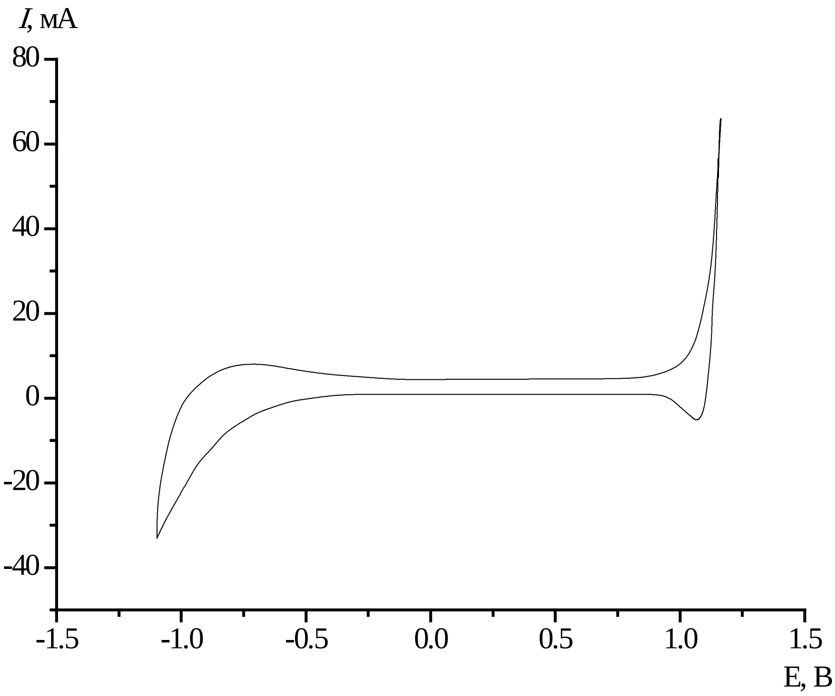

Рисунок 1 – Вольтамперограмма фонового расплава на стеклоуглеродном (СУ-2000) рабочем электроде относительно стеклоуглеродного квази-электрода сравнения. Расплав - $(NaCl\text{-}KCl)_{экв}$, T = 973 K, $S_{су}$ = 0.331 $см^2$

В третьей главе приведены результаты определения методом циклической вольтамперометрии стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Cr(III)/Cr(II) в следующих хлоридных расплавах: $NaCl\text{-}KCl_{(экв.)}\text{-}CrCl_3$ (973 – 1123 K), $KCl\text{-}CrCl_3$ (1073 – 1173 K) и $CsCl\text{-}CrCl_3$ (973 – 1123 K). Установлено, что процесс электровосстановления хрома до металла в этих расплавах протекает в две стадии (рисунок 2):

$$Cr(III)+e^- \rightarrow Cr(II) \quad (1)$$

$$Cr(II)+ 2e^- \rightarrow Cr. \quad (2)$$

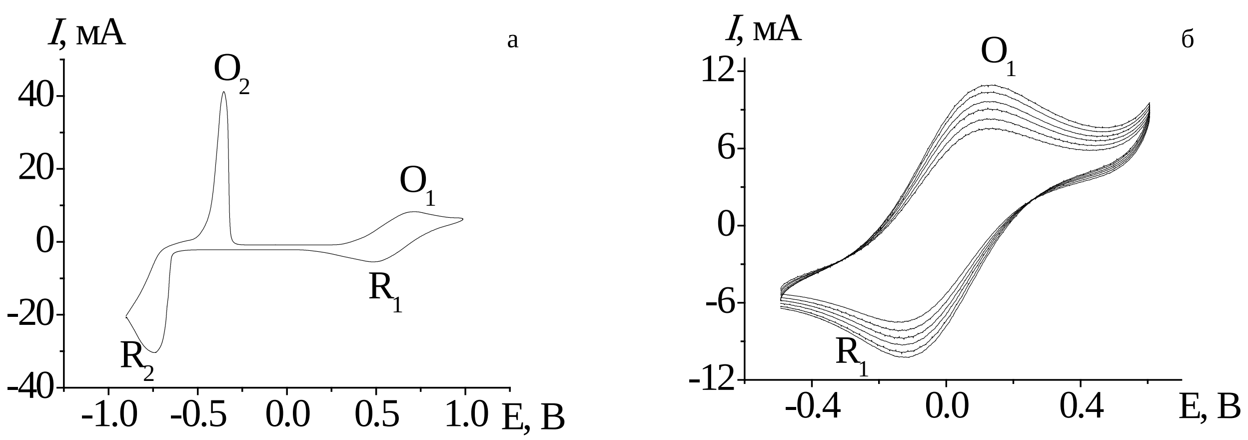

Рисунок 2 – Вольтамперограммы расплавов а – $NaCl$-KCl-$CrCl_3$, $C(CrCl_3)$=0.039 ммоль см$^{-3}$, Т = 973 К. Скорость поляризации – 1.0 В с$^{-1}$; хлор-серебряный электрод сравнения б – $CsCl$-$CrCl_3$ ($C(CrCl_3)$=0.042 ммоль см$^{-3}$), Т = 973 К. Скорость поляризации (В с$^{-1}$): 1.0 (внутренняя кривая); 1.2; 1.4; 1.6; 1.8; 2.0. Квазиэлектрод сравнения – стеклоуглерод

Стандартные константы скорости переноса заряда были определены с помощью метода Николсона, который заключается в следующем. Принимая, что формы Ox и Red переносятся только путем диффузии и растворимы или в растворе или в материале электрода, Николсон получил решение, которое не может быть представлено в аналитической форме. Искомая величина k_s связана с функцией Ψ следующей зависимостью:

$$\Psi = \frac{k_s (D_{ox} / D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} nF\nu) / RT}} \qquad (3)$$

В свою очередь функция Ψ связана с разностью потенциалов анодного и катодного пиков. Значения $E_p^A - E_p^C$ почти не зависят от α в интервале величин α от 0.3 до 0.7. Для расчета стандартной константы скорости переноса заряда необходимы данные $E_p^A - E_p^C$ и Ψ_T для области исследуемых температур. Пересчет осуществляли по уравнениям:

$$(\Delta E_n)_{298} = (\Delta E_n)_T \, 298/T \qquad (4)$$

$$\Psi_T = \Psi_{298}\sqrt{T/298} \quad (5)$$

Зависимости стандартных констант скорости переноса заряда для хлоридов щелочных металлов при различной скорости поляризации на электроде из стеклоуглерода представлены на рисунках 3 и 4. Эти зависимости показывают, что k_s не меняются с ростом скорости поляризации в области квазиобратимости процесса перезаряда комплексов хрома.

