

金 屬 腐 蝕 与 电 鍍

列文、波莫索夫、柯列瓦托娃、

古烈維奇、烏克歇、罗噶特基娜著

机械工業出版社

金 屬 腐 蝕 与 电 鍍

列文，波莫索夫，柯列瓦托娃，
古烈維奇，烏克敬，罗蔓特基娜 著

沈 紀 譯

章庆昆校訂



机械工業出版社

1958

出版者的話

本論文集包括了烏拉爾基洛夫工学院电化学生产工艺教研室的一些論文，其內容都是研討金屬腐蝕的電極過程的理論和电化学工艺的改善等迫切問題。

本集是供工程技術人員、科學工作者以及高等技術學校學生參考之用。

苏联 А. И. Левин, А. В. Помосов, В. С. Колеватова, И. Е. Гуревич, Е. А. Укше, Н. Т. Рогаткина 著 ‘Коррозия и металлопокрытия’ (Машгиз, 1953 年第 1 版)

*

*

*

NO. 1533

1958 年 4 月第一版 1958 年 4 月第一版第一次印刷
850×1168 $1/32$ 字數 137 千字 印張 5 $9/16$ 0.001— 2,400 冊
機械工業出版社(北京東交民巷 27 號)出版
機械工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

北京市書刊出版業營業許可証出字第 008 號 定價(10) 1.00 元

目 次

序.....	4
--------	---

第一部分

金屬在陰極沉积时电解过程的强化

一 关于高分子有机添加剂在陰極过程中的机理.....	7
二 关于在电解提取鋅时杂质和添加剂的影响問題.....	26
三 含鏤的銅陽極的电解精煉的特性.....	57
四 在电解精煉銅时亞硫酸鹽紙漿液用作电解液中的添 加剂.....	74
五 在电沉积鋅的槽中鋁制冷凝器的腐蝕.....	83
六 关于陰極鋅〔难剝〕現象的本質.....	92

第二部分

改进电镀層的方法

一 从氰化物槽中改进鍍銅的方法.....	101
二 在高电流密度下有机杂质对于金屬綫鍍鋅質量的影 响.....	112

第三部分

粉狀金屬的腐蝕及稳定

一 关于粉狀銅的腐蝕.....	120
二 关于鉍鹽对于粉狀銅腐蝕的影响.....	129
三 关于大气腐蝕的机理問題.....	132
四 金屬粉末的稳定.....	138

序

本集所包括的論文主要是以苏联科学家所發展的理論概念，以及烏拉尔基洛夫工学院电化学生产工艺教研室的實驗室在1948～1952年这一期間內所得到的實驗数据为根据的。

本集內大部分的論文具有实用的特点，并且是叙述关于金屬粉末的物理和化学性質的稳定作用問題，关于防止金屬的腐蝕、电鍍的改进和强化、以及获得重有色金屬的电化学工艺的改善等問題。

本集同样也提出了理論性質的或問題性質的研究，例如，在陰極过程中膠体和高分子有机添加剂的机理的研究，关于粉狀銅的腐蝕的机理，稳定作用的物理化学原理，以及电解煉銅、煉鋅和煉制粉狀金屬时的电極过程等。

本集共分三部分：第一部分包括了关于电解过程的强化（加速）問題以及金屬在陰極沉积时表面活性物質的机理等著作；第二部分包括了有关电鍍改进的研究；第三部分包括了粉狀金屬的腐蝕和稳定作用的論文。

本集出版的目的是为了在一定程度內滿足交流經驗的要求，并將烏拉尔基洛夫工学院电化学生产工艺教研室的完善的研究結果介紹給工程技术和科学界。

必須着重指出，关于电結晶和表面活性物質的机理等許多問題在目前尚有爭論，并且还没有得到一致公認的观点。本集的作者首先力求闡明按照所作的研究工作的数据看来是最有根据的那些概念。但是有許多問題尚需要長时期的實驗研究与辯論。

