

鉛合金アノード上の二酸化鉛の量 に関する考察

野 坂 肇

On the Amount of PbO₂ on Lead Alloy Anode

Hajime NOZAKA

Anodic behavior of Pb-Ca and Pb-Ag-Ca alloys in sulfuric acid solution has been investigated by means of potential measurement and quantitative analysis of PbO₂ on the anode.

The aim of this report is to clarify the rate of formation of PbO₂ on the anode, and to find out an effective method to estimate the value of Pb alloys for the anode.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) The rate of formation of PbO₂ on the anode is not constant with time even in the range of 0-2 (day).
- (2) E vs. log b₁ plot may be effective to classify the corrosion behavior of Pb alloys, but E vs. log b₂ plot is not effective so much, where
E ; anode potential
b₁ ; rate of formation of PbO₂ in the time range of 0-1 (day)
b₂ ; rate of formation of PbO₂ in the time range of 1-2 (day)

1. 緒 言

表 1 試料合金の組成

亜鉛の電解採取においては、Tainton らの報告¹⁾以来、アノード材として純鉛に代わり鉛-銀合金が使用されてきている。著者らは鉛-銀合金をさらに改良するためには銀の役割を明確にする必要があると考え、研究を行ってきた。そして前報²⁾において、鉛-銀合金アノード上の二酸化鉛の量について検討を加えた。

また鉛蓄電池のアノード基板の開発や改良を目的とした研究の中で鉛-銀-カルシウム合金が注目され、最近栗原ら³⁾によって亜鉛電解採取用アノードへの使用が検討された。

そこで著者は鉛-カルシウム合金および鉛-銀-カルシウム合金アノードについて生成する二酸化鉛を定量し、純鉛および鉛-銀合金アノードについての結果と比較した。そして鉛合金アノード上の二酸化鉛の生成速度を明らかにし、それとアノード電位との関係によってアノードとしての鉛合金を評価する方法について検討してみたので、その結果を報告する。

試料記号	含有量 (wt%)	
	銀	カルシウム
Ca - 0.1	—	0.09
Ca - 0.3	—	0.32
Ca - 0.6	—	0.63
Ca - 0.8	—	0.79
0.2-0.1	0.21	0.13
0.2-0.3	0.23	0.32
0.2-0.7	0.21	0.70
0.2-0.9	0.18	0.91
0.5-0.1	0.49	0.08
0.5-0.3	0.48	0.29
0.5-0.5	0.47	0.54
0.5-1	0.48	0.96
1 - 0.1	0.92	0.10
1 - 0.3	0.94	0.29
1 - 0.5	0.91	0.46
1 - 1	0.92	0.93

鉛合金アノード上の二酸化鉛の量に関する考察

2. 試料および実験方法

鉛-カルシウムあるいは鉛-銀-カルシウム合金は、鉛あるいはあらかじめ鑄造した鉛-銀合金と過量の金属カルシウムとを鉄製ルツボに入れ、表面をカルシウムカーバイドで覆い約 1000 °C で熔融・攪拌し金型に鑄込んで作ったものである。試料合金の銀およびカルシウム含有量の分析結果を表 1 に示す。これらの分析に際してまず試料合金を硝酸で溶解しカルシウムについてはキレート滴定法により、銀については P-ジメチルアミノベンジリデンロダニンを用いた吸光度法⁴⁾によって定量した。

著者らが既に報告⁵⁾した様に、鉛-銀合金では金型鑄造した試料（急冷凝固試料，C）と徐冷凝固試料（SC）とでは明らかに挙動が異なる。そこで鉛-銀-カルシウム合金についても急冷凝固試料と徐冷凝固試料とを作製した。鉛-カルシウム合金では徐冷処理によって鉛とカルシウムとが分離してしまい目的とする徐冷凝固試料は得られなかった。鉛-銀-カルシウム合金についてもカルシウムが分離する恐れがあったが、徐冷処理した合金のカルシウム含有量は処理前のそれと変らなかった。

