

# 亜鉛製錬に関する研究 (第8報)

## 含銀鉛陽極の腐食と含銀量の関係について

福 島 清 太 郎\*

Studies on Electrolytic Refining of Zinc. (VIII) Corrosion of Lead Anodes Alloyed with Various Amounts of Silver. By Seitaro FUKUSHIMA.

Lead anodes alloyed with silver in amounts up to 3 per cent were tested and the quantities of lead in the oxide films and the slimes which resulted from the disintegration of the anode were measured.

From the results of corrosion studies conducted under the conditions of zinc electrolysis, it was found that a small addition of silver to the lead anode brought about much improvement in stability of the oxide film, decreasing slime formation. This effect of silver increases up to 1.5 per cent Ag, but further increase in silver of the anode tends gradually to increase slime formation.

The thickness of the oxide film increases linearly with increase in silver of the anode, as if the silver would aid increasing porosity of the oxide film.

Total lead quantities of the oxide film and the slime show the minimum at 1 per cent silver-lead alloy anode. (Received June 10, 1960)

### 1. 結 言

陽極に鉛または鉛合金が使用される限り、陰極への鉛の混入は不可避であり、その量は陽極の腐食量に比例するとみてよいであろう。そのため腐食の少ない陽極が要求されるが、現在実操業に広く使用されている陽極は 0.5~1% Ag の鉛合金である。これは Tainton<sup>1)</sup> によつて実用に供せられて以来引き続き採用されているものであるが、勿論これに代るべき鉛系合金について数多くの研究が行われて来た<sup>2)</sup>。その結果特殊な組成をもつ陽極について幾つかの特許も出ているが<sup>3)</sup>、Pb-Ag 系合金に比して何れも決定的な利点がなく、また使用中に合金成分が溶出する等のために実用されていない。このように Pb-Ag 系合金に優る合金は目下のところ期待し難いので、Pb-Ag 系合金が陽極として更に耐食性があるものとするにはどうしたらよいかというのが差当つての問題であろう。

陽極の腐食は不溶性陽極としての耐用年数の問題であり、また酸化皮膜の生長にともなう陽極電位の上昇等、多くの問題に関連して来るが、ここで問題とする亜鉛の鉛含有率と直接関係があるのは陽極の酸化皮膜が崩壊して電解液に微細な PbO<sub>2</sub> 粒子として浮遊して来る点にある。通電初期を除いて陽極からの Pb<sup>++</sup> イオンの溶出は考えなくてよいが、一旦陽極から脱落した PbO<sub>2</sub> 粒子はそれ自体が陰極へ混入して行くとともに電解液に溶出して Pb<sup>++</sup> イオンとして析出する原因にもなる<sup>4)</sup>。したがつて亜鉛の鉛含有率を低下させるため先づ初めに採るべき手段は陽極における酸化皮膜の脱落を防止することにあると思われる。

本報は Pb-Ag 系合金を陽極として亜鉛電解の条件のもとに腐食試験を行つた結果について報告する。一般に使用されている 0.5~1% Ag-Pb 合金陽極の含銀量の決定には経済的な面も加味されているが、これを純粋に腐食の面だけを対象とした場合においても果して妥当であるかどうか

選鋅製錬研究所報告 第329号

\* 東北大学選鋅製錬研究所

1) Tainton, U.C.: Brit. Pat. 280,103 (Apr. 29, 1927).

2) Hanley, H.R., C.Y. Clayton, and D.F. Walsh: A.I.M.E. Trans. (1930), 275; (1931), 142.

3) Lowe, S.P., M.K.T. Reikie, G.H. Kent, and G.W. Long: U.S. Pat. 2,419,722 (Apr. 29, 1947); Isherwood, E.I.: U.S. Pat. 2,602,775 (July 8, 1952).

4) 渡辺元雄, 福島清太郎: 選研彙, 13 (1957), 13.

