

中国科学院 应用化学研究所集刊

第六集

科学出版社



中国科学院应用化学研究所集刊

第 六 集

編輯者 中国科学院应用化学研究所

出版者 科 学 出 版 社

北京朝阳门大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1962 年 12 月第 一 版 书号：2651 字数：98,000

1962 年 12 月第一次印刷 开本：787×1092 1/16

(京) 0001—1,550 印张：4 3/8

統一书号：13031·1710

定 价： 0.65 元

本社书号：2651·13-3

金屬防腐用磷酸鹽的製備的研究

(摘要)

華保定 鈕秉良

為了解決磷酸鹽防腐處理的原料問題,我們試驗了從錳鐵和磷酸直接製備防腐用磷酸鹽的方法。該種防腐用磷酸鹽通稱為馬日夫鹽 (соль Мажефа); 按蘇聯規格, 其成分如下:

P_2O_5	MnO	FeO	水不溶物	水分	可溶性 SO_4^{2-}	CaO	總酸度
46~52%	>18%	0.4~4%	≤6%	<19%	<0.07%	<0.06%	25點

根據計算, 這一組成實際上相當於含有一定量過剩磷酸的含水磷酸二錳鐵:

根據我們的研究, 制訂了下列的製備過程:

將含錳量大於 75% ($Mn/Fe > 5$) 過量 30—270% 的錳鐵粉末逐漸地加入到 37—53% 磷酸中 (嚴格的配料比可按圖 1 計算) 使在 100°C 時作用。在反應完畢後趁熱過濾 (過濾溫度不要低於 55°C) 除去雜質, 濾液冷卻至 25°C 并用離心機使結晶和母液分離, 所得帶有一定量母液的結晶即為防腐用磷酸鹽。此時錳鐵之利用率約為 80%。

在結晶分離後所得母液中再加入計算量的錳鐵和磷酸, 作用後再過濾、冷卻、分離如上, 就可以循環地制得防腐用磷酸鹽。

在實際生產時, 可以根據 $MnO-P_2O_5-H_2O$ 系的平衡相圖以及母液—結晶分離機器的分離效率 (即結晶上母液的附着量, 可根據試驗測定) 而作出較合適的配料根據曲線以及在不同 P_2O_5 量的母液中制得的磷酸鹽成分的軌迹。設分離時的溫度為 25°C, 所得的產品中帶有 20% 母液, 那麼所得產品的成分將落在曲線 e (圖 1) 上。根據蘇聯規格, 產品中 P_2O_5/MnO 的比值, 必須在 1.78—2.45 之間, 也就是說, 必須在圖 1 中曲線 (虛線) f, g 之間。因此, 曲線 e 超出曲線 f 的部分就不能符合蘇聯規格的要求。如再選擇循環時母液重量為結晶重量的二倍或三倍 (母液太少後析出的結晶太細, 不易和母液分離; 母液太多則設備的利用率較低), 那麼根據相圖的槓桿定理就能作出對應的配料根據曲線 (曲線 c, b)。這樣, 根據錳鐵的利用率 (根據我們的試驗約在 80% 左右), 就可以計算出配料時所用磷酸的濃度以及配料時磷酸和錳鐵之比。

這裡應該提起, 在利用相圖和進行計算時, 我們把錳鐵中的鐵和磷酸二錳鐵中的鐵都近似地算作錳。因為此時鐵含量不大, 並且二價錳與二價鐵的特性相差不太遠, 這樣不會引起很大的誤差。實際上我們的分析結果也證明, 這樣的假設和實際情況是非常接近的。

下面我們舉一例子來說明圖 1 的應用。

例: 設分離所得的產品附帶有 20% 的母液, 採取的母液重量/結晶重量為 3, 同時希望產品中 P_2O_5/MnO 的比值為 2.1, 求配料時所需磷酸的用量, 濃度, 和錳鐵之用量。

解：表示 $P_2O_5/MnO = 2.1$ 的直线 j 交产品成分曲线 e 于 h 。自 $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 点向 h 点作联线，交配料根据曲线于 i 点，读出 i 点的坐标为 P_2O_5 37%， MnO 10%，这

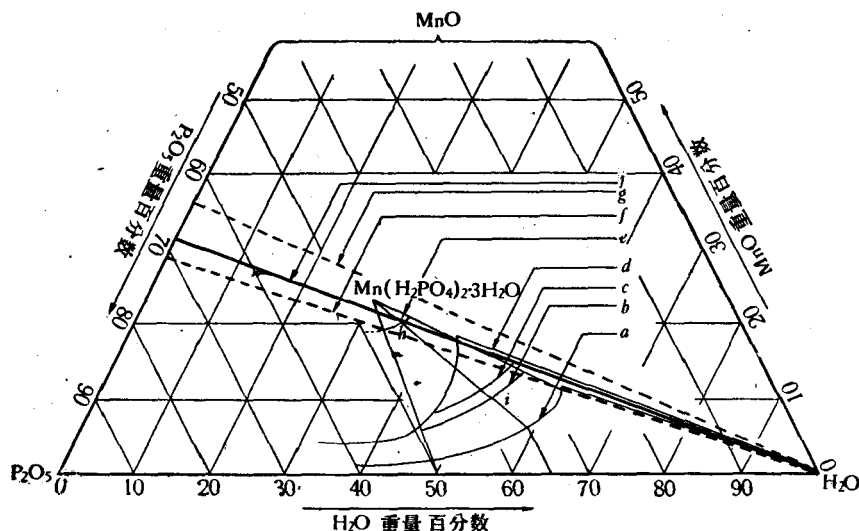


图1 制造金属防腐用磷酸盐之参考图

- a —25°C 时之平衡曲线；
- b —产品中母液含量为 20%，母液量/结晶重量=3 时之配料根据曲线；
- c —产品中母液含量为 20%，母液量/结晶重量=2 时之配料根据曲线；
- d —55°C 时之平衡曲线；
- e —产品中母液含量为 20% 时之产品成分轨迹；
- f —合格产品中 P_2O_5/MnO 比值之下限；
- g —合格产品中 P_2O_5/MnO 比值之上限；
- j —— $P_2O_5/MnO = 2.1$ 的轨迹

