ニッケル電解液中における鉛陽極の腐食について

(特にコバルトイオンの影響)

鶴 岡 武*・石 垣 洋*

On the Corrosion of Lead Anodes in Nickel Sulphate Electrolyte with Particular Reference to the Influence of Cobalt Salts.

Takeshi TSURUOKA* and Hiroshi ISHIGAKI*

The corrosion of lead and its alloy anodes in nickel sulphate electrolyte with and without cobalt was studied for the electrolytic conditions as to the kinds of electrode, time, current density, bath temperature, concentration of cobalt, etc.

From the research, it was found that the presence of cobalt ion in nickel sulphate electrolyte lowered the anodic potential of lead, but the corrosion of lead anode was not reduced.

In 1938, M. Rey and others reported that the presence of cobalt in sulphate electrolyte very much reduced the corrosion of lead anode. But it seems that the effect of the presence of cobalt does not necessarily reduce the anode corrosion depending upon the electrolytic conditions.

1. 緒 言

鉛および鉛合金が硫酸塩溶液の電解等の不溶性陽極として古くから広く利用せられ、欠くことのできないもので、従って研究もあらゆる面から行われている。しかしながらまだ不溶性陽極として十分なものとはいえない。昨今電解によって得られる金属において、特にその純度とそれに混入する不純物の点から、不溶性陽極としての鉛および鉛合金の向上が望まれている。

Maurice Rey¹⁾は硫酸塩溶液中にコバルトが微量存在する場合、これの鉛陽極に対する効果の研究においてコバルトが陽極の酸化をうけて Co_2O_3 として鉛表面に析出し、陽極表面に生成する $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ の分解を触媒的に促進せしめて、鉛表面に丈夫な PbO_2 の被膜を生成し、鉛の溶液中への溶解ならびに脱落を防止することを実験的に証明して注目をひき、特に亜鉛電解等において研究がなされた。しかしながらこれらコバルトの効果に関する研究は硫酸酸性溶液における場合が多い。

ニッケル電解においてはその電解液中に必ずコバルトが存在するもので、また中性に近い溶液が用いられている。このような場合に電解液中に存在するコバルトが鉛および鉛合金陽極の腐食にどのような影響をおよぼすものであるかの点についての研究は見当たらないので、種々な電解条件から研究を試み、ニッケル電解液中にコバルトが存在する場合、鉛および鉛合金陽極の腐食の緩和効果は、亜鉛電解におけるような効果は得られず、むしろ腐食を増加せしめる傾向にある結果を実験的に得たので

その結果についてのべる。

2. 実験資料および電解条件

2-1 実験資料

実験に使用した陽極はつぎのような組成のもので、一般に耐食性があると称せられる鉛合金で、それぞれ鋳込んで圧延したもの。これらの作用面積は 10 cm^2 とした。

鉛 (99.99% Pb), 鉛—銀 (0.97% Ag), 鉛—カルシウム (0.062% Ca), 鉛—アンチモン (6.02% Sb), 鉛—ヒ素 (2.36% As)

陰極はアルミニウム板 (99.9% Al) 10 cm^2 を使用した。

電解液に使用した薬品はいずれも市販の特級品とした。硫酸ニッケル中には必ずコバルトが存在するものであって、本実験に用いたものもニッケルの0.078%コバルト含有するものであった。本実験においてはこのコバルトを除去することも考えたが、これは容易でなくそのまま用いた。しかし鉄等は炭酸ニッケルで十分中和して空気酸化等行って除去した。

2-2 電解条件

電解条件としてはニッケル電解精錬において一般に用いられているものに大体従いつぎのようにした。

電解液組成は硫酸ニッケル 191.3 g/l (40 g Ni/l), ホウ酸 20 g/l (pH 5.8~6.0), コバルト添加の場合は電解液中ニッケル含量の1%とした。すなわち 0.4 g Co/l である。電流密度 1.5 A/dm^2 , 0.15 A 通電, 極間隔 7 cm , 電解温度 30°C , 電解時間 5 hr 。