作者向所有对本集材料提出批評意見的讀者致以謝意。

本集所發表的一切研究著作是在技术科学博士列文（А. И. Левин）教授的領導与参加之下进行的。

技术科学副博士柯列瓦托娃 (B. C. Колеватова) 和研究生烏克歇 (E. A. Укше) 直接参加了第一部分第 1、2、4 篇論文材料的实验研究和这些論文的編写工作。第 2 篇論文是柯列瓦托娃独立工作的部分。

第一部分第 5、6 篇論文是在技术科学副博士波莫索夫 (A. B. Помосов) 和助教罗噶特基娜 (T. H. Рогаткина) 的参加之下写成的。

第二部分第 2 篇論文是由技术科学副博士古烈維奇 (И. Е. Гуревич) 副教授所写成的。

第三部分第 1、2、3、4 篇論文是由技术科学副博士波莫索夫写成，并且其中最后的一篇是由波莫索夫独立研究的。

实验員特卡謙柯 (T. A. Ткаченко)、勃磊里娜 (H. C. Брылина)、米秋希娜 (K. B. Митюшина) 和聶米罗符斯卡雅 (Э. Л. Немировская) 也参加了某几个题目的实验研究工作。

作者

unho

3

第一部分

金屬在陰極沉澱時電解過程的強化

一 關於高分子有機添加劑在 陰極過程中的機理

表面活性物質在電極過程中顯示着很大的作用，並在某些情況中能促使形成晶粒極細的、緊密而光滑的陰極沉澱物。

因此，關於膠體和毛細表面活性物質的機理問題，在目前已成為最迫切的理論問題之一。

應該着重指出，在蘇聯，在表面活性物質對電極過程的影響的研究中由於蘇聯科學家們的工作而獲得了最大的成就，特別是伊茲加雷歇夫（Н. А. Изгарышев），佛隆姆金（А. Н. Фрумкин），卡巴諾夫（В. Н. Кабанов），郭爾布諾娃（К. М. Горбунова），瓦爾噶米揚（А. Т. Варгмян）和洛施卡列夫（М. А. Лошкарёв）等。

此篇論文的内容與結論主要是以蘇聯電化學學派所發展的理論概念，作者在烏拉爾基洛夫工學院的電化學實驗室中所得到的實驗數據，以及其他已經發表的工作結果為依據的。

佛隆姆金及其同事已經指出，在電極—電解液交界上電位發生躍變的原因是由於形成了雙電層的緣故。

特別是偶極分子的定向是一個對於電位躍變出現的條件有很大影響的因素。

這個觀點有助於說明膠體和高分子有機物質在金屬陰極沉澱的複雜過程中的作用。

如果从电极电位的发生机理的概念出发，那末不难看出，由溶液的有机分子和离子所参与的吸附过程对于决定电极—电解液交界上所发生的现象的机理，应具有极其重要的意义。同时不能认为，存在于电解液中的任何表面活性物质将必定被吸附在金属上，以及必定对于阴极沉积物的结构引起有效的作用。另一方面，实际上所使用的某些有机和胶体添加剂在普通条件下不是表面活性添加剂，所以它们对于电极过程的影响不可以用通常的专用以解释电极过程的吸附作用来解释。

为了阐明胶体和高分子添加剂对电极过程的影响，让我们来观察一下上述物质在不通电流时对于电极电位的影响。

在不通电流时表面活性物质 对于电极电位的作用

电位是借拉普斯 (Panc) 电位计和指针式零位指示器用直接补偿法来测定的。用饱和甘汞半电池作比较电极。溶液是用化学纯粹试剂加二倍蒸馏水而制成。所试验的电极是由铂片上电沉积铜和锌而制成。整个装置是恒温的，温度偏差不超过所取温度的 $\pm 0.2 \sim 0.3^\circ\text{C}$ 。在沉积锌的情况下，测量是在氩气氛中进行的。