样所用磷酸的浓度应为（不考虑逸出的氢的重量以及水的蒸发损失）：

$$\%P_2O_5 \times \frac{100}{100 - \%MnO} = 37 \times \frac{100}{(100 - 10)} = 41\%$$

每公斤产品需母液 3 公斤，故配料时需用 41% 磷酸：

$$4 \times \frac{37}{100} \times \frac{100}{41} = 3.6 \text{ 公斤}$$

如锰铁成分为 76.5% Mn, 13.6% Fe, 并假定利用率为 80%，则配料时需用锰铁量为：

$$4 \times \%MnO \times \frac{100}{\%Mn + \%Fe(\text{锰铁})} \times \frac{\text{锰的原子量}}{\text{氧化锰的分子量}} \times \frac{100}{80} =$$

$$= 4 \times \frac{10}{100} \times \frac{100}{90.1} \times \frac{55}{71} \times \frac{100}{80} = 0.44 \text{ 公斤.}$$

在以后进行循环操作时，也可按同样原理进行计算。

应用相图的槓杆定理，可以按上法求出当采用其他母液量/结晶量比值或是附着在结晶上的母液不等于 20% 时的产品成份曲线和对应的配料曲线。

此法所需设备很简单，适合于大量生产。产品的成本远较用硫酸锰、碳酸钠和磷酸制得的为廉，而质量则远较为优，其中有害杂质如氧化钙、硫酸根的含量极低，完全能满足苏联规格的要求。

（工作日期：1954 年 3 月至 9 月）

54.7
144
6:2

中国科学院应用化学研究所集刊

第 六 集

目 录

不銹鋼在有机酸中的鈍化行为及其阳极保护.....	沈行素、华保定 (1)
关于純鉛在硫酸中的阳极氧化膜的成长速度問題.....	曹楚南 (5)
氫氧化鋁的組成及其性質的研究.....	苏 鏘、白云起 (12)
鋁和鈦与氨三乙酸的絡合作用.....	苏 鏘 (19)
草酸鋁和草酸鈦在氨三乙酸中溶解度的測定(25℃).....	苏 鏘、白云起 (25)
希土乙基硫酸盐溶解度的測定和热重分析.....	顾 浩、鍾煥邦 (29)
鏡在滴汞和悬汞电极上的示波极譜研究.....	董紹俊、汪尔康 (36)
銻在滴汞和悬汞电极上的示波极譜研究.....	董紹俊、汪尔康 (42)
氧化鉍中微量鉍、鈦及氧化鉍中微量鉍、鈦的光譜測定.....	黃本立、杜繼賢、朴相烈 (48)
天然橡胶的粘-弹性質 III. 本体粘度与粘均分子量之間的关系.....	江家奇、錢保功 (54)
丁二烯定向聚合中杂质的影响 I. 溶剂苯中存在的几种含硫或含氧杂 质的影响.....	謝洪泉、李平生 (60)

实 驗 技 术

一种流汞电极.....	陈兰楨 (65)
用本生火焰測定液体燃料燃燒速度实验方法的改进.....	廖世健、刘逸珉 (67)

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED
CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA

No. VI

CONTENTS

Passivation and Anodic Protection of Stainless Steel in Organic Acids	
..... Sheng Shing-Soo & Hua Bao-Ding (1)	
On the Rate of Anodic Formation of Oxide Film on Pure Aluminium in Sulfuric Acid	
..... Tsao Chu-Nan (5)	
Studies on the Composition and Properties of Lanthanum Hydroxide	
..... Su Chiang & Bai Yun-Chi (12)	
The Complexes of Lanthanum and Neodymium with Trilon A	
Su Chiang (19)	
Solubilities of Oxalates of Praseodymium and Neodymium in Trilon A at 25°C	
..... Su Chiang & Bai Yun-Chi (25)	
Solubilities and Thermogravimetric Analysis of Some Rare Earth Ethyl Sulphates	
..... Ku Haw & Chung Hwan-Pang (29)	
A Cathode-Ray Polarographic Study of Ytterbium on Dropping and Hanging Mercury Drop Electrodes	
Tung Shao-Chun & Wang Er-Kang (36)	
A Cathode-Ray Polarographic Study of Europium on Dropping and Hanging Mercury Drop Electrodes	
Tung Shao-Chun & Wang Er-Kang (42)	
Spectrographic Determination of Trace Quantities of Ta and Ti in Nb ₂ O ₅ and Nb and Ti in Ta ₂ O ₅	
Huang Ben-Li, Du Chi-Sian & Piau Siang-Leh (48)	
The Viscoelastic Properties of Native Hevea Rubber III. The Dependence of Bulk Viscosity on Molecular Weight	
Chiang Chia-Chi & Chien Pao-Kung (54)	
Effect of Impurities on the Stereospecific Polymerization of Butadiene I. The Effect of Some Oxygen- or Sulfurcontaining Impurities Existing in the Solvent Benzene	
Shieh Hong-Chuan & Li Ping-Sheng (60)	

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

A Flowing Mercury Electrode	
Chen Lan-Cheng (65)	
An Experimental Improvement in the Determination of Burning Velocities of Liquid Fuels by the Burner Method	
Liao Shih-Chien & Liu I-Min (67)	

不銹鋼在有机酸中的鈍化行为及其阳极保護*

沈行素 華保定

近年来,乙酸、草酸、甲酸、乳酸、柠檬酸等有机酸工业有着迅速的发展,因此有必要为这些工业寻找适当的耐蚀材料并探索新的防蚀方法。根据文献数据,普通的铬镍不銹鋼在很多有机酸溶液中的耐蚀程度均为3—5級(按5級制来划分)^[1],即很不耐蚀。在铬镍不銹鋼中加入鉬能增进不銹鋼抗有机酸的能力;但是,如果溶液处于沸騰的情况下,那么即使是铬镍鉬不銹鋼也不能耐10%以上的草酸溶液(耐蚀度为3級)、60%以上的乙酸溶液(1—3級)、50%以上的甲酸溶液(2—4級)、10%以上的乳酸溶液(1—3級)以及75%以上的酒石酸溶液(2級)。在这些介质中一般必須采用更耐蚀的高級合金鋼,如X18H28M3Д3, X23H18等^[2]。