Как видно из рисунка 5, в исследованном интервале температур установлен следующий ряд изменения стандартных констант скорости переноса заряда k_s: (NaCl-KCl) > k_s (KCl) > k_s (CsCl).

Согласно исследованию Мацуды-Аябе, электрохимический процесс является квазиобратимым, если:

$$10^{-2(1+\alpha)} < k_s\sqrt{\frac{RT}{DnFv}} < 15 \quad (6)$$

Неравенство (6) получено при предположении $D_{Cr(III)} \approx D_{Cr(II)} = D$. Для хлоридных систем при температуре 1073 K и скорости поляризации 2.0 В $с^{-1}$ установлены следующие зависимости (см $с^{-1}$):

$2.39 \cdot 10^{-4} < k_s < 0.36$ (NaCl-KCl)

$1.83 \cdot 10^{-4} < k_s < 0.27$ (KCl)

$1.38 \cdot 10^{-4} < k_s < 0.21$ (CsCl)

При отсутствии осложняющих факторов, соотношение констант скорости переноса заряда в ряду внешнесферных катионов Na – K – Cs должно соответствовать соотношению энергий активации переноса электрона. Имея квантовохимическую оценку величин энергий реорганизации модельной системы в процессе переноса электрона, можно оценить энергии активации переноса электрона E_{act} по формуле Маркуса:

$$E_{act} = \frac{(E_s + \Delta G)^2}{4E_s} \quad (7)$$

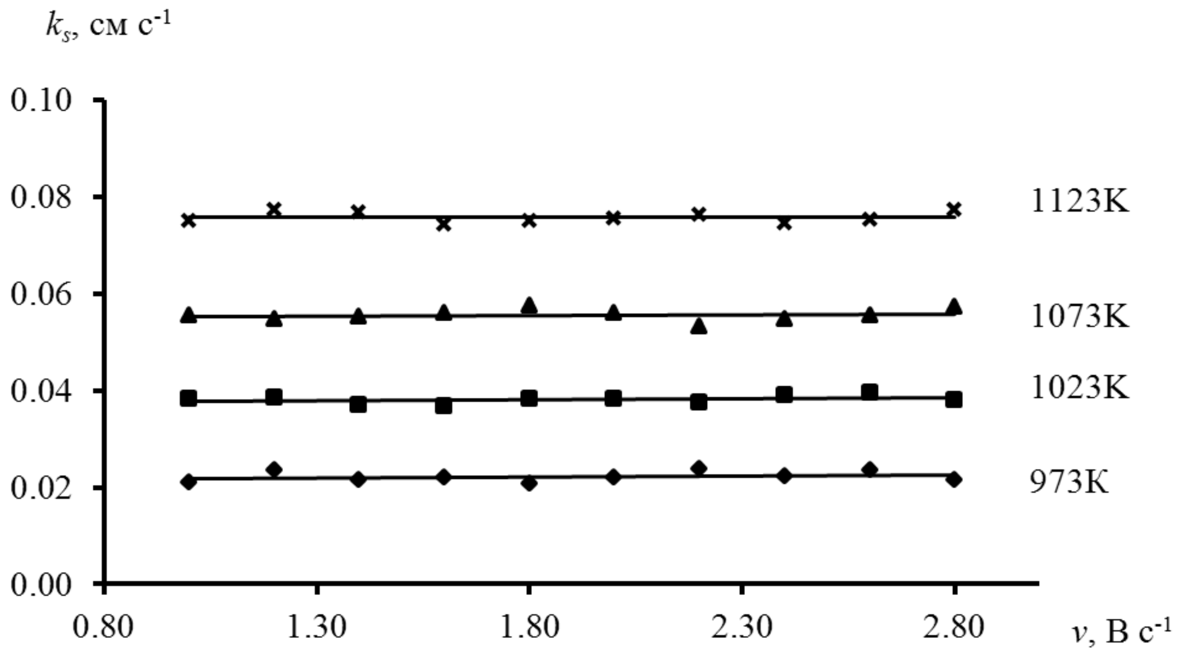

Рисунок 3 – Зависимость стандартной константы скорости переноса заряда от скорости поляризации в системе NaCl-KCl-$CrCl_3$ при различных температурах, C($CrCl_3$)=0.039 ммоль·см$^{-3}$

