

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУЙНОГО РЕЖИМА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Проведен кинетический анализ струйного режима гальванического хромирования. Моделью показано, что объяснение интенсификации процесса выполнением потери реагентов в катодите принудительной конвекцией электролита несостоятельно. Положительный эффект струйного режима объясняется как результат синхронизации самоорганизующихся вихревых структур в реакционной зоне.

Ключевые слова: интенсификация гальванического хромирования, моделирование струйного течения электролита, газожидкостная дисперсия, синхронизация вихревых структур.

Электролитическое осаждение хрома широко применяется в машиностроении как средство улучшения эксплуатационных качеств металлических деталей и изделий. Несмотря на многочисленные исследования на протяжении полутора столетий, до настоящего времени еще не создано строгой теории, объясняющей все особенности этого процесса [1].

Основным промышленным методом получения хромовых покрытий является электролиз водных растворов хромового ангидрида. Осаждение металлического хрома на катоде начинается лишь по достижении определенного минимума плотности тока. Ниже этой плотности тока на катоде идет лишь процесс восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного состояния. Выше указанной плотности тока наряду с реакцией $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ идет выделение газообразного водорода и металлического хрома. На аноде образуется эквивалентное количество кислорода, что в совокупности обеспечивает интенсивную межэлектродную конвекцию и выравнивание концентраций всех компонентов по объему гальванической ванны.

Несмотря на многие положительные качества хромовых покрытий и успешное долготное применение хромирования в промышленности, этот важный технологический процесс продолжает оставаться весьма несовершенным. Главным недостатком хромирования является малая эффективность использования электроэнергии. Обычно лишь 12-13 % из всего протекшего при электролизе тока расходуется на образование хромового осадка, а остальная часть – на выделение газообразного водорода.

Вторым серьезным недостатком хромирования является исключительная неравномерность распределения металла на поверхности деталей, обусловленная низкой рассеивающей способностью процесса.

Поскольку с ростом плотности тока выход хрома увеличивается, то для интенсификации процесса стремятся использовать повышенные катодные плотности тока. Однако при этом нужно учитывать, что, если плотность тока достигает определенного предела, то на покрытии могут образовываться подгары, качество покрытия может ухудшиться. Одним из средств борьбы с таким явлением является перемешивание электролита, которое, как считают авторы [2],

ускоряет подачу разряжающихся ионов к поверхности катода. Как уже отмечено, перемешивание в гальванической ванне хромирования осуществляется выделяющимися на электродах газами. Поскольку эффективность этого фактора – как полагают авторы [2, 3] – невелика, то для интенсификации процесса применяют дополнительные методы, в частности, проточное и струйное хромирование, а также ультразвуковое (УЗ) воздействие.

Проточное и струйное хромирование является средством не только интенсификации процесса, но и некоторого улучшения равномерности покрытий, повышения износостойкости и твердости осадков.

Принудительная подача электролита в пространство между электродами производится насосом. Обычно применяются следующие условия электролиза: CrO_3 150-200 г/л, H_2SO_4 , 1,5-2,5 г/л. Межэлектродное расстояние – от 5 до 15 мм [2]. При высокой концентрации хромового ангидрида (280-300 г/л) плотность тока может быть увеличена до 300-400 А/дм², что позволяет достигнуть скорости осаждения 250-300 мкм/ч [2].

Интенсивное перемешивание раствора достигается также и при направлении струи электролита перпендикулярно хромируемой поверхности. Это осуществляется применением сопел, являющихся анодами. Такие аноды делают полыми, перфорированными по всей рабочей поверхности. Электролит подается в полость анода насосом и струйно, с большой скоростью направляется на поверхность хромируемой детали через отверстия в аноде.

Применение УЗ при хромировании рекомендуется как средство интенсификации процесса и как способ, обеспечивающий получение покрытий, прочно сцепленных с деталями, изготовленными из алюминия, титана и их сплавов. По мнению авторов [2, 3] действие ультразвука заключается в разрушении оксидной пленки, имеющейся на поверхности алюминия и титана и препятствующей прочному сцеплению покрытия с основой. Следует отметить, что интенсивность УЗ огромна и сопоставима с энергетикой окислительно-восстановительных процессов в гальванической ванне.