但是除了提高合金成分以外,还存在着这样一种解决有机酸腐蝕問題的可能性,即采用普通的铬镍不銹鋼或甚至无镍的不銹鋼而同时采取适当的保护措施,例如阳极保护。这个工作的目的之一就是試探将阳极保护法用之于有机酸介质的可能性。

要研究阳极保护法用之于有机酸工业的可能性,首先必須了解不銹鋼在有机酸中不稳定的原因,必須了解不銹鋼在有机酸中的阳极行为及其鈍化行为。但是迄今为止,在文献上还没有見到过这方面的記載。根据我們的初步分析,不銹鋼在有机酸中的不稳定性可能是由于下列五种原因所引起的:

1. 阴离子的特殊的活化作用。例如 Г. В. АКИМОВ 就曾认为,乙酸离子等对金属的鈍态有着与 Cl^- 等相类似的活化作用^[3]。

2. 阴离子的絡合作用。例如草酸、柠檬酸、乳酸等对 Fe, Cr, Ni 都有着相当強烈的絡合作用^[4],这样就有可能使金属的电位移向負方并使难以鈍化^[5]。

3. 有机酸的还原作用。例如大家都知道,甲酸、草酸、柠檬酸等都是相当強的还原剂,这种还原作用也可以強烈地妨碍金属的鈍化。

4. 某些浓有机酸溶液(例如冰乙酸)已丧失了水溶液的一般特征,因而其鈍化特征也就不同于一般水溶液。

5. 在浓、热有机酸中没有足够的氧化剂来維持鈍化所需的阳极电流,因此不銹鋼就不能发生自动鈍化。

如果不銹鋼在有机酸中不稳定的原因主要是第1, 2, 3或第4种,那么它在外加阳极电流时就不能鈍化,或是維持鈍化所需电流很大,这样也就不可能采用阳极保护法,如果不銹鋼不稳定的原因属于第5种情况,那么就可以用外加电流使之鈍化而得到保护。因此,研究不銹鋼在有机酸中的鈍化行为不但可以判断阳极保护的可能性并决定阳极保护的电位范围,并且也有助于了解不銹鋼在浓热的有机酸中不稳定的原因。

* 参加这一工作的还有毕秉祥同志和王玉环同志。

在这一工作中,我们用恒电位法测定了不锈钢在几种有机酸中的极化曲线以及不锈钢在阳极保护前后的腐蚀速度。

实验结果及讨论

极化曲线是在沸腾的条件下测定的。样品为直径 3 毫米的不锈钢棒,在试验前先用 0 号砂纸打光,水线处用聚乙烯绝缘并去油,然后放入装有沸腾有机酸的、带有回流冷凝管的五口圆底烧瓶中。借助于电子管式恒电位器^[3]使不锈钢样品的电位维持在 -400 毫伏(对于标准氢电极) 10—30 分钟以使其完全活化,在活化完毕后停止极化并测定其稳定电位,然后用恒电位器维持在一定电位并记下通过样品之电流。在钝化前电位每次改变 20 毫伏,在钝化后每次改变 100 毫伏。在钝化区由于电流很小而且稳定得极慢,因此采取较快速的测量方法,即如 5 分钟内电流的改变不超过 10% 即取作为稳定值,在其他区域则等到 5 分钟内电流的改变不超过 1—5% 取作为稳定值。

所用参比电极为硫酸亚汞电极,但图中所示结果均已换算成对于标准氢电极之电位。液体接界电位未予校正。

1X18H9T 钢和铬锰氮钼钢* (其成分为: 16.83% Cr, 12.24% Mn, 0.29% N, 2.00% Mo) 在沸腾的 37% 甲酸, 70% 乙酸, 98% 乙酸, 30% 草酸以及 50% 乳酸溶液中所测得的阳极极化曲线分别示于图 1—5 中。

从图可以看到,除了在 98% 的乙酸中以外, 1X18H9T 钢和铬锰氮钼钢在上述各种酸中都能很好地钝化,发生稳定钝态的电位区间也相当宽(约有 400 毫伏),并且维持钝化所需电流也都小于 50 微安/厘米²。从此可以得出结论,即不锈钢在这些介质中的不稳定性主要不是由于有机酸阴离子的络合能力或其活化作用,也不是由于有机酸的还原性能,而只是由于溶液中没有足够的氧化剂的缘故。值得注意的是,不锈钢在象 30% 沸腾的草酸溶液这样强烈的还原剂中仍能钝化。不但如此,维持钝化所需的电流密度也很小(小于 60

