

亜鉛板の腐蝕に及ぼす Cd, Fe 及び Pb の影響

和田次郎, 中村健吾

(1954年3月3日受理)

The Effect of Cadmium, Iron and Lead on Corrosion of Zinc Sheet.

Jiro WADA and Kengo NAKAMURA

(Received March 3, 1954)

ABSTRACT: The corrosion properties of zinc sheets containing cadmium, iron and lead have been determined with ammonium chloride-zinc chloride solution, hydrochloric acid solution and sodium chloride solution.

It is shown that the sheet containing iron is corroded rapidly and the sheet containing cadmium or lead is corroded slowly when immersed in ammonium chloride-zinc chloride solution or hydrochloric acid solution. The pitting attacked preferentially was found in the sheet containing iron or lead, too. Though corrosion in zinc sheet is violent when it contains iron, it is possible to retard the attack by corrosion solution when cadmium or lead is present within it. The sheet of Fe-Pb-Zn alloy has the pitting also, but the sheet of Fe-Cd-Zn alloy has not.

The mechanism of corrosion is discussed, and it is suggested that corrosion in zinc sheets is promoted by addition of alloying constituents having small hydrogen overvoltage—for example, iron, and that it is changed by the relation between matrix and precipitates and segregation of alloying constituents.

1. 緒言

亜鉛板の用途としては Zn の化学的性質を利用したものが多い。例えば乾電池に於ては Zn の溶解による起電力を利用している、この場合には Zn の溶解による腐蝕が一樣に進行することが望ましいのであり、点蝕の如く部分的に腐蝕が著しく進行するのは乾電池の寿命を短くするため有害である。又写真凸版に用いる場合には腐蝕速度が大であることが望まれる。そのため特に腐蝕を加速する元素を添加する。それと共に必要な強度と結晶粒度が要求される。一般の建築材料に用いられるものでは腐蝕が均一であると共に耐蝕性のよいことが望まれる。

このように同じ亜鉛板であつても用途によつて

要求されることは異なる。然し腐蝕速度の大小の差はあれど、腐蝕が均一であるということは是非必要なことである。

この亜鉛板の腐蝕に及ぼす亜鉛地金中の不純物 Cd, Fe 及び Pb の影響を明かにすると共に、腐蝕に重要な影響のある Fe は如何なる腐蝕形式であるか、又その影響を軽減するには如何にすべきか等の問題を明にするため本研究を行つた。従つて高純度亜鉛を用い、これに微量の Fe を添加し、更に Cd, Pb を添加し、それら元素の個々の影響並に相互の影響について種々の実験を行つた。

2. 試料の調製及び実験方法

高純度亜鉛地金 (Zn>99.99%) を用い、これ

に Cd, Fe, Pb を夫々少量添加したものと、及び Cd-Fe, Fe-Pb, Pb-Cd というように二種類の金属を同時に添加したものとを作つた、溶解は黒鉛ルツボで行い、湯の酸化には殊に注意した。Cd 及び Pb は夫々単体で秤量して添加したが、Fe は Zn-Fe 母合金 (Fe 0.32% 及び 0.41% のもの) として添加した。溶剤に NH₄Cl を用い、溶解温度に注意し 450°C を目標として水平鑄型に鑄造し鑄塊とした。尙鑄造に先立ち攪拌を行つたが、殊に Pb の場合には充分攪拌すると共に Fe の混入せぬよう注意した。次で同一條件で熱間圧延、冷間圧延を行い 0.35mm の板厚に仕上げた。

尙実験に供した亜鉛板の分析結果の例を第 1 表に示す。

亜鉛板の腐蝕に及ぼす Cd, Fe 及び Pb 及びそれら元素の相互間の関係を調べるため次の方法によつて実験を行つた。次の如き種々な方法を選んだのは印刷に使用する場合、乾電池に使用する場合、建築材料として使用する場合等異つた腐蝕媒質に露出されるので、それら異つた条件での影

響を調べるためである。又腐蝕の上から言えば均一に腐蝕が進行することが必要で部分的に腐蝕が著しく進行する点蝕は最も害がある。従つてこの点についても調べた。尙実験に当つては腐蝕に影響する表面状態、歪、温度、光、溶液の組成等については十分に注意した。

