シアン化カリウム水溶液中における亜鉛の交流腐食*

阿久沢 昇**, 雨宮 武男**

**東京工業高等専門学校工業化学科

A. C. Corrosion of Zinc in Cyanide Solution*

Noboru Akuzawa** and Takeo Amemiya**

**Tokyo National Technical College

Corrosion rates of zinc have been measured in cyanide solutions under rectangular A. C. polarization. Plots of zinc dissolution rates vs. A. C. frequency consisted of three parts, namely, high frequency region, low frequency region, and middle transitional region. In the high frequency region the corrosion rates of zinc were not affected by A. C. polarization. In the low frequency region the corrosion rates were almost equal to the value obtained under D. C. polarization. In the middle transitional region the corrosion rates increased with the decrease of A. C. frequency. Critical A. C. frequencies at which the middle transitional region was separated from the high frequency region were obtained from the plots of corrosion rates vs. A. C. frequency. The critical A. C. frequencies were also obtained from cell potentials measured with oscillographic technique. The values of the critical frequencies obtained from the above two ways were identical. Under various A. C. frequencies faradaic currents calculated from the corrosion rates were equal to those obtained from plots of E vs. A. C. frequency. It has been concluded that rate of A. C. corrosion is equal to the remainder which is subtracted non-faradaic currents from total currents.

1. 緒 言

金属の交流腐食に関する基礎的な研究としては Erdey-Gruz, Jozef-Devay¹⁾らの一連の研究がある。彼らは中性塩水溶液中あるいは酸性水溶液中で種々の金属の腐食に及ぼす交流の効果を、電気化学的および数学的手法に基づいて詳細に検討した。そして交流の効果として (1) 交流の電極表面での不均一分布に起因する直流的腐食 (2) 局部電池反応の交流による変化 (3) 交流のファラデー成分による腐食を挙げている。また Tomashov²⁾やその他の研究者達³⁾によって交流腐食に及ぼす交流周波数、交流電流密度、温度などの効果が検討されている。さらに鳥越⁴⁾は鉄の交流腐食について主に交流分極過程の解析を行い、交流の腐食作用を検討している。

このように交流腐食の基礎的な研究はある程度蓄積されてきているが、未だ交流腐食現象の統一的・定量的説明はなされていないように思われる。筆者らはさきに金属との錯形成能の大きい配位子を含む溶液中では交流腐食が促進されることを発表した^{5,6)}、本報では亜鉛-シアン系に関して得られた結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料, 装置

Table 1 の組成を有する亜鉛板より Fig. 1 に示す形状の試片をつくり 1000 番エメリーペーパーで研磨, 0.24 N 塩酸中に 1 分間浸漬して純水で洗浄, 乾燥して実験に供した。電解液は市販特級シアン化カリウムをイオン交換水で溶かして使用した。電解槽はアクリル樹脂製箱型で, 2 枚の亜鉛電極をそれぞれ両端にセットできるようにした。Fig. 2 は腐食試験回路で, ファンクションジェネレーターより矩形波交流電流を両電極間に供給し, 電磁オシログラフ (B 端子) を用いて 6.2 Ω 固定抵抗による電圧降下を測定し電流を求めた。

2.2 亜鉛溶出量の測定

亜鉛の溶出量は電解液中の亜鉛イオンを EBT 指示薬を用いて EDTA 滴定により測定した。交流を通電したときの亜鉛溶出量を種々の交流周波数、電流密度、シアンイオン濃度のもとで測定した。後に示すように溶出量の経時変化がほぼ直線的であったので、すべての実験において 2 時間交流通電したものについて溶出量を測定し腐食速度を求めた。また交流を通電しない場合にも亜鉛の腐食が認められ、後にこの効果を補正する目的で、交流を通電しないときの亜鉛の溶出速度を交流を通電した

* 電気化学協会第 43 大会で講演発表

** 〒193 八王子市柵田町 1220-2 (1220-2 Kunugita-machi, Hachioji 193, Japan)

Table 1. Chemical analysis of zinc specimen

Pb	0.06—0.12
Cd	0.05—0.10
Mg	—0.2
Al	—0.03
Fe	—0.01
Cu	—0.002
Sn	—0.003

Fig. 1. Shape of zinc specimen.

Fig. 2. Schematic drawing of circuit.

