

**MECHANISM OF ANODE PROCESSES IN “CHROMISPEL-C” ELECTROLYTE
FOR CHROMIUM PLATING**

Rossitsa D. Mantcheva, Detelina L. Mileva,

Medical University-Plovdiv, Faculty of Pharmacy, Department of Chemistry and Biochemistry
15-A Vassil Aprilov Blvd. 4002 Plovdiv, Bulgaria

Abstract

The mechanism of anode process running in “Chromispel-C” non-standard chloride electrolyte for chromium plating has been studied. The anodes investigated are prepared from platinum, silver, lead, PbCa 0.11% alloy and M10 and P25 ceramalloys. The processes running on the anode are identified. The distribution of the total current among anode reactions is established. The effect of electrolyte concentration, anode material, current density and temperature on current distribution is studied. The potentiodynamic polarization curves are recorded under varying operation conditions of chromium plating and the general I vs. E dependence established. The values of the corresponding corrosion potentials E_C , potentials E_1 and E_2 , as well as the limiting currents I_1 and I_2 for the first and second step of the I vs. E curve are determined. The activation energy is calculated using the temperature-kinetic model and the mechanism of electrode polarization established.

Key words: chromium plating, kinetics of anode process, potentiodynamic polarization curves, activation energy,

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Електролитното хромиране е един от най-популярните галванични процеси. Заради ценните функционални и декоративни свойства на хрома, той се използва широко в машиностроенето, приборостроенето и бита. Според [1] в САЩ най-голям е броят на специализираните заводи за никелиране - 466 на брой. Следват тези за хромиране-407. В това число са 215 завода за отлагане на декоративен хром и 192 завода за специално, твърдо и изнosoустойчиво хромиране. През последните години се работи интензивно за създаване на съвременни технологии за хромиране. Значителни усилия са насочени и към внедряването на нови, по-ефективни електролити. С перспектива в промишленото отлагане на хром са т.нар. “Chromispel” електролити. В тях традиционният катализатор /сулфатните аниони/ е заменен с халогенидни йони- хлоридни, бромидни, йодидни. Въпреки добрите свойства на тези електролити - висока катодна използваемост на тока /40-70%/, работа при стайна температура, красив външен вид и висока скорост на отлагане, до сега те не са намерили реално практическо приложение. Една от основните причини е липсата на подходящи анодни материали. Преди да се избере най-рационалния от тях е необходимо да се познава механизма на анодния процес.

В практиката, отлагането на хромови покрития от традиционните сулфатни електролити е свързано с използване на инертни аноди от оловни сплави, получени след легиране на олово с антимон, арсен, сребро и пр. [2] или чрез други методи [3]. В процеса на работа тези аноди се разрушават и поради това се прибегва до различни начини за удължаване на техният живот.

При “Chromispel-C” електролитите въпросът за избор на аноден материал е още по-сложен, тъй като в хлоридните електролити върху аноди от олово се отделя газ хлор, дори и когато през ваната не протича електрически ток [2]. Освен това, заради силните окислителни свойства

на полихромените киселини и разрушителното действие на газовете (Cl_2 и O_2), е необходимо използваните анодни материали да притежават много висока химическа и електрохимическа устойчивост. Важно е да се имат в предвид и специфичните за анодите изисквания, а именно да окисляват с подходяща скорост Cr^{3+} и отделящият се върху тях газ хлор да има високо свръхнапрежение.

За теорията и практиката на хромирането е интересно да се знае, как влияят условията на електролиза (температура, плътност на тока и състав на електролита) върху процесите, протичащи на положителния електрод. Такива данни биха обогатили теорията на процеса хромиране, и биха спомогнали за усъвършенстване на неговата технология.

Това са съображенията, които насочиха авторите към настоящето изследване и определиха неговите цели.

2. УСЛОВИЯ НА ЕКСПЕРИМЕНТА И ИЗПОЛЗВАНИ МЕТОДИКИ

Съставът на “Chromispel-C” електролитите не е сложен. Те съдържат хромов анхидрид и хлоридни йони, които могат да се внасят чрез солна киселина или нейни соли. Характерна особеност на хлоридните хромови електролити е, че те отлагат качествени покрития само при високо съдържание на хромов анхидрид [4-7]. В зависимост от неговата концентрация за тези електролити от [4] са въведени следните наименования:

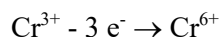
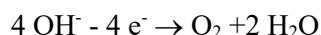
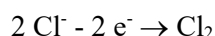
стандартноконцентрирани – съдържат 250 g.l^{-1} хромов анхидрид