(1) NH₄Cl 250g, ZnCl₂ 50g., 水 1l の溶液に浸漬せる場合の腐蝕減量及び表面状態の測定: この液組成は乾電池に用いられるものと大体同一である。試験片の大きさは 40×60mm で、これを先づアルコールで洗滌し、次に Na₂CO₃ を水に溶かした溶液を用い脱脂綿で軽くこすり、更に水洗して表面を清浄にして試料に供した。又腐蝕液は試料表面 1cm² につき 30cc を標準として使用した。又一定日数腐蝕液に浸漬した後はその腐蝕減量を測定すると共に、表面状態をも観察した。

(2) 1NHCl 水溶液による水素発生量及び表面状態の測定: この場合には強酸性であるので 30 秒毎にその水素発生量を測定すると共に、一定時間後の表面状態をも観察した。この液組成は

第 1 表 試料の分析結果

試料 符号	化学成分 (%)			試料 符号	化学成分 (%)			試料 符号	化学成分 (%)		
	Cd	Fe	Pb		Cd	Fe	Pb		Cd	Fe	Pb
0	痕跡	0.002	0.006	107	—	0.020	1.548	225	0.337	—	0.900
1	0.047	—	—	111	—	0.024	0.060	231	0.403	—	0.350
2	0.194	—	—	112	—	0.025	0.262	232	0.480	—	1.115
3	0.373	—	—	113	—	0.026	0.348	301	0.042	0.009	—
4	0.505	—	—	114	—	0.025	0.560	302	0.166	0.006	—
11	—	0.010	—	124	—	0.030	0.070	303	0.354	0.008	—
12	—	0.015	—	125	—	0.032	0.200	311	0.046	0.015	—
13	—	0.023	—	126	—	0.030	1.050	312	0.177	0.018	—
21	—	—	0.088	204	0.045	—	0.031	313	0.344	0.017	—
22	—	—	0.245	205	0.053	—	0.108	321	0.045	0.025	—
23	—	—	0.44	206	0.054	—	0.152	322	0.180	0.023	—
24	—	—	0.86	213	0.177	—	0.175	323	0.366	0.026	—
104	—	0.020	0.098	214	0.174	—	0.396	331	0.049	0.043	—
105	—	0.022	0.445	223	0.350	—	0.071	332	0.179	0.045	—
106	—	0.020	0.849	224	0.314	—	0.468	333	0.344	0.044	—

印刷に用いられるエッチングの場合に近いのである。尙試験片の大きさ及び清浄方法等は(1)の場合と同様である。

(3) 5% NaCl 水溶液による腐蝕減量及び表面状態の測定： この場合には中性であるので腐蝕の進行おそく70日放置して比較した。この場合の試験片の大きさ及び清浄方法等はやはり(1)の場合と同様である。

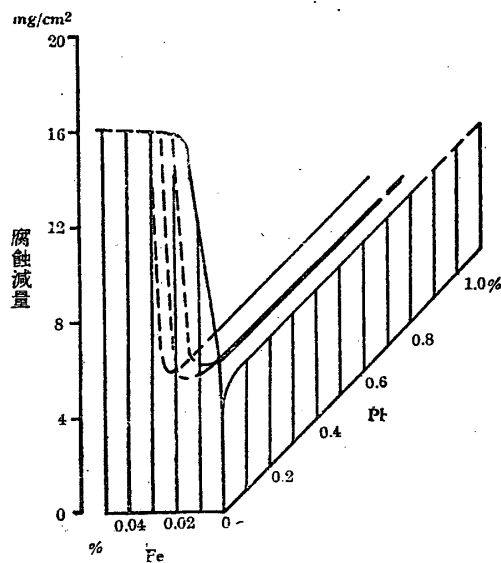
尙これらの実験に於ては出来るだけ温度を一定にするように注意した。例えば(2)の実験では恒温槽を用い15°Cに保持した。他の実験では長時間に亘るので多少の温度の変動は止むを得なかつた、そのため予め温度の影響を調べ、それより補正し実験結果を整理した。尙試験片は大体4枚を標準として用いた。

