錫の陽極動作に関する研究* (第 3 報)

硫酸性硫酸錫電解液中に於ける蒼鉛 及び銅を含む錫陽極の不動態化

伊 藤 尙**

Hisasi Itô: Versuche über das anodische Verhalten des Zinns. III. Die Passivität der Kupfer- bzw. Wismuthhaltigen Zinnanoden in schwefelsauren Zinnsulfatlösungen. Cu und Bi sind auch die Verunreinigungen, die in Rohzinn gewöhnlich befinden werden. Die Versuche über die Cu- und Bi- haltigen Zinnanoden zeigen daß der Bi-Gehalt der Anode bis zu 10% ohne erhebliche Beeinflussung über die Passivierungsneigung hat, während Cu sehr begünstigend bewirkt.

Das Potential der O_2 -Entwicklung auf die passivierten reinen bzw. unreinen Zinnanode, die etwa 10%-Verunreinigungen enthalten, liegt am höchste bei der Bi-haltigen Anode, dann folgt reines Sn, Sb-haltige, und Cu-haltige nacheinander, und schließlich geschieht es am niedrigste bei der Pb-haltigen Anode. Diese Folge ist fast dieselbe von Schwerpassivierbarkeit.

(Eingegangen am 24. August 1939)

1 緒 言

蒼鉛及び銅も普通に錫中に来る不純物である。蒼鉛は多量に来る場合は稀であるが、銅は相當に多量に来る場合も珍らしくない。これ等の不純物は鎔離法でも完全に除き得ず、又酸素との親和力は錫より小さいので、ポーリング其他の酸化精錬では除き得ない。銅には硫黄の混入による除去法もあるけれども、相當の量存する場合には矢張電鍊を施すのが捷徑である。よつて蒼鉛及銅を含む錫陽極に付、前報と全く同様に硫酸性硫酸錫電解液中でその不動態化を研究した。

錫及び蒼鉛はカールバウム分析用、銅はメルク分析用のものを用ひ、造り方も前報同様にした。分析値は各蒼鉛 0.59%, 4.82%, 10.69%, 並に銅 0.54%, 4.83%, 8.16%, である。兩者とも含有量の大きいものは所定の太さ (直徑 1.32mm) に牽伸する際に脆くて困難を感じた。

電解液は $SnSO_4$ 0.5N, H_2SO_4 1.5N; $SnSO_4$ 0.5N, H_2SO_4 1.0N; $SnSO_4$ 1.0N, H_2SO_4 1.0N の 3 種を用ひた。その他實驗裝置乃至方法は前報に全く同じ。

2 蒼鉛を含む陽極

a. 蒼鉛を含む陽極の不動態化は Fig. 1 の電流時間曲線に見る様に一般に緩慢で、不動態化の際の電流降下も急激でない。顯微鏡で觀察すると蒼鉛の最も少ないものでも純錫陽極の時と全く趣を異にし、電流を通すと同

時に陽極の縁の方から急激に黒色になり、全面が黒色になると電流降下が緩やかになり、再び急降を始めて不動態化し不連続点を現はすけれども黒色になつた陽極面には何の變化も認められない。蒼鉛の多いものでも殆ど差異はない。

b. 次に初電流と不動態化時間との関係を見るに、兩者の對數をとれば直線的となること Fig. 2 の様であるが、たゞ初電流密度の高いものにこの関係を外れるものがある。この圖で注意されることは $SnSO_4$ 0.5N, H_2SO_4 1.0N のものを除いた他は蒼鉛の量の如何に拘らず殆ど同一直線上にのつて来る事である。然も其直線は純錫の場合⁽¹⁾と殆ど一致し従つて液による差異も同じである。即ち蒼鉛は 10% 入つても錫陽極は大して不動態化し易くならない事を知る。