средноконцентрирани – съдържат 500 g.l^{-1} хромов анхидрид

висококонцентрирани – съдържат 750 g.l^{-1} хромов анхидрид

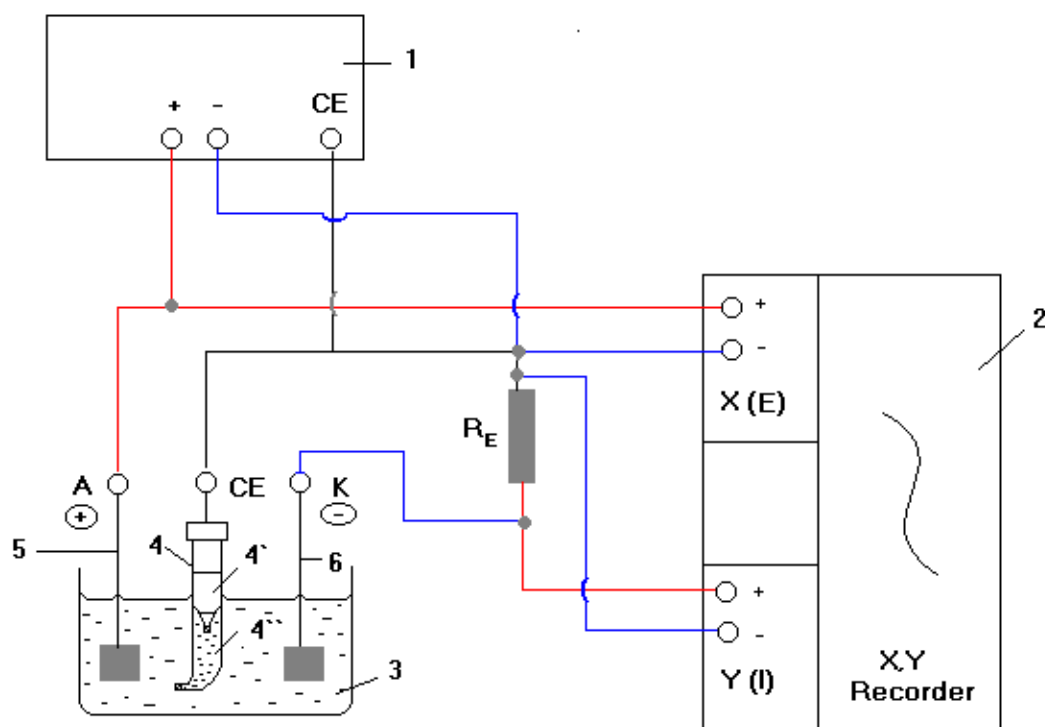
Количеството на хлоридните йони е различно и се изчислява от отношението $CrO_3:Cl^-$, което се мени в граници от 15:1 до 35:1.

Разпределението на общия аноден ток и изчисляването на анодната използваемост ($A_{Cl_2}, A_{O_2}, A_{Cr^{3+}/Cr^{6+}}$) за трите парциални реакции:



се извършва по методика подробно описана в [4,7].

Поляризационните зависимости са снемани в потенциодинамичен режим, чрез реализиране на схема представена на фиг.1.



Фиг. 1 Опитна постановка за снемане на поляризационни зависимости в потенциодинамичен режим ; 1 – потенциостат, 2 – пишещ прибор, 3 – електролизна вана, 4 – сравнителен електрод (каломелов електрод), 4' - солев мост, 5 – анод, 6 – катод, R_E – високоомово съпротивление.

Използван е потенциостат “Radelkis” тип ОН-405, пишещ прибор “XY-Recorder” и сравнителен каломелов електрод.

В началото на експеримента, анодът се потапя в хромовата вана и се пасивира 3 минути. Времето се отчита с хронометър. След това във ваната се внася и катода. Отчита се корозионният потенциал (E_c). Неговата стойност се задава на потенциостата (starting potential). Включва се и пишещият прибор “Endim 620.02”, който отчита напрежението (E) по оста X в $mV.cm^{-1}$ и тока (I) по оста Y в $mA.cm^{-1}$.

Катодите са медни пластинки с повърхност около $0,008 dm^2$, които предварително се обезмасляват и байцват.

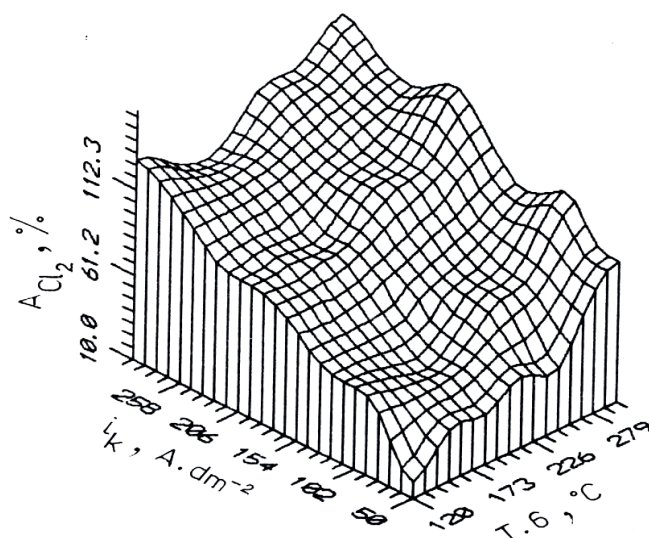
Материалът на анода в зависимост от целта на експеримента е различен- платина, чисто сребро, чисто олово, сплав PbCa (0,11% Ca) и металокерамични сплави М 10 и Р 25. Анодната повърхност варира в граници от $0,001 \div 0,106 dm^2$.

Температурата се поддържа с термостат, а постоянството на тока се гарантира чрез използването на стабилизирани токоизправители RFT 3217.