電解はこの条件を中心として行った。

3. 実験方法

電解は一般に行われている方法に従った。直流電源と

* 横浜国立大学工学部 (横浜市内南区大岡町)
Faculty of Engineering, Yokohama National University,

しては鉛蓄電池を使用した。恒温槽中に合成樹脂製角形槽（容量 300 cc）を置いて電解液はそれぞれ 200 cc とし、電槽の両端に陰陽両極各 1 枚を密着させて固定し、銅電量計を直列に挿入して電解した。

電解中の陽極電位は 1 N 硫酸—硫酸第一水銀電極を標準として電位差計で直接法によつて測定した。図表中の電位の数値はすべて測定したそのままのものである。

陽極の鉛および鉛合金は電解前マンニット溶液（マンニット 50 g/l, カセイソーダ 80 g/l, 硫酸ヒドラジン 0.64 g/l）処理によって十分に酸化被膜を除去してから電解に用いた。電解終了後は再び上記溶液処理を行って酸化被膜を十分に除去し、電解前後の重量減を、使用した電氣量にて除して A.H. に対する腐食量とした。

以上の方法に従って、コバルト添加の有無について、陽極種類、電解時間、電流密度、電解温度およびコバルト濃度等種々変化させて、陽極の腐食量とその際の電位を求めた。

4. 実験結果および考察

4-1 陽極種類の影響

鉛および鉛合金 5 種類の陽極について電解液中コバルト添加の有無による腐食量と陽極電位との関係を求めたところ第 1 図のとおりであった。

この結果によると、コバルト無添加において鉛、鉛—アンチモン、鉛—銀陽極は耐食性であるが、鉛—カルシウム、鉛—ヒ素陽極は腐食量いちじるしく、電解的溶解が生じているようである。コバルト添加においては鉛—銀、鉛—カルシウム陽極がわずかに腐食量を減少、他の陽極は増加し、なかでも鉛—アンチモン、鉛—ヒ素陽極の腐食の増加は極めていちじるしい。陽極電位についてはコバルトの添加によって、いずれの陽極についても電位

は低下を示し、鉛陽極の電位の低下はいち

第 1 図 各種陽極の腐食量と陽極電位

じるしいものがあつた。本研究に用いた陽極の内では鉛陽極が最も耐食性をもつ。

4-2 電解時間の影響

電解時間の経過につれての陽極腐食量の変化をコバルト添加の有無に対して比較的耐食性の良い鉛陽極について求めると第 2 図のような結果を得た。また各時間ごとの腐食量と陽極電位との関係を求めると第 3 図のような結果を得た。

これによると、電解当初においてはいちじるしく腐食されるが、電解時間の経過につれて次第に耐食性被膜にておおわれ耐食性を増して来ることがうかがわれる。しかしながらコバルト添加の場合はこれを行わない場合に比して常に腐食量が多い。陽極電位については電解当初は低い値を示すが、耐食性被膜の生成と共に上昇することが見られる。しかしながらコバルト添加の場合が添加しない場合に比し電位はそれほど上昇せず常に低い値を示す。

電解中における電解液の pH をガラス電極にて求めると第 4 図のような結果を得た。

これによると電解開始時 pH 6 のものが電解 1 hr にして pH 3 以下となつて、これ以後は pH の変化は極めてゆるやかとなり、5 hr 電解後も pH 2.25 であつた。これは電解液中のホウ酸の作用によるものと考えられる。

4-3 電流密度の影響

電流密度 0.015 A/dm² から 1.5 A/dm² の間において、鉛陽極を用いてコバルト添加の有無における 2 hr および 5 hr 電解の陽極鉛腐食量と電流密度との関係を両対数グラフに求めると第 5 図のようになって、それぞれの場合においては大体直線関係が得られた。

