研 究

亜鉛電解液中における腐食について†

今 井 雄 一*

Corrosion of Insoluble Lead Anodes in Zinc Sulfate Solution

Yuichi IMAI*

The anodic corrosion of pure lead and lead alloys in zinc sulfate electrolyte was studied to clarify anodic behaviors of lead surface by measuring anode potential, weight loss, etc.

The results were as follows. It was found that weight loss was closely related to the anode potential and increased with increasing anodic potential. The length of sulfation time of pure lead and lead alloys was approximately proportional to the weight loss. Lead-silver, lead-calcium and lead-tellurium were superior to pure lead. On the other hand, lead-arsenic and lead-antimony were inferior to pure lead.

1. 緒 言

亜鉛・銅・マンガン・クロムなどの電解採取とか、クロムメッキなどにおいて、不溶性陽極として従来、鉛および鉛合金が使用されている。耐食性のあること、良好な電気伝導度、より低い酸素過電圧などが不溶性鉛陽極としての必要条件であり、さらに陽極表面皮膜の崩壊により、陰極に混入する鉛の量をできるだけ少なくすることが肝要である。本実験は硫酸酸性液を電解液とする電解における陽極電位を測定し、電位の変化、陽極重量減少量その他より陽極表面化成過程を推定し、腐食現象を検討する目的で実験を行なった。

2. 実 験 (A)

2-1 実験試料

本実験に使用した鉛および鉛合金の純度はつぎのとおりである。

鉛 (99.99% Pb), 鉛—銀 (0.97% Ag), 鉛—テルル (0.48% Te), 鉛—カルシウム (0.06% Ca), 鉛—アンチモン (6.02% Sb), 鉛—ヒ素 (2.36% As) その他の試料を用い、その寸法は $40 \times 7 \times 2$ mm である。これらの鉛合金は金型鋳造を行ない、放冷したものである。そしてこの表面を機械切削したものと、圧延加工したものを使用した。なお、本実験に使用せる薬品は、いずれも市販品の特級試薬である。

2-2 実験方法

まず予備実験として硫酸中における純鉛および各種鉛合金の自然電極電位を測定した。

試料は上述の純鉛および各種鉛合金を用いた。そして

上述の寸法の中 10×5 mm 平方の面積を残し、他の部分をパラフィンでおおった。そして露出表面積上端が液面より 20 mm の位置になるように硫酸中に浸セキ固定した。硫酸の濃度は 8 N, 液量は 100 cc, 液温は恒温槽で 30°C に調節した。電位の測定はポテンシオメーターを用い、電極は硫酸第一水銀電極である。試料表面の処理液はつぎのマンニット、アルカリ溶液を使用した。

カセイソーダ	80 g/l
マンニット	50 g/l
硫酸ヒドラジン	0.64 g/l

試料はあらかじめ上記処理液中で 30 min 煮沸、水洗、蒸留水中で煮沸、乾燥後秤量。パラフィンを塗り 2 min, 再び上記処理液につけ、水洗。5 min 蒸留水中に浸セキ後、すぐに 8 N・硫酸中に移し電位を測定した。

2-3 実験結果および考察

硫酸中に試料を浸セキし、電位を測定すると、ある時間の後、硫酸鉛により試料の表面が全部被覆しつくされるため電位が急変する。Haring および Thomas¹⁾ はこの変化が早く起るものほど、耐酸性が悪いと説明している。ところが、この実験結果で、まずはっきりと分ることは Haring および Thomas の説と異なり、むしろ逆なる現象を呈したことである。第 1 図はそれぞれ、純鉛および各種鉛合金の自然電極電位—時間曲線を示す。この実験結果よりつぎのことが考えられた。

(1) 電位変動点までの時間の長いものほど、耐食性は減少している。(第 1 表参照) すなわち鉛—銀と鉛—アンチモンを比較すると 鉛—銀は平均 4.5 hr でサルフェイションをおこし電位を変動させているが、鉛—アンチモンは 6.5 hr 要しており、8 hr 後の腐食減量は鉛—銀

† 本稿は『電解における不溶性鉛陽極の腐食』の第 1 報にあたるものである。

* 神奈川県工業試験所 (横浜市金沢区富岡町) Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture

第 1 表

試 料	電位変動点までの 平均時間 (min)	腐 食 減 量 (mg/cm ²)			
		6 hr	8 hr	120hr	240hr
Pb-Sb	390	0.064	0.232	0.308	0.434
Pb-As	330	0.090	0.176	0.270	0.376
Pb	300	0.112	0.176	0.226	0.318
Pb-Ca	300	0.114	0.172	0.216	0.300
Pb-Te	290	0.110	0.164	0.210	0.298
Pb-Ag	270	0.112	0.158	0.206	0.206

