



# 異常性が出現する合金電析の機構

© 1986 ISIJ

秋山 徹也\*・福島 久哲\*・東 敬\*

## Mechanism of Abnormal Type Alloy Deposition

Tetsuya AKIYAMA, Hisaaki FUKUSHIMA and Kei HIGASHI

### 1. はじめに

水溶液からの金属の電析は電気めつきなどの金属表面処理や金属の電解採取、精製などの金属製錬の基礎となるものであるが、その中でも近年合金電析が広い分野にわたり利用できる可能性を秘めた新技術として注目を集めている。例えば金属表面処理の分野において高耐食性など優れた特性を有した合金めつきの開発が盛んであるのみならず、熱冶金学的手法では作り得ない金属間化合物、非晶質合金など新材料の湿式製造法としての合金電析にも多くの関心が寄せられている。

合金電析は 1841 年 JACOBI による真ちゆうめつき以来 145 年の長い歴史を有し、その間報告されている合金系は二元合金に限つても 200 種以上にのぼるが、このうちの 1/3 以上、約 70 種は鉄族金属 (Fe, Co, Ni) を合金成分とするものである<sup>1)</sup>。また JICST SDI により過去 10 年間における合金電析に関する研究論文数と研究された合金系に特定の元素が出現する割合を調査した結果を Table 1 に示す。これからも分かるように報

告の約 8 割は鉄族金属を合金成分とする系を研究対象としたものである。このことは自動車用防錆鋼板の表面処理法としての Zn-鉄族金属合金めつきの実用化や磁性材料としての鉄族金属合金薄膜の開発などが反映された結果と考えられるが、いずれにせよ実用面、研究面における鉄族金属系合金電析の重要性を示したものである。

BRENNER はその著書 *Electrodeposition of Alloys*<sup>2)</sup> において合金電析をその析出挙動に基づき次のように分類している。

(1) 正規型 (Regular codepo.)……イオンの拡散速度が析出合金組成を支配する場合。過塩素酸塩浴からの Bi-Cu 系

(2) 不規則型 (Irregular codepo.)……陰極電位が析出合金組成を支配する場合。青化浴からの Cu-Zn 系

(3) 平衡型 (Equilibrium codepo.)……浴組成と析出合金組成が平衡にある場合。酸性浴からの Cu-Bi, Pb-Sn 系

(4) 異常型 (Anomalous codepo.)……卑な金属が貴な金属に比べ優先析出する場合。Fe-Ni, Fe-Co, Zn

Table 1. Percentage of metals used as an alloying element. A survey from recent reports on alloy deposition (1975-1984).

	'75	'76	'77	'78	'79	'80	'81	'82	'83	'84
Ni	40.0	41.0	46.3	38.0	41.9	26.5	39.1	40.0	55.5	48.7
Co	23.0	19.7	20.7	35.4	30.1	18.4	16.3	16.7	10.6	15.7
Fe	19.7	13.1	18.3	6.3	14.0	7.1	21.7	22.2	17.6	19.1
Zn	3.3	18.0	14.6	11.4	7.5	17.3	18.5	24.4	47.1	35.7
Sn	24.6	27.9	12.2	20.3	17.2	20.4	13.0	24.4	12.9	13.9
Cu	16.4	17.7	12.2	20.3	18.3	14.3	13.0	7.8	8.2	13.0
Au	13.1	18.0	12.2	10.1	18.3	14.3	14.1	14.4	5.9	8.7
Pb	11.5	9.8	9.8	8.9	5.4	16.3	10.9	13.3	8.2	6.1
Cr	4.9	6.6	11.0	5.1	9.7	4.1	10.9	6.7	5.9	7.0
Cd	3.3	14.8	9.8	6.3	6.5	7.1	6.5	5.6	3.5	7.8
*	61	61	82	79	93	98	92	90	85	115

\* Total number of reports

昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985) (依頼解説)

\* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

または Cd-鉄族金属系

(5) 誘導型 (Induced codepo.)……単独では水溶液から電析しない金属が他金属との共析により電析する場合. Mo または W-鉄族金属系

このうち (1)~(3) は単独金属の析出挙動の重ね合せとして理解できる正常型 (normal type) 共析であり, (4), (5) は合金電析の場合にのみ見られる特異な析出挙動を示す変則型 (abnormal type) 共析であるが, 近年注目されている鉄族金属系合金電析はいずれも変則型共析に分類されており, これら合金の電析挙動は複雑である. しかし, 変則型共析となる合金系の少なくとも一方の成分金属は鉄族金属であるという事実, 換言すると鉄族金属が関与すると異常な電析挙動となるという事実は異常性出現において鉄族金属独自の役割が存在していることを暗示しており, 合金電析機構解明の立場からは極めて興味深い.

著者らは従来よりこれら異常性が出現する合金系のうち Mo-鉄族金属系誘導型合金電析<sup>3)~5)</sup>, Zn-鉄族金属系異常型合金電析<sup>6)~10)</sup> についてその機構を検討してきた. 本稿においては合金電析過程における鉄族金属独自の性質を推定し, 著者らが既に報告した結果をそれに基づいて考察することにより異常性出現における鉄族金属の役割を明確にしようと試みる.