3. 実験結果

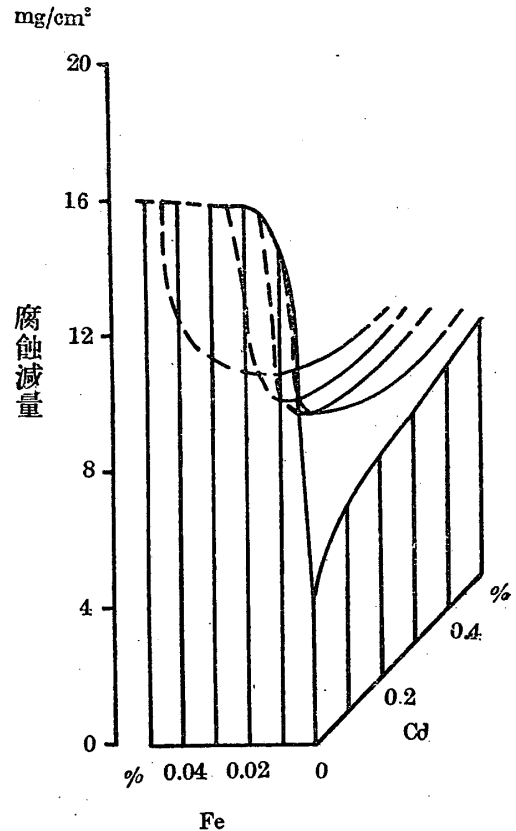
前述せる各種溶液による腐蝕の結果について述べれば次の如くである。

I NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合

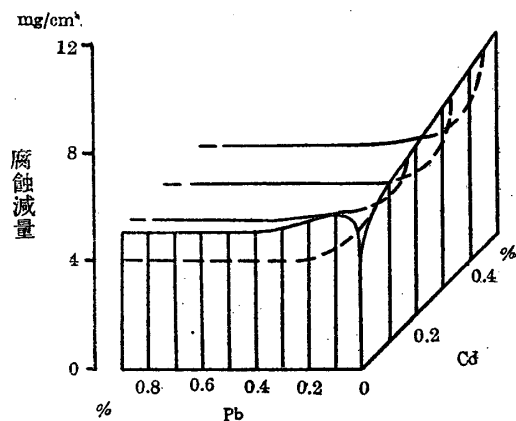
このときの液温は20°C前後で30日間浸漬せる場合の結果を第1図より第3図に示す。第1図はFe及びPbの影響を示すもので、Feは0.02%附近迄少量添加するも著しく腐蝕が加速される。0.02%以上では腐蝕の進行は緩慢となる。PbはPb含有量が増加する程腐蝕減量は減少する位で余り影響しない。即ち腐蝕減量より言えばFeは極めて悪く、Pbはむしろ改善する位であ



第1図 腐蝕減量に及ぼす Fe, Pb の影響 (NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合)



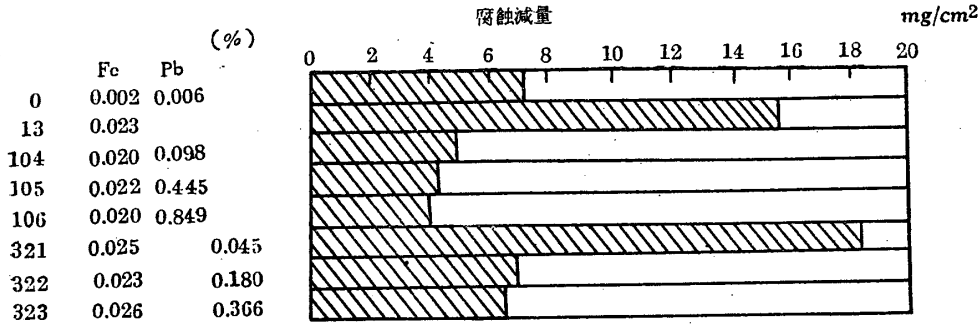
第2図 腐蝕減量に及ぼす Fe, Cd の影響 (NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合)



第3図 腐蝕減量に及ぼす Cd, Pb の影響 (NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合)

る。而して腐蝕は何れも部分的に侵蝕される傾向がある。この点蝕の程度はやはり Fe が著しい。又 Fe を含む試験片に於ては板の一方の面に縞状に腐蝕の進行したことが認められた。このことは Fe によつて結晶が細長く繊維状に伸び且つ結晶が微細化することと共に⁽¹⁾⁽²⁾、Fe の偏析による冷却面の方が Fe が多くなることとも関連する。即ち冷却面に接する部分に相当する側に縞状模様が示された。

次に Fe と Pb と共存した場合には第1図より判る如く、少量の Pb の添加によつて Fe の腐蝕に及ぼす悪影響は著しく軽減される。この傾向は Pb の多くなる程より効果的となるが、その程度は僅かである。尙このことは第4図にも判り易く示す。