含有被试验添加剂的 [平衡] 电位的每次测量符合于在纯粹溶液中进行平行的对照测量。测量结果显示着非常良好的重复性，因为偏差一般是不超过十分之一毫伏的。

曾以各种不同的表面活性物质和络合物作为添加剂来试验。测量结果列入表 1 和 2，以及图 1 中。

研究一下所得到的数据，便可得出结论，即数量不大的表面活性物质添加剂 ($50 \sim 100$ 毫克/公升) 对于铜和锌在它们单盐溶液中的电极电位值的影响也各有不同。

对于铜 (表 1)，当在溶液中产生表面活性阴离子的特利朗 B (乙烯基二氨基四乙酸二代钠盐)、磺基水杨酸及邻氨基苯甲酸等存在时，可看到电位明显地向正值较大的一边变化。表面活性

表 1 表面活性物質和絡合物添加劑在27.5°C的CuSO₄溶液中對於銅極電位的影響（不通電流時）

添加劑(克/100公分 ³)	電位隨時間的變化(毫伏)						
	2分	30分	1小時	1.5小時	2小時	3小時	20小時
不加添加劑	電位+0.290伏特						
特利朗B(Трилон Б):							
0.004	3.5	3.2	2.6	2.3	2.2	2.2	2.2
0.010	12.0	7.3	6.0	4.8	4.0	4.0	4.0
磺基水楊酸0.020	3.5	2.0	1.5	1.0	0	—	—
鄰氨基苯甲酸飽和溶液	4.2	1.5	1.2	1.2	0	—	—
水楊酸飽和溶液	3.6	0	0	0	—	—	—
焦磷酸鈉0.018	1.5	0	0	0	—	—	—
草酸鈉0.012	1.0	0	0	0	—	—	—
碘化鉀0.006	4.0	0	0	0	—	—	—
碘化四丁基銨:							
0.010	0	0	0	0	—	—	—
0.020	6.0	0	0	0	—	—	—
碘化三甲基苯基銨0.010	6.0	0	0	0	—	—	—
辛醇飽和溶液	2.5	0	0	0	—	—	—
異戊醇飽和溶液	2.5	0	-1.0	-1.0	—	—	—
樟腦飽和溶液	4.0	0	0	0	—	—	—
不加添加劑	電位+0.285伏特						
特利朗B0.050	15.5	9.0	9.5	9.9	9.0	8.5	8.8

陽離子、中性分子、以及 I^- 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 等類陰離子添加劑沒有產生效應。同樣要指出，銅極的表面在測量過程中已被氧化得相當厲害。有磺基水楊酸和鄰氨基苯甲酸存在時，這種氧化作用的進行就慢得多了，並且當存在着特利朗B時氧化作用就完全停止。目前大家都知道，除了表面活性物質的吸附作用之外，在某些情況下還能發生氧的吸附作用。

同時，可看到在氧和金屬表面之間有着各種不同的結合方式，開始是從較活動的不穩定的結合即在此種結合中氧是活性的，到較堅固的結合即在此種結合中氧的活性已經顯著地減低了。

與銅電極相似，當表面活性陽離子（四丁基銨）和中性分子

表2 表面活性物質添加劑在 30°C 的 1M ZnSO_4 溶液中對於鋅極電位的影響 (不通電時)

添加劑(克/100公分 ³)	電位隨時間的變化(毫伏)					
	15分	30分	1小時	2小時	3小時	4小時
不加添加劑	電位 -0.783 伏特					
碘化四丁基銨:						
0.001	3	2	1	0	0	0
0.005	9	4	2	1	0	0
0.010	13	7	3	1	1	0
0.020	13	6	3	0	0	0
辛醇 $1/4$ 飽和	6	1	0	0	—	—
辛醇 0.5 飽和	9	4	1	0	—	—
辛醇飽和溶液	10	8	5	1	0	0
樟腦:						
$1/4$ 飽和	4	1	1	0	0	—
0.5 飽和	6	3	1	0	0	—
飽和溶液	7	4	3	1	0	—
脂肪酸六甲烯基二酰胺, 飽和溶液	17	14	7	3	2	0
磺基水楊酸 0.010	1	0.5	0	0	—	—
萘磺酸 0.010	0	0	0	0	—	—
特利期B 0.010	0	0	0	—	—	—