第1図 自然電極電位—時間曲線

の 0.158mg/cm^2 に対して鉛—アンチモンは 0.232mg/cm^2 という値を示している。また純鉛に例をとっても 5 hr でサルフェイションを生じているものの腐食減量は浸セキ時間 8hr で 0.176mg/cm^2 であるが、5hr 30min かかっているものは 0.196mg/cm^2 を示している。さらに実験前の処理の関係によって 1 hr ほどでサルフェイションをおこしてしまったものは同様 8hr 浸セキでわずか 0.070mg/cm^2 の腐食減量を生じただけである。

(2) つぎにこの実験は一般に再現性が悪く、前処理とか操作方法によりただちに再現性に影響してくるので、処理法を厳重に規定し、数多く行なった。その結果、第1図にみるように、電位変動点までの時間の長いものほど

再現性が小さい。すなわち各試料における再現性の幅を示すと、つぎのようになる。鉛—アンチモン (5hr)、鉛—ヒ素 (3.5hr)、純鉛 (3hr)、鉛—カルシウム (2.5hr)、鉛—テルル (2.5 hr)、鉛—銀 (2 hr)。これらの値より考えられることは、鉛—銀が前処理の方法により比較的差が小さいのに比し、鉛—アンチモンは大差を示し、再現性は小さい。鉛—銀は短時間に $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ の一様なる変化をおこし、表面を被覆するので、内部まで腐食が進行しないため、腐食減量が小さいと考える。鉛—アンチモンの場合ははいたん表面についた硫酸鉛の皮膜がまたハク離するといったことが何度も繰返し生ずると考えられるため再現性は小さくなり、また腐食量も増大するであろうと思われる。

(3) ついで、くわしくは後述するが、亜鉛電解低酸法電解液に微少電流を流し、その間の陽極電位を測定したところ、サルフェイションをおこすまでの時間の長さは第6図に示すように、鉛—銀が最も早く、ついで鉛—テルル、鉛—カルシウムが少差でつづき、ほとんど同様に約 30~40min くらいで急変し、純鉛は 80~90min、鉛—アンチモンは 90~110min であった。鉛—ヒ素になると、かなり長時間を要したが、これを除くと、このことは上述(2)の実験考察を裏付けている。

以上の実験(A)よりの結論として次のことが考えられた。従来、J.J.Lander²⁾ は $\log \omega = A + BV$ なる式をあげて腐食減量 ω は電位 V に比例することを述べているが、この実験においても同様のことが考えられると思う。すなわち硫酸酸性液中における純鉛および各種鉛合金の耐食性はサルフェイションに比例する。サルフェイションを早くおこすものほど耐食性は大きい。この場合、自然電極電位の測定は耐食性の1つの目安となる。耐食性の良好なものより順に並べると鉛—銀合金が最も良く、ついで鉛—テルル、鉛—カルシウム、純鉛、鉛—ヒ素、鉛—アンチモンとなる。なお、圧延加工した試料はしないものに比し一般にサルフェイションに長時間要してをり耐食性も劣っていた。

以上の予備実験にて得られた結果が、はたして実際の

第2表 (低酸法)

試料	陽極電位* (V)	腐食減量 (mg/cm ²)	析出亜鉛中の鉛含量 (%)	電流効率 (%)
Pb-Sb	1,420	5.64	0.0264	51.87
Pb-As	1,409	8.03	0.0122	91.40
Pb	1,398	2.22	0.0069	97.75
Pb-Ca	1,392	2.13	0.0063	94.79
Pb-Te	1,389	2.04	0.0060	95.92
Pb-Ag	1,358	1.50	0.0039	96.57

* 平均値を示す

因と思われる。ついで高酸法の場合についてみると大体低酸法の場合と同様のことが考えられるが一般的にみて高酸法の場合には再現性がとばしくなっている。

第4図は高酸法における純鉛および各種鉛合金の陽極電位—時間曲線である。第3表中の陽極電位値は低酸法の場合と同様に数多く測定した値の平均値であるが再現性の問題より低酸法の場合に比し約2倍の測定を行なった。鉛—銀、鉛—テルルなどは再現性は比較的大きいが、鉛—ヒ素、鉛—アンチモンになるとかなり小さくなり高酸法と低酸法との違いがはっきりとみとめられる。亜鉛の析出状態はいずれも鉛—ヒ素の場合には黒味があった析出を示し、鉛—アンチモンの場合には不完全な周辺析出が多くみられた。これ以外は各種鉛合金とも普通あるいはそれ以上の析出状態がみとめられた。

