

ГАЛЬВАНИКА ХРОМИРОВАНИЯ: НОВЫЙ ВЗГЛЯД***А.А. Колесников, В.И. Зарембо, Д.В. Зарембо***

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Россия 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26,
тел.: +7(812)3162991; e-mail: zarembo@technolog.edu.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.04.005

Заключение совета рецензентов: 29.01.15 Заключение совета экспертов: 05.02.15 Принято к публикации: 12.02.15

Показана возможность и приведены реальные результаты приложения метода тензоимпульсной регуляции физико-химических процессов в неравновесных конденсированных средах к анализу кинетики с целью определения механизмов сложных электрохимических превращений на примере хромото-сульфатного гальванического хромирования. Регуляция макроскопически гетерогенных процессов в конденсированных средах обеспечивает синхронизацию самоорганизующихся диссипативных структур, не затрагивая механизма, термодинамики и кинетической топологии контролируемых процессов. Наблюдается селективное резонансное возрастание константы скорости вдоль соответствующей траектории химической реакции при существенном ускорении массо- и теплообмена.

Описывается механизм электролитического катодного восстановления хрома, не предполагающий самопроизвольной диссоциации компонентов раствора. В качестве полноправного реагента электрохимического процесса рассматривается электрон, поставляемый через катод в раствор внешней директивной силой (источником ЭДС). Объясняется механизм возникновения трехвалентных соединений хрома во время электролиза и выявляется их роль в общем катодном процессе, функция выделяющегося во время хромирования водорода в общем механизме электролитического восстановления хромовой кислоты, каталитическое действие серной кислоты, рост выхода хрома по току при понижении температуры электролита и повышении плотности катодного тока, а также при уменьшении концентрации хромового ангидрида в электролите.

Статья предназначена для инженеров-технологов, научных сотрудников, специалистов в области материаловедения, различных областях физической и прикладной химии, а также тех, кто интересуется проблемами электрохимии.

Ключевые слова: хромирование, катодная эмиссия электронов, сольватированный электрон, реакционная зона, мезофаза, катодная пленка, электронно-дырочная проводимость, вихревая диссипативная структура, тензоимпульсная регуляция, синхронизация.

NEW VIEW ON GALVANICS OF CHROMIUM PLATING***A.A. Kolesnikov, V.I. Zarembo, D.V. Zarembo***

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)
26 Moscow Av., St.-Petersburg, 190013 Russian Federation
ph.: +7(812)3162991; e-mail: zarembo@technolog.edu.ru

Referred 29 January 2015 Received in revised form 5 February 2015 Accepted 12 February 2015

The paper shows the opportunity and gives the concrete results of the application of the method of tenzoimpulse regulation of physical and chemical processes in the nonequilibrium condensed mediums to the kinetics analysis for the definition purpose of difficult electrochemical transformations mechanisms on the example of chromato-sulfate galvanic chromium plating. Regulation of macroscopically heterogeneous processes in the condensed mediums provides synchronization of the self-organizing dissipative structures without affecting the mechanism, thermodynamics and kinetic topology of controlled processes. It is observed the selective resonant increase of speed



constant along the corresponding trajectory of chemical reaction with essential acceleration of mass and heat exchange.

Moreover, this paper explicates the mechanism of electrolytic cathodic chrome restoration which does not assume spontaneous dissociation of the solution components. The authors of this study consider the solvated electron, delivered via the cathode in solution by the electromotive force (EMF source), as a complete reagent. The paper explains the mechanism of the trivalent chrome compounds emergence during electrolysis and shows their role in the general cathodic process, function of the allocated hydrogen in the general mechanism of electrolytic chromic acid restoration, catalytic effect of sulfuric acid, growth of chrome exit on current at decrease of electrolyte temperature and increase of cathodic current density, and also at reduction of chromic anhydride concentration in electrolyte.

The paper is intended for process engineers, research associates, experts in the field of materials science, various areas of physical and applied chemistry, and also everybody who is interested in electrochemistry problems.

Keywords: chromium plating, cathodic emission of electrons, solvated electron, reactionary zone, mesophase, cathodic film, electron and hole conductivity, vortex dissipative structure, tenzoimpulse regulation, synchronization.



Колесников Алексей
Алексеевич
Alexey A. Kolesnikov

Сведения об авторе: д. х. н. (физическая химия), профессор кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

Образование: Ленинградский технологический институт, инженерный физико-химический факультет по кафедре химии твердых веществ.

Область научных интересов: топохимические процессы в условиях слабых физических возмущений, химическая устойчивость гидридов металлов, измерение термоэмиссионных характеристик твердых веществ, исследование процессов и разработка технологий комплексной электрохимической и озонсорбционной водоподготовки и водочистки; в настоящее время – теория и практическое приложение метода имманентной регуляции гетерогенных синергетических процессов.

Публикации: более 160.

Information about the author: Dr. Sci. (Physical Chemistry), Professor of the Analytical Chemistry Department of St. Petersburg Technological Institute (technical university).

Education: Leningrad Technological Institute, Engineering Physical and Chemical Faculty, Chemistry of Solids Department.

Area of researches: topochemical processes in the conditions of weak physical perturbations, chemical stability of metal hydrides, measurement of thermal emission characteristics of solids, the research of processes and development of technologies of complex electrochemical and ozone-sorption water treatment and water purification; at present: the theory and the practical application of a method of immanent regulation of heterogeneous synergetic processes.

Publications: more than 160.



Зарембо Виктор
Иосифович
Victor I. Zarembo

Сведения об авторе: д. х. н. (физическая химия), профессор, зав. кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

Образование: Ленинградский технологический институт, инженерный физико-химический факультет по специальности «Технология редких и рассеянных элементов».

Область научных интересов: неравновесная термодинамика и кинетика конденсированных сред; последние 20 лет – теория и практическое приложение метода имманентной регуляции гетерогенных синергетических процессов.

Публикации: более 250, включая 2 монографии, соавтор 5 патентов.

Information about the author: Dr. Sci. (Physical Chemistry), Professor, Chair of Analytical Chemistry Department of St. Petersburg Technological Institute (technical university).

Education: Leningrad Technological Institute, Engineering Physical and Chemical Faculty, «Technology of Rare and Dispersed Elements».

Area of researches: nonequilibrium thermodynamics and kinetics of the condensed mediums; the last 20 years: the theory and the practical application of a method of immanent regulation of heterogeneous synergetic processes.

Publications: more than 250, including 2 monographs, the coauthor of 5 patents.





Зарембо Дарья
Викторовна
Daria V. Zarembo

Сведения об авторе: к. х. н. (физическая химия), старший преподаватель кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

Образование: Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет), факультет органического синтеза и полимерных материалов по специальности «Химическая технология органических покрытий».

Область научных интересов: имманентная регуляция электрохимических процессов, получение высококачественных функциональных покрытий.

Публикации: 35.

Information about the author: PhD (Physical Chemistry), Senior Lecturer of the Analytical Chemistry Department of St. Petersburg Technological Institute (technical university).

Education: St. Petersburg Technological Institute (technical university), Organic Synthesis and Polymeric Materials Faculty, "Chemical Technology of Organic Coverings".

Area of researches: immanent regulation of electrochemical processes, receiving high-quality functional coverings.

Publications: 35.

Введение

Промышленное применение метода фоновой акустической (точнее сказать, тензоимпульсной – ТИР) резонансной регуляции самоорганизации (ФАРРС) физико-химических процессов способствует экономии ресурсов и энергии, в том числе и при электрохимическом хромировании [1]. Но ТИР может выполнять и роль нового метода физико-химического анализа обнаружения диссипативных структур (ДС), позволяющего в совокупности с анализом и обобщением экспериментального и теоретического материала, по большей части выходящего за ортодоксальные границы незыблемых канонов электрохимии, распознавать механизмы сложных превращений.

На конференции, посвящённой проблемам гальваники хромирования [2], ещё в 1958 г. чл.-корр. АН СССР, Президент АН Литвы Ю.Ю. Матулис, подводя итоги форума, заметил, что теория хромирования, претендующая на общее признание, если и будет построена, то должна объяснять *все* экспериментальные и весьма противоречивые факты. В частности, она должна (рис. 1):

- 1) дать ясное представление о взаимодействии хромовой кислоты с поверхностью катода;
- 2) распознать, как анионы полихромовых кислот, нарушая закон Кулона, восстанавливаются на отрицательном катоде, тогда как катионы Cr^{3+} , напротив, упорно не желают этого делать, предпочитая окислительную гибель на аноде;
- 3) раскрыть механизм накопления трехзарядных катионов хрома и выявить их функцию в электрохимическом процессе;
- 4) определить роль образующегося водорода в общем механизме электролитического восстановления хромовой кислоты;
- 5) объяснить роль и оптимум концентрации сер-

ной кислоты: ведь полихромовые кислоты $\text{H}_2\text{O}\cdot n\text{CrO}_3$ столь же сильны, как и серная;

6) объяснить рост выхода хрома по току при понижении температуры электролита, возрастании плотности катодного тока и при уменьшении концентрации хромового ангидрида в электролите;

7) объяснить механизм образования блестящих осадков хрома без добавок каких-либо блескообразователей в электролите и предсказать чёткие условия практического электролиза, при которых могут образоваться гальванические покрытия с определёнными, заранее заданными свойствами.

Промышленный метод катодного хромирования по хромато-сульфатной технологии известен более 160 лет, притом признаётся самым материально и энергетически не эффективным из всех существующих технологий гальваностегии и к тому же не имеющим непротиворечивого и обоснованного теоретического описания, эклектические фрагменты которого и сегодня опираются на традиционные научные положения вековой давности.

