Table 3 Results of the Fatigue Test.

Form and Dimention of Test Piece	Stress State Before Fatigue Test	Fatigue Limit (kg/mm ²)
Test piece I (without groove) dia=8mm	not stained	44
	stretched statically to 85kg/mm ²	45
	twisted statically to 55kg/mm ²	45
Test piece II (with 60°V-groove) radius of curvature = 0.08mm ; dia { bottom = 6.4mm outer = 8mm	not strained	18
	stretched statically to 80kg/mm ²	20
	twisted statically to 50kg/mm ²	17
Test piece III (with 60°V-groove) radius of curvature = 0.08mm ; dia { bottom = 6.4mm outer = 8mm	not strained	23
	stretched statically to kg/mm ²	25
	twisted statically to 60kg/mm ²	21

V溝の兩側を細くすると、疲限は上限したが、これは切欠作用の軽減によるものと考えられる。V溝付丸棒に引張力を加えると疲限が上昇するのは、既に A. Thum⁽³⁾が説明しているように、静的引張によつてV溝底表面には壓縮、中心部には引張の固有應力系を生じ、V溝底の表面で曲げ疲試験の場合の平均應力を下げる爲と、又一方 Horger 及 Maulbetch⁽⁴⁾が實驗的に證明したように、材料の硬化による疲強度の向上によるものである。次にV溝付丸棒に静的振りを與えた後に疲限が低下した理由については、

(4) D. J. Horger and J. L. Maulbetch. Journ. of Appl. Mech., (1936) A-91.

Lea 及 Budgen が大なる静的振りと繰返曲げを同時に與えた場合の曲疲限が、振りを與えなかつた場合に比較して低かつた場合の説明と同じく、即ち振りによつて滑り及微細な龜裂を生じた、軸に垂直な面え繰返曲げによる最大の主應力が作用する爲であらうと考えられる。

IV. 結 言

Ni-Cr 鋼の丸棒及V溝付丸棒に降伏點附近の静的引張又は振りを與えた場合、その曲げ疲限がどう變化するかを調べた。先づ丸棒の場合は、疲限に殆ど變化が認められなかつたが、V溝付丸棒の場合は、静的引張を加えたものは曲げ疲限が上昇し、静的振りを與えたものは曲げ疲限が低下した。

鉛の電解精製に関する研究 (第1報) 鹽化鉛の電解*

堀 眞 市**

Shinichi Hori: Electrorefining of Lead (1st Reprt). The Electrorefining and Electrolytic Collecting of Lead from NaCl-PbCl₂ Solution was Investigated. The formation of complex ion in NaCl-PbCl₂ solution increases the polarization, but compact lead does not separate out. At low current density separated lead becomes more compact. Owing to the formation of PbCl₂ film at the anode it changed to the passive state and the voltage necessary for electrolysis increases above 10V.

When an insoluble anode is used, Pb(OH)₂ and H₂ gas are produced at 2.8V on the cathode. The pH of catholyte remains almost unchanged, but anolyte becomes acidic due to the production of Cl₂ gas. In this case separated lead is spongy. When diaphragm is used, current efficiency increase up to 85%.

(Received May 24, 1948)

I. 緒 言

鉛精鍊では乾式法のパークス法、ハリス法等が行はれ、電解では PbSi F₆ を使用するベツツ法が用ひられてゐる。ベツツ法の用ひられる所以は他の種々な鉛の鹽類が難溶性

であるとか又は電着物が密着性でなく、或は良好な電着物を得るにしても高價な爲等の原因による。著者はこれ等の鉛鹽に関する電解を系統的に研究する目的を以つて先づ鹽化鉛について調査したのでその概要を報告する。

鹽化鉛は難溶性であり又海綿狀の鉛を析出する爲重要視されて居ないが、鉛鑽石の鹽化焙焼に於て價值を有するも

** 東北大學選鑛製鍊研究所

* 昭和22年11月本會京都大會に發表

のである。Table 1 は鹽化鉛の食鹽溶液に對する溶解度を示す (1)。

Table 1
Gm. Equiv. per Liter (25°)