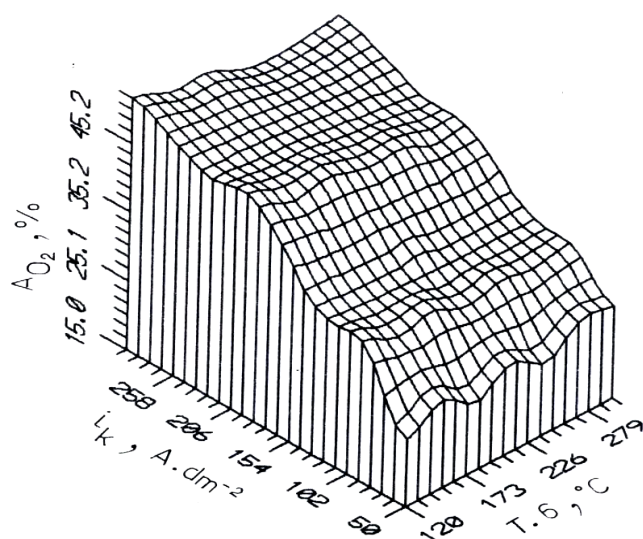
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Изучаването на кинетиката на анодните реакции в по-голямата си част е проведено върху платинови електроди. Те имат висока химическа и електрохимическа устойчивост в “Chromispel-C” електролит и чрез тях се елиминира опасността от замърсяване на електролита с йони, получени при разрушаването на анодния материал. Така с използването на платината се гарантира чистотата на експеримента и получаването на коректни резултати. Имаше се в предвид, че тя може да бъде и едно от евентуалните решения на проблема за анодния материал, тъй като в съвременното електрохимично производство вече широко се използват различни модификации на платинов електроди, например платиниран титан [8].

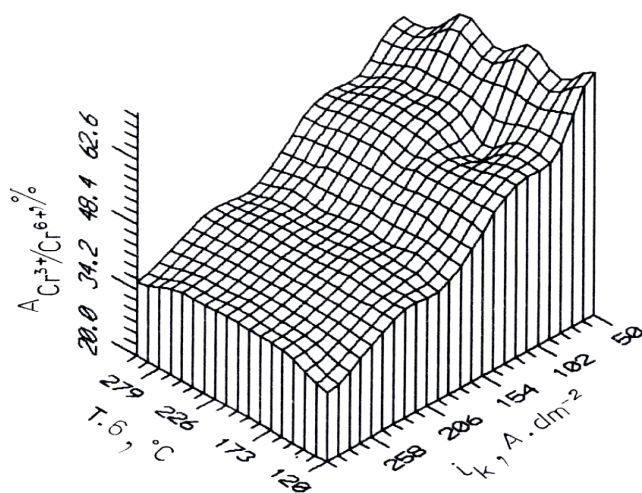
Разпределението на общия ток между трите анодни парциални реакции за аноди от платина и в зависимост от условията на хромиране е изучено от [4]. Плътността на тока и температурата оказват влияние върху това разпределение – фиг. 2, 3, 4.



Фиг. 2 Използваемост на тока за реакцията $2 Cl^- - 2 e^- \rightarrow Cl_2$ в зависимост от анодната плътност и температурата в средноконцентриран “Chromispel-C” електролит.



Фиг. 3 Използваемост на тока за анодната реакция $4 OH^- - 4 e^- \rightarrow O_2 + 2 H_2O$ в зависимост от анодната плътност и температурата в средноконцентриран "Chromispel-C" електролит



Фиг. 4 Използваемост на тока за анодната реакция $Cr^{3+} - 3 e^- \rightarrow Cr^{6+}$ в зависимост от плътността и температурата в средноконцентриран "Chromispel-C" електролит.

Въпреки, че свръхнапрежението на кислорода върху платината е високо [9], в “Chromispel-C” електролитите при всички плътности на тока реакцията на отделяне на кислород се извършва в много по-голяма степен отколкото реакцията на анодно отделяне на хлор. Този факт е особено благоприятен за практиката, тъй като от една страна отпада необходимостта от чести корекции на съдържанието на хлоридните йони в галваничната вана, а от друга е сведено до минимум екологичното замърсяване на околната среда от газа хлор.

Високите анодни плътности на тока увеличават A_{Cl_2} и A_{O_2} и намаляват $A_{Cr^{3+}/Cr^{6+}}$. В това отношение “Chromispel-C” електролитите не показват съществени различия от поведението на стандартните сулфатни електролити.

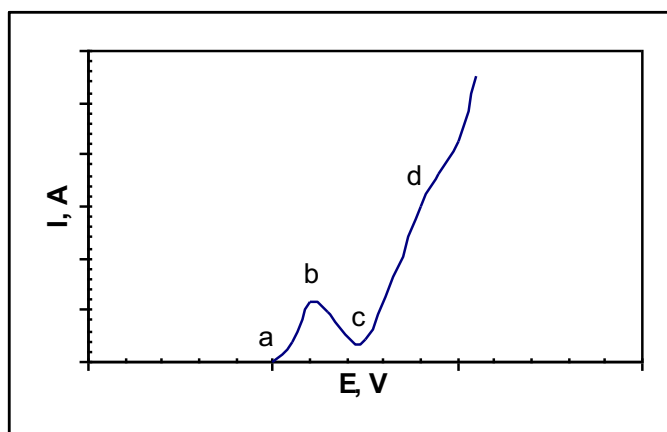
Повишаването на температурата увеличава количеството на отделения хлор и малко влияе върху скоростите на другите два анодни процеса.