この結果から、実験範囲の電流密度においては、この低下によって陽極鉛の腐食量はいちじるしく増大する。そしてコバルト添加によってこれがない場合に比較して腐食量は常に多く、電流密度の低下につれていちじるしくなる。

第 2 図 各時間における鉛陽極腐食量

第 3 図 各時間の鉛陽極腐食量と陽極電位

第4図 電解中電解液のpH変化

上記5hr電解における腐食量と陽極電位との関係を片対数グラフに求めると第6図のようになった。

これによると、電流密度の低下にともなって陽極電位も低下する。コバルト添加の場合は、これがない場合に比して常に陽極電位は低い。

4-4 電解温度の影響

電解温度 20~50°C における鉛陽極の腐食を求めると第1図(A)のような結果を得た。

これによると、この温度範囲においては 30°C 電解の腐食が最も少ない。そして温度の上昇と共に腐食量は増加して来る。コバルト添加の場合は、これのない場合に比して、20°C の場合を除いては腐食量は大きい。

この場合において、腐食量と陽極電位との関係を求めると第7図(B)のような結果を得た。

この結果によると、温度の上昇にともなって陽極電位は低下を示す。コバルト添加の場合は、添加しない場合に比して常に陽極電位は低くなる。

4-5 コバルト濃度の影響

コバルト濃度については、電解液中ニッケル含量 (8g Ni/200 cc) の 0.5, 1.0, 1.5% コバルトを電解液中に添加して、鉛および鉛-銀陽極の腐食を求めると第8図(A)のような結果を得た。なおコバルトを添加しない場合は電解液中にコバルトを含まないものとした。

この結果によるとコバルト添加量の増加につれて鉛陽極の腐食量は増加するが、鉛-銀陽極は減少して来る。この腐食量と陽極電位との関係を求めると第8図(B)のようになった。なおこの際にコバルト電解、すなわち電解液としては硫酸コバルト (40g Co/l) に

第5図 電流密度の変化と鉛陽極腐食量

第6図 各電流密度における鉛陽極腐食量と陽極電位

ホウ酸 (20 g/l) を添加したニッケル電解液と類似の組成のものを用い、ニッケルの場合と同様な条件にて電解したときの鉛陽極の腐食量と陽極電位を図示した。

この結果によるとコバルト添加量の増加につれて両陽極共陽極電位は低下を示した。

コバルト電解における鉛陽極の腐食は多く、陽極電位の低下もいちじるしい。

以上ニッケル電解液中コバルトの有無による鉛陽極の腐食について、その腐食量と陽極電位を、陽極種類、電解時間、電流密度、電解温度およびコバルト濃度等の変化から求めたが、コバルトの添加によって鉛および鉛合金の腐食量の減少する傾向は極めて少なく、むしろ増加する傾向にあるようで、しかしながら陽極電位はいずれも低下を示した。従ってニッケル電解液における鉛陽極の腐食は硫酸酸性の亜鉛電解におけるような場合とは反対の傾向を示し、コバルトイオンは耐食性を与える効果はほとんど望めないことが実験的に明らかとなった。

(A) 各温度における鉛陽極腐食量
(B) 各温度の鉛陽極腐食量と陽極電位

第7図

(A) コバルト濃度に対する陽極腐食量
(B) 各コバルト濃度の陽極腐食量と陽極電位

第8図

ニッケル電解と亜鉛電解との根本的相異の一つとして、前者は中性に近い微酸性の溶液であるが、後者は2N前後のかなり強い遊離硫酸酸性溶液である。そこで亜鉛電解の中性に近い溶液における鉛陽極の腐食に及ぼすコバルトイオンの影響を求めてニッケル電解の場合と比較の実験を行った。この結果は第9図の通りであった。この第9図の条件は第1表のようであり、いずれも5hr電解から得たものである。この表中①から④までは前実験結果そのままである。亜鉛電解については⑤は硫酸亜鉛溶液を酸化亜鉛末で十分に中和してろ過して得たもの。コバルト添加の場合はニッケル電解のときと同様の量を添加した。⑥の場合は⑤と同様であるが、電解中に生成する硫酸を中和するために酸化亜鉛末を電解液に浮遊させた。他はニッケル電解と同様な条件にて電解した。⑦は一般の亜鉛電解に近い条件で電解したもの。コバルト添加の場合のみコバルト量を実際の場合より多くしたものである。