Известно [2], что 80 % электричества при хромировании «уходит» в атмосферу в виде водородных и кислородных пузырей, а гальваники уходят от обсуждения

¹ Колесников Алексей Алексеевич, д-р хим. наук, профессор каф. аналитической химии, wisekaa@bk.ru

² Зарембо Виктор Иосифович, д-р хим. наук, проф., зав. каф. аналитической химии, zaremba@iti-gti.ru

³ Зарембо Дарья Викторовна, мл. науч. сотр., каф. аналитической химии, ndz@list.ru

места (локализации) образования атомов, далее – молекул, а затем и сплошной газовой фазы. Надо отметить, что теоретическая проблема описания гетерогенных топохимических реакций с участием твердой, жидкой и газообразной фаз не решена и относится к категории сложнейших [4]. Но то, что электрохимики упоминают фактор образования пузырей исключительно вскользь и только в двух аспектах: уменьшения эффективной площади электродов и соответствующем возрастании плотности катодного и анодного токов и пенетрационного действия в межэлектродном пространстве (без какого-либо количественного описания) [2, 3], вызывает недоумение. Ибо конвекция в объеме и приэлектродных зонах играет весьма важную роль в реакционно-диффузионных явлениях.

Технологов можно понять. Устранить газообразование в существующих хромо-сульфатных технологиях хромирования все равно не удастся, и потому тратить усилия на бесплотное теоретизирование – занятие неэффективное, тем более что натурный эксперимент позволяет подобрать технологические и аппаратные режимы сообразно требованиям потребителя продукта значительно проще. Мало того, теоретические – в аспекте физики и физической химии – изыскания здесь зачастую вообще неуместны, поскольку такие, например, функциональные свойства хромовых покрытий как «износостойкость», «хрупкость», «пластичность», «твердость», не говоря уже о категориях «серые», «блестящие», «молочные» покрытия и прочее, вообще не могут быть отнесены ни к одному из существующих сегодня классов референтов физики, физической химии или электрохимии.

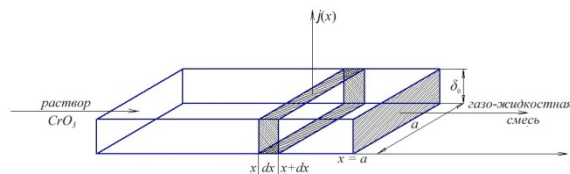
Что же касается методов подбора, то они также не используются по причине отсутствия удовлетворительной теории электролитического хромирования, построение которой невозможно, если оставаться на позициях физической химии вообще и электрохимии XIX – начала XX в.

Среди различного рода ухищрений, позволяющих интенсифицировать хромирование без ухудшения функциональных свойств покрытий, достаточно просто реализуется апробированный метод принудительной конвекции путем создания струйных течений электролита параллельно или же перпендикулярно поверхности катода – и это при том, что водородно-кислородная пузырьковая конвекция продолжает перемешивать электролит во всем межэлектродном пространстве, включая тончайшие приэлектродные области.

Никакого вразумительного объяснения такого благотворного действия струй на процесс и результат хромирования технологи не предлагают. Ну, разве что высказываются робкие предположения об интенсификации восполнения потери CrO_3 в катодите. Поскольку для понимания требуются некие числа, попытаемся произвести оценочный расчет реальных катодических потерь и сопоставить их с поступлением свежего электролита со струями [5].

Рассмотрим стационарный струйный гальванический процесс с потоком электролита перпендикулярно вектору плотности электротока. Пусть электроды представляют собой параллельные квадраты со стороной $a = 1$ дм и зазором 2,5 мм. Рассмотрим течение в неблагоприятных для сохранения стационарности условиях высокой плотности тока $j = 150 \text{ А/дм}^2$ при $t = 65^\circ\text{C}$ и скорости потока 110 см/с, что соответствует средней скорости оса-

ждения хрома $dh_{\text{Cr}}/dt = 130 \text{ мкм/ч}$, $C_{\text{CrO}_3} = 150 \text{ г/л}$ [2].