Според [9,10] при $pH = 1$ потенциалът на електрода е 1,229V и се изчислява от уравнението:

$$E_{O_2/OH^-} = 1,299 - 0,059 pH$$

При такива високи положителни потенциали болшинството от металите претърпяват електрохимични превръщания- те или започват да се разтварят, или се пасивират, като се покриват с оксиден слой, който силно изменя природата на изходната метална повърхност. Ако се има предвид и сложността на самия аноден процес, както и силното влияние на условията на хромиране върху неговия механизъм, става ясно, че е много трудно да се проведат експерименти, чиито данни окончателно да изясняват кинетиката на анодните реакции в електролит “Chromispel-C”.

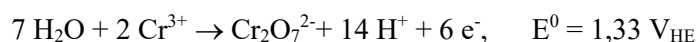
Върху анодите от платина не се получават филми, които са резултат от корозионното разрушаване на анодния материал. Затова е достатъчно за изясняване на механизма и скоростта на електрохимичните реакции, а също и на природата на електродната поляризация, да се прилага потенциодинамично изучаване на потенциала. Автоматично записаните поляризационни криви имат следния най-общ вид – фиг.5.



Фиг. 5 Общ вид на анодна поляризационна крива снета при 20⁰C в ‘Chromispel-C’ електролит.

Стойността на потенциала, която съответства на т. а е т.нар. корозионен потенциал (E_c). Тъй като платината се пасивира лесно, а полихромените киселини са силни окислителни, за установяването му са достатъчни от 3 до 5 min. Намерените стойности са близки и са около $1 V_{H_2}$, като малко се влияят от концентрацията на хромовия анхидрид, солната киселина и температурата. След т. а потенциалът на електрода нараства, но много повече се увеличава токът, който достига гранична стойност за първото стъпало (I_1), варираща в граници $0,55 \cdot 10^{-3}$ А до $5 \cdot 10^{-3}$ А при различните условия на провеждане на опитите. Потенциалът съответстващ на този ток (E_1) е $1,2 \div 1,3 V_{H_2}$.

По литературни данни [10] тази стойност е много близка до стандартните потенциали (E^0) на реакциите:



Тази близост на E^0 не позволява да се определи, коя от успоредните анодни реакции започва първа – отделянето на кислорода или окислението на тривалентните хромови йони.

На отчетения граничен ток (I) съответстват работни анодни плътности (i_1), чиито стойности са между $0,4$ и $4 A \cdot dm^{-2}$.

Беше направен опит при различни концентрации на компонентите, съставлящи “Chromispel-C” електролита и температури вариращи от 20^0 С до 50^0 С да се анализира отделяният се аноден газ.

Невисоките стойности на i_1 за първото стъпало, определят ниската скорост на електродните процеси, затова се оказва невъзможно практически да се улови достатъчно газ, който да се подложи на анализ за определяне на неговата природа т.е. да се докаже със сигурност, че това е кислород.

От т.б до т. с токът рязко намалява. Такъв ход на кривата е характерен при появата на значителна електродна поляризация. Причините за възникването ѝ са многобройни и ако се приложи температурно-кинетичния метод е възможно да се определи нейната природа.

След т. с токът отново силно нараства. В участъка на кривата с – d се получава второ стъпало, не толкова ясно очертано както първото. Максималният граничен ток, който го характеризира (I_2) е в граници от $0,003 \div 0,037$ А, а съответстващата му плътност (i_2) е от $3 \div 29 A \cdot dm^{-2}$. На този участък започва отделянето на първите газови мехурчета, което лесно се констатира и визуално. Анализът на уловения аноден газ показва, че той е смес от хлор и кислород. Следователно на участъка с – d протичат едновременно и трите анодни парциални реакции.

В зависимост от силата на тока и работната плътност, разпределението на общия аноден ток, за този участък на кривата е даден в табл.1.

τ , h	I, A	E, V	i , A.dm ⁻²	V_{Cl_2} , ml	V_{O_2} , ml	A_{Cl_2} , %	A_{O_2} , %	$A_{Cr^{3+}} / Cr^{6+}$ %
5	0.12	1.7	4	8	12	3.19	9.57	87.24
2.5	0.21	1.9	7	33.8	1.2	15.4	1.1	83.5

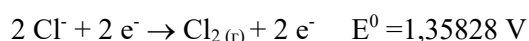
Табл. 1 Анодна използваемост на тока за трите парциални реакции, определена в електролит 500g.l⁻¹ CrO₃, t = 20°C, CrO₃ : Cl⁻ = 20 : 1

Данните съдържащи се в таблицата показват, че при по-ниски стойности на тока и потенциала, се отделя по-малко хлор и повече кислород.

При по-големи техни значения (след второто стъпало) преобладава количеството на отделения хлор, а това на кислорода е едва 1 %.

Обобщавайки изложеното до тук може да се предположи, че най-вероятно първото стъпало съответства на електродната реакция, отделяне на кислород.

Малко след максимума на първия граничен ток (I_1) , започва окислението на Cr³⁺ и след минимума в т. с постепенно се достига отделителния потенциал на хлора и второто стъпало на поляризационната крива, характеризираща реакцията:



Анодните потенциодинамични поляризационни криви са снети при различна концентрация на “Chromispel-C” електролита, различни температурни и анодни материали и различно отношение на CrO₃ : Cl⁻ . Обобщените данни от тези изследвания са дадени в табл. 2-4.