第4図 Fe を含む亜鉛板の腐蝕減量に及ぼす Pb, Cd の影響 (NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合)

Cd は第2図に示す如く Cd 添加量の増加と共に腐蝕減量は増加する。即ち Cd 量が増せば耐蝕性は悪くなる。然しその程度は Fe に比し少い。点蝕の点も Cd が多くなれば示されるが、Cd の少い範囲では殆んど示されない。次に Fe と Cd と共存した場合には第2図より判る如く、少量の Cd の添加によつて Fe の腐蝕に及ぼす悪影響は著しく軽減される。この傾向は Cd 量の増す程より効果的となるが、その程度は Pb の場合と同様僅かである。尙このことは第4図にも示してある。

以上の如く腐蝕減量に及ぼす Fe の悪影響を打消すには Pb, Cd 共有効であり、その程度は Pb の方がより効果的である。然し点蝕の点より

はどうであろうか。腐蝕液に30日間浸漬せる後の表面状態を観察した結果を第2表に示す。これより Pb は腐蝕減量の点より Fe の悪影響を打消すのに有効であるが、点蝕を生ずる欠点があることが判る。一方 Cd は点蝕の点よりも有効である。

この結果より乾電池に用いられる場合の如く腐蝕の均一性が要求される場合には、先づ Fe の量を少くすること、然し熔解その他よりある限度の Fe の混入は止むを得ないと思われるので、この悪影響を軽減するためには Cd の添加が望まし

い。尙 Cd の添加は機械的強度とも関連するのであり、又被塑性加工性とも関連する。即ち衝撃押出、或は深絞りを行う場合等にはむしろ Cd 量の少いことが望まれる。この場合には Fe の許容限を低くとると共に Pb を添加し Fe の悪影響を軽減する方法も考えられる^{(3),(4)}。

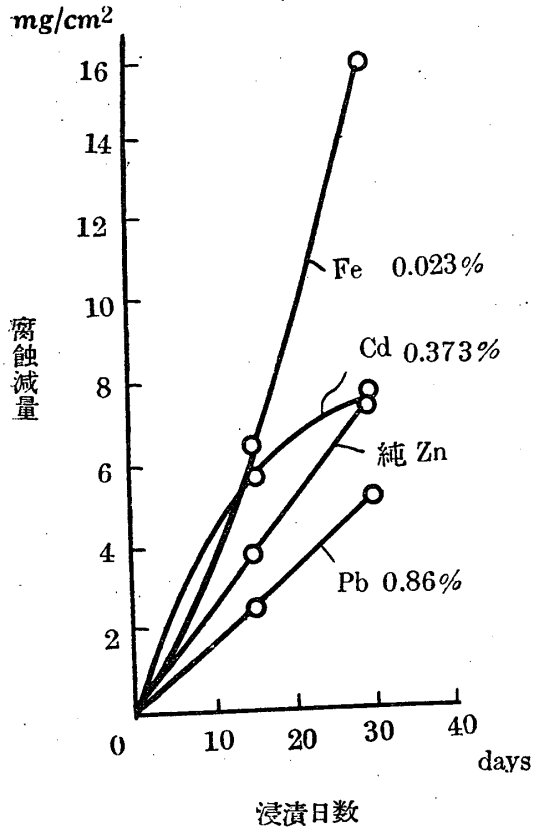
次に Cd と Pb と共存する場合には(第3図参照)、Pb の存在により Cd による腐蝕減量の増加は軽減される。この場合にも Cd 0.3% 程度以上では点蝕を生ずるが、これ以下の範囲では Pb の添加により点蝕の点も防止出来る。