Представим себе автомодельную картину, способную кардинально упростить расчеты. В малом зазоре ($\delta \ll a$) можно пренебречь продольным перемешиванием (идеальное вытеснение) и принять идеальную газожидкостную пенетрацию вдоль линии электролита, что соответствует продольной адиабате и поперечному выравниванию концентраций в жидкой и газовой фазах. Поскольку процесс стационарный, то и общее количество жидкости, газа, CrO_3 , Cr^{3+} , H_2O и проч., как и распределение концентраций этих компонентов по оси x (рисунок 1) есть величины с постоянными числовыми значениями. Остановим струю на время продвижения объема $\delta \cdot a^2$ слева направо. Затем – мгновенное вытеснение и новый останов, и т.д. При этом время пребывания локального объема $dV(x) = a \cdot \delta \cdot dx$ в окрестности точки x соответствует реальному времени продвижения $dV(x)$ на отрезке $[0, x]$ и равно $\tau(x) = x/v$. За это время через объем $dV(x)$ протекает электрический заряд:

$$\begin{aligned} dq(x) &= dI(x) \cdot \tau(x) = \\ &= j(x) dS(x) \tau(x) = \\ &= \gamma(x) \frac{U}{\delta} dS(x) \tau(x) = \\ &= \sum_i [n_i(x) q_i \mu_i] \cdot a \cdot dx \cdot \frac{x}{v}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $n_i(x)$, q_i , μ_i – соответственно концентрации, заряды и подвижности носителей, определяющие удельную электропроводность слоя $\gamma(x)$ толщиной δ при электрическом напряжении в слое U . Это напряжение в условиях стационарности задается плотностью носителей зарядов, однородностью структуры и состава, а также геометрией электродов. Примем его не зависящим от координаты x . Поскольку основной процесс – разложение воды с интенсивным газовыделением, то за концентрацией $n_i(x)$ отвечает в основном уменьшение объема растворителя при несущественном изменении содержания в нем CrO_3 , стационарно-неравномерном составе Cr^{3+} и неизменном содержании серной кислоты. Модельно это можно представить изобарно-изотермическим локальным поперечным вытеснением доли объема раствора $dV_p(x)$ эквивалентным объемом кислородо-водородной смеси $dV_g(x)$. Это же приводит к изменению эффективной площади поперечного сечения ячейки $dS_p(x) = dV_p(x)/\delta$. Таким образом, обозначим электропроводность как

$$\gamma(x) = n(x) q \mu, \quad (2)$$

где $n(x)$ – концентрация хромового ангидрида (основного компонента). Площадь поперечного сечения $dS(x)$ найдем через объем газовыделения $dV_g(x)$:

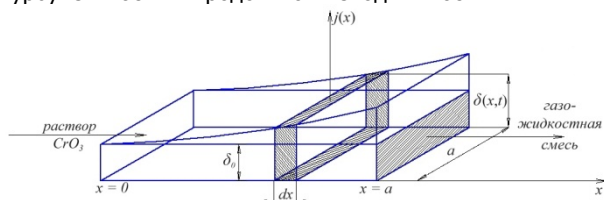
$$\begin{aligned} dS_p(x) &= \frac{1}{\delta} dV_p(x) = \\ &= \frac{1}{\delta} (dV(x) - dV_g(x)) = \\ &= \frac{1}{\delta} (\delta \cdot a \cdot dx - dV_g(x)). \end{aligned} \quad (3)$$

Объем газовыделения представим через объемное производство водорода и кислорода с учетом их долевых коэффициентов η_{H_2} и η_{O_2} (использованы числовые данные [2, 3]), электрохимического закона Фарадея, уравнения состояния Клапейрона – Менделеева и уравнений (1–2):

$$\begin{aligned} dV_z(x) &= dV_{H_2}(x) + dV_{O_2}(x) = \\ &= \left(\frac{\eta_H K_H}{M_{H_2}} + \frac{\eta_O K_O}{M_{O_2}} \right) \frac{RT}{p} \cdot n(x) \cdot \\ &\cdot q \cdot \mu \frac{U}{\delta} \left(a \cdot dx - \frac{dV_z(x)}{\delta} \right) \frac{x}{v}. \end{aligned} \quad (4)$$

В результате газовыделения в межэлектродном зазоре образуется однородная газожидкостная дисперсия, движущаяся с тем более высокой скоростью, чем больше в ней газа, так как объем межэлектродного пространства жестко фиксирован. Вычисление дополнительного содержания газа в таких нестационарных условиях крайне затруднителен, тем более что вязкость и, значит, гидродинамическое сопротивление такой дисперсии, являющейся неньютоновской жидкостью, не поддается аналитическому расчету. Следовательно, решение задачи в квадратурах становится не достижимым. Поскольку эта задача является вспомогательной, то представляется целесообразным предельно упростить модель и процедуру решения, заменив реальность следующим стационарным аналогом.