А) 20°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i_1 [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i_2 [A.dm ⁻²]
15:1	1,3071	0.00335	2.6672	1,8671	0.00615	4.8965
20:1	1,3071	0.00235	1.8710	1,8571	0.0052	4.1401
30:1	1,3071	0.00155	1.2341	1,8571	0.00385	3.0653
35:1	1,3071	0.0015	1.1942	1,8621	0.0039	3.1051

Б) 30°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i_1 [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i_2 [A.dm ⁻²]
15:1	1,2805	0.0039	3.1050	1,8305	0.0076	6.0509
20:1	1,2805	0.0029	2.3089	1,8305	0.0071	5.6528
30:1	1,2805	0.002	1.5923	1,8205	0.0055	4.3789
35:1	1,2805	0.00175	1.3933	1,8205	0.006	4.7770

B) 40°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,294	0.00425	3.3837	1,854	0.0105	8.3598
20:1	1,304	0.00325	2.5875	1,844	0.009	7.1656
30:1	1,284	0.00225	1.7914	1,814	0.0075	5.9713
35:1	1,294	0.0019	1.5127	1,834	0.0075	5.5732

Г) 50°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,2975	0.0052	4.1401	1,8775	0.013	10.3503
20:1	1,2875	0.00385	3.0653	1,9275	0.0115	9.1561
30:1	1,3075	0.0024	1.9108	1,9575	0.011	8.7579
35:1	1,3275	0.00215	1.7118	1,8675	0.012	9.5541

Табл. 2 Стойности на граничните токове и електродните потенциали, преизчислени спрямо водороден електрод за електролити с концентрация 250 g.l⁻¹ CrO₃.

A) 20°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,2821	0.00275	2.1895	1,9221	0.0081	6.449
20:1	1,2871	0.00215	1.7118	1,9271	0.00795	6.3296
30:1	1,2871	0.0015	1.1943	1,9371	0.00775	6.1704
35:1	1,2871	0.0014	1.1146	1,9371	0.0084	6.6879

Б) 30°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,2705	0.00325	2.5876	1,9005	0.012	9.5541
20:1	1,2705	0.0025	1.9904	1,9205	0.011	8.7579
30:1	1,2705	0.00175	1.3933	1,9105	0.011	8.7579
35:1	1,2705	0.00145	1.1544	1,9205	0.011	8.7579

В) 40°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,234	0.0037	2.9458	1,914	0.0175	13.9331
20:1	1,307	0.0026	2.0700	1,944	0.017	13.5350
30:1	1,264	0.0019	1.5127	1,934	0.020	15.9235
35:1	1,274	0.00155	1.2340	1,944	0.020	15.9235

Г) 50°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,2775	0.00390	3.1051	1,9475	0.026	20.7006
20:1	1,2775	0.00275	2.1895	1,9375	0.026	20.7006
30:1	1,2775	0.00185	1.5127	1,9775	0.029	23.0892
35:1	1,2775	0.00175	1.3933	1,9575	0.030	23.8854

Табл. 3 Стойности на граничните токове и електродните потенциали преизчислени спрямо водороден електрод за електролити с концентрация 500 g.l⁻¹ CrO₃.

А) 20°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,2871	0.00105	0.8360	2,0371	0.011	8.7580
20:1	1,2871	0.0010	0.7962	2,0271	0.0095	7.5637
30:1	1,2971	0.00075	0.5971	2,0471	0.0125	9.9520
35:1	1,2871	0.00055	0.4379	2,0471	0.012	9.5541

Б) 30°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,2605	0,0012	0,9554	2,0005	0,0155	12,3410
20:1	1,2605	0,0011	0,8758	2,0205	0,0155	12,3410
30:1	1,2605	0,0008	0,6370	2,0105	0,018	14,3312
35:1	1,2605	0,00065	0,5175	2,0405	0,016	12,7388

В) 40°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,274	0,00145	1,1545	2,044	0,022	17,516
20:1	1,274	0,00125	0,9952	2,024	0,022	17,516
30:1	1,284	0,0011	0,8758	2,054	0,0245	19,506
35:1	1,274	0,00075	0,5971	2,054	0,024	19,108

Г) 50°C

CrO ₃ :Cl ⁻	E ₁ [V]	I ₁ [A]	i ₁ [A.dm ⁻²]	E ₂ [V]	I ₂ [A]	i ₂ [A.dm ⁻²]
15:1	1,2775	0,00165	1,3137	2,0375	0,0315	25,0796
20:1	1,2675	0,0014	1,1146	2,0175	0,0345	27,4682
30:1	1,2775	0,0011	0,8758	2,0475	0,0365	29,0605
35:1	1,2775	0,00085	0,6768	2,0475	0,0375	29,8567

Табл. 4 Стойности на граничните токове и електродните потенциали преизчислени спрямо водороден електрод за електролити с концентрация 750 g.l⁻¹ CrO

Стойностите приведени в горните таблици за потенциалите E₁ и E₂, съответстващи на първото и второто стъпало от поляризационната крива са по-високи от стандартните потенциали E⁰ на изследваните анодни реакции, което показва, че електрохимичните процеси на анода са съпроводени с висока поляризация. Определянето на нейната природа е важно не само за теорията на хромирането в хлоридни електролити, но тя позволява правилно да се изберат технологичните параметри на електролизата, включително и видът на анодния материал.