試料アノード表面の処理方法，電解条件および二

酸化鉛の定量方法は前報²⁾と同様である。

3. 結果および考察

各試料アノードについて二酸化鉛を定量した結果を図 1 ~ 4 に示す。これらの結果から最小二乗法を用いてそれぞれの回帰直線を求めると、鉛-銀合金の場合と同じように、必ずしも原点を通らないことがわかる。著者らは以前表面をエッチング処理しないアノードについて二酸化鉛の量を測定した際、その生成速度が一定でないことを見出し、二酸化鉛の生成過程に原因があると考えた⁶⁾。しかし前報²⁾および今回の実験結果をそれによって説明できないことは明らかである。また実際に電解時間 0 において二酸化鉛を定量しても実験誤差の範囲で 0 であった。

この矛盾を解決するために図 1 ~ 4 における電解時間 0 ~ 1 日の傾きを b_1 (mol/cm²・day), 1 ~ 2 日のを b_2 (mol/cm²・day) と表わすことにする。そして b_1, b_2 についてそれぞれ次のように考える。

- b_1 : 合金上に酸化物膜がない状態での二酸化鉛の生成速度。
- b_2 : 酸化物膜が存在する状態での二酸化鉛生成速度。

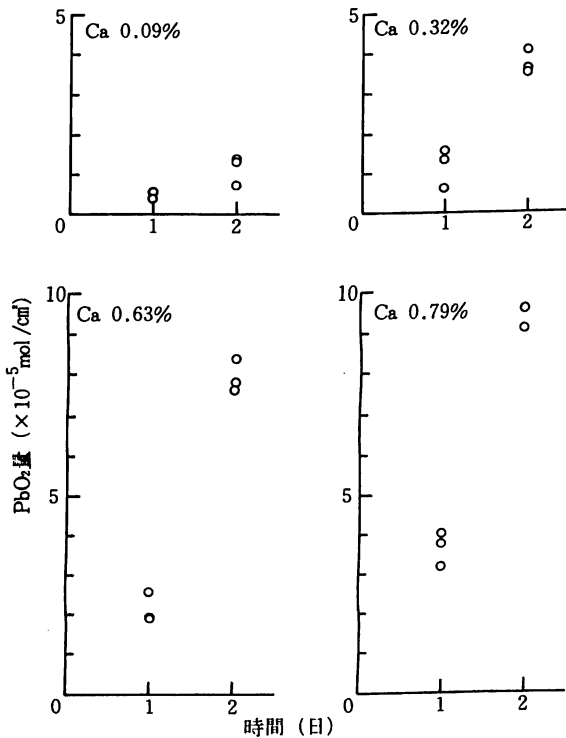


図 1 Pb-Ca 合金アノード上の PbO₂ 量

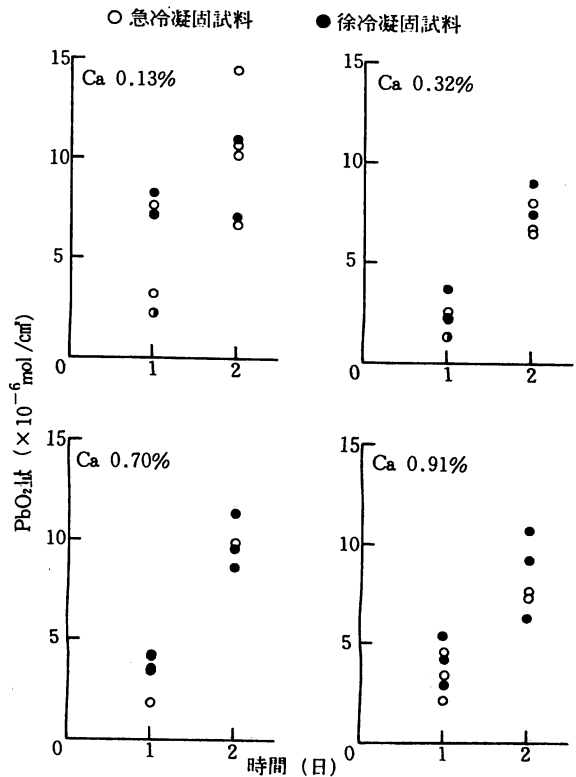


図 2 Pb-Ag (0.2%) -Ca 合金アノード上の PbO₂ 量

b_1, b_2 の大きさによって実験結果を分類すると, $b_1 > b_2, b_1 = b_2, b_1 < b_2$ の 3 つの場合がある。

$b_1 \geq b_2$ の場合は, 酸化物膜による内部保護作用があるかあるいはその作用がないと考えることができる。しかし $b_1 < b_2$ の場合は酸化物膜が生成すると腐食が進行しやすくなるという結果となり, 前述した様に合理的な説明とはならない。これを完全に説明するためには, 合金組織と関連した腐食機構の解明が必要であると思われる。各試料の b_1, b_2 の値を標準偏差 S , 測定回数 n とともに表 2 に示す。表 2 には以前に報告した鉛-銀合金についての結果も示す。ここで前報における α は $b_1 - b_2$, β は b_2 にそれぞれ等しい。