F.G. : Function Generator (Kikusui Elec. Corp.; Model 455)
M.O. : Magnetic Oscillograph (Yokogawa Elec. Works.; Type 2091)
A : Oscillator, G-1000B B: Oscillator, G-600B
D.C. Amp. : D.C. Amplifier (Yokogawa Elec. Works; Type 3125)

ときと同じ条件下で測定した。実験はすべて 25°C 、大気開放下で行った。

2.3 両端電圧の測定

Fig. 2 に示すように直流増幅器と電磁オシログラフ (A端子) を用いて交流を通電したときの槽電圧を種々の条件下で測定した。

2.4 水素発生量の測定

交流を通電したときに気体の発生が認められ、予備実験で水素であることがわかったのでガスビュレットを用いて 2 時間交流を通電したときの水素発生量を測定した。

3. 結果および考察

3.1 亜鉛溶出速度

Fig. 3 は 1.4 mA/cm^2 の電流密度のもとで交流周波数を 1, 10, 30 Hz としたときの亜鉛溶出量の経時変化を示したものであるが、いずれの交流周波数のもとでも亜鉛溶出量は時間とともに直線的に増加している。Fig. 4 は種々の電流密度のもとでの亜鉛溶出速度を交流周波数に対してプロットしたものである。すべての場合に亜鉛溶出速度の交流周波数に対する依存性は三領域に大別さ

Fig. 3. Dependence of amount of zinc dissolved against time under various A.C. frequencies.

れる。これを高周波領域、低周波領域、中間変域と名づけると、高周波領域においては交流周波数によらずに亜鉛溶出速度がほぼ一定となり、その値は後述する交流を通電しないときの亜鉛溶出速度にだいたい等しくなっている。低周波領域においては交流周波数に関係なくほぼ一定の亜鉛溶出速度を示し、その値は直流を通電したときの値と一致している。中間変域においては交流周波数

Fig. 4. Dependence of corrosion rate on A.C. frequency under various current densities.

Fig. 5. Dependence of corrosion rate on A.C. frequency under various cyanide concentrations.

Fig. 6. Plot of corrosion rate against A.C. frequency in critical frequency region.

の低下とともに亜鉛溶出速度が増加している。このような亜鉛溶出速度の交流周波数依存性は次のように考えられる。

1. 高周波領域においては流れる電流はすべて電気二重層の消滅生成に消費されるノンファラデー電流であり交流の腐食に及ぼす効果が無い。
2. 低周波領域では流れる全電流のうちファラデー電流の占める比率がほぼ100%に等しく直流を通電したときと同じ状況である。
3. 中間変域においてはノンファラデー電流とファラデー電流が匹敵するくらいの割合で流れ、ファラデー電流の全電流に占める比率が交流周波数の低下とともに増加する。

ここで高周波領域から中間変域に移行するところの交流周波数に着目すると、この交流周波数を境として低周波数側でファラデー電流が流れ腐食効果が存在することになるが、これを臨界交流周波数 f_c と名づけるとこの値は主として電流密度に依存し、シアニオン濃度にはよらないことが Fig. 4, Fig. 5 からわかる。臨界交流周波数の電流密度依存性を明らかにするためにこの付近の交流周波数のもとで詳細な亜鉛溶出速度のデータをとってプロットしたのが Fig. 6 である。図から明らかなように 0.7 mA/cm^2 では 70 Hz 、 1.4 mA/cm^2 で 100 Hz 、 2.1 mA/cm^2 で 130 Hz がそれぞれ臨界交流周波数である。

Fig. 7 は交流を通電しないときの亜鉛溶出量の経時変化を示したものである。いずれのシアニオン濃度のもとにおいても亜鉛溶出量は時間とともに直線的に増加しているが、すでに述べたようにこの亜鉛溶出速度は交流を通電したときの高周波領域における亜鉛溶出速度とほぼ同じ値を示している。

Fig. 8 に高周波数側と低周波数側における電流と槽電圧の典型的な電磁オシログラムを示した。測定された槽電圧 E_{p-p} から溶液抵抗によるオーム降下を差し引いた

電圧を E として ($E = E_{p-p} - i_{p-p} \cdot R_{\Omega}$) これを交流周波数 f に対してプロットしたのが Fig. 9 である。この図で高周波数側では -1 の傾きの直線となっているが、これは槽をコンデンサー近似したときに得られる関係である。すなわちこの周波数領域では槽が等価回路的にはコンデンサーで表わされ、流れる電流はすべて電気二重層の消滅生成に消費されるノンファラデー電流であるものと考えられる。また低周波数側では E は交流周波数によらずに一定値を示すが、これはこの周波数領域では一定の構造の電気二重層が完成されていると考えられる。これらの中間の周波数領域では、形成されつつある電気二重層が未完成でファラデー電流が流れている状態であるものと思われる。ここで -1 の傾きの直線からはずれる点の交流周波数に着目すると、上の考察からこの周波数を境としてファラデー電流が流れるのであるからこれは先に定義した臨界交流周波数 f_c と同じ物理的意味をもつものでこれを“槽電圧より求めた臨界交流周波数 f_c' ” と名づけておく。Fig. 9 から f_c' はシアニオン濃度によ

Fig. 7. Dependence of amount of zinc dissolved against time under various cyanide concentrations without A.C. polarization.

Fig. 8. Schematic drawing of typical oscillograms for high frequency and low frequency regions.