か酸化皮膜量及び脱落鉛量の面から検討した。

## 2. 実験方法

### (1) 陽極の製造

鉛は電気鉛を、銀は純度99.99%の試薬粒状銀を使用し、鉄ルツボで熔融した。鑄型は鉄製金型で、ニクロム線炉中で約300°Cに予熱しておき、約400°Cの鑄込温度で注入した。鑄込後室温に放冷して取出した7cm×7cm×0.3cmの板から4cm×5cmの大きさに切り取つて陽極とした。

### (2) 陽極の処理

第7報に記した処理と同じ方法により実験毎に研磨処理を行つた。

### (3) 腐食の条件

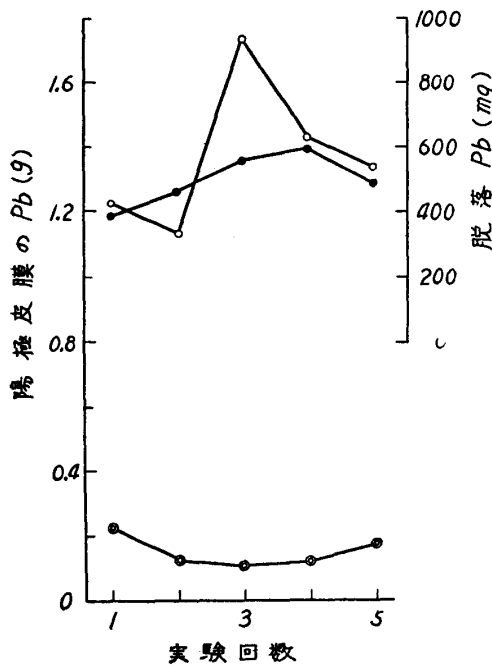
第7報における回分試験と同じ方法を採用した。陽極の両側に陰極をおき、夫々ビニロン布の隔膜で包んだ。実験はすべて40°C, 7A/dm<sup>2</sup>で行つた。

### (4) 分析法

陽極の酸化皮膜の鉛及び脱落した鉛の分析は第7報と同様に行つた。

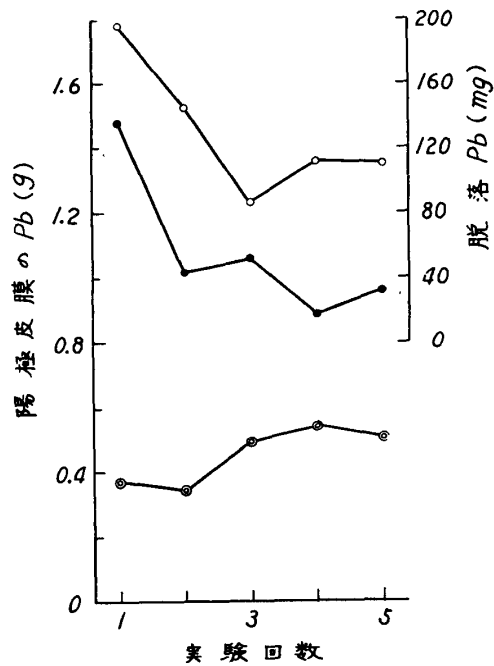
## 3. 実験結果

純鉛から3% Agまでの含銀量のものについて同じ実験を5回繰返した結果を第1~6図に示した。第1表はその5回の実験の平均値を示したものである。



第1図 純鉛陽極の腐食

- ◎ 陽極酸化皮膜の鉛
- 不含マンガン電解液における脱落鉛
- 含マンガン電解液における脱落鉛



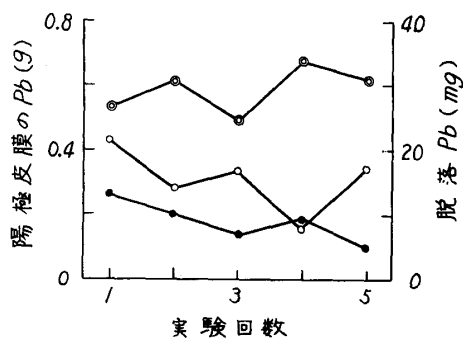
第2図 0.5% Ag-Pb 合金陽極の腐食

- ◎ 陽極酸化皮膜の鉛
- 不含マンガン電解液における脱落鉛
- 含マンガン電解液における脱落鉛

純鉛陽極の特徴は含銀陽極に比して酸化皮膜の鉛量が少く、脱落鉛量が非常に多いことである。この酸化皮膜は予備通電、本測定を通じて96時間に蓄積されたものであるが、本測定の各24時間に脱落した鉛量の約1/3に過ぎない。したがって純鉛陽極では皮膜の蓄積による耐食性の増加は期待することが出来ないと云えよう。たゞ実験結果の再現性は非常によく、酸化皮膜の鉛量は実験毎にほとんど一定した値を得た。