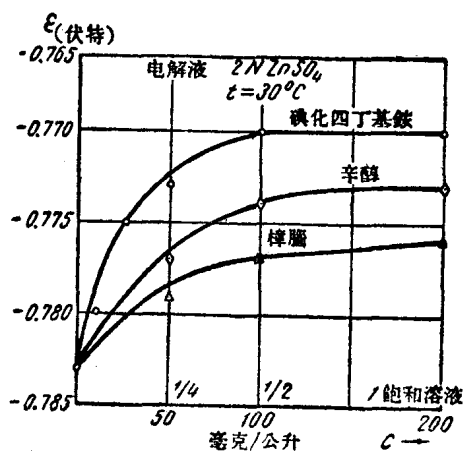


圖1 [平衡] 電位與添加劑濃度的關係。

(辛醇、樟腦) 存在时, 鋅的电位向正值較大的一边变化。表面活性陰离子对于电位的值是完全没有影响的 (表 2)。

应该指出, 由于表面活性物質的存在所引起的电位变化是随時間而逐漸減小的, 到最后就完全消失了, ——电位达到固定不变的数值。因此, 表面活性物質的存在好像只是滯緩平衡的建立 (圖 1)。

在討論所得到的实验数据时, 应该指出, 所观察到的电位变化無論如何不可以解釋为在溶液中形成了絡合物, 因为在形成絡合物的情况下电位应向負值較大的一边变化。况且这些显然能形成 $P_2O_7^{4-}$ 及 $C_2O_4^{2-}$ 等絡合物的离子添加剂不能使电位發生任何变化。

因此, 能作出結論認為所發現的效应只是由于吸附作用而引起的。此結論被証明如下, 在鋅的零点約在 -0.63 伏特的試驗条件下, 能够吸附表面活性分子与陽离子, 但在任何情况下陰离子却不能被吸附。从焦磷酸鹽溶液中电沉积銅时銅的零电荷点接近于 0.11 伏特, 即同样比 0.290 伏特要負得多。

圖 1 中所示的电位变化与表面活性添加剂濃度的关系也有利于說明上述的概念。很容易看出, 这种关系按形狀是很像吸附等溫綫的。

远不是所有陰离子都能改变銅的电位的这个事实, 同样是有利于証明上述观点的, 并且这个事实同洛施卡烈夫和克留柯娃 (А. А. Крюкова) 的数据是符合的, 从这些数据可看出大部分陰离子的吸附薄膜对于銅离子是具有比較容易的渗透性。作者可作出結論, 即最緊密的薄膜之一是当磺基水楊酸 ($SO_3C_6H_4OHCOOH$) 一价陰离子吸附时得到的。这也可用我們的測量而予以証实, 特别是假如考虑到在所采用的条件下 (高的 pH 值) 此种陰离子的濃度很低时。

最后, 随着电位变化的同时使銅电極表面氧化停止的那个事实, 証实了关于有机分子和离子形成了緊密的吸附薄膜, 因此氧

的活性就显著地减低。所以电极表面的稳定性就使得腐蚀过程的进行困难了。

同时很显然地，在电极和溶液之间离子交换的物质平衡便破坏了，双电层的构成困难了，结果电位的值也发生了变化。

既然电流的交换减弱了，因此平衡就不可能立刻建立起来。实际上，电位距平衡的偏差愈大，即吸附薄膜所引起的电阻愈大，电位建立所需的时间也愈长。例如，在有樟脑存在时，锌电位的建立在不通电流时需经 2 小时，而在四丁基铍离子存在下则需经 3 小时等等。