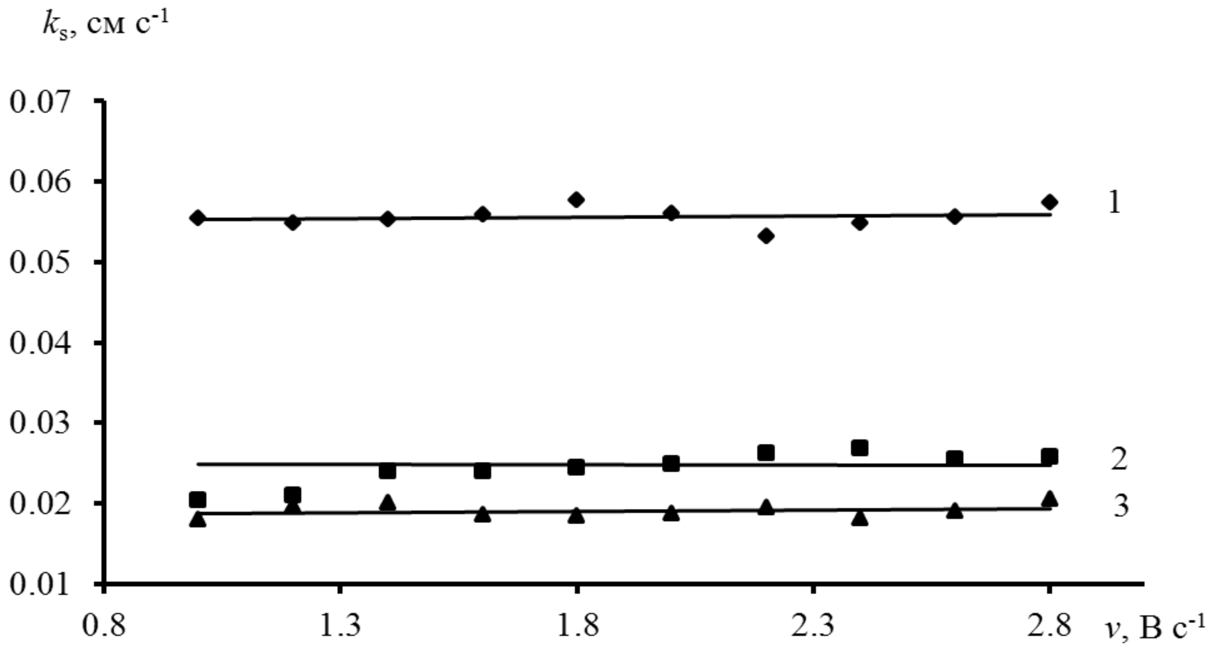

Рисунок 4 – Зависимость стандартной константы скорости переноса заряда от скорости поляризации. 1 – NaCl-KCl-$CrCl_3$, C($CrCl_3$)=0.039 ммоль см$^{-3}$; 2 – KCl-$CrCl_3$, C($CrCl_3$)=0.037 ммоль см$^{-3}$; 3 – CsCl-$CrCl_3$, C($CrCl_3$)=0.042 ммоль см$^{-3}$; T = 1073K

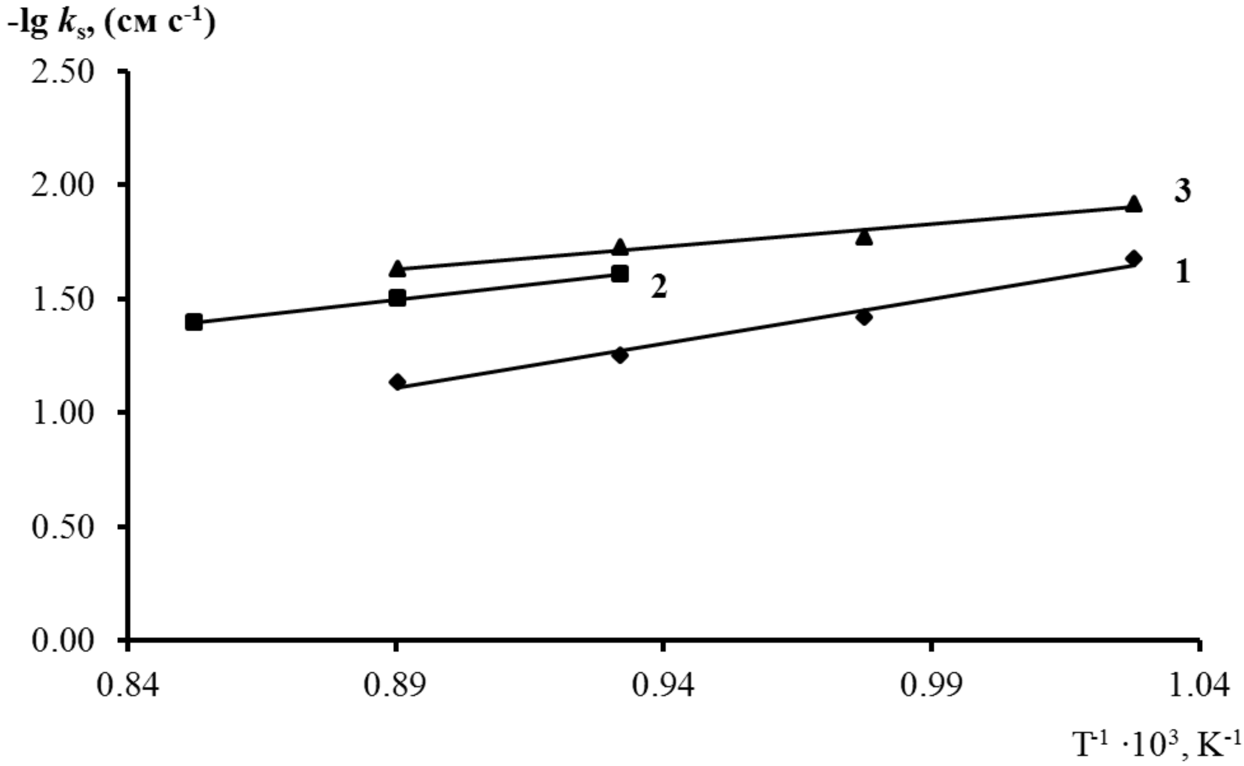

Рисунок 5 – Зависимость десятичного логарифма стандартной константы скорости переноса заряда от обратной температуры. 1 – NaCl-KCl-$CrCl_3$, C($CrCl_3$)=0.039 ммоль см$^{-3}$; 2 – KCl-$CrCl_3$, C($CrCl_3$)=0.037 ммоль см$^{-3}$; 3 – CsCl-$CrCl_3$, C($CrCl_3$)=0.042 ммоль см$^{-3}$. Скорость поляризации 2.0 В с$^{-1}$

Под модельной системой в данном случае следует понимать комплексные частицы $nM^+ \cdot Cr(III)Cl_6^{3-}$ или $nM^+ \cdot Cr(II)Cl_6^{4-}$ вместе со своей внешнесферной (ВС) оболочкой, состоящей из катионов щелочного металла. Хром в указанных комплексах находится в высокоспиновом состоянии: s=3/2 для Cr(III) и s=2 для Cr(II).

На рисунке 6 приведены структуры наиболее устойчивых комплексов хрома (с натрием во второй координационной сфере) до и после электровосстановления. Из этого рисунка видно, что в процессе переноса электрона происходит заметное удлинение одной из связей Cr-Cl, отражающее влияние эффекта Яна-Теллера, но полной диссоциации не наблюдается. Такой же эффект наблюдался для всех изученных систем.