NaCl	PbCl ₂	NaCl	PbCl ₂	NaCl	PbCl ₂
0	0.0777	1.56	0.01468	3.29	0.03545
0.25	0.01603	1.85	0.01725	3.54	0.03966
0.40	0.01370	1.96	0.01807	3.78	0.04407
0.50	0.01300	2.25	0.02100	4.04	0.05008
0.70	0.01192	2.46	0.02370	4.18	0.05431
0.86	0.01205	2.66	0.02606	4.39	0.06302
1.14	0.01261	2.90	0.02944	4.50	0.07009
1.46	0.01403	3.06	0.03188	—	—

Table 1 より明らかな如く、始め食鹽の添加は鹽化鉛の溶解度が一定なる故かへつて鹽化鉛の溶解度を減ぜしめるが、食鹽量が増すと鉛イオンを生成するに到りかへつて溶解度を増大せしめる。25°に於ては食鹽の添加が著しく鹽化鉛の溶解度を増すと云ふ得ないが、食鹽が導電度を増大せしめること及び鉛イオンが通常電着物を密着性ならしめるとされてゐることに着目し、25°で基礎研究を行った。

II. 分解電壓

白金電極間に電壓を加へ 5 分間保つて平衡に達せる時の電流電壓を測定して分解電壓を求めた。Table 2 はその結果を示す。

Table 2

Mark of Solution	Concentration of Solution		Decomposition Voltage (V)
	NaCl (g/L)	PbCl ₂ (g/L)	
I	0	10.8	1.65
II	14.6	2.2	1.52
III	169.5	4.1	1.60
IV	263.0	9.7	1.60

一般に分解電壓は濃度小さく鉛イオンが生成する程大となるが、NaCl が増大すると逆に減少するようである。尙 Thompson (2) が鹽化鉛の生成遊離エネルギーより計算せる値は 18°で 1.618V Nernst (3) が熱力學的に得た値は 1.594V である。

III. 平衡電位及び陰極極分極

表面積 1. cm² に鑄込んだ鉛板の表面を腐蝕して極とし、これを 25°の恒温槽に入れ一定電流密度 10 分間保つて平衡に達せしめ、その電位を甘汞電極を用いて電位差計で測定した。

Table 3. 及び Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3 はその結果を示す。尙平衡電位の値は同一溶液についても極によつて異り又分極電位も同一値を得がたい。平衡電位は 10 ケの値を平均して求めた。

(1) Seidell, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, Third Edition. Vol. I. P. 130°.

(2) Thompson, Journ. Amer. Chem. Soc., 28 (1906), 731.

(3) Nernst, Berl. Akad. -Ber., (1902), S. 254.

Table 3

Mark of Solution	Equilibrium Potential $E_{\text{Pb/Pb}^{++}}$	Activity of Pb^{++} $a_{\text{Pb}^{++}}$
I	-0.182 ₈	0.0134
II	-0.214 ₃	0.00762
III	-0.266 ₈	0.0000195
IV	-0.284 ₆	0.00000483

Fig. 1

Fig. 2

今、鉛イオンの平衡電位を水素電極を基準として $E_{\text{Pb/Pb}^{++}}$ で表せば 25°では

$$E_{\text{Pb/Pb}^{++}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{++}} = -0.1274 + \frac{0.05915}{2} \ln a_{\text{Pb}^{++}}$$

而るに PbCl_2 は二段解離をなし

25°の飽和溶液に於ては次の如く解離する (4)。

PbCl_2 6.2% 0.00481 Mol/L

PbCl^+ 43.7% 0.0339 "

Pb^{++} 50.1% 0.0389 "

今 Pb^{++} イオン濃度が $a_{\text{Pb}^{++}}$ に等しいとおけば $E_{\text{Pb/Pb}^{++}} = -0.1691$ にして、Table 3 の -0.1828V と値を異にする。即ち $a_{\text{Pb}^{++}}$ は Pb^{++} イオン濃度に等しく

(4) Z. anorg. chem., 26 (1903), 162.