らないことが明らかであり、Fig. 10 にみられるように電流密度の大きい程その値も大きくなっている。

Fig. 11 は f_c と f_c' を電流密度に対してプロットしたものであるが、亜鉛溶出速度の交流周波数依存性から求めた臨界交流周波数 f_c と槽電圧から求めた臨界交流周波数 f_c' とが良く一致している。

Fig. 12 は E-f プロットの臨界交流周波数付近の拡大図であるが、今 a 点で流れているファラデー電気量 Q_F^a を算出してみる。このとき E_a という電圧を示しているのだから、その電圧がすべて電気二重層によるものであるとすると電気二重層の消滅生成に消費された電気量 Q_D は a 点を水平に延長して -1 の傾きの直線との交点 b の交流周波数 f_b を用いて次式の如く示される。

$$Q_D = f_a / f_b \times i \times t \quad (1)$$

i: $i_{p-p}/2$ (mA/cm²), t: 電解時間 (sec)

したがってファラデー電気量 Q_F^a は次式のようになる。

$$Q_F^a = i \times t - f_a / f_b \times i \times t = i \cdot t (1 - f_a / f_b) \quad (2)$$

Fig. 9. Plot of E against A.C. frequency at different concentrations.

Fig. 10. Plot of E against A.C. frequency at different current densities.

この式を用いて各交流周波数のもとの Q_F^a を算出し、交流周波数に対してプロットしたのが Fig. 13 である。図には交流を通電したときの亜鉛溶出速度から交流を通電しないときの亜鉛溶出速度を差引いて正味の交流腐食速度から算出したファラデー電気量 Q_F^c および水素発生速度から算出したファラデー電気量 $Q_F^{H_2}$ をいっしょにプロットしてある。 Q_F 値はいずれも 1 時間交流を通電したときの単位面積 (1 cm²) あたりの量である。図で明らかなように Q_F^c と Q_F^E は非常に良く一致しており、高周波領域では電気二重層の充放電電流のみが流れ、臨界交流周波数を境としてそれ以下の交流周波数で

Fig. 11. Plot of f_c and f_c' against current density.

Fig. 12. Method of calculation of faradaic current.

Fig. 13. Dependence of Q_F on A.C. frequency.

ファラデー電流が流れ交流による腐食作用が生ずるというモデルで亜鉛溶出速度の交流周波数依存性が説明できた。水素発生量から求めたファラデー電気量 $Q_F^{H_2}$ は他の Q_F 値に比較して小さい値となっているが、この差については水素発生と同時に酸素の還元がおこっているか、水素が二次的な反応で消耗することもあるかと思われるが、現在のところ明らかではない。

4. 結 論

矩形波交流を印加したときのシアン化カリウム水溶液中での亜鉛の溶出速度について、主として交流周波数の効果を実験的に求め、次の結論が得られた。

1. 臨界交流周波数が亜鉛溶出速度および槽電圧の両方から決定され、両者が非常に良く一致した。そして臨界交流周波数とは電気二重層の充放電電流以外にファラデー電流の流れはじめる交流周波数で、その値は電流密度の大なるほど大きい値を示し、シアンイオン濃度にはよらない。

2. 交流を通電したときの亜鉛溶出速度の交流周波数依存性は三領域からなり、高周波領域では交流による亜鉛溶出効果がほとんど無視され、低周波領域ではノンファラデー電流の全電流に対する割合が小さく直流を通電した場合の溶出速度とほぼ等しい。また中間変域においては交流周波数の減少とともにファラデー電流の割合が増加する。

3. 流れる電流が電気二重層の消滅生成に消費されるノンファラデー電流とファラデー電流の和であるとのモデルに基づいて、各交流周波数のもとでのファラデー電流を槽電圧から算出し、この値が実測した亜鉛溶出速度から求めたファラデー電流と良く一致することが確かめられた。

終わりにあたり、本研究に関し種々ご指導いただいた東京大学向坊教授、笛木教授、ならびに実験に協力された市川、粕谷両君に深謝します。

(Received October 29, 1976)

文 献

- 1) T. Erdey-Gruz & J. Devay: *Electrochimica Acta*, **9**, 911~918 (1963).
J. Devay, R. Szededi & I. Labody: *Acta. Chim. Hung. Tomas*, **42**, 191~205, 207~225, 243~252 (1964).
- 2) N. D. Tomashov & N. M. Strukov: *Zhur. Fiz. Khim.*, **41**, No. 12, 3091~3095 (1967); **42**, No. 4, 931~934 (1968).
- 3) Feller H. G. & Ruckert J.: *Z. Metallk.*, **58**, No. 9, 635~643 (1967).
- 4) 鳥越 泰: 電子技術総合研究所研究報告, **No. 733**, 1~50 (1972).
- 5) 雨宮武男, 阿久沢昇: 電気化学協会第 40 回大会講演要旨集, p. 108 (1973).
- 6) 雨宮武男, 阿久沢昇: 電気化学協会第 43 回大会講演要旨集, p. 120 (1976).