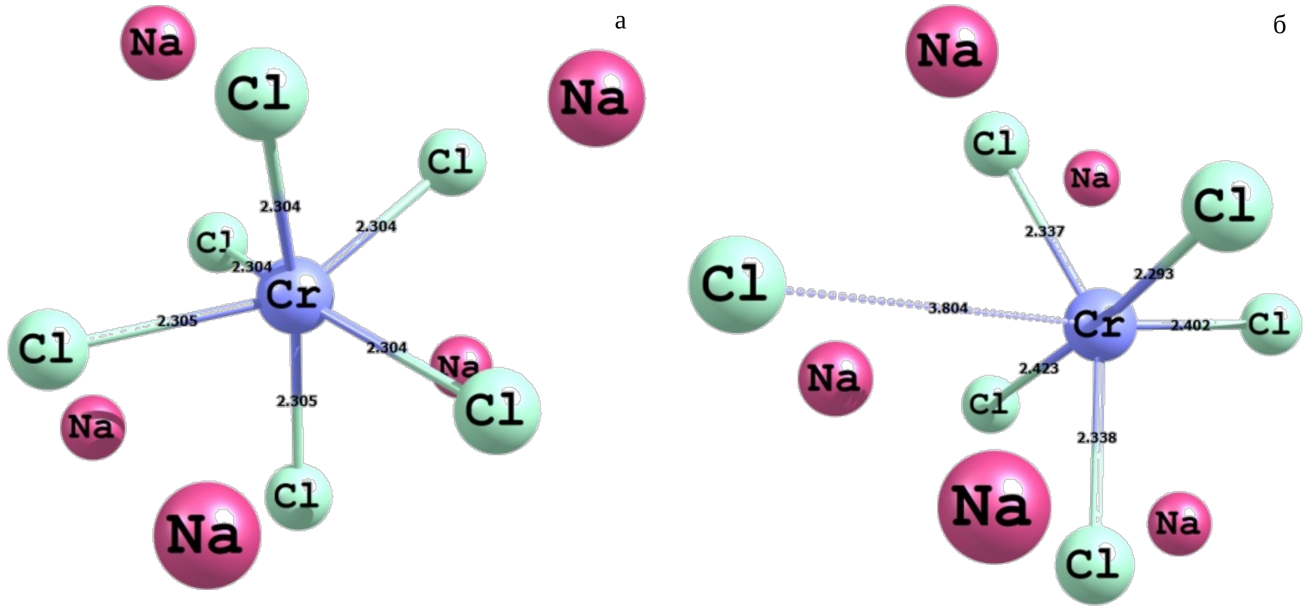

Рисунок 6 – Структуры исходной частицы $5Na^{+}\cdot Cr(III)Cl_6^{3-}$ (а) и конечной частицы $5Na^{+}\cdot Cr(II)Cl_6^{4-}$ (б)

Установлено, что при одинаковом числе внешнесферных катионов в составе частиц легче всего перезаряд протекает у комплексов хрома, содержащих во второй координационной сфере катионы натрия, далее следуют комплексы с катионами калия, а затем с цезием. Эта закономерность соответствует экспериментальной зависимости. Интересно, что энергия образования внешнесферной оболочки убывает в этом же ряду – от катионов Na^{+} к катионам Cs^{+}. Т.е. комплексы с более прочной внешнесферной связью (Na во второй координационной сфере) перезаряжаются легче, чем комплексы с K^{+} и Cs^{+}. В этом нет ничего странного, т.к. потенциал перезаряда определяется не прочностью внешнесферной связи, а величиной энергии, характеризующей реакцию перезаряда. Величина этой энергии определяется разностью энергий исходной и конечной частиц.

При качественном рассмотрении нередко используется (и успешно) концепция, рассматривающая ВС катионы с точки зрения их влияния на связи центрального иона комплекса с лигандами первой координационной оболочки. Здесь предполагается, что более поляризующий катион, Na^{+} в данном случае, оказывает наиболее ослабляющее (контрполяризующее) действие на эти связи и, соответственно, в Na-окружении прочность комплекса, состоящего только из центрального иона и лигандов, наименьшая. Нетрудно видеть, что этот подход приводит к тем же выводам.

Таким образом, проведенные квантовохимические расчеты подтвердили порядок изменения стандартных констант скорости переноса заряда в ряду k_s(NaCl-KCl) > k_s(KCl) > k_s(CsCl).

В четвертой главе приведены результаты определения методом циклической вольтамперометрии стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Cr(III)/Cr(II) в следующих хлоридно-фторидных расплавах: NaCl-$KCl_{(экв.)}$-K_3CrF_6 (973 – 1123 К), KCl-K_3CrF_6 (1073 – 1173 К) и CsCl-K_3CrF_6 (973 – 1123 К).

Зависимости стандартных констант скорости переноса заряда в расплавах хлоридов щелочных металлов при различной скорости поляризации и температуре на электроде из стеклоуглерода представлены на рисунках 7 и 8. Из рисунков 7 и 8 следует, что в хлоридно-фторидных расплавах наблюдается следующий ряд изменения стандартных констант скорости переноса заряда: k_s (CsCl) > k_s (NaCl-KCl) > k_s (KCl).

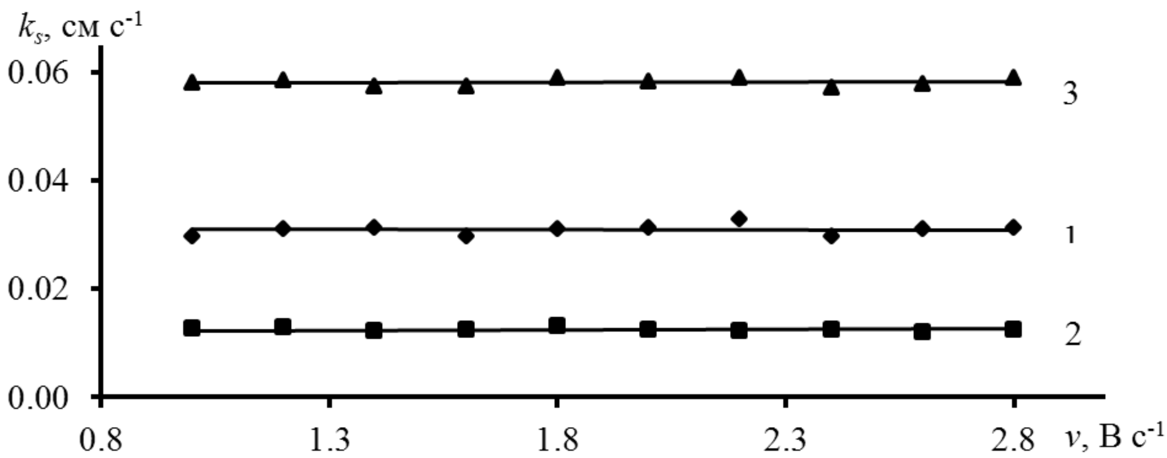

Рисунок 7 – Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от скорости поляризации. 1 – NaCl-KCl-K_3CrF_6, C(K_3CrF_6)=0.028 ммоль см$^{-3}$; 2 – KCl-K_3CrF_6, C(K_3CrF_6)=0.031 ммоль см$^{-3}$; 3 – CsCl-K_3CrF_6, C(K_3CrF_6)=0.028 ммоль см$^{-3}$, T = 1073K