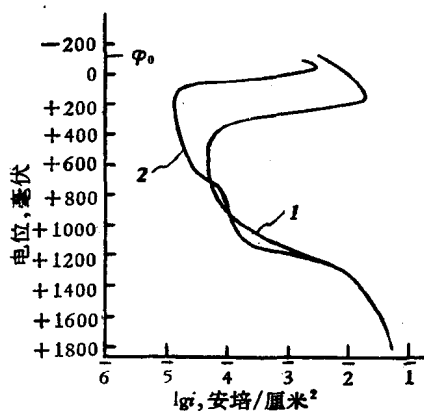


图 1 (1) 1X18H9T 钢和 (2) 铬锰氮钼钢在 37% 甲酸中的阳极极化曲线

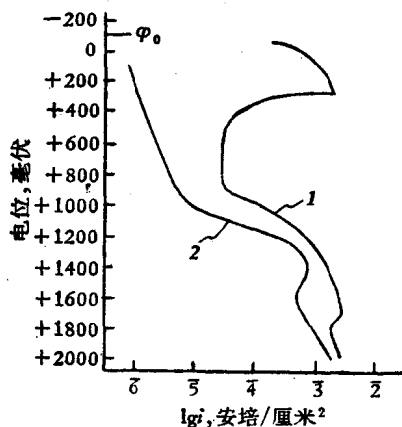


图 2 (1) 1X18H9T 钢和 (2) 铬锰氮钼钢在 70% 乙酸中的阳极极化曲线

* 此钢由中国科学院金属研究所供给。

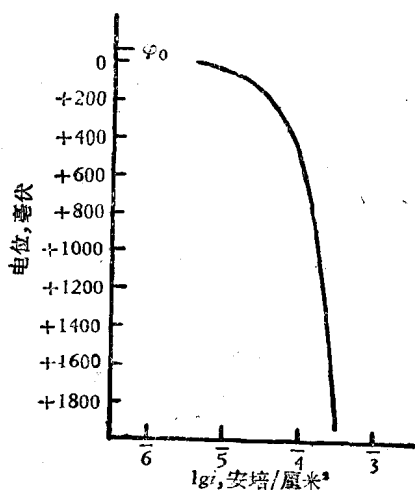


图3 1X18H9T 鋼在 98% 乙酸的阳极极化曲线

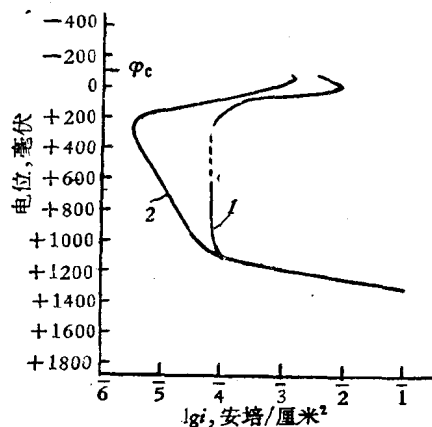


图4 (1) 1X18H9T 鋼和 (2) 鉻鎳鉬鋼在 30% 草酸中的阳极极化曲线

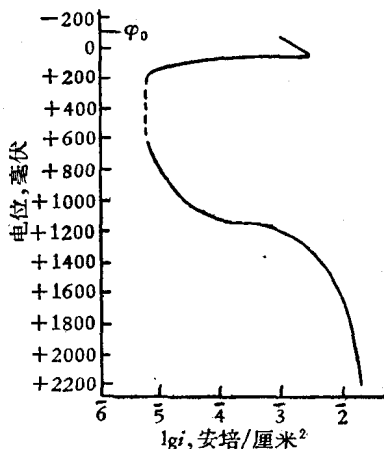


图5 1X18H9T 鋼在 50% 乳酸中的阳极极化曲线

微安/厘米²), 并且在相当宽广电位范围内不随着电位之变正而急剧增加, 这说明即使象草酸这样强烈的还原剂在钝化了的 stainless 鋼上的氧化速度是很低的。看来钝化膜的存在对于有机酸的电化学氧化过程产生了显著的阻滞作用。

图3表明 1X18H9T 鋼在 98% 的乙酸中的阳极行为是很特殊的。阳极极化曲线的斜率极大, 说明 stainless 鋼似乎不处于通常的活化状态, 但同时却又观察不到显著的钝化过程。对于这种现象目前尚不能加以解释。

在测定极化曲线的同时, 还试验了阳极保护的实际情况。为实际工作的方便起见, 这里采用了铂电极作参比电极。在所用的有机酸中, 铂电极对于氢电极的电位都在 +300 毫伏附近。从图1—5可见, 只要将 stainless 鋼的电位维持在对铂为 +100~+500 毫伏, 就能达到稳定的钝化状态: 在测定自动腐蚀速度前预先将 stainless 鋼样品在硫酸中阴极活化处理 5 分钟。不同的鋼样在有机酸中的自动腐蚀速度和阳极保护 (电位对铂电极为 +100 毫伏) 后的腐蚀速度示于表 1。

表1 不銹鋼在沸騰有機酸溶液中的腐蝕速度和陽極保護的效果

鋼 號	介 質	濃 度	保護前腐蝕速度 克/米 ² ·小時	保護後腐蝕速度 克/米 ² ·小時	保 護 效 率
1X18H9T	甲 酸	37%	7.0	0.02	99.7%
	乙 酸	70%	1.8	0.02	99.2%
	乙 酸	98%	0.96	1.7	—
	草 酸	30%	2.3	0.05	97.8%
	乳 酸	50%	4.2	0.08	98.0%
鉻錳氮鉬鋼	甲 酸	37%	6.1	0.05	99.2%
	草 酸	30%	14.8	0.06	99.6

从表1可以看到,腐蝕試驗的結果与極化曲線的結果完全一致,除了在98%乙酸中以外保護效率都达到98—99%以上,而消耗的电流一般均在20微安/厘米²左右*,这样在这些介質中陽極保護是完全可行的。

陽極保護后,鉻錳氮鉬鋼和1X18H9T鋼一样有着極高的耐蝕性,因而可以代替后者。这些結果也表明,对于含有甲酸的不純乙酸說来,采用陽極保護的方法也許是解决其严重腐蝕問題^[7]的很好方法之一。

摘 要

研究了1X18H9T不銹鋼和鉻錳氮鉬不銹鋼在沸騰的甲酸、乙酸、草酸、乳酸中的陽極行为。結果証明,虽然有机酸有着相当強的还原能力与絡合能力,两种不銹鋼在上述有机酸中都能很好鈍化(98%乙酸除外),并且維持鈍化所需陽極电流也很小(在20微安/厘米²以下)。因此,在有机酸工业中有可能采用陽極保護法来保护普通的不銹鋼以代替更高級的合金鋼,此时保護效率达98%以上。

参 考 文 献

- [1] A. A. Бабаков, "Нержавеющие стали, свойства и химическая стойкость в различных агрессивных средах", Москва, Госхимиздат, 1956.
- [2] А. Л. Лабутин, "Коррозия и способы защиты оборудования в производстве органических кислот и их производных", Москва, Госхимиздат, 1959.
- [3] Г. В. 阿基莫夫, "金屬腐蝕理論及其研究方法" (中譯本) 156 頁, 科学出版社, 1958.
- [4] J. Bjerrum, "Stability Constants of Metal-ion Complex, Part I, Organic Ligands", The Chemical Society, Burlington House, w, 1, 1957.
- [5] Н. Д. Томашов, "Теория коррозии и защиты металлов", стр. 278, Изд-во АН СССР, 1959.
- [6] M. H. Roberts, *British Journal of Applied Physics*, **5**, 351 (1954).
- [7] Wetternik u. Zitter, *Werkst. u. Korr.* **6**, 282 (1955).