ない。尚 B. Neumann⁽⁵⁾ は -0.1828V mなる平衡電位を報告してゐる。Table 3 には $E^{\text{Pb/Pb}^{++}}$ より求めた $a_{\text{Pb}^{++}}$

Fig. 3

を示す。 $a_{\text{Pb}^{++}}$ と鹽化鉛濃度とは比例せず、 PbCl_4^{2-} イオンの生成及び NaCl 添加の影響が明らかである。

Fig. 1 は陰極分極を示す。錯イオンの生成はイオンの補給を困難とし、その爲曲線IVはIより大なる分極を示す。

曲線 II は錯イオンを生ぜざるも濃度小なる爲曲線IVと同程度の分極を示す。曲線IIIは錯イ

オンの生成及び鹽化鉛の溶解度小なる事との兩影響を受ける結果最大分極を持つ。I 及びIVを5分間

1 L の割で空氣攪拌するとその分極を減ずる。測定を斷絶せる點は陽極では不動態化が起り、陰極では海绵狀鉛の生成が著しくなり眞の電流密度が不可知となる爲この點に於て測定を中止した。

Fig. 2 は陽極分極を示す。陽極に於ては普通限界電流密度は認められず電極付近は溶解せる鹽で飽和し、それ以上になると團體の鹽が表面に生ずるに到る。圖に斯かる機械的不動態化の開始點が明らかに現はれて居り、且つ開始點は鹽化鉛の溶解度と比例して大となる。尚攪拌すると陽極附近の鹽化鉛濃度が小となり、分極が減じ且つ不動態化開始點は上昇する。不動態化後の値は一定値を得がたいがFig. 3 の如くなる。曲線II III IVの相對的位置が陰極と異なるのは錯イオンが何等かの影響を持つのでないかと想像される。

不動態化後は鹽化鉛が餘り傳導度を持たず從つて龜裂に於て放電するため實際の電流密度が高く Pb^{++++} イオンの生成が行はれるに到ると思はれる。即ち PbCl_4 は加水

(5) B. Neumann, Z. Phys. chem., 14. (1874), 212.

分解し PbO_2 を生ずるのであるが、實際陽極表面に暗赤色の酸化鉛を見出す。尚不動態化後の電位が白金面上にての Cl^- イオン放電電位と異なることはFig. 3 より明らかである。

IV. 鉛極を兩極とせる電解實驗

鉛板を兩極とし食鹽 - 鹽化鉛溶液をH管中にて濾紙を隔膜として電解し電壓計を接續せるままにて電流を一定に保つた時の時間と電壓との關係を Fig. 4 及び Table 4 に示す。

Fig. 4

Table 4

Temp.	Current Density A/dm ²	Conc. of Catholyte and Anolyte			Condition of Deposit	Employed Solution
		Pb(g/L)	Cl ₂ (g/L)	pH		
25°	0.05	Anode ⊕ 7.25 Cathode ⊖ 7.05	178	4.6	Compact	Pb 7.23g/L
"	0.1	⊕ 6.81 ⊖ 6.56	176	4.8	"	Cl ₂ 1.78 "
"	0.393	⊕ 6.92 ⊖ 6.51	179	4.0	Spongy; Passive state after 40min	pH 5.2 "
50°	0.179	⊕ 7.96 ⊖ 6.63	202.2	4.4	Spongy	Pb 6.88g/L
"	0.536	⊕ 8.16 ⊖ 6.64	211.2	5.2	Passive state after 50min	Cl ₂ 199.1 "
			207.5	5.2		pH 5.2

Fig. 5

50° に於ては水分の蒸發著しく鉛及び鹽類濃度は大となる。又不動態化せる物に於ては Cl^- が瓦斯として發生する爲に陽極では鹽素量が減ずるが而らざる物では輪率に従

て鹽素濃度は増加する。陰極に於ては Pb^{++} イオンが析出する爲鉛濃度が減少する。陰極に於ても pH が始めの値を越えないから NaCl より NaOH の生成は考へ難い。尙不働態化する物は電解電壓の上昇激しく、 50° では溶解度の増大の爲 25° より大なる電流密度で不働態化する。