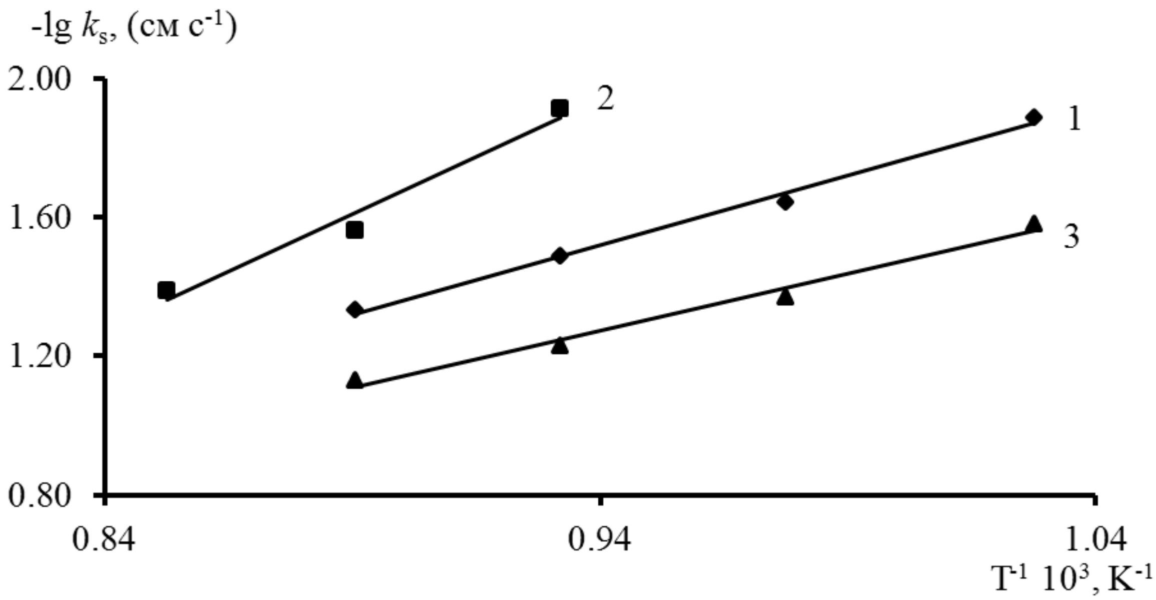

Рисунок 8 – Зависимости десятичного логарифма стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) от обратной температуры расплава в системах: 1 – NaCl-KCl-K_3CrF_6, C(K_3CrF_6)=0.028 ммоль см$^{-3}$; 2 – KCl-K_3CrF_6, C(K_3CrF_6)=0.031 ммоль см$^{-3}$; 3 – CsCl-K_3CrF_6, C(K_3CrF_6)=0.028 ммоль см$^{-3}$. Скорость поляризации рабочего электрода 2.0 В с$^{-1}$

Для объяснения немонотонного изменения k_s от радиуса катиона щелочного металла в хлоридно-фторидных расплавах (рисунок 9) были использованы квантовохимические расчеты. В рамках используемой квантовохимической модели была произведена оценка соотношения скоростей перезаряда частиц с четырьмя и шестью катионами щелочных металлов во второй координационной сфере. Исходя из полученного соотношения скоростей, был сделан следующий вывод. Несмотря на то, что энергетически более выгодно образование частиц с четырьмя катионами во второй координационной сфере, перезаряд предпочтителен с участием частиц с шестью катионами. Энергии активации, рассчитанные по формуле Маркуса (7) для частиц с шестью катионами во второй координационной сфере, находятся в соответствии с экспериментальным рядом изменения k_s.

Из рисунка 8 видно, что стандартные константы скорости переноса заряда возрастают с повышением температуры. При увеличении температуры возрастает тепловая энергия комплексных частиц, и тем самым, возрастает количество частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера при перезаряде. По всей видимости, этот эффект оказывает более существенное влияние на скорость прямого процесса, чем на скорость обратного.

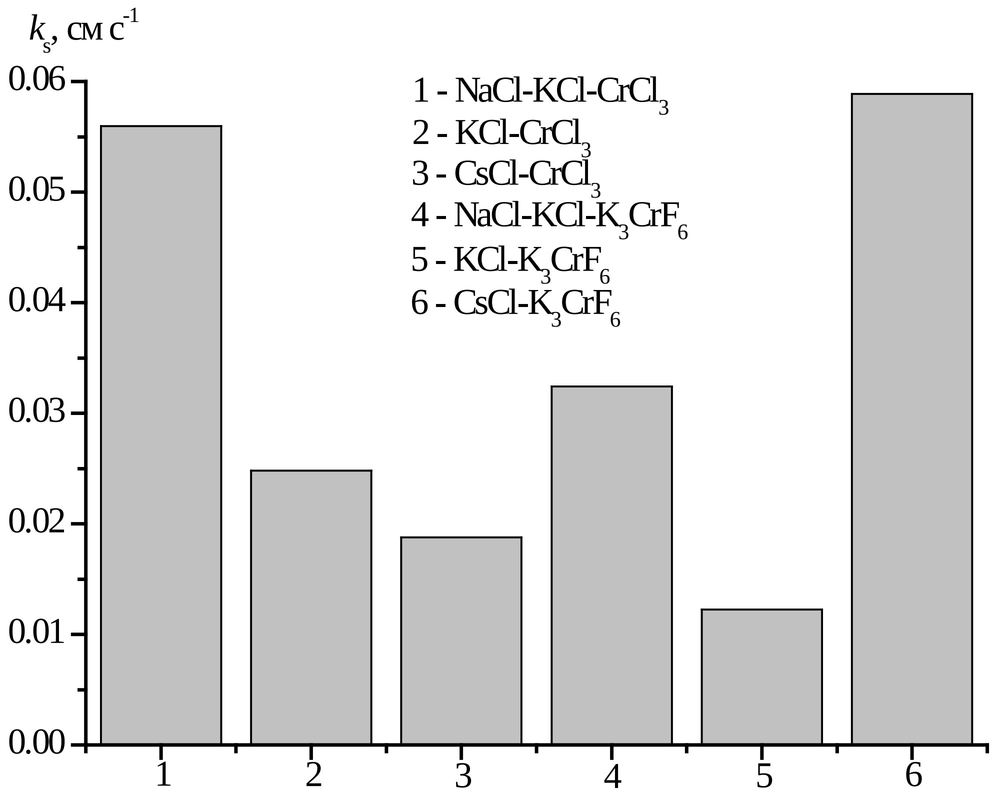

Рисунок 9 – Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) в различных расплавленных солевых системах. Температура – 1023 К, скорость поляризации рабочего электрода 2.0 В с$^{-1}$

В пятой главе представлены результаты исследования процесса разряда комплексов Cr(II) на подложках из углеродистой стали; получения покрытий карбида хрома Cr_7C_3 методом бестокового переноса и изучения его некоторых свойств.