* 这一电流之所以較極化曲線上維持鈍化所需电流小,显然是由于鈍化程度随着時間而得到加強的緣故。

关于純鋁在硫酸中的阳极氧化膜的成长速度問題

曹 楚 南

由于鋁在硫酸中的阳极氧化是工业上应用得最为广泛的保护鋁及鋁合金的方法,因此近二十年来关于純鋁在硫酸中的阳极氧化进行了很多研究工作^[1-11],詳細研究了各种因素对于氧化膜重量(或厚度)变化、鋁样品的重量(或厚度)变化、膜比(参閱本文第三节)等等的影響。Г. В. Акимов 等^[1]并根据了他們对氧化膜成长速度的研究結果,制訂了快速的阳极氧化方法。

本文試图根据已有的有关这方面的实验資料,对于純鋁在硫酸中的阳极氧化膜的成长速度的問題,进行理論的探討。

一、氧化膜的重量与电解时间的关系

鋁在硫酸中进行阳极氧化时,同时进行氧化膜的化学溶解过程。因此,氧化膜的成长速度应该等于氧化膜的生成速度与氧化膜的化学溶解速度之差值。氧化膜的化学溶解乃是氧化膜同电解液的异相反应。在温度及电解液(硫酸)浓度恒定时,反应速度正比于电解液与氧化膜的接触界面。因而

$$\left(\frac{-dg_{\text{氧化}}}{d\tau}\right)_{\text{溶解}} = k'(A_p + A_s), \quad (1)$$

式中: $g_{\text{氧化}}$ ——鋁样品的表观面积为单位值时,氧化膜的重量,克/分米²; τ ——电解时间,秒; A_p ——鋁样品的表观面积为单位值时,氧化膜微孔的内壁面积,分米²/分米²; A_s ——鋁样品的表观面积为单位值时,氧化膜的外壁表面积,分米²/分米²; k' ——当电解液的浓度和温度一定时为常数,克/秒·分米²。

現在已經确定^[12-14],氧化膜中的微孔呈垂直于样品表面的柱形。微孔的平均直径只决定于鋁的品种与电解液的本質,而与电解液浓度、温度和电流密度等电解条件无关。在这种情况下,孔的内壁面积应该正比于膜的厚度或膜的重量。因此,对于一定的电解条件可以得出:

$$A_p = k''g_{\text{氧化}} \quad (2)$$

式中: k'' ——比例系数,分米²/克。

A_s 近似地与 $g_{\text{氧化}}$ 无关。誠然,在氧化膜的成长过程中,膜的外壁表面积可能有一些改变。但是当膜不是太薄时, $A_s \ll A_p$, 因此在計算过程中可以近似地視 A_s 为一常数。于是,仿照(2)式可以写出

$$A_s = k''s. \quad (3)$$

式中: s ——近似地为一常数,克/分米²。

从方程式(1),(2),(3)得到:

$$\left(\frac{-dg_{\text{氧化}}}{d\tau}\right)_{\text{溶解}} = k(g_{\text{氧化}} + s). \quad (4)$$

式中: $k = k'k''$ ——常数, 秒⁻¹.

因此, 氧化膜的增重速度, 亦即氧化膜的成长速度, 应为:

$$\frac{dg_{\text{氧化}}}{d\tau} = \frac{i}{96500} \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}}{6} - k(g_{\text{氧化}} + s). \quad (5)$$

式中: $M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}$ ——氧化膜的分子量; i ——阳极电流密度, 安/分米².

将方程式(5)积分并注意起始条件: $\tau = 0, g_{\text{氧化}} = 0$, 得到:

$$g_{\text{氧化}} = \left(\frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}}{57.9k} \times 10^{-4}i - s \right) (1 - e^{-k\tau}), \quad (6)$$

或

$$g_{\text{氧化}} = g_{\text{氧化}}^{\circ} (1 - e^{-k\tau}), \quad (7)$$

$$g_{\text{氧化}}^{\circ} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}}{57.9k} \times 10^{-4}i - s. \quad (8)$$

当 τ 很大时, $g_{\text{氧化}}$ 趋近于定值 $g_{\text{氧化}}^{\circ}$ (膜的极限增重), 而后者, 当硫酸的浓度和温度一定时, 仅决定于阳极电流密度 i . 这些论断都已为实验^[6,7,11]证实.

如果已从实验求得 $g_{\text{氧化}}^{\circ}$ 与相应于各电解时间 τ 的 $g_{\text{氧化}}$ 的数值, 那末不必详细知道 $M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}}$ (或 n) 与 s 的数值, 便可以按 (7) 式计算 k 值. 反之, 知道各电流密度下的 k 值和 $g_{\text{氧化}}^{\circ}$ (或相应于各 τ 值的 $g_{\text{氧化}}$) 值后, 可以利用 (8) 式 [或 (6) 式] 求氧化膜的分子量和 s 值. 例如根据陈俊明等的实验^[6], $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20\%$, $t = 20^{\circ}\text{C}$, $i = 0.75$ 安/分米² 时, $g_{\text{氧化}}^{\circ} = 0.549$ 克/分米². 据这一组实验数据求出 $k = 2.3 \times 10^{-4}$ 秒⁻¹. 利用这一 k 值并根据上述作者在同样的 $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 和 t , $i = 1.5$ 安/分米² 时的实验数据, 按 (7) 式求出该条件下 $g_{\text{氧化}}^{\circ}$ 的平均值为 1.12 克/分米². 利用这两个电流密度下的 $g_{\text{氧化}}^{\circ}$ 值, 按 (8) 式计算出:

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 100 \approx 102, n = 0$$

本文不拟详细探讨氧化膜的成分问题. 这里只是指出, 在误差范围以内, 可以认为氧化膜的分子量等于 Al_2O_3 的分子量 (102). 据此 $s = 0.03$ 克/分米².