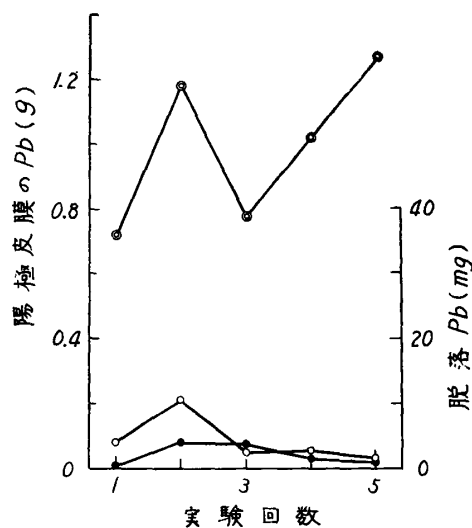
含銀鉛陽極では含銀量の増加とともに酸化皮膜量が増加し、実験を繰返す毎にその量は大きく

変動する。陽極から脱落する鉛量は陽極に銀が入ると急速に減少し、1~2% Agで最低値に達する。その後再び増加するようになるが、これは電解液がマンガンを含むと含まざるとに拘らず傾向は同じである。たと平均するとマンガンを含む電解液の方が脱落鉛量は少ない。



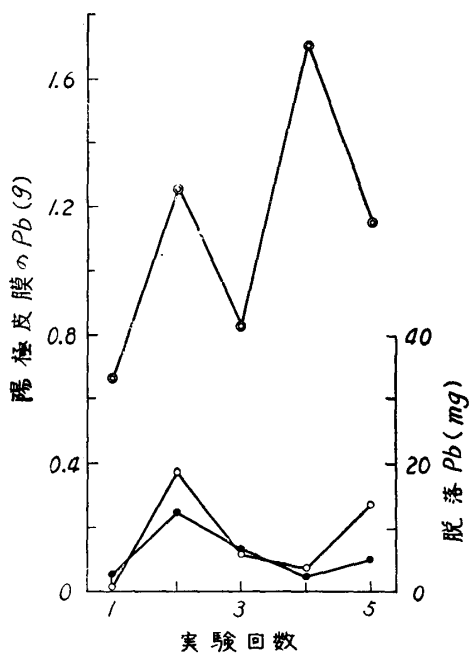
第3図 1% Ag-Pb 合金陽極の腐食

- ◎ 陽極酸化皮膜の鉛
- 不含マンガン電解液における脱落鉛
- 含マンガン電解液における脱落鉛



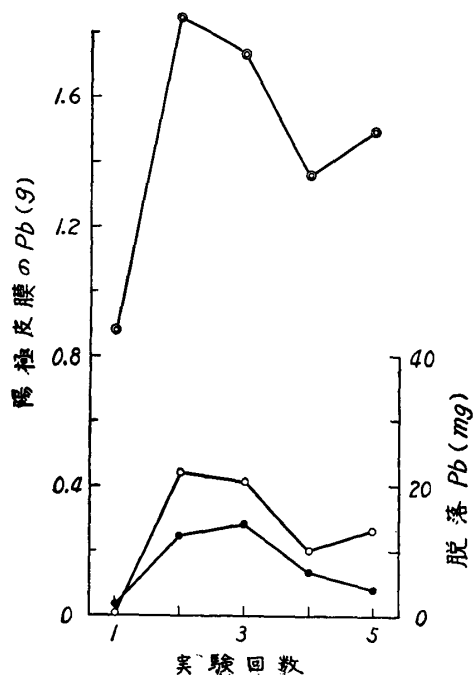
第4図 2% Ag-Pb 合金陽極の腐食

- ◎ 陽極酸化皮膜の鉛
- 不含マンガン電解液における脱落鉛
- 含マンガン電解液における脱落鉛



第5図 2.5% Ag-Pb 合金陽極の腐食

- ◎ 陽極酸化皮膜の鉛
- 不含マンガン電解液における脱落鉛
- 含マンガン電解液における脱落鉛



第6図 3% Ag-Pb 合金陽極の腐食

- ◎ 陽極酸化皮膜の鉛
- 不含マンガン電解液における脱落鉛
- 含マンガン電解液における脱落鉛

純鉛及び 2.5% Ag 合金を除いて、その間の組成を有する陽極は何れも樹枝状晶を呈するが、マンニット・アルカリ熱溶液で酸化皮膜を剝離した後の腐食面はこの樹枝と樹枝の間、即ち共晶部分が溝になっており、酸化がこの部分で深く進行することを示した。更に共晶組成 2.5 Ag を越えると初晶の銀を中心にした放射状の組織が現われるが、この場合の腐食面は写真2に示す如くその中心部が腐食されて穴になっている。2.5% Ag-Pb 合金陽極では勿論このように腐食が