木村善七氏は種々の不純物を 3% 含む各種錫陽極の硅弗化水素酸+硫酸及クレゾールズルホン酸+硫酸の 2 種の電解液中に於ける陽極分極電壓の時間的上昇、及び其間に於ける電解液中の第一錫濃度の減少を測定して居られるが⁽²⁾、同氏の結果では蒼鉛を含むものは分極電壓の上昇僅少然も漸進的で且錫濃度の減少も他のものに比して最も少ない。若し不動態化すれば陽極分極電壓が急昇し同時に液中の錫は急減する筈であるが之を示さないのは著者の實驗結果と同じ傾向を表して居ると云ひ得る。試みに陽極附近の液 (保護電極とした小硝子管中の液) を採り、之に鋭敏な蒼鉛のスポットテスト⁽³⁾を施して見ると、幾分それらしき反應は認められるが確認には至

** 九州帝國大學工學部。

* 本研究は昭和 14 年 4 月 5 日東京に開催された本學會第 5 回講演大會に於て發表したものである。

(1) 著者, 本誌, 1 (1937), 299.

(2) 木村, 電氣化學, 4 (1936), 51.

(3) Feigl, "Spot Test",

Fig. 1

らなかつた。この點は量要な點であるので正確なる分析を必要とするが、蒼鉛は溶け出さないのか、或は溶け

出しても不安定ですぐに加水分解を起すのか乃至は溶け出したものが直に錫と置換されて沈澱してしまふかの孰れかである。

之を要するに、少くとも陽極溶解のみに就ては蒼鉛が相當に含まれても障害を起さない。

Fig. 2

不働態化後、陽極表面の附着物(陽極溶解のスライムと不働態化の膜との混合物なるべし)を検すると、表面に灰色の膜が裂々に存し(顕微鏡觀察による)その下は純黒色の極めて軟かな微粒の集合から成る。不働態化以前には錫の溶けるに従つてその表面にスライム層が生じて行くのであるが、このスライムの物理的状態が不働態化の

難易に關係があるであらうことは想像に難くない。もし緻密な硬いものならば不働態化し易く、軟かなものならばその影響は小さいものと考へられる。

c. 次に2分間に0.1Vづつ浴電圧をあげて行き、2分間の最初と最後との電流及び陽極電位を測定するとFig. 3の様な關係を得る。この圖を見ると最高電流の附近が

Fig. 3

著しく丸味を持ち、不働態化後も電流降下が緩慢で容易に0とならない事に気付く、之は前報鉛を含む錫陽極の場合⁽⁴⁾と明確な對比をなすものである。頂點が丸味を持つのは不働態化し始めてよりこの進行が緩慢であることを意味し、その後の電流降下が徐々であることは生じた

(4) 著者：本誌、2(昭13)、529.

膜が軟かで相當の電流が通り不働態化がなほ徐々に進行して居る證と見て宜しい。最後に到つてまだ0.5~1mA程度の電流が流れてゐるのは(電壓計の制限で陽極電位2.4V以上は測定不可能)もし膜の粗なためであるとすればなほ不働態化が進行し従つて2分間の最初と最後とでは電流降下を現す等であるが之は認められず、なほFig. 7に見る様に酸素發生を見るに到るまでつひに1mAを下らない。或は蒼鉛溶入のための電流であるかを思ひ陽極附近の液に蒼鉛のスポットテストを施したけれども確認に至らなかつた。

蒼鉛溶入の有無を別とすれば、蒼鉛の存在は不働態化に關係なく寧ろ之を緩慢ならしむる傾向さへある。

3 銅を含む陽極

a. 銅を含む陽極の電流時間曲線はFig. 4に示す様である。このものは不働態化の際の電流降下が極めて急激で、しかもその點のクニックが極めて判然と大きく現はれるのを特徴とする。顯微鏡下で觀て居ると、電流を通ずると同時に全體が薄灰色となり中に光つた粒が存するのを認める。これは恐らく Cu_6Sn_5 であらうと思はれる。そのうちに周圍から膜が進行し來り、しかもその變化が判然と認められること銅の含有量の如何に拘らず純錫の場合と同様である。