Как уже отмечалось, узкий зазор δ_0 (2,5 мм) и высокая скорость течения жидкости $v = 11$ дм/с допускают рассматривать идеальную поперечную пенетрацию (идеальное смешение) и идеальное продольное (вдоль оси x) вытеснение с плоским турбулентным профилем скоростей. Это позволяет принять помповую аналогию: в течение времени заполнения пустого зазора, равного a/v , раствор электролита находится в режиме поперечной турбулентности и продольной неподвижности.



Разобьем продольную ось x на бесконечные отрезки dx , которые образуют последовательность ячеек с начальным объемом $\delta_0 \cdot a \cdot dx$ (рис. 2). Тогда каждая ячейка образует локальный электролизер, в котором протекает электрический ток $dI(x,t)$ длительностью x/v , равной времени продвижения потока от входа в зазор ($x = 0$) до своей стационарной позиции. За это время через ячейку проходит электрический заряд, производящий хром, катионы Cr^{3+} и соответствующее количество CrO_3 , водород и кислород в виде пузырьков газа, смешивающихся в растворе. В условиях продольной неподвижности объем каждой ячейки будет расти тем больше, чем дальше от входа в зазор она продвинута. Т. о., в последней от входа в зазор ($x = a$) ячейке образуется максимум газа, а в первой ($x = 0$) – ничего. Как только время пребывания последней ячейки достигает значения $\tau(x = a) = a/v$, вся межэлектродная дисперсия мгновенно вытесняется свежим раствором, и процесс повторяется. Произведем также модельно эквивалентное параметрическое преобразование изохорно-изотермического в изобарно-изотермический режим производства продуктов и расширения газа в каждой ячейке, причем в

межэлектродном промежутке остается часть дисперсии общего объема $\delta_0 \cdot a \cdot dx$, избыточный же объем $(\delta(x,t) - \delta_0) \cdot a \cdot dx$ с тем же соотношением жидкой и газовой фазы непрерывно удаляется в поперечном направлении.

Итак, рассмотрим процесс в отдельно взятой ячейке с координатой x . Приращение объема газа во времени найдем как

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} dV_z(x,t) &= \\ &= \left(\eta_H + \frac{1}{2} \eta_O \right) \frac{RT}{pF} \cdot \frac{\partial}{\partial t} dq(x,t) = \\ &= \left(\eta_H + \frac{1}{2} \eta_O \right) \frac{RT}{pF} dI(x,t) = \\ &= \left(\eta_H + \frac{1}{2} \eta_O \right) \frac{RT}{pF} j(x,t) dS_p(x,t). \end{aligned} \quad (5)$$

Эффективную площадь $dS_p(x,t)$ раствора электролита (рис. 3) определим по логически вытекающей из геометрии рисунка формуле:

$$\left. \begin{aligned} \delta_0 \cdot a \cdot dx &= \delta(x,t) \cdot a \cdot dx - dV_z(x,t); \\ \delta(x,t) b(x,t) \cdot dx &= \delta(x,t) \cdot a \cdot dx - dV_z(x,t); \\ dS_p(x,t) &= b(x,t) \cdot dx \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dS_p(x,t) = \frac{a \cdot dx}{1 + \frac{1}{\delta_0} \cdot \frac{dV_z(x,t)}{a \cdot dx}}, \quad (6)$$

а плотность тока – через удельную электропроводность $\sum_i n_i(x,t) q_i \mu_i$, межэлектродное напряжение U и толщину слоя электролита:

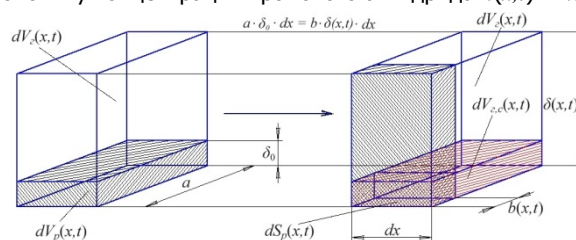
$$j(x,t) = \sum_i n_i(x,t) q_i \mu_i \cdot \frac{U}{\delta_0} = \quad (7)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} n(x,t) \cdot e \cdot \sum_i \mu_i \cdot \frac{U}{\delta_0}; \\ j_0 &= \frac{1}{2} n(0) \cdot e \cdot \sum_i \mu_i \cdot \frac{U}{\delta_0}, \end{aligned} \quad (8)$$