又これらの場合の時間による腐蝕減量の増加の様子を第5図及び第6図に示す。第5図より純 Zn 及び Pb のみを含む場合には時間に対し腐蝕

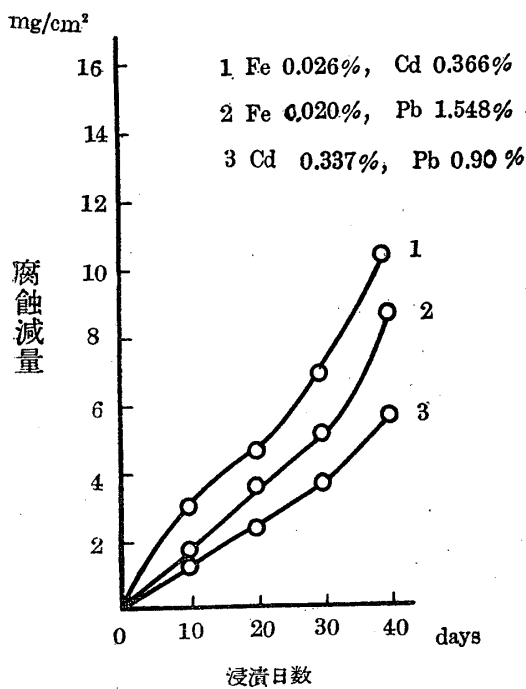
第 2 表

種別 試料番号	0	3	13	104	105	106	223	224	321	322	323
		Fe 0.002 Pb 0.006	Cd 0.373	Fe 0.023	Fe 0.020 Pb 0.098	Fe 0.022 Pb 0.445	Fe 0.020 Pb 0.849	Cd 0.350 Pb 0.071	Cd 0.314 Pb 0.468	Fe 0.025 Cd 0.045	Fe 0.023 Cd 0.180
1	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○
2	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○
3	×	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○
4	×	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○

NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液に 30 日間浸漬せる後の表面状態の比較 (○:良好なもの, △:点蝕を生じているもの, ×:点蝕のため板に穴のあいたもの)



第5図 時間による腐蝕減量の変化 (NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合)

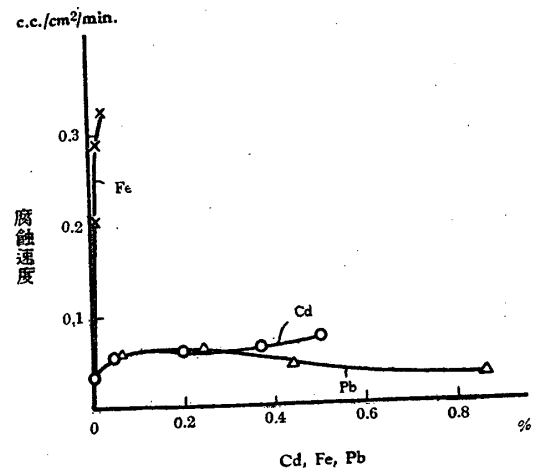


第6図 時間による腐蝕減量の変化 (NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合)

減量はほぼ直線的に増加する (これで Pb を含む方が低くなっているが、それは four nine zinc でも Fe が 0.002 % 存在するため Pb を添加した方が腐蝕減量が減少することに原因すると思われる)。これに対し Fe では時間と共に加速度的に増加し Cd では逆に減少する傾向がある。これは Fe や Cd の偏折と関連するものと思われる。即ち Fe では板の中心部附近での Fe の量が多くなること、Cd では逆に板の中心部附近での Cd の量が減少することより説明されるであろう。このことは第6図に於ても示されている。そして Fe を含むことによる腐蝕減量の増加は Cd や Pb の添加により緩和されることも同様に示されている。

II HCl 水溶液の場合

この場合の測定は水素発生量によつたが、時間対水素発生量の曲線に於けるほぼ直線と見做される部分の平均値より腐蝕速度を求め、これと含有する Cd, Fe 及び Pb 添加量との関係を図にして第7図に示す。



第7図 腐蝕速度に及ぼす Cd, Fe, Pb の影響 (1NHCl 水溶液の場合)

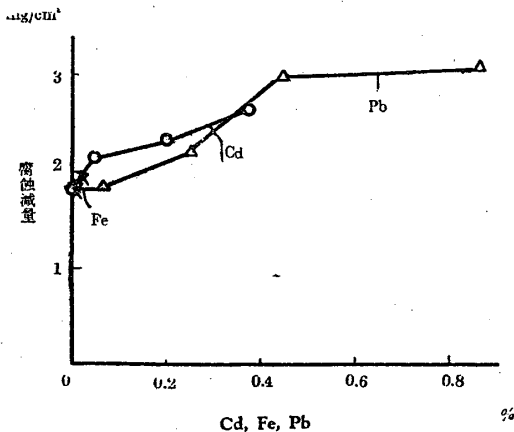
この場合にも Fe が著しく腐蝕を加速すること、それに比較し Cd は余り腐蝕速度に影響しないこと、Pb はその含有量を増すと却つて腐蝕速度が減少すること等が判る。この傾向は NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場合と同様である。尙点蝕についても前に述べたのと同じ傾向が示された。