特に進行する部分はないが、写真1をみると腐食が全面に涉つて非常に進行し易い状態にあることがわかる。以上の点から考えると銀を含有する陽極は此の場合の腐食条件では含銀量に比例し

第1表 含銀量が異なる各陽極の平均腐食量

含銀量 (%)	陽極面の前処理	実験回数	不含 Mn 電解液の脱落 Pb (mg)	含 Mn 電解液の脱落 Pb (mg)	酸化皮膜の Pb (mg)	腐食 Pb の合計 (mg)
0	研 磨	5	565.4 (206.0)*	493.7 (72.5)	150.9 (43.9)	1210.0 (236.8)
0.5	研 磨	5	130.0 (37.7)	56.3 (41.2)	450.3 (81.6)	636.6 (58.8)
1	研 磨	5	15.5 (4.6)	9.0 (2.7)	583.3 (64.9)	607.8 (61.4)
2	研 磨	5	4.2 (3.3)	2.3 (1.5)	992.3 (218.6)	998.8 (219.6)
2.5	研 磨	5	8.6 (6.7)	5.8 (3.7)	1123.9 (362.4)	1138.3 (364.2)
3	研 磨	5	13.3 (8.0)	7.9 (4.8)	1461.6 (336.0)	1482.8 (348.1)

\* ( ) は標準偏差を示す。

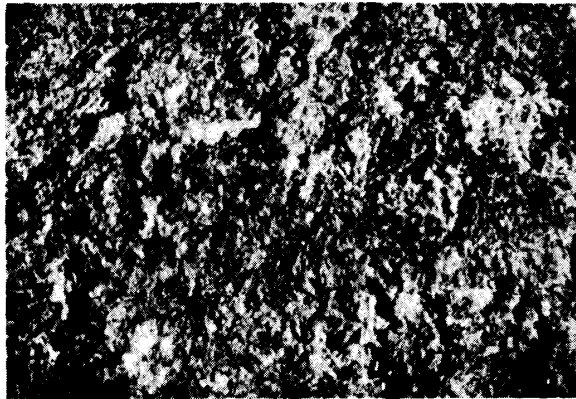
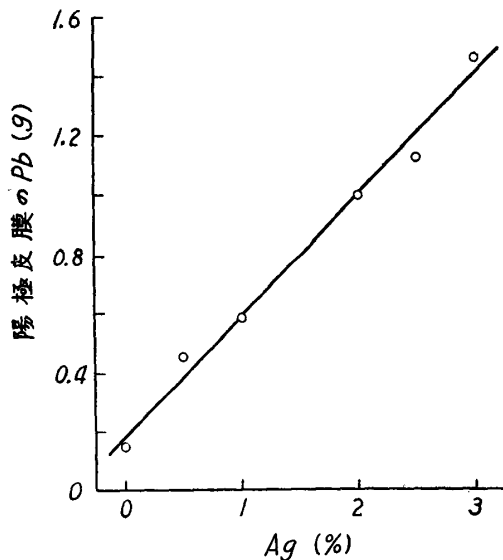


