

亜鉛電鍍における陰極亜鉛の腐蝕

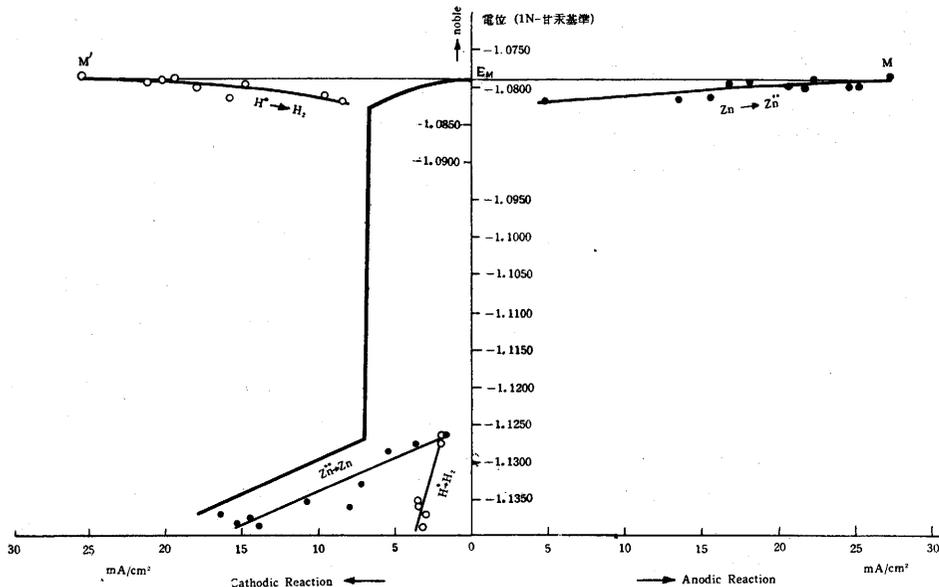
久松 敬 弘・菊 川 栄 一

亜鉛の電解製錬においては析出の電流効率低下の一つの因子として陰極亜鉛の腐蝕溶解が問題となる。このことに関連して、solution-level corrosion に対する対策を講じて、通常行われるアルミニウム母板に代って亜鉛母板を使用する試みが行われ出した。これらの問題に対する基礎的な研究として、純度の高い電解液中における焼鈍亜鉛板の溶解と析出について実験した。溶解液は 99.99% 亜鉛地金を特級硫酸に溶解、特級亜鉛華で中和し過したもから再結晶させた硫酸亜鉛を用いて作り、濃度は条件を中酸法にとって Zn 59.4g/l, H₂SO₄ 151.5g/l である。実験温度は 40.0°C とした。このような電解液に亜鉛を浸漬すると、(当量の) 水素を発生しながら溶解するから、この時測定される定常な電位は腐蝕電位であって平衡電位ではない。実験方法は局部電池の分極曲線を求める Equivalent Corrosion Current Method¹⁾ により、装置は以前に酸中における鉄の局部電池挙動をしらべた²⁾ ときに用いたのと同じ H 字管で、中央に隔壁をおいて両極室を分けてある。亜鉛板は 99.99% 地金を高温圧延・焼鈍したもので、露出面積(主に 10×20mm) 以外はシリコンでまわっているので solution-level corrosion の問題は入らない。まず結果を示すと図のようになる。図の EM は自然腐蝕の定常電位で、M は 1 時間自然腐蝕を行わせたときの亜鉛の重量減少から Faraday の法則によって換算した平均の腐蝕電流である。

ら出発している。—●— 曲線(1)が得られ、水素発生量と電位の関係から M' よりの —○— 曲線(2)が得られる。電位と外部電流とから陰分極曲線(太線)が得られる。自然腐蝕量がかなり大きいにもかかわらず外部陰極電流が 7.0mA/cm² になると腐蝕がとまって、この臨界電流密度で電位の大きな飛躍があって、これ以上の電流では massive な亜鉛の析出がおこる。亜鉛の溶解する電位の範囲で、陰分極によって水素発生速度が曲線(2)のように減少すること、腐蝕電流より小さい陰極電流によって腐蝕がとまるということは、こうして求めた曲線(1)が真の局部電池アノード分極曲線を表わしていないことを物語っている。この現象がおこるのは液中の亜鉛イオン濃度が高いことによるものであって、酸のみの液(50g/l H₂SO₄ につき実験)では水素発生は陰分極とともに増大する。亜鉛の析出範囲では水素は外部電流の増加とともに小さな値から増加する。この場合の水素は勿論亜鉛と同時に放電したものである。析出範囲においても同様に、亜鉛の重量増加・水素の発生量から析出速度を電流に換算して図示してある。

図には示していないが、1 時間自然腐蝕させて、その定常電位から出発して、5 分毎に 2.5mA/cm² の速度で陰分極曲線をとって行くと、35mA/cm² 程度の大きな電流でないといふ亜鉛析出がおこらない。この場合と前述の場合との大きな差は亜鉛板中に存在するか又は溶けて再析出

した不純物によるものと思われる。なお陽分極の場合についても測定した。陽分極は極めて小さく、亜鉛は Piontelli³⁾ のいわゆる "intermediate metals" の一つであることがよく分るのであるが混乱するから図示していない。
(1954. 2. 26)



M' は同時に測定した水素発生量の 1 時間の総量から換算したものである。次に試料を浸漬と同時に、外部電源を用いてこれに 1 時間一定の陰極電流を流し(相手極は白金)分極させる。重量減少と電位との関係から図の M が

- 1) 岡本 剛, 電気化学 22, 26, 1954
- 2) 久松・菅野, 日本金属学会誌 17, 149, 1953
- 3) Piontelli, Corrosion 9, 115, 1953 等