工業的にアノードを考える場合, 腐食とともに大きな問題の 1 つとして電解電位が挙げられる。概略的に言えば“アノードの腐食状態によって電位が決まり, 電位によって腐食速度が決まる”というように腐食速度と電位とは表裏一体の関係にある。亜鉛の電解採取の場合, アノードでの主反応は酸素発生反応であり, 電位は二次的に決まると考えた方が妥当であるかも知れない。しかしいずれが主要素かは別としても互いに関係していることは明らかであり,

以前二酸化鉛の生成速度と電解電位とがターフェルの式に類似した関係にあることを示した⁶⁾。そこで表 2 の b_1, b_2 の対数と電解 2 日後のアノード電位 E との関係をもそれぞれ図 5, 6 に示す。

図 5 の実線は鉛-銀合金の徐冷凝固試料について最小二乗法によって計算した直線 ($E = 2218 + 158 \log b_1$) である。急冷凝固試料について同様に計算すると $E = 2153 + 150 \log b_1$ となるが, ここでは徐冷凝固試料の傾きと同じと見なして, 急冷凝固試料の平均値を通るように引いたものが破線 ($E = 2194 + 158 \log b_1$) である。図 5 を見ると, 鉛-カルシウム合金は他の合金と異なり二酸化鉛の生成速度が大きいものほど電位が低くなっていることがわかる。これは二酸化鉛の量の増加によって真の電流密度が低下し, それによって電位が低くなったものと考えられる。鉛-銀合金と鉛-銀-カルシウム合金は次の 3 つの集合に分類できる。

- i) 実線と破線とにはさまれて直線をなす集合
- ii) 実線の左上方に位置する集合
- iii) 破線の右下方に位置する集合

この中の ii) と iii) の集合の分布を見ると, 鉛-カルシウム系とはほぼ等しい傾きを持っており 1 つの集合と見なせるかも知れない。しかし ii) には 1 つを除いて急冷凝固試料が存在しない事と, iii) には徐冷凝固試料が存在しない事から 2 つの集合と考えることにする。このように鉛-銀合金と鉛-銀-カルシウム合金とは類似した挙動を示すものとそうでないものが存在するが, その境界は必ずしも明瞭でない