За изчисляване на активиращата енергия (E_a) и определяне природата на електродната поляризация беше приложен температурно-кинетичния метод. Получените стойности за E_a са илюстрирани в табл. 5.

CrO ₃ :Cl ⁻	Стойности на E, през които минават изопотинциални прави, V	E _a , J.mol ⁻¹
15:1	1,125	4365
	1,25	35334
	1,375	12877
20:1	1,125	3118
	1,275	2494
	1,4	2078
30:1	1,15	7690
	1,25	6651
	1,45	3326
35:1	1,175	8730
	1,35	13302
	1,475	3949

Табл. 5 Стойности на E_a за “Chromispel-C” електролит с концентрация 250 g.l⁻¹ CrO₃.

Според [10] в случай на химична поляризация E_a има стойности от 41900 – 125700 J.mol⁻¹. Ако е концентрационна тя ще е значително по-малка и ще е от 8380 – 25140 J.mol⁻¹. Върху тези стойности оказват влияние природата на разтворите и техния вискозитет.

За разлика от електрохимическата, при концентрационната поляризация активиращата енергия не се изменя с изменение на потенциала.

Стойности на E, през които минават изопотинциални прави, V	E _a , J.mol ⁻¹	tga
1,75	17460	2100
1,85	19538	2350
1,925	21201	2550

Табл. 6 Стойности на E_a изчислени от зависимостите $\ln i_2 / \frac{I}{T}$ в електролит с концентрация 250 g.l⁻¹ CrO₃ и CrO₃ : Cl⁻ = 20 : 1.

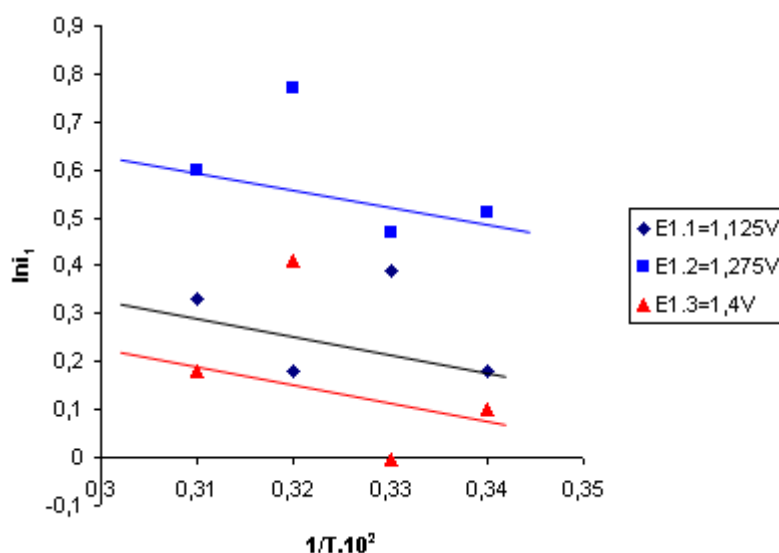
Съобразно стойностите дадени в табл. 6, изчислените E_a съответстват на концентрационна поляризация. В същото време обаче, с изменение на потенциала се забелязва и различно изменение на активиращата енергия. От една страна това може да се дължи на голямата сложност на електрохимичния процес протичащ на анода и поради това на намесата на

странични фактори, като например някои чисто химични взаимодействия в електролита. Възможно е на определен етап от протичането на анодните реакции, да се появят и електрохимични затруднения, които се наслагват върху концентрационните и това да е причина за изменението на активиращата енергия, когато се мени потенциала.

От данните в табл. 5 не може да се проследи някаква зависимост между количеството на солната киселина и стойностите на активиращата енергия. Това е така, защото разгледаните досега стойности на потенциала, тока и активиращата енергия се отнасят все за първият максимум от кривата т.е. за онази област, при която все още не е започнало отделянето на газ хлор.

На тази електродна реакция съответства второто стъпало от поляризационната зависимост показана на фиг.5. Стойностите на отделителния потенциал E_2 и тези на граничния ток I_2 са дадени в цитираните вече табл. 2-4. Върху тях концентрацията на солната киселина, хромовия анхидрид и температурата оказват слабо влияние.

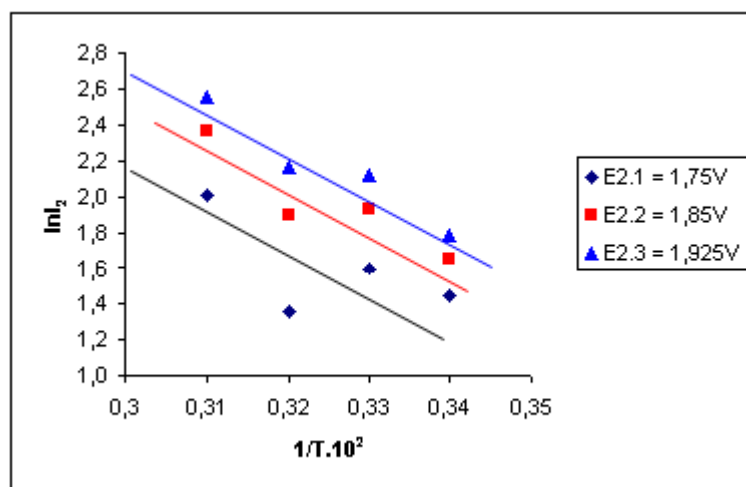
Природата на електродната поляризация съпътстваща процесите, протичащи на първото и второто стъпало може да се определи чрез прилагане на температурно – кинетичния метод – фиг. 6 и фиг. 7.