Катодное хромирование проводится в крепких горячих водных растворах хромового ангидрида с добавкой ~1/100 доли серной кислоты (сульфатов) с применением свинцовых анодов и поддержанием катодной плотности электротока ~ (50 – 150) А/дм². Выход целевого хрома (без специальных условий) редко превышает 20 % . Главный продукт – гремучий газ. Ванна бурлит и выделяет агрессивно-ядовитый пар. Процесс требует корректировки состава. Аноды должны периодически очищаться от слоя образующихся на них хроматов свинца. При получении функциональных толстых покрытий требуется промежуточная шлифовка. Хромирование – один из экологически вредных процессов в машиностроении, но достойной замены ему пока нет.





Рис. 1. Иллюстрации «тайн» гальваники хромирования
 Fig. 1. Illustrations of "secrets" of chromium plating galvanics

Прошло уже более 50 лет, но и поныне не существует теории, всесторонне объясняющей много-сложный механизм хромирования. Ситуация усугубляется тем, что теоретические работы, проведённые в этой области за последнее десятилетие, почти ничего существенного не дали практике.

В публикациях крупного специалиста-гальваника М.А. Шлугера [3] и др. теоретические проблемы остались неразрешёнными, и это несмотря на то, что общенаучная теоретическая и экспериментальная базы значительно обогатились новыми данными. Современная монография [4], целиком посвящённая хромированию, повторяя многолетний опыт, констатирует застой в построении теории этого самого первого в истории гальваностегии и одновременно самого непознанного за полтора столетия электрохимического процесса.

И дело здесь не только в том, что Ю.Ю. Матулис поставил неразрешимую общими классическими референтами задачу со многими неизвестными. Вопросы, очевидные и логичные для технологов-практиков, сформулированы в терминах и канонах устоявшихся догматических парадигм. Необходимо применять фундаментальные законы естествознания, в частности, законы сохранения и массообмена в гетеропереходах типа «металл – полупроводник», к коим без сомнения относятся границы металлических электродов и в твёрдых, и в жидких электролитах, и проч. Без рассмотрения электрохимических систем как неравновесных, сопровождаемых фазовыми превращениями и потому по большей части –

нелинейных, диссипативных и самоорганизующихся [5–7] не стоит даже пытаться браться за решение этой проблемы. Только тогда можно адекватно оценивать экспериментальные данные, подмечать, как казалось ранее, несущественное, строить и проверять обоснованные гипотезы. В данном случае неоценимую помощь оказал метод ТИР.

Коротко о сущности метода ТИР и его приложения в электрохимии

Многолетний опыт практического применения и теоретического осмысления ТИР [8–14] обнаружил ещё одну его весьма полезную функцию – эвристическую. Тонкая регуляция макроскопически гетерогенных процессов в конденсированных средах обеспечивает синхронизацию самоорганизующихся диссипативных структур (ДС), не затрагивая механизма, термодинамики и кинетической топологии контролируемых процессов. Наблюдается лишь селективное резонансное возрастание константы скорости вдоль соответствующей траектории химической реакции при существенном ускорении массо- и теплообмена.

Кратко фабула задачи ТИР такова. Во всех открытых системах протекают процессы, конечная скорость которых определяет детерминированную силу трения, нелинейно связанную со скоростью процесса. Сочетание движущих сил и сил трения создаёт в системе устойчивые диссипативные структуры автогенераторного типа, способные к самостоя-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

тельному существованию в энергонасыщенной среде даже при изменении условий их флуктуационного зарождения. В таких средах действуют многочисленные внутренние и внешние стохастические источники Ланжевена: электромагнитные и акустические шумы различной интенсивности и цветности. Они способны проявиться только на определённом иерархическом уровне структурной и термодинамической организации системных паттернов, в частности, на уровне автогенераторных ДС, термодинамическая траектория которых приобретает броуновскую изломанность. Устранение этого фактора невозможно, и он случайным образом изменяет ход процесса и свойства образующихся продуктов превращений.

Включение в систему внешнего, маскирующего ланжевенские источники тензоимпульсного спектра, воспринимаемого системой паттернов и понятного для исполнения команды регулярного сигнала, создаёт режим синхронизации, в котором неравновесные процессы обретают пространственно-временную упорядоченность. Кажущаяся проблема несоответствия энергетических масштабов физико-химических процессов и сигнала регуляции разрешается корректным сопоставлением плотности энергий фононных мод и сигнальной волны не на максимуме, а на пологом периферийном участке в зоне сопоставимых частот соответствующих функций распределения фононов и либронов среды. Обоснования полного паритета уровней плотности энергии удаётся достичь при использовании кластерной модели строения паттернов и построения иерархических распределений паттернов по энергиям [9].

Таким образом, ТИР эффективна только там, где уже самоорганизовалась мезофаза – кинетическая зона ДС автоколебательного типа: вибрационные или конвективные паттерны (вихревые ДС Рэля – Бенара), отягощённые многочисленными дислокациями и дисклинациями [15], препятствующими образованию фазово-однородной и геометрически протяжённой кинетической системы.

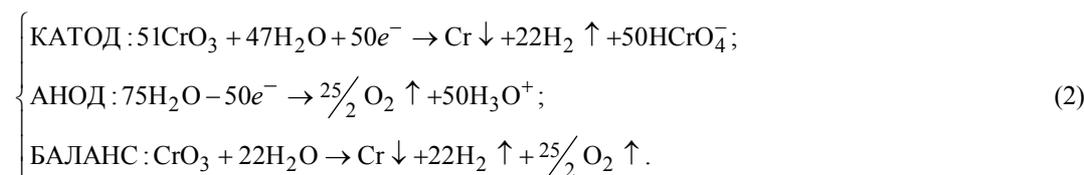
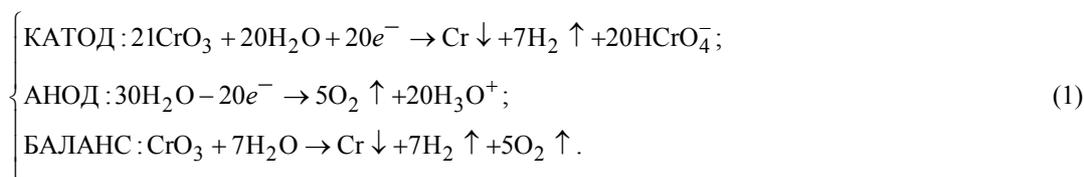
До недавнего времени метод ТИР применялся исключительно прагматически – для кондиционирования технологических процессов и конечных продуктов физических и химических превращений [8]. Однако современная теория метода уже содержит скрытый потенциал, способный оказать значительную помощь в распознавании термодинамических, структурных и кинетических механизмов процессов в конденсированных реакционно-диффузионных средах; и реальные высокоинтенсивные электрохимические процессы в тензоимпульсном регулятивном режиме дают специфическую информацию, которая не может быть получена традиционными инструментальными методами.

Особенно эффективно метод ТИР реализуется для регуляции электрохимических процессов, где скорость совокупных окислительно-восстановительных реакций пропорциональна непосредственно измеряемому гальваническому электродному потенциалу, адекватное значение коего близко к измеренному лишь в квазистатическом режиме, когда формирование ДС спорадично и фрагментарно, а регуляция неэффективна.

Один из таких процессов – гальванический метод хромирования металлических субстратов.

Регулятивные эффекты хромато-сульфатного хромирования

Метод ТИР хромирования был применён на лабораторном стенде и в производственных условиях [10]. Здесь приведём лишь весьма показательные соотношения всех электрохимических реакций в двух брутто-формулах баланса массы расходуемых компонентов и электрического заряда для регулятивного (1) и спонтанного (2) режимов, которыми оценивается практическая значимость ТИР хромирования (приведены к одному восстановленному атому хрома без реалий кристаллизации гидридных фаз металла):



Сопоставление расхода реагентов и электронов (тоже, надо заметить, химических реагентов) на производство одного атома хрома в этих режимах показывает, что ТИР хромирования увеличивает выход

металла по току в 2 раза, снижает образование водорода и расход воды в 3 раза. Эти результаты поражают своей эффективностью: при несопоставимо мизерных энергзатратах на ТИР как бы само собою проис-

ходит кардинальное перераспределение заряда и работы внешнего источника ЭДС в пользу целевого хрома [10], – и дают основание рекомендовать метод ТИР для детальной разработки модифицированной технологии гальванического хромирования [14]. Но в контексте настоящей статьи более важен иной аспект: раскрытие реакционно-диффузионной сущности сложного процесса гальванического хромирования. Этому в полной мере способствует то, что за полтора столетия практического применения вариантов хромато-кислотной технологии исследователями накоплен без преувеличения огромный фактический материал [2–4], требующий скрупулезного изучения и обобщения на основе современной научно-теоретической базы.

Особенности электродных и объёмного процессов

Авторы публикаций о гальванике хромирования не замечают мощного газообразования вблизи электродов, сопровождающегося турбулизацией «диффузии», и прочих спокойных стохастических процессов параболического толка (взятых из теории газов и бездоказательно постулированных для конденсированных сред). В статье [12] было количественно показано, что в реальных условиях промышленного получения катодных гальванических хромовых покрытий именно газовая турбулизация берёт на себя функцию конвективного подвода реагентов внутри гальванической ванны к электродам. А принудительное струйное омывание катода играет совсем иную (притом немаловажную) роль, но вовсе не транспортную [12].