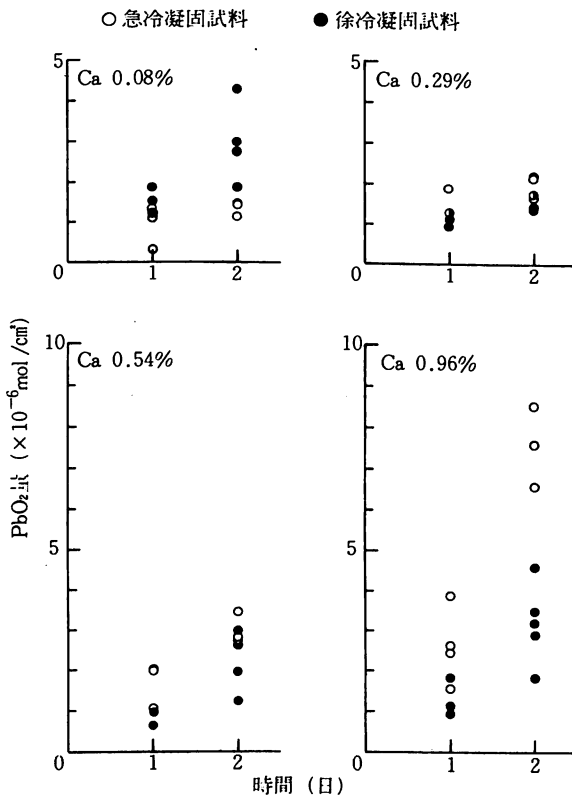


図 3 Pb-Ag (0.5%)-Ca 合金アノード上の PbO_2 量

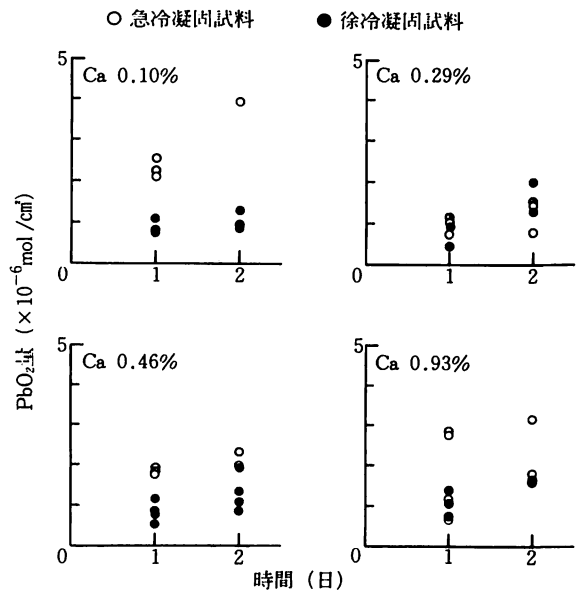


図 4 Pb-Ag (1%)-Ca 合金アノード上の PbO_2 量

鉛合金アノード上の二酸化鉛の量に関する考察

表2 試料アノードの各持性値

試料記号	b_1	b_2	S	n	試料記号	b_1	b_2	S	n
	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$			$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	
Pb C	6.25	4.02	2.84	13	Pb SC	6.08	4.28	1.67	16
Ag-0.1 C	7.13	5.29	1.55	13	Ag-0.1 SC	4.81	6.53	2.43	17
Ag-0.2 C	6.18	3.62	3.01	13	Ag-0.2 SC	3.41	5.40	1.89	20
Ag-0.6 C	4.53	2.30	1.09	17	Ag-0.6 SC	1.93	2.63	1.67	19
Ag-0.8 C	3.17	1.16	0.69	14	Ag-0.8 SC	1.53	1.54	1.01	18
Ag-1.0 C	2.56	2.11	0.51	12	Ag-1.0 SC	1.45	1.48	0.83	24
Ca-0.1 C	4.61	6.71	3.10	5					
Ca-0.3 C	11.5	25.5	4.11	6					
Ca-0.6 C	20.9	58.3	3.92	6					
Ca-0.8 C	36.3	56.8	3.95	5					
0.2-0.1 C	3.79	6.71	2.89	8	0.2-0.1 SC	5.86	3.19	3.34	5
0.2-0.3 C	1.97	5.01	0.67	7	0.2-0.3 SC	2.42	5.60	1.04	6
0.2-0.7 C	3.17	6.73	1.22	4	0.2-0.7 SC	4.88	5.01	1.68	6
0.2-0.9 C	3.33	4.13	1.01	5	0.2-0.9 SC	4.16	4.64	1.82	6
0.5-0.1 C	0.98	0.37	0.37	7	0.5-0.1 SC	1.45	1.53	0.74	8
0.5-0.3 C	1.60	0.36	0.32	6	0.5-0.3 SC	1.18	0.70	0.60	9
0.5-0.5 C	1.70	1.31	0.48	6	0.5-0.5 SC	0.83	1.47	0.87	9
0.5-1 C	2.63	4.95	0.94	7	0.5-1 SC	1.29	1.96	1.31	9
1-0.1 C	2.19	1.65	0.18	5	1-0.1 SC	0.89	0.16	0.20	10
1-0.3 C	0.97	0.28	0.32	6	1-0.3 SC	0.84	0.80	0.35	6
1-0.5 C	1.81	0.40	0.15	6	1-0.5 SC	0.88	0.41	0.36	9
1-1 C	1.96	0.85	1.00	7	1-1 SC	1.05	0.55	0.26	5