利用求得的 k 和 s , 对陈俊明等的实验条件 ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20\%$, $t = 20^{\circ}\text{C}$, $i = 0.75, 1.5, 2.5, 4$ 安/分米²) 计算所得氧化膜增重与电解时间的关系曲线同他们实验结果的比较列于图 1. 按同样方法对 R. B. Mason 与 C. J. Slunder 的实验条件^[7] ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 15\%$, $i = 12$ 安/呎² 或即 1.29 安/分米²) 计算的结果同他们的实验结果的比较列于图 2. 在最后一计算中, 由于 s 值的影响不大, 采取了同上一计算中相同的 s 值 (0.03 克/分米²). 此时计算所得 k 值为: $k_{37.8^{\circ}\text{C}(100^{\circ}\text{F})} = 10 \times 10^{-4}$ 秒⁻¹, $k_{21.1^{\circ}\text{C}(70^{\circ}\text{F})} = 1.7 \times 10^{-4}$ 秒⁻¹.

在图 1 中, 当 $i = 4$ 安/分米² 时, 计算值都高于实验值, 虽然从生成电压的影响考虑起来, 似乎应当得出相反的情况. 其原因显然在于溶液搅拌不够剧烈, 氧化膜中的焦耳热量不能迅速传出, 氧化膜的温度实际上高于控制的温度, 以致在抵消了生成电压的影响后, k 的实际值仍大于所取数值 (2.3×10^{-4} 秒⁻¹).

- 1) 这里采取了这样的假定: 当电流密度变化范围不大时, k 值近似地与电流密度无关. 这是近似的. 因为实际上 $k'' = k'''m$. m 为铝样品表面积为单位值时氧化膜中的微孔数 (或即所谓氧化膜的基组数), 它与生成电压有关^[13,14]. 按照它同生成电压的关系考虑, k 值应随 i 增大而下降. 此外, 还有下面要谈到的因焦耳热量而引起测定 k 值的误差也同 i 有关. 但当电流密度变化范围不大时, 这两种影响不大. 且电流密度变化时对 k 值的这两种影响的方向相反, 可以部分抵消.

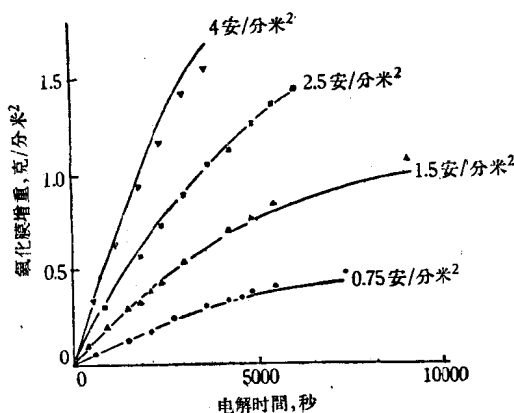


图1 氧化膜增重的理論計算值与实验值^[6]的比較
硫酸浓度: 20%, i : 20°C; $k = 2.3 \times 10^{-4}$ 秒⁻¹;
——理論曲綫。

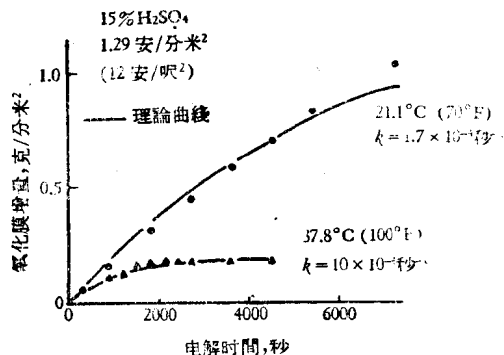


图2 氧化膜增重的理論計算值与实验值的比較

二、鋁样品的重量变化与电解時間的关系

很多作者^[1,6,9,10]都从实验中发现,在恆电流下进行鋁的阳极氧化时,鋁样品的重量(或厚度)起先随着电量(或电解時間)的增加而增加,达最大值后,随着時間下降。最后,鋁样品的增重可以成为負值。

鋁样品的重量变化等于氧化膜的重量[方程式(6)]与参加电极反应的鋁的重量($g_{Al} = \frac{i\tau}{96500} \times \frac{A_{Al}}{3} = 0.933 \times 10^{-4} i\tau$)之差:

$$\Delta g = \left(\frac{1.76 \times 10^{-4} i}{k} - s \right) (1 - e^{-k\tau}) - 0.933 \times 10^{-4} i\tau \quad (9)$$

$$\frac{d(\Delta g)}{d\tau} = (1.76 \times 10^{-4} i - ks) e^{-k\tau} - 0.933 \times 10^{-4} i \quad (10)$$

当 $\frac{d(\Delta g)}{d\tau} = 0$ 时, Δg 达最大值 $\Delta g_{\text{最大}}$ 。此时的电解時間 $\tau_{\text{最大}}$ 为:

$$\tau_{\text{最大}} = \frac{2.303}{k} \log \frac{1.76 \times 10^{-4} i - ks}{0.933 \times 10^{-4} i} \quad (11)$$

在实际应用的普通阳极氧化条件下, $ks \ll 1.76 \times 10^{-4} i$ 。因此方程式(11)可以近似地写成:

$$\tau_{\text{最大}} \approx \frac{2.303}{k} \log \frac{1.76}{0.933} = \frac{0.635}{k} \quad (12)$$

由此得出,在一定的硫酸浓度和温度下,当 i 变化范围不大时,达到鋁样品增重的最大值所需电解時間近似地与电流密度无关。这一推断已为实验証明。如果将陈俊明等的实验数据在 $\Delta g - \tau$ 坐标系統中繪制曲綫图,便可以发现这一点(图3)。

И. М. Плотников^[13]认为,当鋁样品的增重达最大值时,氧化膜的保护性能最好。如果这一意見正确,那么在知道了該电解条件下的 k 值后,可以按照(12)式預先确定最合适的电解時間。

应该注意, 铝样品厚度达到最大值所需电解时间 $\tau'_{\text{最大}}$ 一般地并不与上述 $\tau_{\text{最大}}$ 重合, 容易证明:

$$\tau'_{\text{最大}} = \tau_{\text{最大}} + \frac{2.303}{k} \log \frac{D_{\text{Al}}}{D_{\text{氧化}}} \quad (13)$$