Fig. 4

b. 初電流と不働態化時間との關係はFig. 5に示す様である。液による差異は大體純錫の場合と同様であるが、銅は0.54%含まれたものに於ても已に純錫より不働態化し易くなり、銅量の増加によつて益々その傾向を大にする。即ち銅は著しく陽極の不働態化を促進し、極めて有害であることを知る。

前記木村氏の實驗でも銅3%を含む陽極では他の不純物を含むものに比して早く陽極電位の急昇を示し、且

Fig. 5

つ電解液中の錫の減少も大きい。これも上記實驗結果と傾向を一にするものである。

陽極附近の液をとり、銅につきスポットテスト(3)を施すに全く銅の存在を認めない。然し前記木村氏の研究によれば、硫酸錫電解液では陽極

中に銅のある場合、銅は相當に陰極中に来て居る。著者の實驗結果とは全く異なるけれども何故の差異であるか不明である。

不働態化後に膜を検すると金屬光澤を持った、割合に粒の粗い硬いスライムから成つて居る。

c. 次に2分間に0.1Vづゝ浴電壓をあげて行つた結果はFig. 6に示す様である。液の如何に拘らず、銅0.54%のものは陽極電位2.4V邊に於て未だ0.5mA位の電流を示すけれども、銅の多いものは殆ど0に近くなつてゐる。

即ち殆ど完全に不働態化してしまふ、なほ氣のつくことは不働態化後の電流降下割合が途中で再び大きくなって居る個所があることである。この點は銅0.54%のものでは余り判然として居ないが、銅4.83%のものや8.16%のものでは明確に現れてゐる。Table 1にこの點の大約の値を示す。

この表で見る様に含銅量の大きい程この點は低い陽極電位で現れて居る。この現象は何に起因するか不明であるが、少くとも顕微鏡で見て居ると陽極表面上の膜乃至スライムが此處で落込んで行く様に見える。

Fig. 6

Tabelle 1 Anodenpotential beim Wiederabsinken des Stromes (V)

Zusammensetzung der Elektrolyte N.		Cu-Gehalt der Anode %		
SnSO ₄	H ₂ SO ₄	0.54	4.83	8.16
0.5	1.5	2.0	0.8	0.7
1.0	1.0	1.9	0.7	0.7
0.5	1.0	1.7	1.0	0.9

錫中の銅はこの実験範囲ではCu₆Sn₅で存し、この金属間化合物は相當低電位で酸素を發生する⁽⁵⁾から、不動態化して錫の表面が膜に掩はれるとこの化合物上の電流密度が高くなり、つひに酸素を發生するに至るとSn⁺⁺がSn⁺⁺⁺⁺に酸化され之が加水分解した錫酸が膜の孔を填めるためと思はれる。含銅量の大きい程低い陽極電位で之が現はれること、及び之が現はれると加速度的に電流が0に近づくこと、含銅量の大きい程この現象が明確なことなどは上記の原因によるものであることの證據であらう。

4. 陽極よりの酸素發生

鉛を相當に含む陽極試料は陽極電位2V位で已に酸素の發生を見るに至ることは前報⁽⁴⁾に述べた様である。然し純錫及銅、蒼鉛を含むものは2.4V迄は之を見ない。之等の試料につきどの邊で酸素が發生するかを知らんた

(5) 著者、未發表、尙 Fig 7 参照。

め、浴電壓を1分間に0.1Vづゝ5V前後まで上昇せしめて見た。陽極電位2.4V以上は著者の装置では測定不可能なため、止むを得ず浴電壓を以て之を定めた。電解液は錫0.5N、硫酸1.5Nのものをを用ひ、同時に顕微鏡觀察も行つた。