又 Fe-Pb, Fe-Cd 及び Cd-Pb と二元素が共存する場合にも NH₄Cl, ZnCl₂ 水溶液の場

合と大体同様な結果が示された。

II NaCl 水溶液の場合

この実験は液温を 24°C 前後に保持して行つた。70日間浸漬しその腐蝕減量及び表面状態を観察したが、48日以後は余り変化しなかつた。従つて48日間浸漬せる場合の結果のみを第8図に示す。



第8図 腐蝕減量に及ぼす Cd, Fe, Pb の影響 (5% NaCl 水溶液の場合)

この場合には中性溶液であるので前二者の場合とは異つた結果を示した。即ち Fe による腐蝕減量の増加は Cd と同程度で著しくなく、又 Cd, Pb 共その添加量を増すと共に腐蝕減量を増加することである。然しその程度は著しくはない。即ち Cd, Fe 及び Pb が添加されても中性溶液での腐蝕は大差ないことである。又48日後でも70日後でも腐蝕後には所々に腐蝕された模様が示されたが、点蝕は示されなかつた。

又70日後でも NH_4Cl , ZnCl_2 水溶液の場合と比較し腐蝕減量に於ても少い。結局中性溶液では Cd, Fe 及び Pb を含有することによる影響が鈍化されることになると言える。

4. 実験結果の考察

上述の如く酸性溶液に於ては亜鉛板は Fe を含むことにより腐蝕が著しく加速される。しかも点蝕を生ずる。これに比較し Cd を含む場合には腐蝕速度を増すが、Fe の場合より少く、点蝕の点も Fe 程のことはない。Pb も腐蝕速度を増す程度は僅かである。然し点蝕は生ずる。このように

腐蝕の点より言えば Cd, Fe, Pb 共含まぬ方がよい。即ち純度の高い程耐蝕性は良くなるのでこれは当然のことである。著者の一人が前に行つた再蒸溜による five nine zinc と four nine zinc の腐蝕実験の結果⁽⁵⁾よりもこのことは明かである。本実験では four nine zinc を用いたのであるが、0.002% の Fe が含まれている、この程度の Fe でも点蝕が生ずるのである。従つて実用上はこの Fe の悪影響を除くことが要望される訳で、この点著者の実験により Cd の添加が望ましいことが判つた。Pb も腐蝕減量より言えば極めて有効であるが点蝕を生ずることより望ましくないのである。然し被塑性加工性等の点より Cd 量を減少せねばならぬ場合には Pb を添加する必要がある。尚 Cd の添加は機械的性質との関連に於て適量入れることが望ましい。

ではこのように酸性溶液での腐蝕に対し何故 Fe が悪く、他方 Pb, Cd が Fe 程影響しないか考えてみよう。状態図⁽²⁾より言えば Fe が約 0.002% より増加すれば純 Zn に近い α 固溶体と θ 相との共存した組織になる (Fe の固溶限は 0.0009~0.0028% と言われている)。而して他元素を含まぬならば Zn の水素過電圧はかなり大きいので酸性溶液に於ても仲々溶解しにくい。然し Fe を含む相を持つことにより、Fe の水素過電圧の小なることと関連し、Zn 面上の H^+ が容易に H_2 ガスとなり、溶解が容易になるためと考えられる。而して水平鑄型に鑄造せる板に於てはその偏折の点より中央部へかけて Fe の量は増加する。従つて腐蝕は板の内部に入るに従いより活潑化するのである。

一方 Pb に於ては状態図⁽²⁾より常温に於ては純 Zn と Pb とよりなる。而してこの場合の Pb は凝固過程に於ける結晶内部の空隙を利用し球状化している。即ち Pb の存在する周囲には極く微細な空隙の存在が考えられる⁽⁶⁾。又 Pb は水素過電圧が大であるので、Pb の相が腐蝕媒質に触れても溶解は余り進まない。このように Pb は Zn の結晶との結合が弱く且つ溶解作用が小であるので腐蝕は matrix の Zn によることになる。matrix の Zn が純粋であればやはり水素過電圧の大なることより腐蝕は余り進行しない。従つて Pb の多くなる程腐蝕液に接する面積が小さくなる訳で、