Вместе с тем, если придерживаться электродного (поверхностного) механизма электрохимических превращений, никакими моделями и логикой невозможно объяснить непрерывность конденсированной среды, необходимой для стационарного переноса заряда из катода в жидкий электролит и обратного перемещения окисленных фаз хрома на катод в условиях образования на электродах практически сплошного газового слоя.

Без рассмотрения характера электропереноса невозможно описать ни мезофазу, ни механизм гальванического хромирования вообще, ни тем более механизм его тензоимпульсной регуляции (ТИР).

Теория самоорганизации [5–7] обосновывает формирование мезофазы в реакционно-диффузионных зонах превращений компонентов многофазной системы. При физической кристаллизации осуществляется только массо- и теплоперенос. При электрокристаллизации добавляется совокупность окислительно-восстановительных реакций, в процессе которых у компонентов жидкости или твёрдого вещества отбираются (отдаются) электроны. Общая скорость процесса контролируется исключительно электрическим током, который обеспечивается внешней ЭДС. В качестве аналога можно

рассмотреть процесс гальванического переноса меди, описанный в [16], где экспериментально доказано существование самозарождающихся конвективных паттернов. Причём по данным [16] периферийная скорость вращения вихря 0,3 мм/с, что составляет треть от максимально возможной дрейфовой скорости e^- в твёрдых металлах. Ясно, что диффузия ионов по вакансиям не способна обеспечить подобной скорости. А конвекция в полном соответствии с принципом Пригожина [5, 6] обеспечивает максимальную стационарную скорость с минимальными потерями превратимой энергии, т. е. трансляционная мезофаза в процессе гальванического переноса меди [16] занимает всё межэлектродное пространство ячейки.

Как уже отмечалось, в процессе хромирования интенсивное газообразование у катода и анода обеспечивает глобальную макроскопическую конвекцию, кардинально ускоряющую перенос компонентов и сток носителей электротока, поэтому лимитирующими кинетику следует рассматривать только процессы в приэлектродных зонах. Рассмотрим их подробнее.

Инъекция электронов из катода в электролит является фактом неоспоримым и теоретически безукоризненно обоснованным в [17], т. е. контакт катода (да и анода) с электролитом является в физическом смысле контактом «металл – полупроводник (диэлектрик)». Причём в качестве последнего может выступать многослойная структура из гидроксидов самого металла, иных его соединений с компонентами электролита, адсорбционной плёнки и собственно электролита. Однако концентрация электронов проводимости в металле всегда значительно превосходит концентрацию инжектированных (эмитированных) электронов, называемых в жидких растворах сольватированными [17]. Следовательно, контакт металла с электролитом по существу является классическим в физике контактных явлений барьером Шоттки, и, если бы не химические процессы поглощения электронов окислителями жидкой среды, это был бы своеобразный аналог кристаллического диода Зинера.

Химические (восстановительные в катодной области) процессы преобразуют эмитированные катодом электроны в химические соединения с компонентами среды – анионы, – и уже они служат как локализованными носителями электрического тока в католите, так и донорами электронов проводимости Зоммерфельда. Окислительные реакции в анолите создают катионы гидроксония H_3O^+ с зеркально аналогичными функциями электропереноса. Кстати, акцепторные свойства H_3O^+ позволяют производить дырки в валентной зоне электролита. Превращаясь при этом в нейтральную группу H_2O , бывшие катионы теряют водород, в частности, загадочно окклюдируясь в объёме анода, что обсуждается, например, в статье А.Л. Гусева и др. [18]. Там предлагается объяснение наводороживания анодного металла как непосредственное поглощение положительно заря-



женным анодом протона из гидроксония H_3O^+ , что и термодинамически, и кинетически не запрещено.

Описывая гальванику хромирования, авторы [2–4] не сопоставляют электрический (гальванический) ток с кинетикой электродных реакций. Говоря о катодных явлениях, обсуждают зависимость характеристик процесса и свойств покрытия от катодной плотности тока, не учитывая, что плотность тока задается источниками внешней ЭДС или сопротивлением внешнего балласта, и требуется детальный анализ падения напряжения на всех участках гальванической ячейки для выяснения причин такой зависимости, поскольку ток – это функция нарушенного равновесия, а не аргумент. Однако не воспользоваться накопленными экспериментальными материалами было бы непростительной ошибкой.

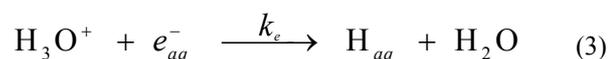
Во-первых, выясним, какие процессы порождают *носители тока в катодной области*. Главенствующим катодным химическим процессом является объёмное восстановление водорода. Именно объёмное, поскольку разместить такое большое количество атомов, затем молекул, а вслед за ними и газовых пузырьков водорода на поверхности электрода [12] – значит, практически отделить электролит от катода. Тогда ничего иного не остается, как отдать ему место атомарного восстановления – мезофазу. Там же следует разместить реагенты и продукты восстановления CrO_3 до $Cr^{(5...1)+}$ и далее до Cr^0 [14].

В катодную сторону мезофаза выбрасывает продукты восстановления: водород и металлический хром, встраивающиеся в решётку хромового покрытия, а в сторону анода – нейтральные группы $\{Cr^{3+}, 3HCrO_4^-\}$, $\{2Cr^{3+}, 3CrO_4^{2-}\}$, $\{Cr^{3+}, 3HCr_2O_7^-\}$, $\{2Cr^{3+}, 3Cr_2O_7^{2-}\}$, сольватированный водород, который интенсивно десорбируется и образует самостоятельную газовую фазу. Остается выяснить, что принимает на себя роль электронов проводимости, переносящих отрицательный заряд навстречу дыркам, транспортируемым катионами гидроксония от анода, встреча которых означает сток зарядов – нейтрализацию. Но вначале проанализируем один устойчивый

гипотетический тезис об участии атомарного водорода в катодных процессах.

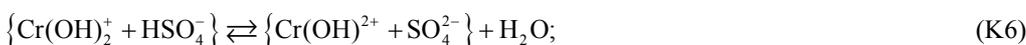
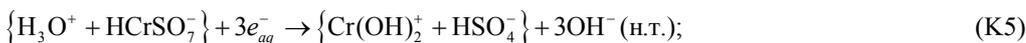
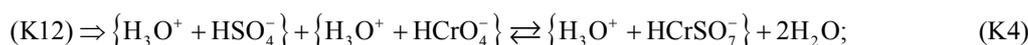
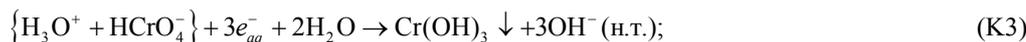
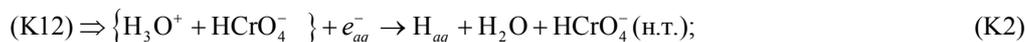
Анализируя ряд публикаций, Шлугер [3], Матулис и др. [2] приходят к выводу, что хромовая кислота, входящая в состав «хромосульфатного комплекса», восстанавливается атомарным водородом, что, по мнению цитированных авторов, «не вызывает сомнений». В работе [3] последовательно обсуждается умозрительная, правда, не противоречащая равновесной химической термодинамике, модель стадий восстановления хрома до металла. Роль и оптимальная концентрация H_2SO_4 (или сульфатов) объясняется на основании традиционной для того времени (50–60-е гг. XX века) концепции статичности и рассмотрении в качестве реакционно-диффузионной зоны неподвижной гелеобразной катодной плёнки без налёта на сольватированные электроны.

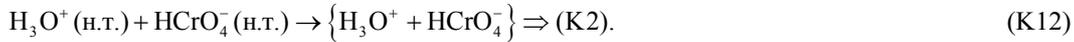
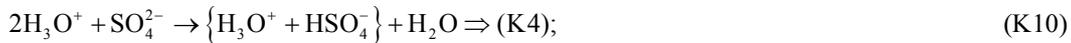
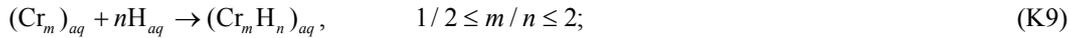
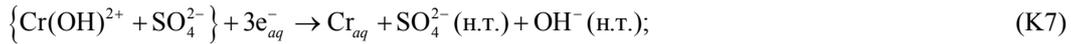
Согласно [17], время «сольватации» эмитируемых катодом электронов в воде не превышает $2 \cdot 10^{-12}$ с, характеристическое время жизни даже в слабокислой среде (pH ~ 5) менее 3 мкс. Константа скорости k_e реакции



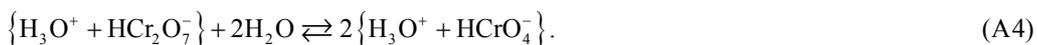
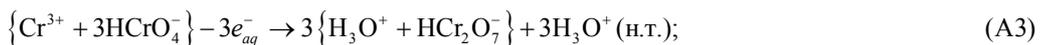
имеет значение $2,2 \cdot 10^{10}$ моль $^{-1} \cdot c^{-1}$, т. е. характеристическое время составляет $\sim 10^{-12}$ с. Сольватированный электрон e_{aq}^- ещё более активный восстановитель для таких сильных окислителей как CrO_3 и для сульфохромовой кислоты, так называемого хромосульфатного комплекса H_2CrSO_7 – структурного аналога дихромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$, но гораздо более агрессивного (что используется химиками для удаления самых стойких загрязнений). Это показывает роль серной кислоты (вопрос № 5 Матулиса), однако не объясняет оптимума её концентрации.