この結果によると、亜鉛電解においても電解液が中性に近くなるに従って、コバルト添加の有無による鉛陽極の腐食量の差はいちじるしく減少する。そして⑦からわかるように中性に近くなると、コバルトイオンの鉛陽極腐食の防止効果は表われなくなる。また陽極電位は中性に近くなるほど次第に低下する。そしてコバルト添加の場合は常に添加のない場合より電位は低い。またごく中性に近くなると腐食量も陽極電位もニッケル電解の場合に近い値を示すことを知った。これらのことからコバルトイオンの鉛陽極の腐食防止の効果は条件によってかな

第9図 各種電解における鉛陽極腐食量と陽極電位

第1表 第9図の電解条件の説明

電 解 種 類	電 解 条 件
① ニッケル電解	pH 6→2
② "	"
③ "	"
④ コバルト電解	"
⑤ 亜鉛電解	60g. Zn+(0.4 g Co)/l pH 6→H ₂ SO ₄ 生成
⑥ "	" ZnO添加 pH6→3
⑦ "	60g Zn+100g H ₂ SO ₄ +(40mg Co)/l

りの相異があるようである。

Maurice Rey らの研究についてはその概要を緒言にのべたが、硫酸塩溶液中にコバルトが存在することによって、これを電解すると、鉛陽極表面にCo₂O₃が析出して、生成した過硫酸鉛を触媒的に分解して、鉛表面に丈夫な過酸化鉛の被膜を生ずるとしている。筆者の研究²⁾によると、このコバルト2価の鉛陽極酸化によるCo₂O₃の生成は、亜鉛電解液中性に近いpH 6附近の溶液において、C. D. 0.5~1.0 A/dm², 60°Cの条件で陽極鉛上に良好な析出を得る。ニッケル電解においても、中性に近い亜鉛電解液の電解におけると同様に、電解液中にコバルトが存在する場合は、明らかに陽極上に黒色のコバルト酸化物の析出が見られる。従って電解によって過硫酸鉛が生成するならば、これを触媒的に分解促進して丈夫な過酸化鉛の被膜の生成が考えられるが、このような結果の得られなかったのは、中性に近いコバルト含有溶液の電解においては、陽極電位の結果が低いと共に、過硫酸鉛の生成が不十分のためによるものではないかと推定される。なおこれ等の点に関してはさらに研究を行って明らかにする考えである。

5. 結 言

ニッケル電解とはほぼ等しい条件において、その電解液中にコバルトイオンの存在の有無による鉛および鉛合金陽極の腐食を、陽極種類、電解時間、電流密度、電解温度、コバルト濃度等の変化による実験から求めた。

この結果から、ニッケル電解液における鉛陽極はコバルトイオンの存在によって陽極電位は低下するが、陽極の腐食を減少せしめる効果はあまり見られず、むしろ増加する傾向がある。従来硫酸塩溶液中にコバルトの存在は、鉛陽極腐食を減少せしめる効果があるといわれていたが、電解の種類および条件によっては必ずしもこのような効果があるとはいえないことを実験的に確かめた。

本研究に対して東京大学小川芳樹教授より御懇篤な助言をいただいた。また実験に対して浅岡緑雄君の御助力

を得た。ここに併せて深甚なる感謝をささげる。(本研究は昭和32年6月金属表面技術協会第15回大会に発表したもの)(1957. 7. 10受理)

参 考 文 献

- 1) M. Rey, P. Coheur and H. Herbiet: Trans. Electrochem. Soc. 73(1938) 315
- 2) 鶴岡: 横浜国立大学工学部紀要 2 (1953) 189