それだけ腐蝕速度が小さくなると考えられる。

又 Cd に於ても常温に於ては状態図⁽³⁾より溶解度が殆んどないので、平衡状態では純 Zn の α 相と Cd の β 相との二相よりなつている筈である。而して Cd は Pb と水素過電圧が同じ位であるので酸への溶解は困難となり、腐蝕はやはり進行しにくいのである。然し水素過電圧のみより言えば Cd を添加しても Pb の場合と同程度の耐蝕性が得られる筈であるが事實は耐蝕性が低下する。これは Cd では Zn の α 相と接して或る特定面に Cd が析出することによる局部電池の構成による腐蝕を考える必要があると思う。このことは Pb に於ける Zn との結合の弱さを逆に証明することにもなると思う。

従つて Fe を含む試料に更に Pb を添加した場合には、上述の理由により Pb のある部分は酸に溶解しにくく、殊に Pb の相がある部分に密集しておればその部分の水素過電圧の大なるため腐蝕は進行しにくい。然し腐蝕液に露出した部分の Fe の量はかわりないので、その部分の腐蝕は進行する。従つて全体としてみた場合に腐蝕減量は減少するが、点蝕が起るといふことはこれによつて説明されるであろう。次に Fe と Cd を含む場合には Cd の β 相が或る特定の結晶面に析出しており、その部分の水素過電圧は大で腐蝕はしにくい。然し他の部分に於ては腐蝕は進行する。従つてやはり腐蝕減量は減少することになる。唯この場合には腐蝕が一様に進行する訳で、従つて点蝕を生じにくいことになる。

以上述べたことは酸性溶液の場合であるが、これが中性溶液になれば事情が異なる。事実中性溶液では Fe の腐蝕に及ぼす悪影響は殆んどみられない。今迄は主として腐蝕の起らない方がよいとして考えたが、印刷用等の場合でエッチングするときにはむしろ腐蝕速度の大なることが要望される。従つてこのような場合には又事情が異なる訳である。

亜鉛板の腐蝕という点からはその腐蝕媒質により異なるが、酸性溶液では水素過電圧の大小、結晶内の異相の分布及び matrix との結晶学的関係並に偏析等によつて説明される。偏析も Fe は FeZn_7 として存在するため、又 Pb は固溶体にならないため、多少の拡散はあるが、鑄造のとき

生じた偏析を除く訳にはいかない。これに対し Cd は高温では α 固溶体に溶け込むので適当な処理を行えば偏析をかなり軽減することは可能であると考えられる。

5. 結 語

亜鉛板の腐蝕という点から亜鉛板に含まれる Cd, Fe, Pb 等が如何なる影響を及ぼすかについて実験した。その結果腐蝕媒質によつて異なるが、酸性溶液では Fe は著しく腐蝕を加速し且つ点蝕を生じ、Cd, Pb は腐蝕を余り加速しない。Pb はその量を増せば却つて腐蝕速度を減少する。然し Pb は点蝕を生ずるので注意せねばならない。このことは水素過電圧の大小、結晶内に析出する異相の状態、更に板に残存する偏析等によつて説明出来ることを明かにした。

又 Fe を含有する場合にこれに Pb, Cd 等を添加すれば、何れも腐蝕速度を著しく低下させる。然し Pb では Fe の量にもよるが点蝕を生ずる。然るに Cd では点蝕を生じない。従つて腐蝕を均一にしかも緩慢にさせるには Cd を添加することが望ましい。但し被塑性加工性等が問題になる場合には Fe の含有量を少くし、Cd の代りに Pb を添加することも考えられる。

又逆に腐蝕速度の大なることが望まれる場合には Fe の添加は有効である。

以上のことは中性溶液では言えない。このときには Fe は腐蝕速度に余り影響せず、Cd, Pb 等と大差ないのである。

最後に本研究に当り実験に必要な試料を戴き且つ分析を援助して戴いた三井金属鉱業株式会社に厚く感謝する次第である。

文 献

- (1) 和田, 中村: 理工研報告 7 (1953), 87
- (2) 和田, 岩崎, 中村: 理工研報告 8 (1954), 71
- (3) C. W. Roberts and B. Walters: *J. Inst. Metals.* 76 (1949-50), 557
- (4) C. W. Roberts and B. Walters: *J. Inst. Metals.* 81 (1953), 365
- (5) 和田, 笹川: 理工研報告 6 (1952), 225
- (6) 和田, 笹川: 理工研報告 6 (1952), 305