Следовательно, с позиций химической кинетики все высокоскоростные катодные стадии восстановления должны включать сольватированный электрон, который, если применять формальную модель обмена зарядами, порождает анионные носители электротока (н.т.):





В представленной схеме (K1) – (K12), отражающей исключительно баланс заряда и массы компонентов, стадии (K1) – (K3), (K5) и (K7) являются преобразователями носителей тока в катодите. Фигурные скобки здесь и далее выделяют примитивную нейтральную группу разнорядных «ионов» (проще говоря, молекулу). Реакция «стока» (K11) являет собой естественный акт встречи и нейтрализации катионов H_3O^+ , рождённых в анолите, и анионов OH^- . Реакция (K12) – образование нейтральной пары, циклически участвующей в (K2). Реакции (K4) – (K7) показывают наиболее правдоподобный цикл «каталитической» функции серной кислоты (сульфат-аниона) в общей схеме хромирования, что отвечает на первую часть вопроса № 5 Матулиса. В целом группа (K1) – (K7) согласованно закрывает вопросы № 1 и № 2, а это наиболее существенная часть общей концепции гальванического хромирования. Анализ «сернокислого оптимума» (см. рис. 1) будет проведён далее, а здесь отметим только, что реакционные стадии (K4) и (K5) хорошо согласуются с представлениями Ваграмяна, Усачёва и др. [2] о роли сульфат-аниона в механизме электровосстановления хрома.



Положительный сдвиг равновесного потенциала анода резко снижает вероятность выхода анодных электронов в электролит [17], что в свою очередь определяет совокупность H_3O^+ как тип основных носителей тока в мезофазе анолита. Причём, поскольку вода является сплошной средой при всех реальных концентрациях растворённых в ней компонентов, её молекулярные континуумы *всегда* образуют бесконечный кластер перколяции, и поэтому никакого трансляционного переноса массы конкретного протона в составе гидроксония H_3O^+ не требуется. Мало того, такой механизм «диффузионного» характера энергозатратно невыгоден (принцип Пригожина о минимуме производства энтропии в стационарно-неравновесном состоянии) и потому маловероятен [5–7, 19], а сплошная межэлектродная конвекция Рэлея – Бенара [15, 16] не может самоорганизоваться и

Итак, в установившемся режиме хромирования катод производит целевой продукт – металлический хром и его гидриды, дающие различные по физическим и иным параметрам поликристаллические осадки (в зависимости от состава электролита, плотности тока и температуры), – выбрасывает в межэлектродное пространство газообразный водород, ионные пары Cr^{3+} с анионами полихромовых кислот и сульфат-анионами (см. далее). Из межэлектродного пространства катодит «тянет» расходуемые компоненты: воду, оксид хрома CrO_3 (в разных сочетаниях с водой), серную кислоту. Причём в стационарном режиме между концентрацией сульфат-анионов в катодной плёнке и объёме электролита создаётся стационарно неравновесное состояние. Таким образом, локальный перенос массы серной кислоты можно считать нулевым.

В *анодной области* протекают две реакции: окисление воды до O_2 с образованием H_3O^+ и окисление Cr^{3+} до CrO_3 . В итоге анод порождает носители тока (н.т.) в анолите и носители вещества взамен поступающих к нему продуктов окисления $\{\text{Cr}^{3+}, 3\text{HCrO}_4^-\}$:

быть устойчивой в неоднородной газожидкостной дисперсии гальванической ванны: здесь требуется сплошная среда.

Таким образом, в *зоне анолита основными локализованными носителями* являются катионы гидроксония, которые, согласно хорошо известной модели фон Гроттуса [20], передают свой заряд эстафетно с переносом σ -связи, и *d*-дефекты Бьеррума [20]. Аналогично в *зоне катодита основными локализованными носителями* являются электроны e_{aq}^- , анионы OH^- , HCrO_4^- (либо их полимеры) и *l*-дефекты Бьеррума.

Рассматривая перенос электронов и дырок, *делокализованных* соответственно в зонах проводимости и валентной, следует помнить, что они являются элементарными частицами, для которых, согласно теореме Дж. С. Белла [21], в рамках одной модели законы лапласовского детерминизма концептуально



несовместимы с принципом классической локальности. Сама постановка вопроса о том, где происходит сток зарядов, переносимых этими частицами, некорректна. Это значит, что если мы рассматриваем локализацию электрона или дырки в чётко ограниченной пространственно-временной области, то никакие уравнения реакций, связывающие начальное и конечное состояние с электроном и дыркой, где фигурируют законы сохранения массы и заряда, не могут быть признаны адекватными. Поэтому механистический подход здесь неприменим, а оценить вклад этого типа носителей в общий ток можно лишь приблизительно, определив его как пороговый ток начала первых гальванических процессов на электродах. Впрочем, целесообразность данной операции, как и результат, сомнительны.

Положение катодной плёнки

Определить положение катодной плёнки важно для установления лимитирующего фактора электро-, массопереноса, ибо микро- и макроконвективная газо-жидкостная дисперсия межэлектродного пространства не могут быть диффузионным тормозом [12].

Прибегнем к методу исключения. Если катодная плёнка формируется между мезофазой, примыкающей к ДЭС катода, и газо-жидкостной фазой электролита, то её возникновение как гелевой структуры в месте стока e^-_{aq} и H_3O^+ на границе микровихрей мезофазы и макротурбулентности газо-жидкостной фазы вообще невозможно объяснить ни химически, ни кинетически, т. е. данное положение плёнки маловероятно, и эту гипотезу следует отменить.

Если катодная плёнка расположена между ДЭС и мезофазой, то такой буфер, не создавая препятствия для переноса электронов от катода через ДЭС к мезофазе, оказывается существенным диффузионным препятствием для транспорта атомов (нанокристаллов) хрома и водорода в тело катода, и движущей силы для этого там просто нет. К тому же в кинетическом аспекте появление такого запирающего слоя противоречит принципу Пригожина о минимуме производства энтропии в стационарно-неравновесном состоянии [5–7], поскольку накопление продуктов в мезофазе приводит к росту диссипации превратимой энергии и нестационарности. Так что напрашивается вывод, который можно сформулировать как безальтернативную гипотезу: *в стационарном режиме процесса хромирования катодную плёнку следует пространственно и функционально отождествить с мезофазой*. С этих позиций продолжим сопоставлять экспериментальные результаты ТИР хромирования [10].

Самоорганизации вихревых паттернов катодной мезофазы

Возникновение вихревых паттернов мезофазы обусловлено встречей высокоскоростных потоков вещества, составляемого разными компонентами

среды, в объёме, ограниченном жёсткими стенками гальванической ванны (рис. 2).

Стационарный электрический ток в замкнутом контуре создается и поддерживается работой сторонних сил внешнего (по отношению к гальванической ванне) источника ЭДС. Но здесь важно следующее: суммарный по электротокотовому контуру механический импульс всех движущихся с постоянной по модулю средней дрейфовой скоростью как локализованных, так и делокализованных частиц в лабораторной системе отсчёта равен нулю.

Столкновение встречных потоков вещества с пространственно разделенными зарядами в прикатодной области можно было бы формировать обнулением суммарного импульса и заряда. Но среда электропереноса несжимаема, и веществу необходим выход, который возможен с изменением направления движения потоков. Однако в поперечном направлении пространство также занято. В итоге в любом сечении возникает пара сил, вызванных убылью импульса движущегося элемента среды, поворачивающегося вместе с поворотом этого элемента, – т. е. возникает турбулентность. Причём требование сохранения момента импульса приводит к самоорганизации противоположно вращающихся сопряжённых паттернов (ячеек Рэлея – Бенаара) типа «вал» или «тороид» [15].

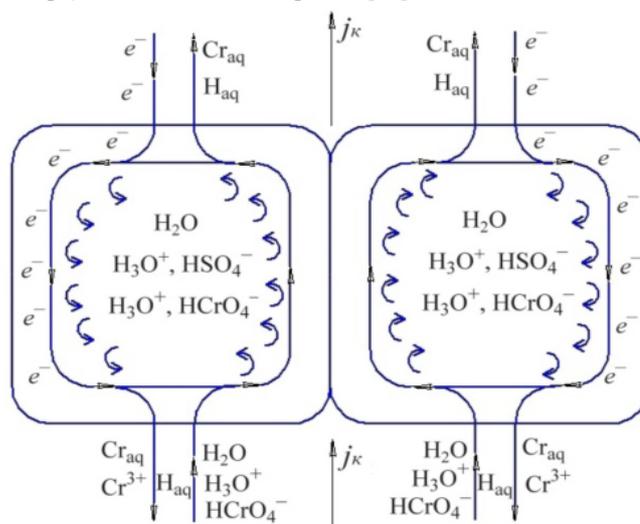


Рис. 2. Распределение встречных вещественно-зарядовых потоков в радиальном сечении примитивного вихревого тороидального паттерна или сопряжённой пары цилиндров катодной мезофазы в стационарном процессе хромирования между ДЭС катода (вверху) и газо-жидкостной дисперсией (внизу)

Fig. 2. Distribution of counter material and charging flows in the radial section of primitive vortex toroidal pattern or the interfaced pair of cylinders of cathodic mesophase in stationary process of chromium plating between cathode EDL (above) and gaz-liquid dispersion (below)

Спонтанно в разных пространственных областях организуются различные по параметрам вихри и агрегаты, разделенные диффузионными каналами и множеством дефектов (дислокаций и дисклинаций) [9, 15]. Внешняя параметрическая синхронизация



значительно снижает проявление дефектности в системе паттернов, делая её конвективно и – главное – адвективно (параллельно электроду) значительно более протяжённой. И этот фактор является определяющим в повышении степени пространственной однородности целевого продукта, что неоднократно обсуждалось в [8–14].