一面研究表面活性物质和络合物在单盐溶液中对于电极电位的影响，同时就在这个研究中将表面活性物质加入络合物的电解液中又研究了 [平衡] 电位的变化特性。曾用各种浓度的铜的络合焦磷酸盐溶液作为研究的对象。因为想利用获得各种 [平衡] 电位的可能性，我们就改变了电解液中 $P_2O_7^{4-}$ 离子的数量。

但同时，在焦磷酸盐槽中存在表面活性杂质时，欲精确地测定标准电位是极其困难的。在此种情况下，结果的重复性的变动范围是相当大的，达到了 ± 20 毫伏。但毕竟得以确定了：在电位范围自 $+0.150$ 至 -0.020 伏特之间，表面活性物质在所有情况中对于金属——溶液的平衡建立是起了很显著的影响。

加入数量不大的四丁基铍、特利朗 B 及 β -萘酚将使铜电极电位移向较大负值的一边。同时，假如溶液的成分能保证建立足够的正电位 ($\varepsilon_{i=0} > +0.11$ 伏特)，那末最有效的添加剂要算是特利朗 B (表面活性阴离子)。在相反的情况下 (当 $\varepsilon_{i=0} < +0.05$ 时)，发现最有效的是加入四丁基铍。 β -萘酚，果然不出意料，是介于二者之间的。

[平衡] 电位随时间而变化有很明显的特征。假使如上面所述在铜的单盐溶液中 ($CuSO_4$) 加入添加剂所起的电位变化是随时间而 [恢复]，那末在络合的焦磷酸盐溶液中这种情况就不会发生 (图 2)，相反地，加入了添加剂在这里还要发生距标准值更大的

电位偏差。实验数据指出，在絡合物的溶液中未必存在和建立起与發生在电极和單鹽溶液之間相同的平衡(圖 1)；在研究普列斯柯夫 (В. А. Плесков) 和米列尔 (Н. Б. Миллер) 的数据时，可得到相似的結論。

在某些情况下，例如在 $0.05 M \text{CuSO}_4 + 0.20 M \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中加入特

利朗 B 时，我們可看到周期性的电位变动，其变动范围可达 50 毫伏。所有这些现象証实了关于在使用絡合物电解液时，杂质的吸附作用大大地破坏了物质交换的过程，因此引起了电极电位的变化。

接近于零点 (我們偏离于零点是不大于 0.1 伏特) 和没有外界电场的存在，很明显地使得在所研究的整个电位間隔中可能發生分子、陰离子和陽离子的吸附作用。在这些条件下表面負电荷增加时，陰离子的解吸过程引起了距平衡的偏差的减小，引起了新的吸附作用，即引起了周期性的变动。因此，关于研究表面活性物质在不通电流时对于电极电位建立的影响，根据現在所研究的结果是符合于我們从前所得到的数据，并且証实了佛隆姆金、安特罗波夫 (Л. И. Антропов) 及其他科学家的观点，这些人指出了金屬零电荷点在电极过程的机理和特性中的重大意义。

表面活性物质对于电极極化作用的影响

在电解的实际过程中，当电流的密度已知时，表面活性物质的应用通常会使得电极的極化作用显著地增加，此种極化作用的

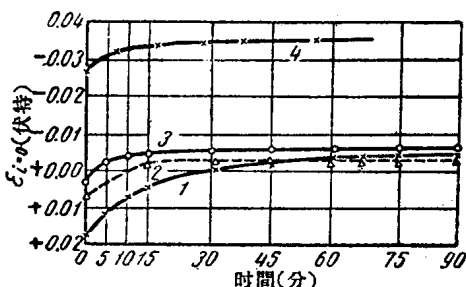


圖 2 銅極电位随时间的变化：

1—Cu 系 ($0.05 M \text{CuSO}_4 + 0.20 M \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)；2—同上+300 毫克/公升 特利朗 B；3—同上+120 毫克/公升 碘化四丁基銻；4—Au/AuCN+KCN 按照普拉克辛 (А. Н. Плаксин) 和苏沃洛夫斯卡娅 (Н. А. Суворовская) 的数据。