$b_1, b_2 : (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{day})$

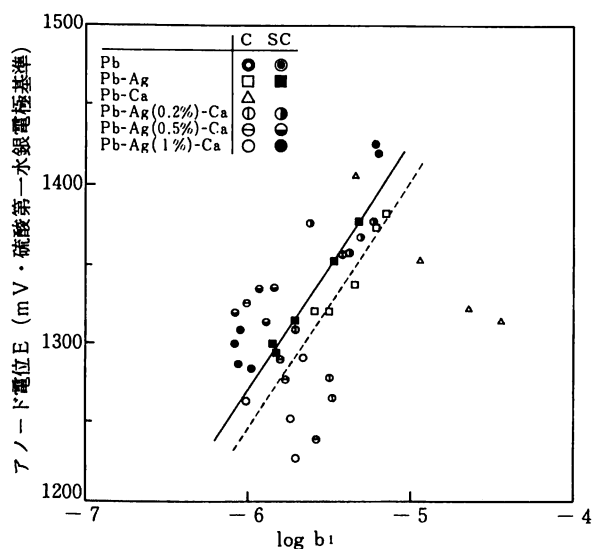


図5 E-log b_1 プロット

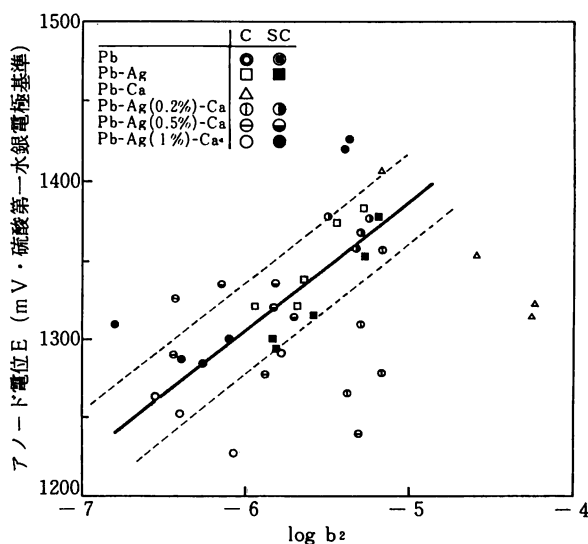


図6 E-log b_2 プロット

い。さらに急凝固試料と徐凝固試料とが異なる集合となることは非常に興味深い現象であり、おそらく合金組織が影響しているものと思われる。

図 6 を見ると、図 5 に比較して各試料の特徴がはっきりしないことがわかる。これは合金組織と酸化物膜との両方が複雑に影響しているためと考えられる。また E と $\log b_2$ との相関性も大きくない。それでも直線回帰するのに適当でないと思われる試料を除いて最小二乗法によって回帰直線を求めると次のようになる。

$$E = 1794 + 81.7 \log b_2 \quad (\text{相関係数 } 0.92)$$

また直線回帰から除かれた試料は、この直線から電位にして 30 mV (破線) 以上差があることがわかる。この結果を図 5 と比較すると、電位が低い側に位置する試料の二酸化鉛生成速度がより小さい方向に移動した形となっていることがわかる。図 6 において、純鉛は鉛-カルシウム合金系の延長線上にある可能性があるが、一般に他の合金系の外挿点とはなっていないようである。

4. 謝 辞

本実験を行なうにあたり終始御指導いただきました東北大学選鉱製錬研究所戸沢一光教授ならびに梅津良昭助教授に謝意を表します。

5. 参考文献

- 1) U.C.Tainton, A.G.Taylor and H.P. Ehrlinger,
Trans.AIME, 85, 192 (1929)
- 2) 野坂, 秋田高専研究紀要, 19, 47 (1984)
- 3) 栗原, 青木, 小池, 田口, 小柏, 日本鉱業会
昭和58年度春季大会講演要旨集, P 229
- 4) 石井, 武内, JAPAN ANALYST,
11, 174 (1962)
- 5) 梅津, 野坂, 戸沢, 日本鉱業会誌,
101, 375 (1985)
- 6) 野坂, 梅津, 秋田高専研究紀要,
16, 85 (1981)