Для изучения процесса разряда комплексов Cr(II) был использован хронопотенциометрический метод. Использовалась эквимолярная смесь NaCl–

KCl с содержанием 2.0-5.0 мас.% $CrCl_3$, находящаяся в равновесии с металлическим хромом. В таком расплаве протекает реакция металл-соль:

$$2Cr(III) + Cr \leftrightarrow 3Cr(II), \quad (8)$$

причем равновесие этой реакции существенно сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1.5 раза. В качестве электрода сравнения использовался металлический хром, осажденный гальваностатическим электролизом (плотность тока 0.2 А $см^{-2}$, температура 1023 К, время электролиза 10 минут) на молибденовый пруток.

Кривые заряжения (катодные хронопотенциограммы) снимались при температуре 1023 К и плотности тока $5 \cdot 10^{-3}$ А $см^{-2}$ до тех пор, пока разница потенциалов катода и электрода сравнения из хрома становилась равной нулю. После этого электролитическая ячейка отключалась и фиксировалась кривая отключения (анодная хронопотенциограмма). Предпочтение отдавалось съемке кривых отключения (рисунок 10, рисунок 11), поскольку они обладали лучшей воспроизводимостью, чем кривые заряжения.

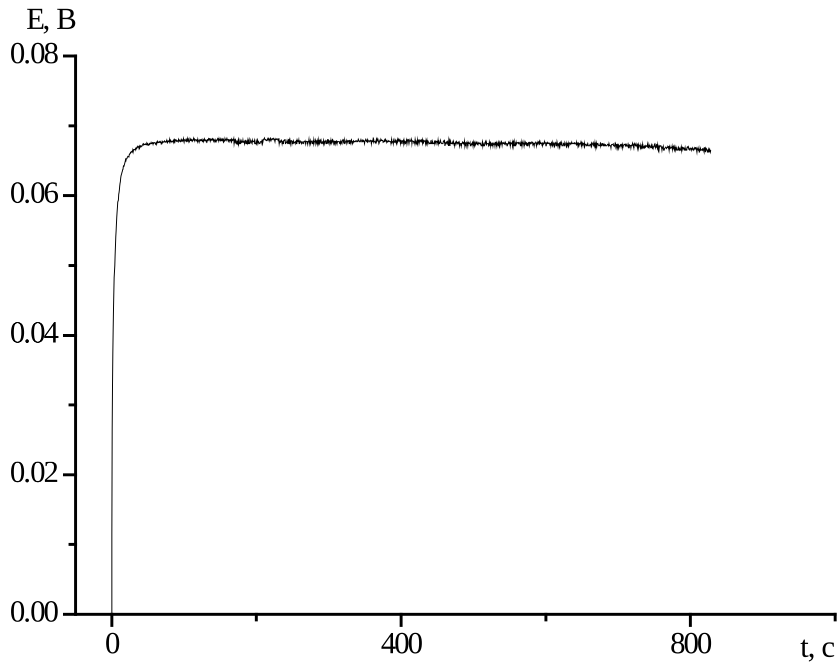

Рисунок 10 – Хронопотенциограмма расплава NaCl-KCl-$CrCl_2$ (4.5 мас.%); T= 1023 К; рабочий электрод – железо (АРМКО); квази-электрод сравнения – хром

На разрядной кривой, полученной на электроде из железа (рисунок 10), отсутствуют площадки задержек потенциала. Это означает, что хром и железо не образуют интерметаллических соединений.

Данный вывод согласуется с равновесной диаграммой состояния Fe–Cr, из которой следует, что хром и железо образуют между собой твердые растворы. В то же время на хронопотенциограмме, снятой с использованием электрода из стали марки Ст.3, (рисунок 11), зафиксированы три площадки задержки потенциала (а, б, в), которые, согласно равновесной диаграмме состояния хром-углерод, отвечают образованию в поверхностном слое двухфазных областей $Cr_{23}C_6$+Cr_7C_3, Cr_7C_3+Cr_3C_2, Cr_3C_2+C соответственно.

Такие же разрядные кривые (рисунки 10, 11) были получены в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах различного катионного состава и они использовались при выборе потенциалов электролиза для формирования на поверхности углеродистых сталей карбидов хрома разного состава.

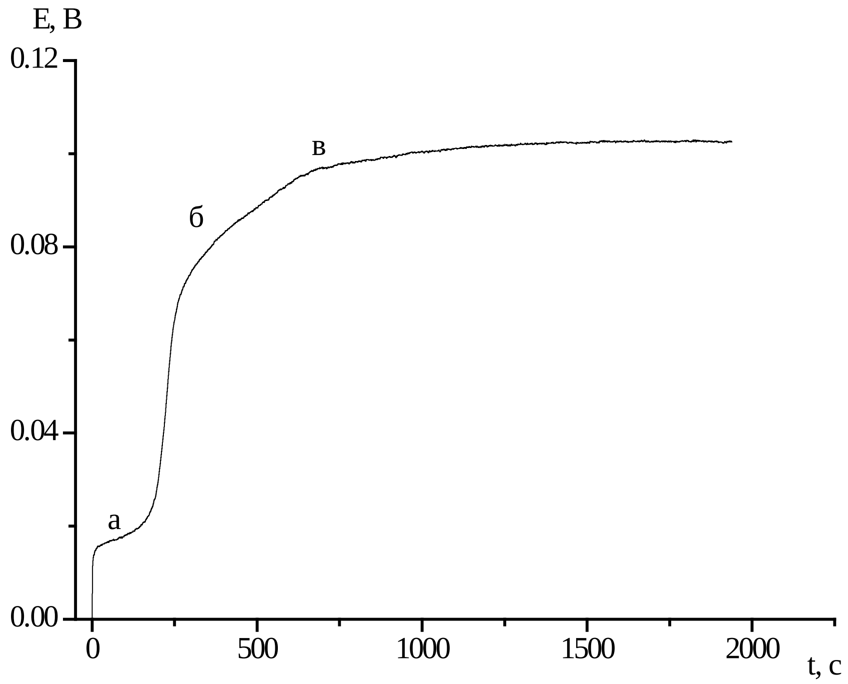

Рисунок 11 – Хронопотенциограмма расплава NaCl–KCl-$CrCl_2$ (4.5 мас.%); T= 1023 K; рабочий электрод – сталь (Ст.3); квази-электрод сравнения – хром