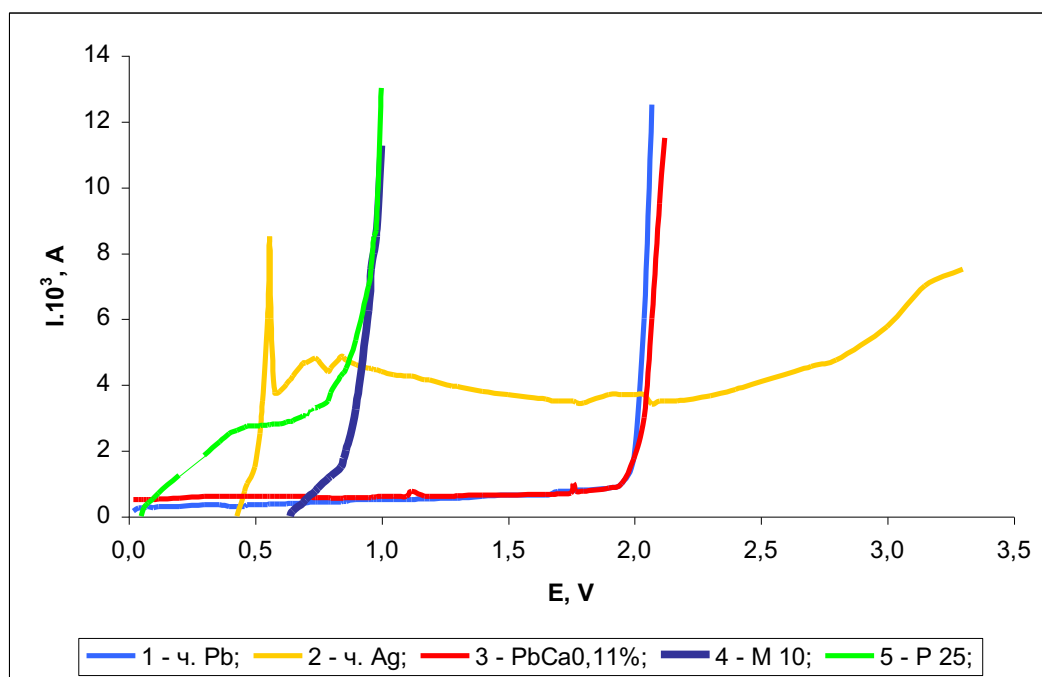
Фиг. 6 Подреждане на зависимостите $\ln i_1 / \frac{I}{T}$ получени при различни анодни потенциали в електролит с концентрация $250 \text{ g.l}^{-1} \text{ CrO}_3$ и $\text{CrO}_3 : \text{Cl}^- = 20 : 1$.

Разположението на кривите от двете фигури не определя с категоричност дали поляризацията е само електрохимична или само концентрационна. Стойностите за активиращата енергия изчислени по наклона на правите от фиг. 7 са значително по-високи от тези в табл. 5, но все пак те остават в границите характерни за концентрационната поляризация – табл. 6.

Анодното поведение на всеки електрод зависи силно от природата на неговия материал. Затова освен платина, като евентуални аноди в “Chromispel-C” електролитите са изследвани още чисто олово и сребро, оловна сплав PbCa (0,11% Ca) и металокерамичните сплави М 10 и Р 25. Тяхната химическа и електрохимическа устойчивост беше предварително изследвана [11–13]. Поляризационните зависимости I / E за тези материали са дадени на фиг. 8.



Фиг. 7 Подреждане на зависимостите $\ln i_2 / \frac{1}{T}$ получени при различни анодни потенциали в електролит с концентрация $250 \text{ g.l}^{-1} \text{ CrO}_3$ и $\text{CrO}_3 : \text{Cl}^- = 20 : 1$.



Фиг. 8 Поляризационни зависимости на различни анодни материали снети при 20°C в електролит с $250 \text{ g.l}^{-1} \text{ CrO}_3$ и $\text{CrO}_3 : \text{Cl}^- = 20 : 1$.

Най-нисък корозионен потенциал ($-0,32\text{ V}$) има сплавта PbCa (0,11% Ca) , а най-висок (0,63 V) е този на М 10.

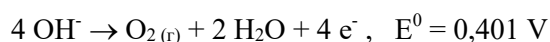
В среда на “Chromispel-C” електролит най-висока химическа и електрохимическа устойчивост има сплавта М 10, тъй като тя се състои от карбиди на волфрама, титана, тантала и 18% кобалт. Тези елементи лесно се пасивират под действие на силни окислителни, като полихромените киселини (крива 4).