式中 D_{Al} ——铝的密度, $D_{\text{氧化}} \approx 2.54$ 克/厘米³——氧化膜的表观密度, $D_{\text{氧化}} < D_{\text{Al}}$, 因此铝样品厚度最大值的出现应迟于其增重最大值的出现。实验结果^[16]正是这样。

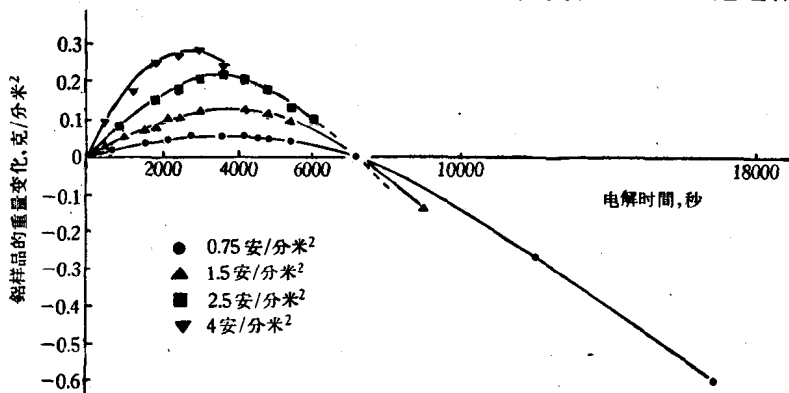


图3 铝样品重量变化与电解时间的关系(根据陈俊明等^[6]的实验数据绘成, 硫酸浓度: 20%, t : 20°C)

从式(9)和(12), 求得铝样品的最大增重 $\Delta g_{\text{最大}}$ 的近似值为

$$\Delta g_{\text{最大}} \approx \frac{0.236}{k} \times 10^{-4} i - s \quad (14)$$

因而, 在一定电解条件下铝样品的最大增重近似地与阳极电流密度成线性关系。按(14)

式计算的结果与陈俊明等的实验结果的比较见图4。在图上, 电流密度为 4 安/分米² 时, 由于上面曾经解释过的原因, 实验值低于计算值。

如以 τ_0 表示达 $\Delta g = 0$ (原点除外) 所需电解时间, 则从(9)式, 并注意到一般条件下 $ks \ll 1.76 \times 10^{-4} i$, 可得

$$\tau_0 \approx \frac{1.89}{k} (1 - e^{-k\tau_0}) \quad (15)$$

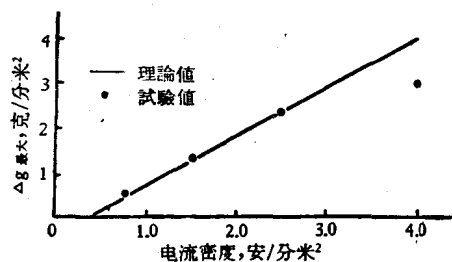


图4 $\Delta g_{\text{最大}}$ 的计算值与实验值的比较

于是我们得到: 当铝样品的重量变化第二次为零时, 所需电解时间近似地与电流密度无关。图3上的曲线符合这一结论。

三、关于膜比的问题

膜比是氧化膜重量与参加电极反应的铝的重量的比值。Mason 等^[7]与 Spooner^[11]曾研究了电解条件对膜比值的影响。如氧化膜的分子式为 Al_2O_3 , 那么在沒有化学溶解作用时, 理论的膜比值应为 1.89。由于实际上存在着化学溶解作用, 因此膜比的实际值一般小于理论值。从(6)式可得膜比的方程式为:

$$CR = \frac{1}{0.933k\tau} \left(1.76 - \frac{ks}{i} \times 10^4 \right) (1 - e^{-k\tau}) \quad (16)$$

以之对 i , τ 和 k 求偏微分, 得到

$$\frac{\partial(CR)}{\partial i} = \frac{s \times 10^4}{0.933 i^2 \tau} (1 - e^{-k\tau}) \quad (17)$$

$$\frac{\partial(CR)}{\partial \tau} = - \frac{g_{\text{氧化}}^0}{0.933 \times 10^{-4} i \tau^2} e^{-k\tau} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(k\tau)^n}{n!} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(CR)}{\partial k} &= \frac{1.89}{k^2 \tau} e^{-k\tau} \left[1 - e^{k\tau} + k\tau \left(1 - \frac{k s \times 10^4}{1.76 i} \right) \right] \\ &\approx - \frac{1.89}{k^2 \tau} e^{-k\tau} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(k\tau)^n}{n!} \quad (k s \ll 1.76 \times 10^{-4} i) \end{aligned} \quad (19)$$

由于 τ , i , s 和 k 均为正值, $\frac{\partial k}{\partial i} > 0$, 且 k 值中还包含了 $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, 而在一般情况下 $\frac{\partial k}{\partial C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} > 0$, 故从方程式(17)–(19)可得:

$$\frac{\partial(CR)}{\partial i} > 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial(CR)}{\partial \tau} < 0 \quad (21)$$

$$\frac{\partial(CR)}{\partial i} = \frac{\partial(CR)}{\partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial i} < 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial(CR)}{\partial C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{\partial(CR)}{\partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} < 0 \quad (23)$$

方程式(20)–(23)表明电解条件变更时膜比值的变化情况, 这些推論同实验^[7]符合。

Mason 与 Slunder^[7] 曾用外推法测定了电解時間为零时的膜比值 (CR_0), 并設想 CR_0 相当于沒有化学溶解作用的理論值。但他們測得的 CR_0 值小于 1.89。于是他們认为有一部分鋁是不組成氧化膜而直接溶入溶液的。他們并根据这一假設进行了氧化膜的化学溶解速度的計算。按照他們的假設所应得出的合理結論显然是, 在一定的电解条件下 CR_0 值与电流密度无关。然而他們的实验結果却表明, CR_0 随着电流密度的增大而增大。

从方程式(16)可以得到:

$$CR_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} CR = 1.89 - \frac{k s \times 10^4}{0.933 i} < 1.89 \quad (24)$$

方程式(24)的物理意义很清晰, 这就是:

$$CR_0 = \frac{(\text{单位時間內氧化鋁膜的理論生成量}) - (\text{单位時間內单分子氧化鋁层的溶解量})}{(\text{单位時間內参加电极反应的鋁的量})}$$

从方程式(24)得到 $\frac{\partial(CR_0)}{\partial i} > 0$, 这样便很好地解释了 Mason 等的实验結果。

四、氧化膜的化学溶解反应的活化能

在陈俊明等的实验^[6]中(20% H_2SO_4 , 1.5 安/分米², 4200 秒), 除 20℃ 时的 k 值已求出为 2.3×10^{-4} 外, 尚有下列数据:

$t^{\circ}\text{C}$	10	30	40
$g_{\text{氧化}}, \text{克/分米}^2$	0.834	0.348	0.094.