Синтез покрытий карбида хрома производился и методом бестокового переноса. В качестве расплава использовалась эквимолярная смесь NaCl-KCl с добавлением 10 мас.% $CrCl_3$ и избытка металлического хрома. Перед началом синтеза расплав выдерживался в течение 2 часов. Поскольку равновесие реакции (8) практически нацело сдвинуто вправо, хром в расплаве присутствует только в виде комплексов Cr(II). Комплексы низшей степени окисления Cr(II) диффундируют к стальной подложке и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома:

$$21Cr(II) + 3C(\text{поверхность стали}) \rightarrow Cr_7C_3 + 14Cr(III) \qquad (9)$$

Движущей силой реакции (9) является энергия карбидообразования ΔG_{Cr7C3}. Комплексы Cr(III), образующиеся по реакции (9), диффундируют к металлическому хрому и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (8), образуют комплексы восстановленной формы Cr(II). Таким образом, процесс переноса хрома на поверхность углеродистых сталей замыкается в цикл.

Процесс бестокового переноса хрома проводился при температуре 1073 K в течение 8 часов. По данным РФА установлено, что в данных условиях эксперимента образуется покрытие карбида хрома состава Cr_7C_3 на подложках из стали марок Ст.3 и У9.

Полученные композиции были подвергнуты испытаниям на коррозионную стойкость в концентрированных минеральных кислотах. Результаты по скорости коррозии в концентрированных HCl, H_3PO_4, H_2SO_4 при продолжительности испытаний 48 часов представлены на рисунке 12.

Из рисунка 12 следует, что композиция Ст.3-покрытие Cr_7C_3 является более устойчивой к концентрированным кислотам, чем композиция У9-покрытие Cr_7C_3. По-видимому, это связано с тем, что на подложке из стали Ст.3 образуется более плотное и менее пористое покрытие.

Микротвердость карбида хрома на стали У9, измеренная на шлифе поперечного сечения, имела значения 21-23 ГПа. В результате испытаний на износостойкость покрытия Cr_7C_3 убыль массы образца из закаленной стали Ст.3 при удельной нагрузке 5 МПа в среде трансформаторного масла при скорости скольжения 1.2 $м \cdot с^{-1}$ на отрезке пути 2000 м составила 38.3 $мг \cdot см^{-2}$, а с покрытием карбида хрома – 4.7 мг·см$^{-2}$. Таким образом, в результате нанесения покрытия износостойкость образцов увеличивалась почти на порядок.

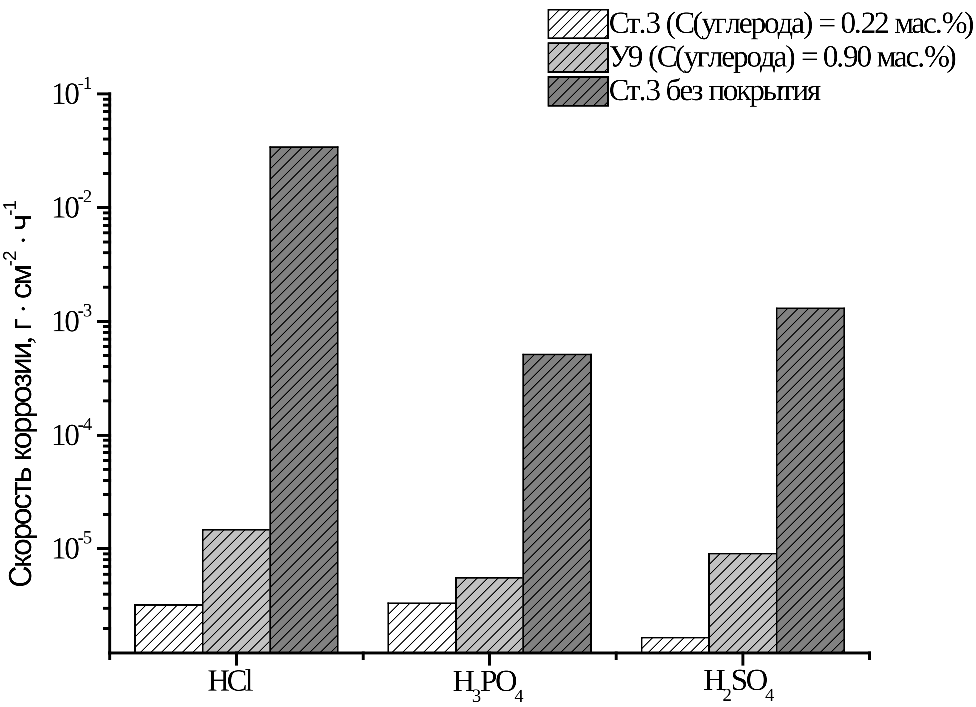

Рисунок 12 – Скорость коррозии композиций сталь-покрытие Cr_7C_3 в концентрированных минеральных кислотах

Испытаниями, проведенными на ООО «Экотек», установлено, что нанесение покрытий карбида хрома состава Cr_7C_3 на ножи для резки резины, изготовленные из Ст.3, позволяет повысить их износостойкость, вследствие чего срок эксплуатации инструмента возрастает в 1.7 – 2.1 раза.