a. 純錫陽極

電流-浴電壓の關係はFig. 7に示す如し。周邊から膜を生じて不動態化する有様は前報に述べた通りである

Fig. 7

が、浴電壓0.8~0.9Vに至ると膜が全體に落込んで行き同時に割目を生ずる。この2現象はその後益々大になり遂に3.6Vに至ると、周邊の最も落込んだ個處から酸素の泡が生じ、3.8~4V邊では酸素發生の個處が増し益々盛になり、電流は明かに昇り始める。泡の昇り方では液が如何にも粘調に見え、且つ泡の發生する所に白膜を生じて居る事に氣付く。4.3Vになると陽極の中心からも泡が發生し(これ迄はすべて周邊から生ずる)スライム或は膜が一方から剥けて行き、あとに白膜を残す。スライムは剥けるのであるか、溶けるのであるか、白膜に変化するのであるか、酸素の發生が激しいため顕微鏡下では判然と認め難い。この邊では電流計の針は一定値を示さず、絶えず細かく變動して居るが、全體としては再び漸降を示してゐる。浴電壓の上昇と共に白膜の發達は著しくなり、4.7Vあたりより電流が再び上昇し始め、4.9Vで白膜が全面に發達し終ると同時に電流の變動が止む。この白膜は孔多く、その孔から盛に酸素を發生してゐる。5.1Vになると今度はこの白膜が剝離し酸素發生が盛になると同時に電流の上昇も少し激しくなり、白膜の剝けたあとは黑色を呈してゐる。

酸素發生後、或點で再び電流降下を示すことは前報鉛を含む陽極の場合にも、また次に述べる蒼鉛、銅、或はアンチモンを含むものゝ場合にも認められる處であつて、これは二次的に出来る白膜に起因するものである事上記の如くである。この白膜は恐らく酸素によつて第一錫が第二錫に酸化され、これが加水分解を起して生じた錫酸

であらうと想像される。

b. 蒼鉛を含む陽極

蒼鉛 10.69% を含む錫陽極に付同様の実験を行つた結果は Fig 7 に示す様である。浴電圧 0.2V で陽極全體が黒くなり 0.3V で不働態化するが膜の生成は不明である。1V に至る頃、膜が全體に落ち込む様に見える。以後浴電圧の上昇と共に落込みが激しくなり、3.9V 邊でその膜に小さな龜裂が數多見え初め、電流は幾分上昇の傾向を示し出し、これは後次第に大きくなり、ついに 4.5V に至つて周縁近くに酸素發生を見る。なほ浴電圧を上昇せしめると、膜の中央が脹らみ出し、4.7V に至つて脹らみの頂上に破れ目が入りこれが破れて酸素がこゝから發生する。この膜の脹らみ方割れ方を見ると、この膜が粒の微細な粘調なものである事が觀取される。恰もアスファルトの如きものを少し温めて割つた時の割れ方の様である。4.9V になると酸素發生が殆んど止み同時に電流も幾分降る傾向を辿り、5.1V から再び發生し始め、電流も再び上昇し始める。酸素の發生してゐるあたりには前述の如き白膜を見る。以下電圧上昇に伴ひ酸素發生も幾分宛盛になり、電流も幾分宛上昇の傾向を見せるが、之等はすべて極めて緩徐である。蒼鉛 0.59% のものは 5.4V で、又 4.82% のものは 5.7V で酸素發生を見た。これは上記のものと大分に異なるけれども、スライムが粘調なため發生してもこれを破つて出られなかつたためと思ふ。全體としても電流の昇降は他のものに比して甚だ微少である。即ち蒼鉛の存在は酸素を發生せしめ難くすることを知る。

c. 銅を含む陽極

Cu 8.16% を含むものにつき同様の実験を行ふと、0.1V で全體に曇りを生じ、中に Cu_6Sn_5 と思はれる光つた粒が存する。0.2V で最大電流を示し不働態化する。膜には小さな龜裂があり、不働態化と同時に中央部から 2~3 粒の泡を發生する。之は同試料に就ては常に認められる現象で、陽極面が膜で掩はれた瞬間、部分的に電流密度の高い部分が生じて、此處の Cu_6Sn_5 上に酸素が發生するものであらう。その後浴電圧の上昇、電流の降下と共に龜裂が益々大になり、泡は最初に生じたのみに止まり、1.3V に至ると再び 1 粒生ずるが 2.8V に至つて本格的に酸素が生ずるまで大なる變化はない。不働態化と同時に機會あらば酸素が發生しようといふ傾向を持つことを知る。2.8V 以上では浴電圧の上昇と共に酸素發生は盛になるが、3.1V で例の白膜が見え始めると電流は降下を見せ 3.3~3.4V より再び上昇する。