Параметры кинетических паттернов катодной мезофазы

Из двух возможных вариантов кинетических паттернов для мезофазы хромирования с большей вероятностью реализуется цилиндрический вал (рис. 3) [15].

Примитивный вал вихревой диссипативной структуры (ВДС) переносит избыточный заряд: отрицательный вблизи двойного электрического слоя (ДЭС) и положительный на внешней границе мезофазы (рис. 2). Этот заряд распределяется по внешней поверхности ВДС с плотностью σ_q .

Плотность тока, обеспечиваемого цилиндром, может быть получена как отношение поверхностного заряда $\sigma_q \cdot S_{\text{пов}} = \sigma_q \cdot 2\pi rL$ к периоду вращения поверхности ВДС $T = \nu^{-1}$ и к площади сечения $S_{\text{сеч}} = 2rL$:

$$j_{\text{цил}} = \frac{\sigma_q \cdot 2\pi rL\nu}{2rL} = \pi\nu\sigma_e \cdot e. \quad (4)$$

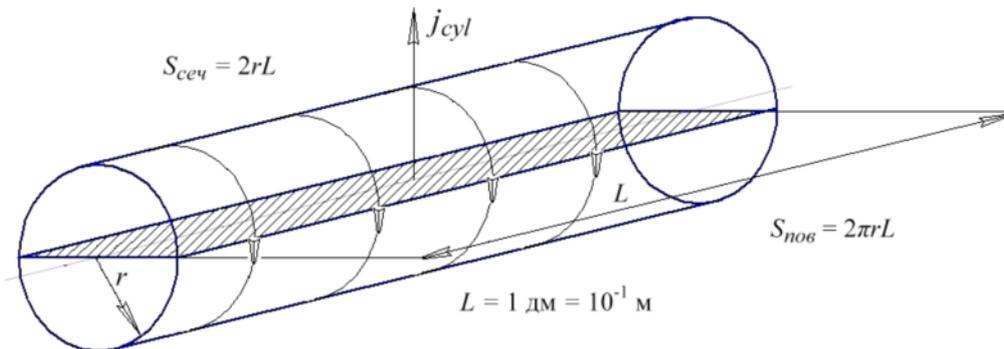


Рис. 3. Примитивный кинетический паттерн (ВДС) цилиндрической формы (вал) и его геометрические параметры: $S_{\text{пов}}$ – площадь поверхности; $S_{\text{сеч}}$ – площадь планарного (осевого) сечения; $j_{\text{цил}}$ – планарная плотность тока
Fig. 3. Primitive kinetic pattern (VDS) of cylindrical form (shaft) and its geometrical parameters: $S_{\text{пов}}$ – surface area; $S_{\text{сеч}}$ – the area of planar (axial) section; $j_{\text{цил}}$ – the planar density of current

Количественная оценка стационарного значения σ_e для $j = 150 \text{ А/дм}^2$ и частоты тензопульсов $\nu = 500 \text{ кГц}$ по формуле (4) даёт значение $6 \cdot 10^{14} \text{ дм}^{-2}$. Плотность тока можно выразить классической формулой, связывающей объёмную концентрацию носителей тока, их заряды и среднюю скорость дрейфа:

$$j = n_q q \langle v \rangle = [e_{aq}] \cdot e \cdot \langle v_e \rangle, \quad (5)$$

что позволяет оценить $\langle v_e \rangle$ (принимая $[e_{aq}] \cong \sigma_e^{3/2}$) как 6,4 мм/с.

Размер примитивной ВДС цилиндрической формы можно получить, приняв связь средней скорости $\langle v_e \rangle = \langle v_{\text{H}_3\text{O}^+} \rangle$ с собственной частотой вращения цилиндра ν и его радиусом r и определив скорость $\langle v_e \rangle$ как среднее значение проекции окружной скорости $v = \omega r$ на ось z , коллинеарную вектору плотности тока \vec{j} (рис. 4):

$$\langle v_e \rangle = \langle v \rangle_z = \frac{1}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} v \cos \alpha d\alpha = 4vr. \quad (6)$$

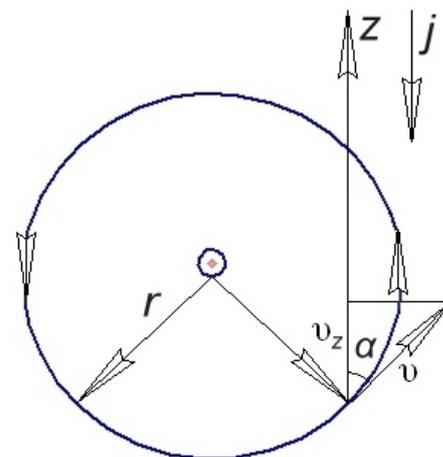


Рис. 4. Иллюстрация к расчёту средней скорости трансляции носителей тока

(формула (6)): $v = \omega r$, $v_z = v \cdot \cos \alpha$

Fig. 4. Illustration to calculation of average speed of current carriers broadcast

(formula (6)): $v = \omega r$, $v_z = v \cdot \cos \alpha$

Подставив в (6) оценку значения $\langle v_e \rangle$ из (5), получим диаметр вала примитивной ВДС $D = 2r \approx 6,4 \text{ нм}$, что вполне реально. Заметим, что с ростом j при $\nu = \text{const}$ размеры ВДС линейно растут. Высота вала со-



ставляет $h = D$. Если воспользоваться данными [3] о размерах катодной плёнки, то, считая её толщину $H \approx 0,1 \text{ мкм} = 100 \text{ нм}$ ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) размером мезофазы или высотой перколяционного канала из $N_{\text{ВДС}}$, получим оценку $N_{\text{ВДС}} \approx 16$.

Синхронизация ВДС на иных частотах ТИР, при сохранении токового режима в данной ванне, позволяет менять r и, соответственно, размер $N_{\text{ВДС}}$.

Надо заметить, что интенсивная турбулизация газожидкостной дисперсии в приэлектродной области делает модель ВДС в режиме жёстких границ не вполне корректной, но нетрудно показать, что и торoidalная структура ВДС будет характеризоваться тем же набором ((5), (6)) количественных параметров.

Пороговый ток начала восстановления хрома

В [3] утверждается, что за реакцию восстановления хрома до металла с сопутствующим восстановлением водорода до свободного состояния отвечает интенсивность катодного процесса, которую авторы выражают катодной плотностью тока. Другими словами, при $j_k < 10 \text{ А/дм}^2$ наблюдается только образование Cr^{3+} , а в области $j_k > 30\text{--}70 \text{ А/дм}^2$ процесс дополняется появлением хромового осадка и молекулярного водорода. На наш взгляд, здесь налицо подмена понятий с нарушением причинно-следственных связей. Это правильно, что мониторингу подвергается ток в гальванической цепи: никакие вольтметры не дадут адекватных значений локальных напряжений на всех участках гальванической ванны. Но не следует забывать, что ток регулируется извне. Увеличение ЭДС источника – блока питания гальванической ванны – повышает интенсивность закачки электронов в катодное пространство, увеличивая их локальную концентрацию сверх «равновесной», что при данной площади катода, т.е. данной его ёмкости, увеличивает (по модулю) кулоновский и, значит, связанный с ним электрохимический потенциал. Термодинамически это позволяет протекать ранее запрещённым процессам, что и регистрируется как возросшая плотность катодного тока, отражающего кинетику, а не термодинамику процессов. Таким образом, следует констатировать, что началу целевого процесса хромирования отвечает определённый для данной совокупности внешних и внутренних условий электрокинетический потенциал, который, естественно, не может быть найден ни в каком справочнике, а те, что приводятся для токов обмена, – бесполезны. В условиях реального производства это неважно, ибо технологически проще контролировать пороговые токи.

В теоретическом аспекте это объясняет тот странный факт, что многие исследователи для толкования механизма хромирования пользовались поляризационными кривыми, но получили несовпадающие результаты и высказывали зачастую несовместимые суждения [2]. Приведённые в [8, 9, 19] объяснения сущности так называемого электрохими-

ческого потенциала в какой-то степени снимают эти противоречия.

Целевой выход по току как функция концентрации компонентов, температуры и интенсивности процесса

Помня, что в каждой ВДС стационарно пребывают и окислители, и главный восстановитель – сольватированные электроны, – оценим соотношение их концентрации σ_e и хромовой кислоты на поверхности (S) ВДС, полагая $[\text{H}_2\text{CrO}_4]_S = [\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCrO}_4^-]_S \gg [\text{CrO}_3]_S \gg [\text{CrO}_3]^{2/3}$ (как для оценки соотношения объёмной и поверхностной концентрации сольватированного электрона, см. (4)):

$$\eta \left(\frac{e_{aq}^-}{\text{CrO}_3} \right) = \frac{\sigma_e}{[\text{CrO}_3]_S} - \frac{j}{\pi \nu e [\text{CrO}_3]^{2/3}} \quad (7)$$

При $j = 150 \text{ А/дм}^2 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ А/дм}^2$, $[\text{CrO}_3] = 1,38 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ (для 250 г/л CrO_3) и $\nu = 500 \text{ кГц}$ получим оценку значения (7) как 4,8 %.

Такое малое значение (которое при стандартной плотности $j = 50 \text{ А/дм}^2$ втрое меньше) отражает весьма низкий коэффициент использования катодного заряда в реакциях восстановления хрома и существовании, казалось бы, больших резервов производительности.