大小除了其他的因素之外，是取决于添加剂的种类的。銅从單鹽溶液中电結晶时，应注意到在使用动物膠、膠、伊盖旁（игепон）、对甲基苯胺磺酸的情况中將产生很大的極化值（圖3和4a）。有彼得罗夫磺酸（контакт Петрова）存在时，可看到很小的極化作用。

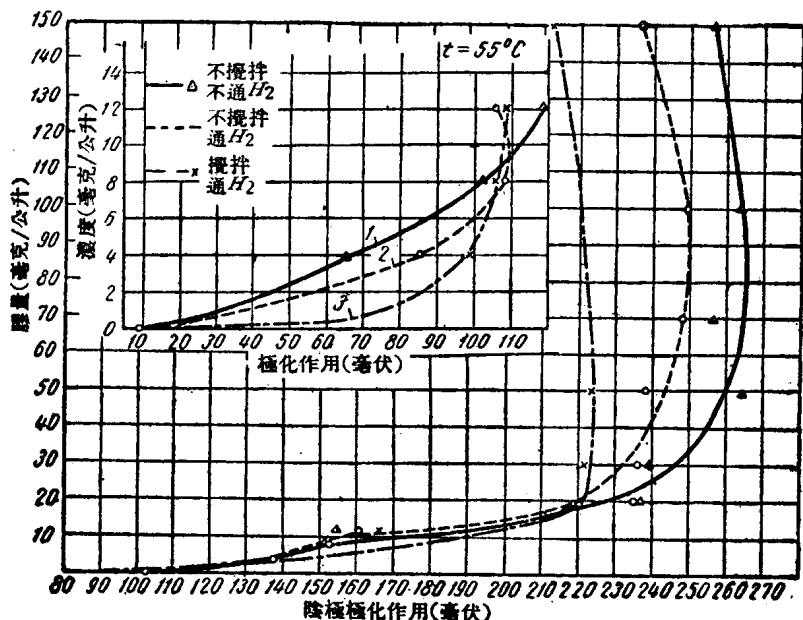
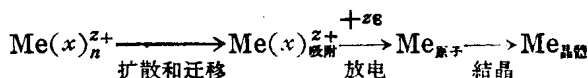