## 2. 異常性出現に関連していると考えられる鉄族金属の属性

水溶液からの金属の電析は宿命的に水素析出との競合となる. 従つて, 金属電析の難易はその金属イオンの放電しやすさとその金属上での水素イオンの放電しやすさとの兼ね合いで決まる. つまりある金属元素を考えた場合, その元素のイオン状態における性質と金属状態における性質がその金属の電析の難易を決めている. そこでこの両状態における鉄族金属独自の性質を考えてみると, 水和イオンからの電析の場合鉄族金属は以下の二点において他の金属と異なっている.

### (1) イオン状態における鉄族金属の属性

水溶液から電析できる金属のなかで鉄族金属のみが大きな析出過電圧を有する<sup>11)</sup>. すなわち, 大部分の金属はその平衡電位からほとんど過電圧無しに電析するのに対し, 鉄族金属は平衡電位から数百 mV 卑な電位で初めて析出し始める. このように析出を開始する電位が平衡電位よりかなり分極されていることから, 鉄族金属の電析は異種の吸着性物質により大きく影響を受けやすい.

### (2) 金属状態における鉄族金属の属性

鉄族金属は強磁性体である. これは水溶液から電析できる金属のなかで鉄族金属のみが有する特性であるが, 鉄族金属が 3d- 帯に整数個でない不対電子を有している (Fe 2.2, Co 1.6, Ni 0.6)<sup>12)</sup> ために生じたものである. 原子状水素の吸着熱は水溶液から高電流効率で電析

する金属のなかでは鉄族金属が最大であり<sup>13)</sup>, 孤立電子対を有する S-, N- 化合物が吸着しやすい<sup>14)</sup> という鉄族金属の性質は金属状態におけるこの特異な電子構造が反映されたものと考えられる. このように鉄族金属はその上に原子状水素および S-, N- 化合物などを保持する能力に優れている.

## 3. 誘導型合金電析 (Mo-鉄族金属系)

誘導型共析は単独では電析しない Mo, W などの不活性金属 (reluctant metal) が鉄族金属という誘起金属 (inducing metal) の存在により合金として電析する現象であり, 一方の金属が他の金属に対して一定の貴度を示さない複雑な電析挙動を示す. 著者らはアンモニア性酒石酸塩浴 (基本浴組成:  $\text{MoO}_4^{2-}$  0.05 mol/l,  $\text{Ni}^{2+}$  0.22 mol/l, 酒石酸カリウムナトリウム 0.27 mol/l, アンモニア水で pH 10.5 に調整) を用いた鉄族金属-Mo 合金電析を行つてきたので, ここではこの系についてその電析挙動を前節の鉄族金属の属性を基にながめて見ることにする.

### 3.1 Mo-鉄族金属合金の特徴的な電析挙動

(a) 鉄族金属の析出速度に及ぼすモリブデン酸イオンの影響の二面性<sup>4)</sup>

Fig. 1 に Ni-Mo 系において浴中のモリブデン酸イオン濃度を種々変化させた場合の Ni 析出の部分分極曲線を示す. Ni 単独浴にモリブデン酸イオンを加えていくことにより Ni の部分分極曲線は貴な方向へ移行するが, 浴中のモリブデン酸イオンがある濃度以上になると今度は卑な方向へ大きく分極する. このように, モリブデン酸イオンは Ni の析出に対し, 低い濃度での消極作

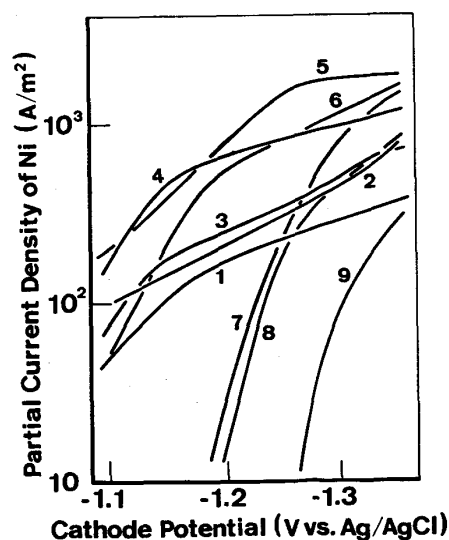


Fig. 1. Partial current density-cathode potential curves of Ni for the electrodeposition of Ni-Mo alloys. The curves 1-9 correspond to the alloy depositions from the baths containing 0, 0.01, 0.05, 0.08, 0.10, 0.15, 0.18 and 0.20 mol/l of Mo, respectively.