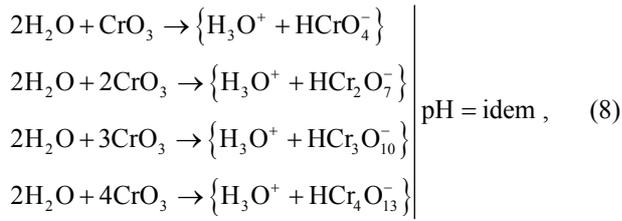
Последняя формула – выход по току как функция j и $[\text{CrO}_3]$ (см. рис. 1) – утверждает возрастание

$$\eta \left(\frac{e_{aq}^-}{\text{CrO}_3} \right) \text{ с повышением плотности тока } j \text{ и падение}$$

этого коэффициента с ростом $[\text{CrO}_3]$. Попробуем в этом разобраться.

Увеличение «тяги», т.е. ЭДС внешнего источника, повышает интенсивность эмиссии электронов в мезофазу, что увеличивает вероятность восстановления CrO_3 (формально из-за понижения катодного потенциала, а кинетически – из-за роста σ_e и $[e_{aq}^-]$).

Увеличение концентрации серной кислоты сверх того, что требуется по циклу (K4) – (K8), приводит к ненужному росту $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в катодите, ибо сольватированный электрон гораздо охотнее и быстрее вступает в реакцию с гидроксонием [17] ($\tau \sim 10^{-12} \text{ с}$), что отнимает восстановитель у CrO_3 . Но увеличение концентрации CrO_3 в растворе практически не меняет pH благодаря чудесным свойствам этого ангидрида образовывать полихромовые кислоты, практически полностью диссоциированные по первой ступени (что не было учтено Левиным и Фаличевой [2] в оценке влияния концентрации $[\text{CrO}_3]$):



т.е. повышение концентрации окислителя $[\text{CrO}_3]$ в широких пределах не меняет $[\text{H}_3\text{O}^+]$. И всё же выход по току падает с увеличением $[\text{CrO}_3]$ (судя по работе [3], наибольший выход по току следует ожидать при нулевой концентрации хромового ангидрида, что не соответствует экспериментальным данным). Такую зависимость можно объяснить, опираясь на свойство серной кислоты образовывать очень активный сульфохроматный комплекс (реакция (К4)). С полихромовыми кислотами серная кислота, видимо, не соединяется, а если разбивает полихромат-анион, то это неизбежно повышает $[\text{H}_3\text{O}^+]$, что отбирает электроны раствора в целевом процессе. Другими словами, нужен щелочной буфер, что реально используется в технологиях с тетрахроматными электролитами [3, 4]. Здесь мы логично обосновали существование оптимума соотношения $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ и $[\text{CrO}_3]$, т.е. ответили на пятый вопрос Матулиса.

Однако есть ещё один фактор: зависимость эффективности целевого процесса от содержания CrO_3 , который будет обсуждаться при анализе температурного режима хромирования.

После разрыва токовой цепи гальванической ванны процессы переноса зарядов и нейтральных компонентов, обеспечивающих встречные потоки и крутящие моменты в мезофазе, быстро затухают. Повышенная концентрация гидроксид-ионов также быстро способствует коагуляции концентрированной среды гидроксидов Cr^{3+} . Это типично для поведения тиксотропных неньютоновских жидкостей, легко текущих под внешней нагрузкой и обратимо густеющих в покое. Возникает, образно говоря, «трупное очоление» мезофазы, т.е. формируется гель под названием «катодная плёнка». Оставленный в хромосерноокислой среде гальванической ванны гель быстро пептизируется, растворяется [3, 4]. Следует заметить, что «живая» мезофаза в микроскопическом исследовании как с использованием режима проходящего, так и отраженного света проявляет эффект аномальной дисперсии, а значит, обладает очень высоким коэффициентом экстинкции в широком спектре длин волн. Это должно создавать иллюзию мутной и плотной плёнки, что, по-видимому, и воспринимается наблюдателями как густая вязкая гелеобразная среда.

Поэтому катодную плёнку, независимо от её состава, причин появления, гибели, а также функциональной роли следует рассматривать как объективную реальность и констатировать наблюдаемый факт: процесс хромирования сопровождается её непрерывным образованием [2–4].

Фактор температурного режима хромирования

Все источники свидетельствуют о снижении выхода хрома по току с ростом температуры гальванической ванны выше некоторого оптимума. Это один из наиболее ярких показателей существования реакционно-диффузионной мезофазы, образованной самоорганизующимися ВДС. В работе [11] нами приведены расчёты, убедительно показывающие деструктивную роль стохастического и хаотического шума в устойчивости ВДС. Рост температуры, согласно флуктуационно-диссипационной теореме [5], неизбежно приводит к увеличению интенсивности источников Ланжевена, что не только срывает автосинхронизацию ВДС, но может вообще разрушить конвективные паттерны, резко замедляя многостадийный и длительный целевой процесс.

Анализируя реакционную зону мезофазы, где протекают множественные процессы химических превращений и физического переноса, нельзя упускать из виду – на это не обратили внимания авторы [2–4], – что, кроме образования простейших полихромовых кислот (даже вне зоны глубоких химических превращений) при действии на растворы CrO_3 ряда неметаллов (S, B, C и др.), а также металлов в ионной и восстановленной форме (Mg, Zn, Cu, Mo и др.), в первую очередь Cr, особенно при нагревании, – происходит полимеризация гидрохроматных комплексов в рентгеноаморфные системы вязкотекучей смолоподобной и даже стекловидной консистенции с молекулярной массой 10^3 – 10^4 а.е.м. [22]. Причём атомы металлов являются их составной частью, а неметаллы, как правило, только катализируют полимеризацию, сохраняя индивидуальность. Эти полимеры, впрочем, обратимо растворимы в воде. Они включают хром во всех степенях окисления от +3 до +6. Поэтому набор реакций (К1) – (К12) – это научно не противоречивая примитивная карикатура реальности. Но даже она отвечает на вопрос, почему в «крепких» и горячих хромовокислых растворах полимеризация приводит к кинетическому торможению всего процесса: накопление в такой вязкой среде продуктов Cr^{3+} и $(\text{Cr}_m\text{H}_n)_{aq}$ ускоряет полимеризацию и по принципу обратной отрицательной связи разрушает конвекцию, сдвигает равновесие обратных реакций к реагентам, приводя в итоге к вялотекущему и низкоэффективному целевому процессу с доминантой разложения растворителя на водород и кислород. Это ещё более повышает концентрацию хромового ангидрида. Так включается цикл положительной обратной связи подавления целевого процесса и ухудшения эксплуатационных характеристик хромового покрытия. Вероятно, те самые 5 % использования 250 г/л CrO_3 , что выбирает сама гальваническая ванна, и есть нужная концентрация CrO_3 . Для того чтобы определить, возможно ли это, потребуется сложная схема поддержания низкой концентрации, но такая ванна быстро истощится, что непременно нарушит однородность покрытия.

Итак, мы ответили на шестой вопрос Матулиса.



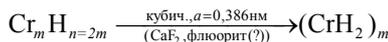
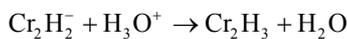
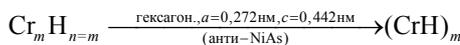
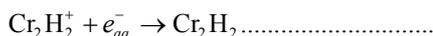
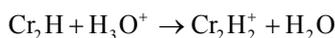
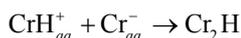
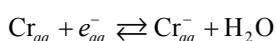
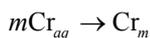
Практика традиционной гальваностегии за многие десятилетия выработала компромиссы сочетания состава, температуры и интенсивности режима хромирования. Поэтому если есть основание для совершенствования метода, то это – физико-химическая имманентно регулируемая синергетика, в частности представленный здесь метод ТИР.

Хром в мезофазе. Роль «побочного» водорода

Составляя безукоризненную с позиций термодинамики, законов сохранения вещества и заряда схему окислительно-восстановительных реакций в ванне хромирования, мы старались придерживаться традиционного подхода к этой совокупности процессов, изучаемого более полутора столетий. Однако применили концепцию, объясняющую прежде необъяснимое, а именно: объёмное восстановление хромовой кислоты сольватированными электронами с гомогенной нуклеацией сольватированных атомов хрома в объёме мезофазы (реакция (K7)).

Выход хрома сопряжён, как принято считать, с выходом «побочного» водорода, который в нашей картине (K1) – (K12) вовсе не побочен. Метод ТИР здесь демонстрирует свою эвристическую ценность в полной мере.

Во-первых, водород – это количественно основной по токовому выходу продукт, и побочным оказывается целевой хром. Во-вторых, водород жизненно необходим для защиты хрома от фатальных объятий окислителя. И тензоимпульсная регуляция мезофазы здесь никак не может предпочесть что-то одно. Суть в другом. Увеличение объёма *однородной* мезофазы в режиме ТИР значительно повышает время пребывания атомов хрома в восстановительной – насыщенной электронами и водородом – зоне католита, поскольку сольваты хрома в конвективно-адвективном состоянии имеют уже три (а не одну) «трансляционные» степени свободы. Встречаясь чаще, атомы по законам вероятности имеют больше шансов образовать более устойчивые частицы золя (9).