写真 1. 2.5% Ag-Pb 合金陽極の腐食面 (×38)



写真 2. 3% Ag-Pb 合金陽極の腐食面 (×38)



第7図 陽極の酸化皮膜と含銀量の関係

なつて脱落鉛量が減少する原因にも関連して来ると思われる。

一方純鉛陽極の酸化皮膜はほとんど蓄積することなく脱落してしまうが、これに対し

て酸化が進行し、しかもその酸化皮膜は非常に透過し易いものであるということができよう。

#### 4. 酸化皮膜の鉛量と含銀量の関係

各陽極の酸化皮膜量の平均値と含銀量の関係を求めると第7図に示す如く直線になる。

即ち酸化皮膜の鉛量は陽極の含銀量に比例して増加するが、その理由はよくわからない。恐らく銀が電解液に溶出し、そこに生じた空間に電解液が滲透して更に酸化を促進するためであると考えられる。溶出時の銀は高原子価状態にあると思うが、陽極面まで拡散して水による還元をうけ<sup>5)</sup>、これが陽極電位を低下させる原因にもなつていると考えられる。また PbO<sub>2</sub> 皮膜の中に空間を生ずると考えることは後述の如く含銀量の増加にとも

5) Latimer, W.M. : Oxidation Potentials. 2nd Ed. (1952), 188.

Burbank<sup>6)</sup> は Pb と PbO<sub>2</sub> の結晶格子定数が格子の連続を許容し得る限度以上に異なる面があることを明らかにし、そのため皮膜の崩壊が起ると説明した。

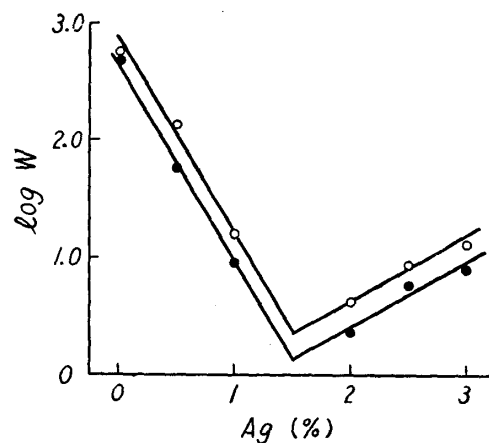
### 5. 脱落鉛量と含銀量の関係

第8図は縦軸に脱落鉛量の対数をとって、横軸に陽極の含銀量をとって両者の関係を示したものである。その結果は反対の傾向を有する二直線となり、1.5% Ag 附近で交わる。即ち脱落鉛量は含マンガン、不含マンガン何れの電解液においても 1.5% Ag-Pb 合金陽極で最も少なくなることを予想される。

純鉛陽極は前述の如く、皮膜が崩壊し易いので脱落鉛量は非常に多いが、陽極に銀が入ると脱落鉛は急に減少してくる。その理由はやはり不明であるが、銀の存在は既述の如く酸化皮膜の生長を促進するものであるから、一般に云われるように陽極電位の低下によつてその酸化が阻止されるということでは説明し難いようである。陽極電位の低下が間接的に腐食の抑制に効果があることは確かであるが、陽極電位の低下は腐食の結果として現れると考えるべきであり、脱落鉛が減少する直接の原因とは考えられない。著者は銀の存在が陽極基体と PbO<sub>2</sub> 層の連絡に何らかの形で貢献していると考え、その理由として前項に述べた如く、銀が電解液に溶出して生じた空間が Pb と PbO<sub>2</sub> の結晶格子定数の差による歪を吸収する作用があると考えた。あるいは更に樹枝状組織にみる如く、酸化皮膜の中でも初晶としての純鉛の部分と共晶部分に相当する皮膜が交互に存在し、初晶部分の酸化にともなう歪が共晶部分の皮膜に吸収されることも考えられる。とすれば共晶組成以上の含銀量においてはその規則性がなくなり、鉛の脱落が増えて来ることも理解出来よう。