откуда следует

$$j(x,t) = j_0 \frac{n(x,t)}{n(0)}. \quad (9)$$

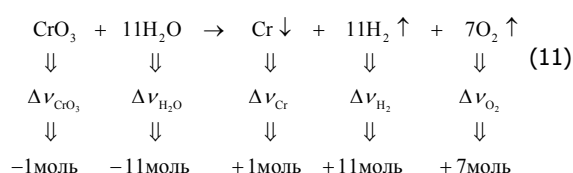
Здесь учтено, что наибольший вклад в электропроводность электролита вносят однозарядные ионы H_3O^+ и $HCr_2O_7^-$, поэтому их концентрация составляет половину концентрации хромового ангидрида $n(x,t)$ и $n(0)$.



Итак, объединив (5), (6) и (9), получим рост во времени объема газовой смеси $dV_z(x, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} dV_z(x, t) = \left(\eta_H + \frac{1}{2} \eta_O \right) \frac{RT}{pF} \cdot j_0 \cdot \frac{n(x, t)}{n(0)} \cdot \frac{a \cdot dx}{1 + \frac{1}{\delta_0} \cdot \frac{dV_z(x, t)}{a \cdot dx}} \quad (10)$$

Далее с целью возможного упрощения решения задачи сокращением числа переменных оценим соотношение приращения объема гремучего газа ΔV_z и убыли объема воды ΔV_{H_2O} , для чего, не вдаваясь в детали совокупного гальванического процесса, запишем брутто-реакцию с характерным количественным соотношением расходующих компонентов:



Тогда тривиальная оценка искомого соотношения получится как:

$$\begin{aligned} \frac{|+\Delta V_z|}{|-\Delta V_{H_2O}|} &= \frac{\Delta m_{H_2}/\rho_{H_2} + \Delta m_{O_2}/\rho_{O_2}}{\Delta m_{H_2O}/\rho_{H_2O}} = \\ &= \frac{\Delta v_{H_2} \Delta \mu_{H_2}/\rho_{H_2} + \Delta v_{O_2} \Delta \mu_{O_2}/\rho_{O_2}}{\Delta v_{H_2O} \Delta \mu_{H_2O}/\rho_{H_2O}} \cong \\ &\cong \frac{\left(\Delta v_{H_2} \cdot M_{H_2} \frac{RT}{p \cdot M_{H_2}} + \Delta v_{O_2} \cdot M_{O_2} \frac{RT}{p \cdot M_{O_2}} \right) \rho_{H_2O}}{\Delta v_{H_2O} \cdot M_{H_2O}} = \\ &= \frac{(\Delta v_{H_2} + \Delta v_{O_2}) RT \rho_{H_2O}}{\Delta v_{H_2O} \cdot M_{H_2O} \cdot p} = \\ &= \frac{(11+7) \cdot 8,31 \cdot (273+65) \cdot 10^3}{11 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 2521. \end{aligned} \quad (12)$$

Отсюда следует, что изменением объема $\Delta V_{H_2O}(x, t)$ в сравнении $\Delta V_z(x, t)$ в первом приближении можно пренебречь.

Соотношение убыли мольных (молекулярных – ΔN) количеств растворителя и растворенного оксида хрома, равного согласно реакции (11) 1/11, позволяет составить тривиальное и очевидное уравнение (13):

$$\begin{aligned} \frac{-\Delta N_{\text{CrO}_3}}{-\Delta N_{\text{H}_2\text{O}}} &= \frac{1}{11} = \frac{\Delta N_{\text{CrO}_3}/V_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta N_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{(\Delta n_{\text{CrO}_3}/n_0) \cdot n_0}{\left(\frac{\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \cdot \frac{N_A \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{V_{\text{H}_2\text{O}}}} = \end{aligned}$$

$$= \frac{(\Delta n_{\text{CrO}_3}/n_0) \cdot \frac{m_{\text{CrO}_3} \cdot N_A}{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{CrO}_3}}}{(\Delta V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \frac{N_A \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}, \quad (13)$$

из которого легко определяется соотношение расходов целевого реагента и растворителя:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n_{\text{CrO}_3}/n_0}{\Delta V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}}} &= \\ &= \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{CrO}_3}}{11 \cdot m_{\text{CrO}_3} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{10^3 \cdot 1 \cdot 100}{11 \cdot 150 \cdot 18} = 3,37. \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, с течением времени концентрация CrO_3 падает в 3,37 быстрее убыли объема воды (при условии стационарности $[\text{Cr}^{3+}]$).