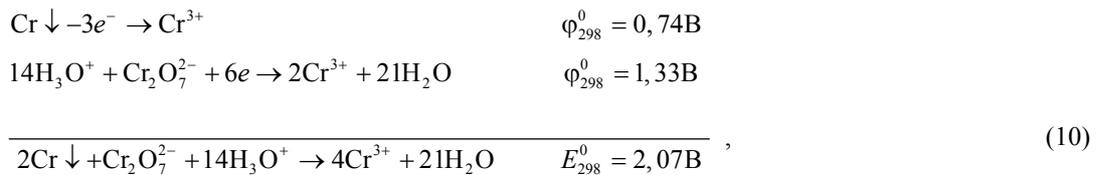
Отметим тот немаловажный факт, что в составе катодного покрытия обнаруживаются как растворная фаза «хром – водород», так и две самостоятельные кристаллические модификации (9) гидрида хрома. Это практически невероятно при гетерогенном фазообразовании, но гомогенная независимая нуклеация в объёме мезофазных ВДС вполне объясняет данную коллизию.

Укрупняясь, частицы хромо-водородного золя образуют металлическую решётку, которая способна удерживать очень подвижный в кристалле хрома протонизированный водород [23]. Такие катионы хромового золя с большей вероятностью встраиваются в решётку металлического хромового покрытия. Таким образом, тензоимпульсная регуляция способствует изменению соотношения потоков восстановленного хрома в катод и газожидкостную дисперсию в пользу первого. Эти теоретически обоснованные представления, по крайней мере, не противоречат ни одному из эффектов, наблюдаемых в процессе электрохимического хромирования, что отвечает на четвёртый вопрос Матулиса.

Если традиционная модель восстановления непосредственно на поверхности катода предполагает образование единичного атома хрома на хромовом субстрате в условиях электронной защиты от хромато-сульфатного агрессора, то в нашей объёмной модели электронейтральные атомы сольватированного хрома Cr_{aq} (нанокристаллы $(Cr_m)_{aq}$, гидрида хрома $(Cr_m H_n)_{aq}$), выйдя за пределы электронного раствора, теряют это замечательное прикрытие.

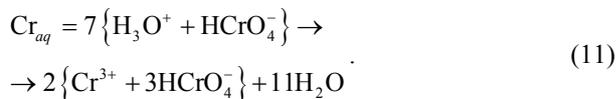
Обратимся к справочнику [24]. Для квазиравновесных токов обмена и сплошного твёрдофазного хромового электрода там приводятся данные стандартных электрохимических потенциалов:





т.е. реакция не просто возможна – она весьма вероятна.

Центробежные силы мезофазного циклона вырывают отяжелевшие нанокристаллы $(\text{Cr}_m)_{aq}$ и $(\text{Cr}_m\text{H}_n)_{aq}$ примерно с равной вероятностью и в сторону ДЭС катода, и в объём межэлектродного пространства (см. рис. 2). И новорождённый хром будет немедленно лишён своего нейтралитета, если не попадёт в кристаллическую структуру хромогидридного катода в дружественном окружении быстро абсорбирующегося водорода [23]. Поэтому половина $(\text{Cr}_m)_{aq}$ и $(\text{Cr}_m\text{H}_n)_{aq}$ гибнет. Таким образом, следует *аккуратно подправить* физико-химическую схему гальваники хромирования в той части, которая относилась к наполнению объёма межэлектродного пространства якобы не успевшими восстановиться Cr^{3+} (которые, будучи положительными, льнут скорее к катоду и мезофазному раствору e_{aq}). А именно: Cr^{3+} в объёме гальванической ванны – это не полупродукт восстановления полихромовых кислот, а паразитный процесс окисления новорождённого целевого продукта:



В целом возможны и другие реакции с образованием кислых и средних полихроматов, но они в нашем анализе по сути ничего не меняют, кроме количественных соотношений компонентов. Кстати, гипотеза о происхождении Cr^{3+} как продукте окисления хромогидридного (Cr_2H) покрытия катода хромовой кислотой высказывалась, в частности, в статье [18].

Другая причина появления в объёме ванны Cr^{3+} – пептизация катодной плёнки с полупродуктами (К3), (К5) – (К7) при остановке гальванического процесса. В мезофазе присутствуют все промежуточные формы, даже Cr^+ , что характерно для среды с сольватированными электронами [17]. Но время жизни всех полупродуктов в ряду $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}^+$ значительно меньше, чем у финалиста Cr_{aq} , который имеет существенно больше шансов быть опять окисленным до сравнительно стабильного Cr^{3+} , попади он в межэлектродное пространство.

Всё это многое объясняет. В том числе становится понятным, что соединения Cr^{3+} , находящиеся вне катодной плёнки, вовсе не нужны для катодного хромирования и не участвуют в этом процессе, что доказано Огбурном, Бреннером, а затем Ваграмяном и Усачёвым путём введения в электролит ионов $^{51}\text{Cr}^{3+}$ [2]: как выяснилось, меченый $^{51}\text{Cr}^{3+}$ должен вначале окислиться на аноде до хромата. И только после этого он

опять имеет шанс попасть в мезофазу, где, возможно, восстановится до $^{51}\text{Cr}^0$, после чего, возможно, попадёт в катодное покрытие, если опять не будет изгнан в сторону анода. И утверждение [3], что для начала восстановления CrO_3 до кондиционного покрытия требуется электротоковая проработка электролита для накопления $[\text{Cr}^{3+}]$ до 1–2 % от $[\text{CrO}_3]$ с последующим поддержанием этого соотношения, логически ошибочно: *стационарный* штатный процесс хромирования сопровождается окислительно-восстановительными реакциями, поддерживающими такой интервал концентраций Cr^{3+} в ванне. А указанная доля $[\text{Cr}^{3+}]$ в растворе – это просто индикатор кондиционного технологического режима совокупного гальванического процесса. Вот непротиворечивое и обоснованное разъяснение 3-го вопроса Матулиса.

Опτικο-механические свойства катодных покрытий

Осталось выяснить некоторые частности, а именно, почему тензиоимпульсная синхронизация ВДС мезофазы способствует формированию однородного блестящего покрытия.

Как следует из [3], твёрдое износостойкое хромовое покрытие характеризуется наиболее крупными кристаллами металлического хрома. Из теории и практики ТИР известно [8–10], что синхронизация всех ВДС мезофазы пространственно выравнивает скорости термически активируемых процессов и подавляет нуклеацию. Этим объясняется однородность и большие размеры кристаллов, на рост которых из мезофазы идёт поток близких по размеру и скорости выхода наночастиц хрома. Это означает, что за светоотражательные свойства катодного хрома отвечает гидродинамический режим ВДС и пространственная однородность мезофазы, что определяется сочетанием множества внутренних и внешних факторов. Поэтому и неудивительна сложная форма фазовых диаграмм в координатах «температура ванны – катодная плотность электротока» (см. рис. 1).

Что касается последнего требования – важнейшего, по мнению Матулиса, – то обсуждать механические характеристики хромового слоя (твёрдость, износостойкость) не будем, поскольку эти свойства не относятся к классу референтов физической химии, и сами материаловеды затрудняются даже сопоставлять, например, параметры твёрдости по разным шкалам (Бринелля, Роквелла, Виккерса) [25]. Так что удовлетворимся пока тем фактом, что в области параметров эффективной ТИР процессов хромирования контро-



лируемые эксплуатационные механические характеристики по крайней мере не ухудшились [10].

Заключение

Итак, мы привели, полагаем, аргументированные объяснения практически по всем позициям требований Матулиса к разработке теории хромирования на основе современных представлений о кластерном строении жидкости, электропереносе в растворах, теории и практике ТИР.

Решение полуторавековой хромогальванической задачи с опорой только на данные ТИР может показаться недостаточно строгим даже при том, что предметно и логически непротиворечиво и научно корректно. Этот подход, конечно, мог бы быть дополнен чем-то существенным в аспекте многолетнего опыта, ставшего аксиоматической базой естествознания, по возможности максимально ёмким информационным банком экспериментальных данных, что и было сделано при составлении схем (K1) – (K12), (A1) – (A4), (9), (11). Но даже эти схемы, адаптированные к конкретике других систем, помогли, например, предложить непротиворечивые механизмы катодного восстановления бора и алюминия из расплавов их солей [19, 26], что даёт уверенность в справедливости оценки метода ТИР как аналитического.