ВЫВОДЫ

1. Методом циклической вольтамперометрии исследован механизм реакции перезаряда Cr(III) +e^- → Cr(II) в расплавленных галогенидах щелочных металлов в интервале температур 973-1123 K и выбран диапазон скоростей поляризации рабочего электрода, в котором процесс перезаряда носит квазиобратимый характер.
2. Изучено влияние состава второй и первой координационной сферы комплексов хрома на стандартные константы скорости переноса заряда:

- в хлоридных расплавах установлен следующий ряд изменения констант: k_s (NaCl-KCl-$CrCl_3$) > k_s (KCl-$CrCl_3$) > k_s (CsCl-$CrCl_3$), в хлоридно-фторидных расплавах – k_s(CsCl-K_3CrF_6) > k_s (NaCl-KCl-K_3CrF_6) > k_s(KCl-K_3CrF_6);
- определено, что замена анионов хлора на анионы фтора в первой координационной сфере в расплавах NaCl-KCl и KCl приводит к уменьшению k_s, а в расплаве CsCl – к увеличению k_s.

3. Показано, что с ростом температуры во всех изученных системах стандартные константы скорости переноса заряда возрастают, что объясняется повышением тепловой энергии системы и увеличением доли частиц, обладающих энергией, необходимой для преодоления активационного барьера.

4. С помощью квантовохимических расчетов определены энергии активации переноса заряда для модельных аналогов всех изученных систем. Как для хлоридных, так и для фторидных модельных систем рассчитаны соотношения скоростей переноса электрона для частиц с различным количеством катионов щелочных металлов во второй координационной сфере. Показано, что изменение расчетных энергий активации для внешнесферных катионов Na-K-Cs соответствует изменению экспериментальных значений констант переноса заряда.

5. Хронопотенциометрическим методом изучен процесс разряда комплексов Cr(II) на подложках из углеродистой стали и установлено формирование карбидов хрома состава $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2. Определены параметры потенциостатического электролиза, приводящие к образованию на поверхности стали карбидов хрома разного состава.

6. Методом бестокового переноса синтезированы покрытия карбида хрома состава Cr_7C_3 на сталях марок Ст.3 и У9. Показано, что покрытие данного состава снижает на несколько порядков скорость коррозии в концентрированных минеральных кислотах. Установлено, что композиция Ст.3-покрытие Cr_7C_3 является более устойчивой к концентрированным кислотам, чем композиция У9-покрытие Cr_7C_3. Покрытие Cr_7C_3 обладает

высокой микротвердостью (21-23 ГПа) и увеличивает износостойкость образцов почти на порядок.

7. Испытания, проведенные на ООО «Экотек», показали, что нанесение покрытий карбида хрома состава Cr_7C_3 на ножи для резки резины, изготовленные из Ст.3, позволяет повысить их износостойкость, вследствие чего срок эксплуатации инструмента возрастает в 1.7 – 2.1 раза.

---

1. Стулов Ю.В. Стандартные константы скорости переноса редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в солевых расплавах NaCl-KCl-$CrCl_3$ и NaCl-KCl-K_3CrF_6 / Ю.В. Стулов, С.А. Кузнецов // Расплавы.– 2010. – № 6.– С. 26-34.

2. Стулов Ю.В. Экспериментальные и расчетные методы исследования влияния второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) в хлоридных расплавах / Ю.В. Стулов, В.Г. Кременецкий, О.В. Кременецкая, А.Д. Фофанов, С.А. Кузнецов // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – №8. – С. 1014-1025.

3. Стулов Ю.В. Влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) в хлоридных расплавах / Ю.В. Стулов, С.А. Кузнецов // Расплавы. – 2011. – № 4. – С. 32-40.

4. Stulov Yu.V. The standard rate constants of charge transfer for the Cr(III)/Cr(II) couple in NaCl-KCl-$CrCl_3$ and NaCl-KCl-K_3CrF_6 molten salts / Yu.V. Stulov, S.A. Kuznetsov // ECS Transactions. – 2010. – V. 33. – Iss. 7. – P. 329-335.

5. Stulov Yu.V. Effect of the Second Coordination Sphere on the Standard Rate Constants of Charge Transfer for the Cr(III)/Cr(II) Redox Couple in Chloride Melts / Yu.V. Stulov, V.G. Kremenetsky, S.A. Kuznetsov // ECS Transactions. – 2012. – V. 50. – Iss. 11. – P. 135-152.

6. Stulov Yu.V. Standard rate constants of charge transfer for the redox couple Cr(III)/Cr(II) in chloride melts: experiment and calculation / Yu.V. Stulov, S.A. Kuznetsov, V.G. Kremenetsky, O.V. Kremenetskaya, A.D. Fofanov // Abstracts 9th International Frumkin Symposium. Electrochemical technologies and materials for XXI century. Moscow, October 24-59, 2010. – P. 31.

7. Stulov Yu.V. Influence of the first and second coordination spheres on the standard rate constants of charge transfer for the Cr(III)/Cr(II) redox couple in halide melts / Yu.V. Stulov, S.A. Kuznetsov // Conference on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM-2010, March 14-19, 2010. – Bamberg, Germany. – P. 159.

8. Stulov Yu.V. The standard rate constants of charge transfer for the Cr(III)/Cr(II) redox couple in NaCl-KCl-K_3CrF_6 melt / Yu.V. Stulov, S.A. Kuznetsov // Abstracts of 218 Meeting of the Electrochemical Society, 10-15 October. 2010. Las-Vegas, USA. 2010. P. 714.

9. Стулов Ю.В. Электрохимическое поведение редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в расплавленных галогенидах щелочных металлов / Ю.В. Стулов, С.А. Кузнецов // Тез. докл. XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), 13-19 сентября, 2010 г. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. – Т. 1. С. 53-56.

10. Стулов Ю.В. Стандартные константы скорости переноса заряда комплексов хрома в хлоридно-фторидных расплавах / Ю.В. Стулов, С.А. Кузнецов // Тез. докл. Международной конференции по теории и практике современных электрохимических производств. – СПб., СПбГТИ(ТУ), 2010. – Т. 1. – С. 78.

11. Стулов Ю.В. Электрохимия, химия и электроосаждение хрома в расплавленных солях / Ю.В. Стулов, С.А. Кузнецов // Тез. докл. Всероссийской конференции «Исследования и разработка в области химии и технологии функциональных материалов», 28 ноября – 1 декабря 2010г., Апатиты. 2010. – С. 138-139.

12. Stulov Yu.V. Electrochemical behavior of chromium and synthesis of chromium carbide on carbon steel in chloride melts / Yu.V. Stulov, S.A. Kuznetsov // Abstracts 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, June 5 – 9, 2011. - Trondheim, Norway. – P. 42.