Грубая оценка соотношения убыли концентрации хромового ангидрида и относительного (по воде) приращения объема газовой смеси приводит к следующему соотношению как совокупности (13) и (14):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n_{\text{CrO}_3}/n_0}{\Delta V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{|-\Delta V_{\text{H}_2\text{O}}|}{|+\Delta V_z|} &= \\ &= \frac{3,37}{2521} \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \approx \frac{1}{1000}, \end{aligned} \quad (15)$$

откуда вытекает вывод, что убылью концентрации электролита также можно пренебречь и к тому же принять убыль объема воды ΔV_{H_2O} равной убыли объема раство-

ра электролита ΔV_{pr} или $dV_{H_2O} \cong dV_{pr}$. Однако для надежности этот вывод необходимо проверить более тщательно, для чего осуществим следующую процедуру.

Выразим $n(x, t)$ через число молекул N_{CrO_3} и мо-

лей V_{CrO_3} хромового ангидрида. Учтем, что на 1 моль CrO_3 расходуется 11 молей H_2O (соотношения реакции (2.12)):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(x, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{dN_{\text{CrO}_3}}{dV_p} \right) = \\ &= \frac{1}{dV_p} \left[\frac{\partial (dN_{\text{CrO}_3})}{\partial t} - n(x, t) \frac{\partial (dV_p)}{\partial t} \right] = \\ &= \frac{1}{dV_p} \frac{\partial}{\partial t} (dV_{\text{CrO}_3}) \cdot N_A \left[1 - 11 \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} N_A} n(x, t) \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Среднюю скорость убыли dV_{CrO_3} оценим приближенно по данным [2] через приращение слоя $\partial h_{\text{Cr}}/\partial t$, плотность ρ_{Cr} и молярную массу хрома M_{Cr} :

$$\frac{\partial}{\partial t} (dV_{\text{CrO}_3}) = \frac{\rho_{\text{Cr}} a \cdot dx}{M_{\text{Cr}}} \left(\frac{\partial h_{\text{Cr}}}{\partial t} \right). \quad (17)$$

В итоге получим:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) = \frac{1}{dV_p} \frac{\rho_{Cr} a \cdot dx}{M_{Cr}} \left(\frac{\partial h_{Cr}}{\partial t} \right) \cdot N_A \left[1 - 11 \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} N_A} n(x, t) \right]. \quad (18)$$

Окончательно, учитывая $dV_p = \delta_0 \cdot a \cdot dx$,

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{\rho_{Cr} N_A}{\delta_0 M_{Cr}} \left(\frac{\partial h_{Cr}}{\partial t} \right) \cdot \left[1 - 11 \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} N_A} n(x, t) \right]. \quad (19)$$

Это уравнение легко интегрируется в квадратурах с граничным условием $t = 0, n(x, t) = n(0)$:

$$n(x, t) = \frac{1}{\beta} \left\{ 1 - [1 - \beta n(0)] \exp(-\alpha \beta t) \right\} \quad (20)$$

при обозначениях

$$\alpha \equiv \frac{\rho_{Cr} N_A}{\delta_0 M_{Cr}} \left(\frac{\partial h_{Cr}}{\partial t} \right), \quad \beta \equiv 11 \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} N_A}. \quad (21)$$

Подстановки в это решение $\rho_{Cr} = 7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\delta_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $M_{Cr} = 52 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, $M_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль}$, $\rho_{H_2O} = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $n_0 = 1,5 \cdot 10^3 \cdot N_A / M_{CrO_3} = 1,5 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23} / 1,1 = 9 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $\partial h_{Cr} / \partial t = 130 \text{ мкм/ч} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ и времени $\tau (0,1 \text{ м}) = 0,1 / 1,1 \approx 0,1 \text{ с}$ дает оценку $n(a; 0,1) = 9,0008 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3} = 1,00009 n(0)$, что, конечно же, убедительно свидетельствует о допустимости