### 6. 陽極の腐食と含銀量についての考察

こゝで行つた腐食試験は実験毎に酸化皮膜を剝離し、表面に皮膜がない条件で実験を開始した。この場合皮膜を剝離することなく、長時間電解を継続すると皮膜の生長に応じて電解液の滲透が減少し、ある程度まで皮膜が蓄積されれば、それ以上腐食が進行する速度は急速に減少するかも知れない。しかし一面からみて皮膜を剝離して、腐食を促進することは長期間に渉つて推移する陽極の腐食の状況を短時間で知る一手段とも考えられる。即ち第1～6図に示した図の形だけでその陽極の耐用年数もある程度推察出来るが、更に2% Ag 以上の含銀陽極では日数が経過するとともに酸化皮膜の鉛量は益々増大することが予想出来るし、一方純鉛陽極の如く、最後まで同じ状態で腐食されて行くことも予想出来よう。

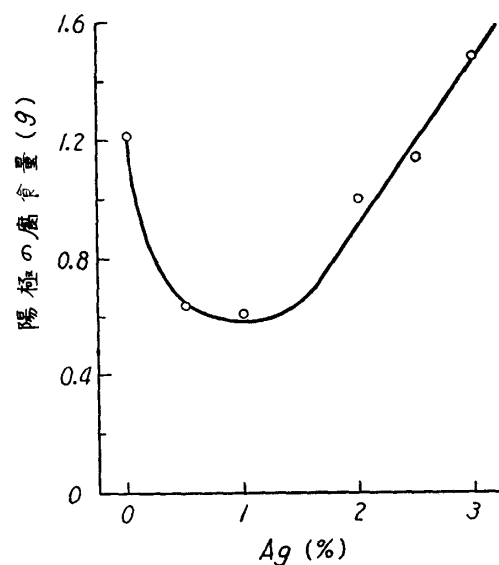


第8図 脱落鉛量と含銀量の関係

W: 脱落鉛 (mg)

○ 不含マンガン電解液における脱落鉛

● 含マンガン電解液における脱落鉛



第9図 陽極の全腐食量と含銀量の関係

6) Burbank, J.B., and A.C. Simon: J. Electrochem. Soc., 100 (1953), 11.

以上の如く各陽極の腐食は夫々特有の形で変化するが、それを平均した腐食量と含銀量の関係は第9図のようになる。こゝにおける腐食量は前項に述べた酸化皮膜の鉛量と脱落鉛量の合計であるが、その合計量は1% Ag 附近で極小となる。0.5~1.5% Ag の範囲は腐食量の差はほとんどないが、0.5% Ag 以下では脱落鉛量が多くなり、また1.5% Ag 以上では酸化皮膜の鉛が増加して来る。

現在実操業で使用されている0.5~1% Ag-Pb合金陽極は以上の結果に示すとおり、単に腐食の面だけからみた場合も確かに合理的なものであることがわかつた。しかしなお含銀量を増やすことが出来れば1.5% Ag-Pb合金陽極がよく、脱落鉛量は更に減少するものと期待される。

## 7. 結 言

Pb-Ag系合金陽極の含銀量が陽極の腐食に及ぼす影響について検討した。実験結果を総合すると第7, 8, 9図のようになる。陽極の酸化皮膜は純鉛極ではその大部分が崩壊して脱落するが、含銀鉛陽極の場合は含銀量の増加に比例して増加し、その皮膜は非常に透過し易いものであることがわかつた。一方陽極から脱落した鉛量はその対数をとつて含銀量との関係を図示すると、反対の傾向を有する二直線となり、1.5% Ag 附近で脱落鉛量の極小値を示した。結局両者を合計した腐食量は1% Ag で最小となり、1% Ag-Pb合金陽極が単に腐食の面だけを対象とする場合も合理的なものであることがわかつた。

終りに御指導賜つた渡辺元雄先生に厚く感謝の意を表する。