つぎに亜鉛 40g/l に遊離硫酸を 150, 200g/l それぞれ添加して同様実験を行なったところ、第5図に示すような結果を得た。これによると硫酸濃度の増加につれて陽極電位も比例して増加している。ひいては第4表にみると腐食減量および析出亜鉛中の鉛含量も比例して増加している。特に腐食減量は陽極電位と同じような傾向で上昇しているのが目立っている。

さらに低酸法の電解液に $\pm 0.1\text{A}/\text{dm}^2$ なる

第5図 硫酸濃度による影響

第3表 (高酸法)

試料	陽極電位 (V)	腐食減量 (mg/cm ²)	析出亜鉛中の鉛含量 (%)
Pb-Sb	1,496	8.50	0.0321
Pb-As	1,475	16.37	0.0172
Pb	1,472	5.23	0.0114
Pb-Ca	1,458	5.17	0.0080
Pb-Te	1,449	5.02	0.0081
Pb-Ag	1,446	2.98	0.0058

第4表 (低酸法)

試料	陽極電位 (V)	腐食減量 (mg/cm ²)	析出亜鉛中の鉛含量 (%)	電解条件
Pb-Sb	1,424	6.30	0.0304	Zn 40g/l H ₂ SO ₄ 150g/l 3A/dm ²
Pb-As	1,412	8.63	0.0138	
Pb	1,406	2.46	0.0104	
Pb-Ca	1,398	2.16	0.0082	
Pb-Te	1,390	2.10	0.0080	
Pb-Ag	1,361	1.71	0.0043	Zn 40g/l H ₂ SO ₄ 200g/l 3A/dm ²
Pb-Sb	1,426	6.60	0.0348	
Pb-As	1,420	9.47	0.0173	
Pb	1,420	4.32	0.0132	
Pb-Ca	1,405	2.43	0.0085	
Pb-Te	1,401	2.39	0.0085	3A/dm ²
Pb-Ag	1,373	1.98	0.0062	

微小電流を流し、その間の陽極電位を 1 min 毎に測定し、その表面の化成状態を検討してみた。第6図にみるように鉛のサルフェーションは -0.95V 付近の電位であらわれるが鉛—銀、鉛—テルル、鉛—カルシウムは30~40min くらいで急変。鉛は 80~90min。鉛—アンチモンは 90~100min。鉛—ヒ素になると 0.1A/dm² ではかなり長時間停点を続け変動を起さないで 0.3A/dm² としたところ第3図のようにただらとした特殊の変化を示した。この電位変動点までの時間の長さが

(1) 電流密度 0.1A/dm² の場合の陽極電位—時間曲線 (2) 電流密度 0.3A/dm²

第6図

第 7 図

腐食減量に大略比例していると考えられる。また $-0.4V$ より $-0.3V$ の間において鉛-アンチモンおよび鉛-ヒ素はそれぞれ停点を生ずる。これはそれぞれアンチモンおよびヒ素の溶出を意味している。この場合鉛-ヒ素は自然電極電位測定の際にはサルフェーションにそう長時間を要さなかったことよりヒ素の電解溶出が当然考えられ、その化成状態をみても他の合金に比し、非常に不安定な皮膜生成が考慮される。

ついで第7図は鉛合金中の添加金属%と陽極電位、腐食減量曲線である。第7図は高酸法における場合である。鑄造方法および熱処理などにより多少の差違はあるが、低酸法・高酸法ともに同じような変化を示している。この中、銀は2.5% (共晶点) までは陽極電位・腐食減量は減少を示しているが、2.5% を越すとむしろ逆に増加している。一方テルルは鉛の結晶粒をいちぢるしく微細化し、テルル 0.4% 付近において陽極電位・腐食減量の最小値がみられる。またアンチモンはその顕微鏡組織によると14% (疑共晶点) 以上になるとβ晶の異常組織が現われているが、ちょうどその付近までいったん増加してきた陽極電位・腐食減量は若干減少し、14% 以上になると再び増加している。状態図と添加金属-陽極電位・腐食減量曲線の間になんらかの関連性があるように思われるが、目下のところなんとも言えない。しかし、これらの図においていずれも添加金属%-陽極電位曲線と添加金属%-腐食減量曲線が同一傾向を示しており、これから陽極電位と腐食減量が比例していることが分る。

最後に電解液に不純物として塩素、マンガン、コバルトの各イオンを添加して、その影響をしらべた。添加量は塩素イオン $0 \sim 150 \text{ mg/l}$ 、マンガン・イオン $0 \sim 50 \text{ mg/l}$ 、コバルト・イオン $0 \sim 5 \text{ mg/l}$ である。第8図参照。まず塩素イオンおよびマンガン・イオンは純鉛、鉛-銀、鉛-アンチモンの陽極電位を約 $0.01 \sim 0.015V$ 低下させるが、鉛-カルシウムおよび鉛-テルルの陽極電位は約 $0.01 \sim 0.015V$ 逆に高めている。この際、腐食量