$$n(x, t) \approx n(0). \quad (22)$$

Если даже принять уменьшение dV_p наполовину (напомним, что мы полагаем $dV_p = \text{const}$), то это снижает значение α вдвое, но и тогда $n(a; 0,1) = 9,0041 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3} = 1,0005 n(0)$, что несколько не ставит под сомнение (22). Т. е., вывод, сделанный нами в грубом приближении из (15), можно считать правильным и достоверно полагать, что за время 0,1 с

$$j(x, t) \approx j_0, \quad (23)$$

что существенно упрощает нашу задачу, которая оформляется несложным дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} dV_z(x, t) = \left(\eta_H + \frac{1}{2} \eta_O \right) \cdot \frac{RT}{pF} j_0 \frac{a \cdot dx}{1 + \frac{1}{\delta_0} \frac{dV_z(x, t)}{a \cdot dx}}. \quad (24)$$

Обозначив $\mathcal{G} \equiv \left(\eta_H + \frac{1}{2} \eta_O \right) \frac{RT}{pF} \cdot j_0$, с учетом

$\frac{dV_z(x, t)}{dx} > 0$, получим первый интеграл:

$$\frac{dV_z(x, x/v)}{dx} = \left(\delta_0^2 + \frac{2\delta_0 \mathcal{G}}{v} x \right)^{\frac{1}{2}} - \delta_0, \quad (25)$$

что после интегрирования от $x = 0$ до $x = a$ дает окончательное решение

$$V_z \left(a, \frac{a}{v} \right) = \delta_0 a^2 \left\{ \frac{v \delta_0}{3 \mathcal{G} a} \left[\left(\frac{2 \mathcal{G} a}{v \delta_0} + 1 \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right] - 1 \right\}. \quad (26)$$

Подставив в эту формулу $a = 1 \text{ дм}$, $v = 11 \text{ дм/с}$, $\delta_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ дм}$, $\eta_H = 0,69$, $\eta_O = 0,88$, $T = 388 \text{ К}$ (65°C), $j(x) = 150 \text{ А/дм}^2$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $F = 9,6485 \cdot 10^5 \text{ Кл/моль}$ ($\mathcal{G} = 4,87 \cdot 10^{-2} \text{ дм/с}$), получим $V_z(1 \text{ дм}) = 2,1 \text{ см}^3$, что составляет 8,4 % объема межэлектродного зазора. Однако снижение скорости потока на порядок почти в той же степени повышает объем газа (даст $15,8 \text{ см}^3$ или 63,4 % объема).

Надо заметить, что для оценки действия струйного режима хромирования важнее не весь объем выделившегося газа, а удерживаемый в межэлектродном зазоре – стационарный объем $dV_{z,c}(x, t)$ который, при условии $dV_p = \text{const}$ соотносится с $dV_z(x, t)$ как (см. рисунок 3, (13) – (15)):

$$\frac{dV_{z,c}(x, t)}{dV_z(x, t)} = \frac{\delta_0}{\delta(x, t)} = 1 + \frac{1}{\delta_0} \frac{dV_z(x, t)}{a \cdot dx}. \quad (27)$$

Используя (27) и решение (26), получим уравнение:

$$\frac{dV_{z,c}(x, t)}{dx} = \frac{dV_z(x, t)/dx}{1 + \frac{1}{\delta_0} \cdot \frac{dV_z(x, t)}{dx}}, \quad (28)$$

интеграл которого при тех же условиях и обозначениях равен:

$$V_{z,c} \left(a, \frac{a}{v} \right) = \delta_0 a^2 \left\{ \frac{v \delta_0}{\mathcal{G} a} \left[\left(\frac{2 \mathcal{G} a}{v \delta_0} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right\}. \quad (29)$$

Подстановка приведенных ранее параметров ((21) и сл.) дает значение $V_{z,c}(1 \text{ дм}; 0,1 \text{ с}) = 1,9 \text{ см}^3$, что составляет 7,6 % объема зазора и незначительно меньше общего количества газа. Снижение скорости прокачки в десять раз приводит к возрастанию $V_{z,c}(1 \text{ дм}; 1 \text{ с})$ до 9 см^3 , который отнимает уже 36 % объема зазора и, конечно же, нарушает режим хромирования. Вот почему приходится увеличивать скорость потока с возрастанием плотности электрического тока и уменьшением межэлектродного зазора.

Проанализируем полученные нами результаты, переходя от модели струйного (проточного) режима хромирования к реальному процессу.