取 $s = 0.03 \text{ 克/分米}^2$, 计算得在 20% H_2SO_4 溶液中各温度下的 k 值如下:

$t^{\circ}\text{C}$	10	20	30	40
$k \times 10^4, \text{秒}^{-1}$	1.0	2.3	6.5	20

前面已经利用 Mason 等的实验数据计算出在 15% H_2SO_4 溶液中:

$t^{\circ}\text{C}$	21.1(70°F)	37.8(100°F)
$k \times 10^4, \text{秒}^{-1}$	1.7	10

将这些数值在 $\log k - \frac{1}{T}$ 坐标系统中作图, 并根据下式计算氧化膜的化学溶解反应的表观活化能:

$$Q = \frac{\lg \beta}{2.303R} = 4.575 \lg \beta \text{ 卡/克分子}$$

对于陈俊明等的实验数据求得 $\lg \beta \approx 4.1 \times 10^3$, $Q \approx 1.9 \times 10^4$ 卡/克分子. 对于 Mason 等的实验数据求出 $\lg \beta \approx 4.4 \times 10^3$, $Q \approx 2.0 \times 10^4$ 卡/克分子(图 5).

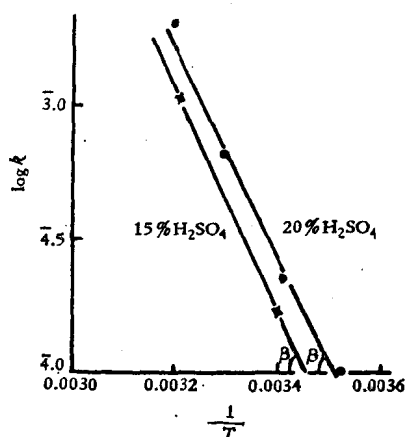


图 5 氧化膜化学溶解反应的表观活化能的计算

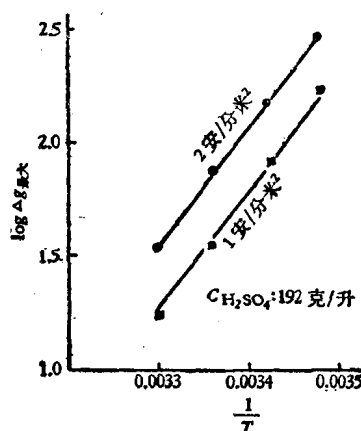


图 6 $\log \Delta g_{\text{最大}} - \frac{1}{T}$ 图(数据取自文献 [15], $\Delta g_{\text{最大}}$ 为毫克/分米²)

按照(14)式, 在实验测定了 $\Delta g_{\text{最大}}$ 后, 不必知道 k 值, 就可以按 $\log \Delta g_{\text{最大}} - \frac{1}{T}$ 坐标系统中的直线的斜率, 近似地求出 Q 值. 例如, 用 Плотников 关于 $\Delta g_{\text{最大}}$ 的实验数据(文献 [15] 中图 7) 在 $\log \Delta g_{\text{最大}} - \frac{1}{T}$ 坐标中绘图(图 6), 求出 $Q \approx 2.3 \times 10^4$ 卡/克分子.

摘 要

纯铝在硫酸溶液中阳极氧化时, 氧化膜的增重与电解时间的关系, 可以表示成动力学公式. 从这一公式出发, 可以进一步阐释有关氧化膜极限增重、铝样品的重量及厚度变

化、膜比等一系列問題。据不同作者的实验結果,計算出氧化膜在硫酸溶液中的化学溶解反应的表观活化能为 $1.9-2.3 \times 10^4$ 卡/克分子。

参 考 文 献

- [1] Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, *Ускоренные методы защиты изделий от коррозии*, Изд. АН СССР, 7—24 (1946).
- [2] Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, *Исследования по коррозии металлов*, **1**, 110—125 (1951).
- [3] Н. Д. Томашов и А. В. Бялобжеский, *ibid.* 136—145 (1951).
- [4] Н. Д. Томашов и А. В. Бялобжеский, *ibid.* **4**, 99—113 (1955).
- [5] Н. Д. Томашов и А. В. Бялобжеский, *ibid.* 114—124 (1955).
- [6] 陈俊明、高亢之、万传银、余柏年, 中国科学院应用化学研究所集刊, 第五集, 29—34 (1961).
- [7] R. B. Mason & C. J. Slunder, *I. E. C.*, **39**, 1602 (1947).
- [8] G. Ellsner, *Aluminium*, **25**, 310 (1943).
- [9] S. Wernick, *J. Electro-depos. Tech. Soc.*, **9**, 153—176 (1934).
- [10] M. Shenk, *Werkstoff Aluminium u seine anodische Oxidation*; A. Fracke A. G., *Borne* (1948) [見 S. Wernick & R. Pinner, *The Surface Treatment & Finishing of Aluminium & Its Alloys*, Robert Draper Ltd., 218 (1956)].
- [11] R. C. Spooner, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 156—162 (1955).
- [12] F. Keller, M. S. Hunter & D. L. Robinson, *ibid.* **100**, 411—419 (1953).
- [13] М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов, Н. Д. Томашов, *Исследования по коррозии металлов*, **5**, 165—174 (1959).
- [14] Ф. П. Заливалов, М. Н. Тюкина и Н. Д. Томашов, *Жур. физ. хим.*, **35**, 879—885 (1961).
- [15] И. М. Плотников, *Жур. прикл. хим.*, **30**, 1321—1325 (1957).
- [16] М. Н. Тюкина и Н. Д. Томашов, *Исследования по коррозии металлов* [2], 127—135 (1951).