はいずれも増大せしめている。しかしコバルト・イオンの添加はすべての極の陽極電位を低下させるとともに、いずれの極の腐食減量をも減じ、鉛-カルシウムにおいてはとくに半減した腐食減量を示した。コバルト・イオンの添加により鉛および鉛合金陽極は、いずれも有効な酸素発生極となり、ち密な皮膜を生成するために陽極電位とともに腐食減量も減少すると考えられる。コバルト・イオンを加えると明らかに過酸化鉛の電位を示す時間が短くなる。これは過酸化鉛の皮膜の薄いことを示すもので、いいかえればコバルトがあるとコバルトがないときにくらべて皮膜が薄くて有効な酸素発生極となることを示す。

なお、圧延加工した試料は一般に加工しないものに比し、高い陽極電位を示し、大きい腐食減量、より悪い析

第 8 図

出亜鉛純度を示した。陽極電位の高いものは当然酸素過電圧も大きく、この場合できうれば、圧延加工したものはあまり使用しない方がよいように思われた。しかし、この際、加工度の回数にも影響するようである。

4. 結 論

以上の実験結果を総括して硫酸亜鉛電解液における不溶性陽極としての純鉛および各種鉛合金はつぎのように考えられた。

- 1) 一般的に陽極電位と腐食減量は密接なる関係があり、陽極電位の低いものほど、腐食減量は小さい。
- 2) サルフェーションの時間の長短は腐食減量に大約比例する。
- 3) 低酸法の場合に比し、高酸法は全般に再現性が乏しい。
- 4) 電解液中の硫酸濃度の増加に比例して陽極電位・腐食減量は高い値を示す。
- 5) 純鉛に比し、鉛—銀、鉛—カルシウム、鉛—テルルはいずれも有効な酸素発生極となり、析出亜鉛純度もまた良好である。
- 6) 鉛—ヒ素、鉛—アンチモンなど、とくに鉛—ヒ素

のように電解溶出をともない、再溶解の現象を示すものは電解採取には不適である。

7) 圧延加工せる試料は加工度合により陽極電位を高くする。

8) 不純物として電解液に添加せるコバルト・イオン 5mg/l までは良好な酸素過電圧を示し、腐食度合をきわめて低下せしめる。

9) 塩素イオン 100~150mg/l、マンガン・イオン 50mg/l までは一般に純鉛、鉛—銀、鉛—アンチモンの陽極電位を低下せしめ、鉛—カルシウム、鉛—テルルの陽極電位を高めるが、いずれも腐食量は増大せしめる。

終りにのぞみ実験に協力された当所・穴戸昭治君、横浜国立大学学生・小沢一夫君に感謝する。(本稿は昭和31年10月11日、日本金属学会講演大会発表、昭和32年10月14日、日本金属学会講演大会発表のもの。)

(1958. 7. 30 受理)

文 献

- (1) H.E.Haring, U.B.Thomas, Trans. Electrochem. Soc., **68**, 13 (1953)
- (2) J.J.Lander, J. Electrochem.Soc., **98**, 213 (1951)

光沢カドミウムメッキにおける光沢生成に 及ぼす添加剤の影響について

林 忠 夫*・石 田 武 男*

Study on the Bright Cadmium Plating (Effect of Addition Agents on the Formation of Bright Deposits)

Tadao HAYASHI*, Takeo ISHIDA*

Effect of addition agents on the formation of bright cadmium deposits from the cadmium cyanide baths has been studied.

Cathode polarisation measurements were carried out in the presence of several addition agents and, at the same time, the deposits obtained from these baths were analyzed by electron diffraction method and also by microscopic method, in order to elucidate the characteristics of the crystal structures with respect to the formation of bright deposits.

The results obtained are as follows:

- 1) The presence of very small amounts of metallic salts, such as Ni, Co, Fe, Cu, Zn and Hg, in the cadmium cyanide baths, did not remarkable affect the deposition potentials of cadmium, while they gave more positive values of hydrogen deposition potentials in the case of Ni, Co and Fe.
- 2) Addition of organic compounds, such as gelatin, peptone, dextrine, turkey red oil, heliotropine and coumarin, generally resulted in higher polarisation potentials of cadmium to give 30~100 mV. at 1 amp./dm².
- 3) Addition of organic compounds in conjunction with metallic salts usually made the cathode

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥東之町) University of Osaka prefecture, College of Eng.