Нелинейность определяющих уравнений жестко связывает электрохимическую и газо-гидравлическую кинетику с характеристиками системы и внешнего действия. Значение $V_{z,c}(a, a/v)$ дает оценку количества газовой смеси (при атмосферном давлении), выносимого из данного межэлектродного зазора при данной совокупно-

сти параметров раствора, электрического и скоростного режима, конфигурации электродов.

При этом в зазоре с нарастающим (вдоль вектора скорости гидравлического потока) количеством газовой фазы движется дисперсия, интегрально содержащая $V_{\Sigma c}(a, a/v)$ гремучего газа. Скорость истечения газо-жидкостной дисперсии на выходе из зазора оценивается по очевидной формуле:

$$v_{\Sigma-ж} = \left[\frac{V_{\Sigma}(a, a/v)}{\delta_0 a^2} + 1 \right] \cdot v, \quad (30)$$

что при численных значениях решенной нами задачи равно ~ 12 дм/с и на 8,4% превосходит скорость жидкости на выходе.

Неоднородность содержания газа вдоль оси течения раствора отнюдь не означает соответствующей неоднородности производства продуктов химических реакций: просто по мере продвижения практически нерастворимый газ, незначительно сжимаясь, накапливается за счет новых поступлений.

Заметим, что, приводя подробные описания [2, 3], авторы никак не комментируют эффекты возрастания целевой производительности гальванических ванн хромирования и улучшения функциональных показателей хромовых покрытий. Правда, в [3] Шлугер высказывает предположение, что струйный режим, как и методы с быстро (~ 1000 мин⁻¹) вращающимися катодами, позволяют эффективнее восполнять прикатодную убыль т. н. хромато-сульфатных комплексов [3], обеспечивающих протекание целевого процесса.

В действительности бурное катодное газовыделение оказывает столь активную конвекцию и выравнивание концентраций всех компонентов раствора, что с этим не сравнится никакое перемешивание макроскопическим течением электролита, не простирающим своего действия в область катодной пленки, где происходит интенсивная водородная пенетрация. Это противоречие, конечно же, не осталось незамеченным Шлугером, который осторожно резюмирует [3, с. 113], что «... ускоренное проточное хромирование при больших плотностях тока – это качественно новый процесс...». В более поздних публикациях [2] обсуждаемая тема вообще обходится молчанием.

Из проведенного здесь анализа вытекает, что дефицита прикатодной концентрации электролита в условиях сопутствующей хромированию газо-жидкостной конвекции нет. *Высокоскоростная прокачка* электролита в тонкодисперсной пене (объемное соотношение газ/жидкость составляет 1/125) дает столь большое значение критерия Рейнольдса (за счет высокой скорости и, главное, очень малой вязкости дисперсии), что турбулентность обеспечена как на макро-, так и микроскопическом уровне. Такая турбулентность не позволяет пузырькам газа укрупниться с образованием сплошной газовой фазы и благодаря регулярности режима (постоянство скорости и направленности течения) способствует самоорганизации протяженных вихревых структур в мезофазе [5].

Существующие альтернативные методы проведения процесса хромирования, такие как струйный и проточный режимы, применение ультразвука и реверсивного тока позволяют значительно интенсифицировать процесс, но как было здесь показано, объяснение этого эффекта простым восполнением потери CrO_3 в катодите за счет принудительной конвекции несостоятельно. Оно может быть найдено только в кинетике упорядочения конвективных паттернов мезофазы регулярным течением электролита (вращением электрода), что противодействует стохастической десинхронизации при образовании и движении газовых пузырьков [5].

Литература

1. Вопросы теории хромирования. Основные материалы дискуссии по вопросам теории механизма хромирования / Под ред. Р. Вишомирскиса, Ю. Матулиса, М. Мицкуса и др. Вильнюс: Гос. изд-во полит. и науч. лит., 1959. 194 с.
2. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. г. Красноармейск: ООО «ГЕО-ТЭК», 2007. 191 с.
3. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование деталей машин. М.: Машгиз, 1961. 140 с.
4. Колесников А.А. Фоновая акустическая регуляция физико-химических процессов в конденсированных системах: автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. СПб, 2009. 38 с.
5. Зарембо Д.В. Тензоимпульсная регуляция физико-химических процессов гальванического хромирования: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2011. 18 с.