V. 白金を陽極、鉛を陰極とせる電解實驗

不溶性陽極として白金を用いた場合の電壓と時間との關係を Fig. 5 及び Table 5 に示す。この場合電壓計は測定に

Table 5

Diaphragm	Temp.	Current Density A/dm ²	Current Efficiency%	pH	Condition of Deposit
Employ	25°	1.92	60.8	4.0	Spongy
"	"	6.0	76.2	3.2	"
"	"	10.0	50.2	—	$Pb(OH)_2 + Cl_2$
Not employ	"	1.92	85.7	—	→ lead oxide Spongy
"	"	2.0 { Air agitation L/5min	85.1	—	"
"	"	6.0	—	④2.2	$Pb(OH)_2$
"	"	6.0 { Air agitation L/5min	—	⑤5.2	"

際してのみ接続する。使用溶液は略 IV に相當する。

Fig. 5 で電壓が降下するのは、海綿狀鉛の析出により、實際の電流密度が低下するによる。又約 2.8V を境としこれ以上では $Pb(OH)_2$ と H_2 を陰極に生じ、隔膜を用ひない時は生成せる $Pb(OH)_2$ は鹽素水で酸化鉛に變ずる。

隔膜を用ひた物の電流効率高きは生成せる鉛が鹽素水へ再

溶解する事を防ぐによるのであらう。尙 5 分間 1 リットルの割合で空氣攪拌しても $Pb(OH)_2$ の生成は避けることが出来ない。

VI. 結 論

鹽化鉛を電解液とする鉛電解について研究し次の如き結論を得た。

1. 鹽化鉛-食鹽溶液に於て錯イオンの生成は平衡電位を卑にし分極を増大するけれども、密着性の鉛を電析する事は出来ない。…僅かに低電流密度に於ては良好であるけれども……又陽極は鹽化鉛の薄膜の生成によつて不働態化する。従つて斯様な條件の下では電解電壓は上昇する。
2. 不溶性陽極を用ひた時は 2.8V 以上では $Pb(OH)_2$ を生じこれ以下の電壓では海綿狀の鉛を析出する。隔膜を用ひると

電流効率は高まる。

終りに本研究は東北大學選鑛製鍊研究所長小野健二教授の指導の下に、平岩修君の助力を得てなされ又文部省科學研究費の補助を得たことを記し深謝の意を表する。

純銅の防護皮膜の物理的及び化學的性質について

安 藤 修 二*

Andō Syūzi: On the Physical and Chemical Properties of the Protective Coating of Pure Copper. I have investigated about the appearance, thickness, weight, scratch hardness, and anticorrosive properties of colored pure copper relating to coloring conditions in the solution of many kinds; such as copper nitrate solutions, copper acetate+ammonium acetate solution etc.

The results of experiments are as follows:

- (1) The effects of pH, time, temperature and number of dipping of coloring solution upon the appearance, weight, thickness and scratch hardness of films were explained.
- (2) The processes of generating of films were explained.
- (3) The anticorrosive properties and effects of sun light upon the appearance were studied.

(Received May 4, 1948)

I. 緒 言

純銅の防護皮膜について從來の研究を大別すると次の4種になる。即ち (1) 加熱酸化を主とする方法については N.B. Pilling その他の研究がある (1)(2)(3)。(2) 銅に Al,

Be 等を添加處理して酸化抵抗を増加させるについては L.E. Price 等が述べてゐる (4)(5)。(3) 電解による着色は

*朝比奈機器工業株式會社

(1) N.B. Pilling, R.E. Bedworth, J. Inst. Metals, 29 (1923), 529.

(2) 濱田, 金屬創鑲及着色法, (大14)200丸善

(3) 橋本, 金屬の着色 (實用金屬材料講座)21. (昭14),

共立社.

(4) L.E. Price, G.J. Thomas, J. Inst. Metals, 63 (1938)253; 357.

(5) 飯高, 三宅, Nature, 136(1935), 437; 137(1936), 457.