銅 0.54% のもの、及び 4.83% のものも 2.8V で酸素の發生を見た。

この試料に於ては酸素發生電圧が甚だ低く、且つ發生

後の進行急激なのは Cu_6Sn_5 に起因する事明かである。

d. アンチモンを含む陽極⁽⁶⁾

この電流-浴電圧の關係は Fig 7 に示す如し。アンチモン 10.07% を含む試料による實驗結果は次の様である。電流を通した瞬間には大なる變化なく、0.1V で今まで見えてゐた磨き疵が消え灰色の曇を生じ、0.2V ではこの曇が深くなり中に SnSb が四角に輝いて居る。0.3V で最大電流を示し膜に龜裂が見え、0.4V で不働態化すると、曇り深くなり龜裂が大きくなり、不働態化と同時に SnSb の輝きが消え淡黄色となる。之は丁度この上に淡黄色の薄膜が發達した様に見える。然るに少許にして 0.6V に達すると SnSb は再び少しく輝き出し、龜裂は判然とし、0.8V になれば膜が一方より落ち込み出す。以後大きな變化は認められず、2.2V から電流が再び少しく急降下するが顯微鏡では大きな變化なく、たゞこの邊で膜の落ち込みが少しく激しくなつた様に見える。その後電流の漸昇漸降があるが膜面には認められる程の變化もないが、3.4V に至ると周縁から酸素が發生し始める。電流は 3.6V 邊から上昇し始め、3.8~3.9V に至ると膜が破壊されて酸素發生が盛になるが、少許にして再び鎮靜し電流も漸降する。其後 6V に至るまで、途中 5.5V 邊で再びこの現象を繰り返す。 SnSb には最後まで何の變化もない。

この試料は SnSb といふ化合物を持つて居るに拘らず酸素の發生はさまで早くない。試みにアンチモン 0.52% を含むものに同様の實驗を行ふと 3.0V で、又アンチモン 5.10% を含むものは 2.8V で酸素を發生する。この二者ではアンチモンは固溶體で存する筈である。

以上の酸素發生の浴電圧を經て見るに Table 2 の様になる。これを見るに、最も低い電圧で酸素を發生す

Tabelle 2. Badspannung bei der O_2 -Entwicklung beobachtet wird.

Anode		Badspannung V
Reines Sn		3.6 (deutlich bei 4.0)
Bi	0.59%	4.5
	4.82%	5.4 ?
	10.69%	5.7 ?
Cu	0.54%	2.8 (deutlich bei 3.2)
	4.83%	2.85 (deutlich bei 3.2)
	8.16%	2.8 (0.2u. 1.3, deutlich bei 3.0)
Sb	0.52%	3.0 (deutlich bei 4.2)
	5.10%	2.8 (deutlich bei 3.4)
	10.07%	3.4 (deutlich bei 3.8)

るのは銅を含むもので、しかも含銅量に大なる關係がない。これに亞ひではアンチモンを含むもので之も含有量

(6) 此試料に於ける實驗の前半は次報に譲る。

による差異小さく、SnSb の化合物を現はし、最も早く酸素を発生しさに思はれる 10.07 % を含むものが寧ろ幾分遅い感さへある。蒼鉛を含むものは純錫よりも遅く、且つ微弱である。前報鉛を含むもの⁽⁴⁾は上 4 者の何れよりも更に早い。之を不働態化の難易と合せ考ふるに、大體に於て酸素發生の早いもの程不働態化し易いといふ傾向を現はして居る。この事實は陽極界面に於ける酸化現象が如何なる程度に於てか不働態化を支配して居ることを想はしめるものである。