Специфичен ход има поляризационната зависимост на сребърния анод- крива 2. Той много бързо поляризира и граничният ток I_1 достига $9 \cdot 10^{-3}\text{ A}$, след което при незначителни изменения на потенциала рязко намалява. Според химичните си свойства среброто не реагира с киселини, които действат неокислително т.е. солна киселина, но на него му действат полихромените киселини, получаващи се при разтваряне на хромовия анхидрид във вода и които са силни окислителни. Затова анодът постепенно се разтваря и променливият ход на поляризационната зависимост, вероятно се дължи и на съответните химични взаимодействия.

Оловните сплави са предпочитан аноден материал в стандартните сулфатни електролити. В “Chromispel-C” електролитите обаче макар и бавно те електрохимически се разрушават. Предварителни наши изследвания показват, че сплавта PbCa 11% в “Chromispel-C” електролит за престой 30 min губи от масата си $0,25\text{ g.dm}^{-2}$ т.е. по $0,0083\text{ g.dm}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

От кривите 1 и 3 се вижда, че анодите от олово и оловни сплави лесно поляризират и за да протече определено електрохимично взаимодействие е необходимо да се приложи висок ток. Освен това химическата им неустойчивост не дават основание да бъдат препоръчани за анодни материали в практиката, когато хромови покрития се отлагат от “Chromispel-C” електролити.

Най-близка до общия вид на кривата I / E снета за платинов анод е кривата на металокерамичната сплав Р 25. Съставът ѝ е подобен на състава на М 10, но в нея кобалта е само 10%. Корозионният потенциал на Р 25 е $E_c = 0,05\text{ V}$, граничният ток на първото стъпало I_1 е от порядъка на $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ A}$, а съответстващият му потенциал $E_1 = 0,64_{\text{HKE}}\text{ V}$. Тази стойност е близка до E^0 на реакцията:



Този факт дава основание да се предположи, че на първото стъпало от кривата се отделя кислород.

Сравняването на изследваните пет различни материала показва, че за анод в Chromispel-C” електролитите трябва да бъде предпочетена сплавта Р 25, тъй като анодното ѝ поведение наподобява това на платината и защото нейната скорост на химично разрушаване е значително по-малка от тази на останалите материали- тя е $0,003\text{ g.dm}^2.\text{min}^{-1}$.

4.ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получените експериментални резултати в настоящето изследване са напълно оригинални, тъй като до момента не са публикувани други данни за кинетиката и поляризационните зависимости на анодните процеси в “Chromispel-C” електролити.

Намерено е разпределението на общия ток между анодните парциални реакции. Установено е, че най-малко ток се изразходва за отделянето на хлор, което е благоприятно за технологията на хромирането.

При различни условия (температура, плътност на тока, концентрация на електролита, природа на анодния материал) са снети потенциодинамични криви. Намерен е общият вид на анодната

поляризационна зависимост за платинов анод и е предложен механизъм на анодния процес, според който най-напред започва отделянето на кислород и окисляването на Cr^{3+} , а най-накрая отделянето на газ хлор.

Намерени са стойностите на корозионния потенциал (E_c) и на потенциалите E_1 и E_2 , както и съответните гранични токове I_1 и I_2 за първото и второто стъпало от кривата. Изучено е влиянието на различни фактори върху тези стойности.

Чрез прилагане на температурно-кинетичния метод е изчислена активиращата енергия и е определена природата на електродната поляризация. За първото стъпало тя е концентрационна, но на по-следващ етап от протичането на анодните реакции се появяват и електрохимични затруднения, които се наслагват върху концентрационните.

От изследваните материали за аноди в "Chromispel-C" електролитите са най-подходящи платината (евентуално платиниран титан) и металокерамичната сплав Р 25, които отговарят най-добре на изискванията за аноди при хромирането и се характеризират с висока корозионна устойчивост.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев В.Н., Гальванотехника и обработка поверхности, XI (2003) 4, p.21-23.
2. Dubpernell G., Electrodeposition of chromium from chromic acid solutions., Mof T. Chemical. Tnc., Michigan 48220, 1977.
3. Petkov L., A.Alexandrova, I.Lalov, D.Kostova, I.Gadjov, Electrochemical preparation of anode materials, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, XXXVIII, 2(2003), 523-528.
4. Манчева Р., Дисертация, БАН, 1993 г.
5. Mantcheva R., I. Nenov, I. Gadschov, Metalloberfläche, 43, 6, 262-264, 1989.
6. Nenov I., R. Mantcheva, I. Gadschov, Metalloberfläche, 43, 7, 305-308, 1989.
7. Mantcheva R., I. Nenov, I. Gadschov, Metalloberfläche, 48, 2, 83-86, 1994.
8. Глушков З. Л., Мойсеев Н. П., Степаненко В. Г., "Электрохимическое поведение платинированного титанового анода при хромировании", Тр. ВНИИ полигр. 33,1, 29-35, 1983 г.
9. Ненов И., "Основы на электрохимията", Техника, София, 1989 г.
10. Сухотина А.М., Справочник по Электрохимии, Ленинград, "Химия", 1981 г.
11. Mantcheva R., Z. Dobrev, Metalloberfläche, 54,1(2000) 33-37.
12. Mantcheva R., I. Gadzhov, Metalloberfläche, 55, 7(2001) 18-21.
13. Mantcheva R., K. Kanchev, Сб. Научни трудове на ПУ "Паисий Хилендарски", том 30, кн. 5, 111-115, 2001.