圖3 含有膠添加剂的陰極極化作用与攪拌和通过氫气的关系。 $D_K=180$ 安培/公厘²， $t=25^\circ\text{C}$ 。

像亞硫酸鹽紙漿液、萘磺酸、以及皂根草等这样的物質的極化作用是極其微小的（圖4b）。

在討論表面活性物質对于电極極化作用的机理时，应该指出，金屬从其單鹽和絡鹽溶液中陰極沉积的总的过程可写成下列圖解：



依此，至少可指出三个最可能發生極化作用的原因：緩慢的

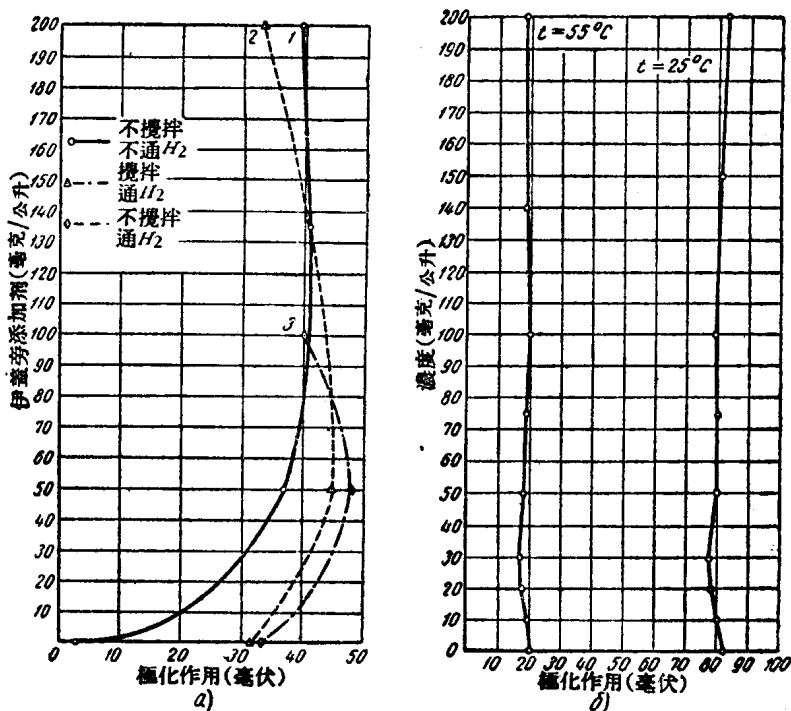


圖4 陰極極化作用:

α —含有伊蓋旁添加劑時與攪拌和通過氫氣的關係。 $D_K=180$ 安培/公厘², $t=55^\circ\text{C}$; δ —含有2—7—萘二磺酸添加劑時與濃度和溫度的關係。 $D_K=200$ 安培/公厘²。

擴散;在溶液中呈水化物或絡合物的金屬離子緩慢地轉變為金屬;緩慢地形成新的相,即金屬的結晶格子。

但是這樣劃分階段,未必有意義,因為關於放電和結晶階段分別存在的假說沒有得到實驗的証實。顯然,最正確的想法是將整個電極過程看作是一個整體,而將極化作用看作是使離子移向陰極發生困難的濃差極化和使電極反應的進行發生困難的化學極化的總和。

關於溶液中絡離子和水化物預先離解而後[單]離子放電的概念,顯然也是毫無意義的。

大家都知道，此种 [單] 离子在溶液中是不存在的，因为溶解过程本身，正如門捷列耶夫 (Д. И. Менделеев) 早已指出过的，應該首先認為是溶質和溶剂的相互作用的过程，即水化作用。絡离子的离解作用可用下式表示：



即同时形成了水化离子 (水化絡合物)。

上述的見解使得可以認為，水化离子或絡离子参加在电极过程中，是与它們的电荷符号無關，这一点已由佛隆姆金及其同事的工作，以及我們研究从焦磷酸鹽电解液中电沉积銅的工作而得到了証实。

因此必須研究各种添加剂在焦磷酸銅鹽电解液中对于陰極極化的机理，在此种电解液中可能發生陰离子 $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 或 $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$ 的放电。

采用含有 $0.2\text{ M CuSO}_4 + 0.5\text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的溶液作为原溶液。

在这个研究中所采用的繪制固体陰極的極化曲綫的方法，不可以認為是絕對精確的。但是，由于遵守着主要电解条件的严格恒定不变，及保証得到光滑的、細晶粒的和緊密的沉积物，我們获得了完全令人滿意的实验数据的重复性，保証精確度为 $5 \sim 10$ 毫伏。

进行测量的条件是严格恒定不变的。溫度保持为 25°C ，沒有攪拌。在所有的实验中采用了同样的电解槽，电解槽的容量約 250 立方公分，并具有面积約 0.7 平方公分的鉑电极，鉑电极預先在硫酸溶液中鍍上銅。陰極表面在每次测量以前必須換新的。

要消除弄髒电解液的一切可能原因 (軟木塞，橡皮的中間化合物等)。

在量取極化曲綫之前，將干燥的充分淨化过的氫气通过电解槽历时 $40 \sim 80$ 分鐘。

[平衡] 电位，即在試驗的电解液中不通电流时銅的电位，