5. 結 論

1. 蒼鉛及び銅を含む錫陽極の硫酸性硫酸錫電解液中に於ける不働態化を實驗した。
2. 蒼鉛は 10 % 含まれても殆ど不働態化に影響が

ない。

3. 銅は極めて有害で 0.5 % 含まれても已に不働態化し易くなり、含有量が大きくなればなほ害を増す。

4. 不働態化の進行は蒼鉛を含むものは緩慢で銅を含むものは急激である。

5. 陽極附近の液には銅も蒼鉛も存在しないらしい。

6. 不働態化後の酸素發生電壓は銅を含むものは低く、且つ酸素發生が顯著である。アンチモンを含むものはこれに亞ぎ蒼鉛を含むものは純錫より發生し難く且つ極めて微弱である。

7. 陽極界面に於ける酸化現象が不働態化に或程度關係を持つらしい。

以上の研究は日本學術振興會及谷口工業獎勵會の援助を受けて行つたものである。同會に感謝の意を表す。

真空中、水素瓦斯中、窒素瓦斯中における鋼の磨耗に就て

齋 藤 省 三* 山 本 信 公*

Seizo Saito : Nobutaka Yamamoto : Abrasion of Steel in Vacuum, in Hydrogen Gas, and in Nitrogen Gas. Abrasion tests in vacuum and in gasses of hydrogen and nitrogen have been carried out in order to find the influence of oxidation, and to compare the results with the data obtained from the similar tests in the air.

Specimens of 0.7% Carbon Steel have been tested by an Amsler abrasion testing machine, and the following facts have been found. The wear in nitrogen and hydrogen gases is several times greater than that in the air. As the degree of vacuum becomes higher and the degree of oxidation lowers, the wear loss gradually increases, the maximum wear loss being reached at the vacuum of nearly 0.1 mm Hg. This maximum wear loss in 0.1 mm Hg vacuum is greater than the loss in the hydrogen or nitrogen gas and it is, of course, very much greater than that in the Air. When, however, a still higher degree of vacuum than 0.1 mm Hg., is attained an abrupt change takes place in the abrasion of test pieces, the wear suddenly decreasing much less than that in the air.

(Received August 21, 1939)

1 緒 言

金屬の磨耗に関する研究は古くから多くの研究者により行はれ、近來に至り漸く磨耗の性質が明らかにされて來たが他の金屬の研究部門に比較すると未だ遅れて居る。この研究の發達が遅れたのは磨耗の原因となる因子が多くそれらが複雑に組合さつて影響して來る事が分らなかつた事と磨耗の原因となる基礎的な一つ一つの因子に就てこれを分離してその影響する程度を研究する事が困難であつた爲であらうと思ふ。然し乍ら金屬磨耗の一般的な問題を解決する合理的な方法はやはり磨耗の原因となる因子を分離し磨耗に及す影響の程度を研究する事にあ

ると考へられる。

磨耗に關係ある條件が色々あるがそのうち主なるものをあげると、(1) 摩擦面に油の如き潤滑劑の有無。 (2) 滑り摩擦か轉り摩擦か。 (3) 摩擦面の接觸壓力。 (4) 摩擦面の相對速度。 (5) 摩擦面の溫度。 (6) 摩擦の相手となるものが 1 種か 2 種以上か。 (7) 摩擦雰圍氣、等であるが、第 6 の問題に就ては著者⁽¹⁾が數年前より研究を續けてゐる事であつて簡単に述べると A と B とが摩擦してゐる時に他の C なる物質が B と同時に摩擦すると A の磨耗に大なる影響がある事で、例へば A 鋼が B 鋼に摩擦してゐる時に C なる鑄鐵が B 鋼に摩擦すると鑄鐵の粉末の爲に A 鋼の磨耗量を著しく減じ鑄鐵の存在しない時

* 住友金屬工業株式會社製鋼所。

(1) 齋藤省三 : Metal Progress. 6 (1935), 52.