Список литературы

1. Колесников А.А., Зарембо В.И. Фоновая акустическая резонансная регуляция самоорганизации физико-химических процессов в конденсированных системах. Ч. 1. Общие сведения // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2010. №10. С. 172–178.
2. Вопросы теории хромирования. Основные материалы дискуссии по вопросам теории механизма хромирования. Вильнюс: Госполитнаучиздат, 1959.
3. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. М.: Машиностроение, 1985.
4. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. Красноармейск: ООО «ГЕО-ТЭК», 2007.
5. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
6. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979.
7. Трубецков Д.И., Мчедлова Е.С., Красичков Л.В. Введение в теорию самоорганизации открытых систем. М.: Физматлит, 2005.
8. Колесников А.А., Зарембо В.И., Дёмин В.А., Зарембо Д.В. Фоновая акустическая резонансная регуляция самоорганизации физико-химических процессов в конденсированных системах. Ч. 4. Растворы электролитов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2011, № 6. С. 90–98.
9. Колесников А.А., Зарембо В.И. Фоновая акустическая резонансная регуляция самоорганизации физико-химических процессов в конденсированных системах. Ч. 5. Элементы теории // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2011. № 6. С. 99–108.
10. Зарембо В.И., Зарембо Д.В., Колесников А.А. Адаптивная тензоимпульсная регуляция электрохимического восстановления хрома на стальных катодах при создании функциональных и декоративных покрытий // Известия С.-Петерб. гос. технолог. ин-та (техн. ун-та). 2011. № 10 (36). С. 9–16.
11. Колесников А.А., Зарембо Д.В. Вариативный анализ режимов устойчивости системы кластерных агрегатов в реакционно-диффузионной зоне конденсированной среды // Известия С.-Петерб. гос. технолог. ин-та (техн. ун-та). 2011. № 11 (37). С. 13–19.
12. Колесников А.А., Зарембо Д.В., Зарембо В.И. Кинетический анализ струйного режима гальванического хромирования // Известия С.-Петерб. гос. технолог. ин-та (техн. ун-та). 2012. № 17 (43). С. 10–15.
13. Зарембо Д.В., Лифанов Ю.Г., Юдина Н.С., Зарембо В.И., Колесников А.А. Кроющая и рассеивающая способности гальванического процесса и возможность их нехимического регулирования // Изв. Санкт-Петербургского гос. технологич. ин-та (тех. ун-та). 2014. № 23 (49). С. 9–12.
14. Зарембо Д.В. Тензоимпульсная регуляция физико-химических процессов гальванического хромирования: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2011.
15. Гётлинг А.В. Конвекция Рэлея – Бенара. Структуры и динамика. М.: Эдиториал УРСС, 1991.
16. Вёсслер Г.Р., Крылов В.С., Шварц П., Линде Х. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов // Электрохимия. 1980. Т. 22, Вып. 5. С. 623–628.
17. Салем Р.Р. Физическая химия: Начала теоретической электрохимии. М.: КомКнига, 2005.
18. Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. Особенности механизмов образования водородных соединений металлов в электрохимических системах // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2007. № 3. С. 43–54.
19. Колесников А.А., Зарембо В.И., Зарембо Д.В. Эвристическая функция метода тензоимпульсной регуляции процессов в электрохимии // Мат-лы X Междунар. совещания по физико-химическому анализу: Сб. трудов в 2 томах. Том 1. Самара: Самар. гос. тех. у-нт. 2013. С. 126–130.
20. Хладик Дж. Физика электролитов. Процессы переноса в твёрдых электролитах и электродах. М.: Мир, 1978.
21. Bell J.S. On the Einstein, Podolsky, Rosen paradox // Physics. 1964. Vol. 1. P. 195.
22. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 5. С. 311–313.

23. Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973.
 24. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967.
 25. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
 26. Губин М.А., Зарембо Д.В., Колесников А.А. Тензоимпульсная регуляция электрокристаллизации бора // Мат-лы II МНПК «Теория и практика современных электрохимических производств», СПб, 7–9.11.12. СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ). С. 25–26.

References

1. Kolesnikov A.A., Zarembo V.I. Fonovaâ akustičeskaâ rezonansnaâ regulaciâ samoorganizacii fiziko-himičeskikh processov v kondensirovannykh sistemah. P. 1. Obšie sve-deniâ. *International Scientific Journal "Alternativnaâ energetika i ekologiâ" (ISJAE)*, 2010, no. 10, pp. 172–178 [in Russ.].
 2. Voprosy teorii hromirovaniâ. Osnovnye materialy diskussii po voprosam teorii mehanizma hromirovaniâ. Vil'nûs: Gospolitnaučizdat Publ., 1959 [in Russ.].
 3. Gal'vaničeskie pokrytiâ v mašinstroenii. Textbook. Moscow: Mašinstroenie Publ., 1985 [in Russ.].
 4. Solodkova L.N., Kudryavcev V.N. Èlektrolitičeskoe hromirovanie. Krasnoarmejsk: LLC «GEO-TÈK», 2007 [in Russ.].
 5. Glensdorf P., Prigozhin I. Termodinamičeskaâ teoriâ struktury ustojčivosti i fluktuacij. Moscow: Mir Publ., 1973 [in Russ.].
 6. Nikolis G., Prigozhin I. Samoorganizaciâ v neravnovesnykh sistemah. Ot dissipativnykh struktur k uporâdočennosti čerez fluktuacii. Moscow: Mir Publ., 1979 [in Russ.].
 7. Trubeckov D.I., Mchedlova E.S., Krasichkov L.V. Vvedenie v teoriû samoorganizacii otkrytykh sistem. Moscow: Fizmatlit Publ., 2005 [in Russ.].
 8. Kolesnikov A.A., Zarembo V.I., Demin V.A., Zarembo D.V. Fonovaâ akustičeskaâ rezo-nansnaâ regulaciâ samoorganizacii fiziko-himičeskikh processov v kondensirovannykh sistemah. P. 4. Rastvory èlektrolitov. *International Scientific Journal "Alternativnaâ energetika i ekologiâ" (ISJAE)*, 2011, no. 6, pp. 90–98 [in Russ.].
 9. Kolesnikov A.A., Zarembo V.I. Fonovaâ akustičeskaâ rezonansnaâ regulaciâ samoorganizacii fiziko-himičeskikh processov v kondensirovannykh sistemah. P. 5. Èlementy teorii. *International Scientific Journal "Alternativnaâ energetika i ekologiâ" (ISJAE)*, 2011, no. 6, pp. 99–108 [in Russ.].
 10. Zarembo V.I., Zarembo D.V., Kolesnikov A.A. Adaptivnaâ tenzoimpul'snaâ regulaciâ èlektrohimičeskogo vosstanovleniâ hroma na stal'nykh katodah pri sozdanii funkcional'nykh i dekorativnykh pokrytij. *Izvestiâ S.-Peterb. gos. tehnolog. in-ta (tehn. un-ta)*, 2011, no. 10 (36), pp. 9–16 [in Russ.].

11. Kolesnikov A.A., Zarembo D.V. Variativnyj analiz režimov ustojčivosti sistemy klasternykh agregatov v reakcionno-diffuzionnoj zone kondensirovannoj sredy. *Izvestiâ S.-Peterb. gos. tehnolog. in-ta (tehn. un-ta)*, 2011, no. 11 (37), pp. 13–19 [in Russ.].
 12. Kolesnikov A.A., Zarembo D.V., Zarembo V.I. Kinetičeskij analiz strujnogo režima gal'vaničeskogo hromirovaniâ. *Izvestiâ S.-Peterb. gos. tehnolog. in-ta (tehn. un-ta)*, 2012, no. 17 (43), pp. 10–15 [in Russ.].
 13. Zarembo D.V., Lifanov Yu.G., Yudina N.S., Zarembo V.I., Kolesnikov A.A. Kroušaâ i rasseivaûšaâ sposobnosti gal'vaničeskogo processa i vozmožnost' ih nehimičeskogo re-gulirovaniâ. *Izv. Sankt-Peterburgskogo gos. tehnologič. in-ta (teh. un-ta)*, 2014, no. 23 (49), pp. 9–12 [in Russ.].
 14. Zarembo D.V. Tenzoimpul'snaâ regulaciâ fiziko-himičeskikh processov gal'vaničeskogo hromirovaniâ: Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. SPb., 2011 [in Russ.].
 15. Getling A.V. Konvekcii Rèleâ – Benara. Struktury i dinamika. Moscow: Èditorial URSS Publ., 1991 [in Russ.].
 16. Vessler G.R., Krylov V.S., Shvarc P., Linde H. Optičeskoe i èlektrohimičeskoe izu-čenie dissipativnykh struktur v rastvorah èlektrolitov. *Èlektrohimiâ*, 1980, vol. 22, issue 5, pp. 623–628 [in Russ.].
 17. Salem R.R. Fizičeskaâ himiâ: Načala teoretičeskoi èlektrohimii. Moscow: KomKniga Publ., 2005 [in Russ.].
 18. Gusev A.L., Shalimov Yu.N., Harchenko E.L. Osobennosti mehanizmov obrazovaniâ vo-dorodnykh soedinenij metallov v èlektrohimičeskikh sistemah. *International Scientific Journal "Alternativnaâ energetika i ekologiâ" (ISJAE)*, 2007, no. 3, pp. 43–54 [in Russ.].
 19. Kolesnikov A.A., Zarembo V.I., Zarembo D.V. Èvrističeskaâ funkciâ metoda tenzo-impul'snoj regulacii processov v èlektrohimii. *Mat-ly X Meždunar. sovešaniâ po fiziko-himičeskomu analizu: in 2 volumes; vol 1. Samara: Samar. gos. teh. u-nt Publ.*, 2013, pp. 126–130 [in Russ.].
 20. Hladik Dzh. Fizika èlektrolitov. Processy perenosa v tvêrdykh èlektrolitah i èlek-trodah. Moscow: Mir Publ., 1978 [in Russ.].
 21. Bell J.S. On the Einstein, Podolsky, Rosen paradox. *Physics*, 1964, vol. 1, p. 195.
 22. Himičeskaâ ènciklopediâ. Moscow: Sov. Ènciklopediâ Publ., 1988, vol. 5, pp. 311–313 [in Russ.].
 23. Gidridy metallov. Moscow: Atomizdat Publ., 1973 [in Russ.].
 24. Lur'e Yu.Yu. Spravočnik po analitičeskoi himii. Moscow: Himiâ Publ., 1967 [in Russ.].
 25. Fizičeskie veličiny: Textbook. Moscow: Ènergoatomizdat Publ., 1991 [in Russ.].
 26. Gubin M.A., Zarembo D.V., Kolesnikov A.A. Tenzoimpul'snaâ regulaciâ èlektrokri-stallizacii bora. *Mat-ly II MNPK «Teoriâ i praktika sovremennykh èlektrohimičeskikh proiz-vodstv»*, SPb, 7–9.11.12. SPb.: SPbGТИ(TU) Publ., pp. 25–26 [in Russ.].

Транслитерация по ISO 9:1995