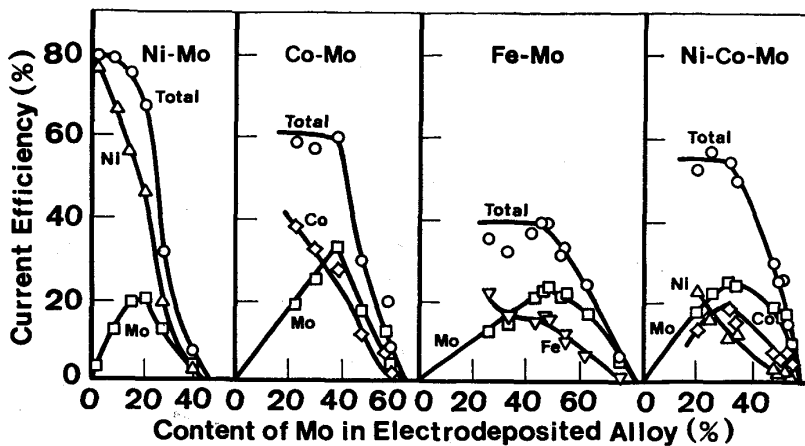


Fig. 2. Relationship between the composition of alloys and the cathode current efficiency during the electrodeposition of iron-group metal-Mo alloys.

用、高い濃度での分極作用という相反する効果を有している。

### (b) 特徴的電析合金組成の存在<sup>3)</sup>

Fig. 2 に鉄族金属-Mo 二元および三元合金系において、浴中の Mo 濃度比を変化させることにより種々の組成の合金を得た場合の合金、Ni および Mo の電流効率と合金組成の関係を示す。この図は Mo 析出の部分電流効率が最大になる合金組成と Mo がこれ以上析出しない合金組成という二つの特徴的組成の存在を示しており、これらは電解因子の種類によらず現れる各系特有の値である。Fig. 2 において合金中の Mo 含有率と共に Mo の電流効率も上昇していく領域は Fig. 1 において Ni の析出電位が貴に移行していく領域に対応し、ESCA によると<sup>5)</sup>電着物中の Mo, Ni の化学状態はいずれも金属であるが、最大の Mo 部分電流効率を与える Mo 含有率を越えると電着物中に 4 価 Mo 酸化物が残存し、この領域では Ni の析出はモリブデン酸イオンの存在により再び分極してくる。

### 3.2 鉄族金属析出の復極および分極現象と鉄族金属の属性

水溶液からの電析において析出過電圧を有するものは鉄族金属以外に水素がある。これらは平衡電位より卑で析出に対する駆動力が存在する電位域においてもその速度が極めて遅いためその析出には大きな過電圧を要するのである。従つて、触媒が存在すると鉄族金属および水素の析出は大きく復極する。このような触媒としては N-, S- 化合物陰イオンが有効であることが既に水銀陰極を用いたポーログラフ的研究により報告されており<sup>15)~18)</sup>、アニオンブリッジング効果と称されている<sup>19)</sup>。アンモニア性酒石酸塩 Ni 単独浴に S-化合物としてチオシアン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸およびチオ尿素を添加し、Ni 電極を用いて分極曲線を測定すると、水銀陰極の場合と同様 Ni 析出は大きく復極する<sup>4)</sup>。S-化合物の代わりに  $\text{MoO}_4^{2-}$  および  $\text{ReO}_4^-$  を添加しても全く同様な結果となる<sup>4)20)</sup>ことから、S-化

合物同様  $\text{MoO}_4^{2-}$  など陰イオンとなる O-化合物も鉄族金属の析出を復極させると考えてよい。

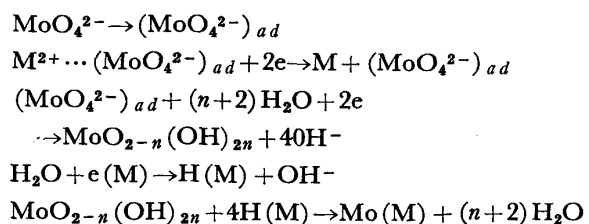
一方、陰極表面に吸着し鉄族金属の析出を接触的に促進する  $\text{MoO}_4^{2-}$  自身は電気化学的に還元され、不溶性の 4 価水和酸化物  $\text{MoO}_{2-n}(\text{OH})_{2n}$  ( $n: 0\sim 2$ ) となる<sup>21)</sup>。この水和酸化物は安定で、このままでは金属 Mo までの還元は起こらないが、鉄族金属上においてはそこに保持される原子状水素によって更に還元が進行すると考えられている。Mo 析出は金属状態の鉄族金属の存在によって誘起されるものであるから、浴中の Mo 濃度を増加させるなどの電解因子の変更により陰極上に生成する 4 価 Mo 水和酸化物の還元が遅れが生じるようになると、残存する水和酸化物により鉄族金属の析出は更に分極され、ついには合金の析出自体も停止する。

なお、Mo-Ni 合金電析において浴にチオシアン酸カリウムやニコチン酸などの S-, N-化合物を添加すると、Ni 析出はあまり影響は受けないのに対し、Mo の共析のみが阻害されるという現象が起る<sup>3)</sup>。これは  $\text{MoO}_4^{2-}$  の吸着サイトがこれらの化合物に奪われたと考えるとよく理解できる。

このように誘導型合金電析は鉄族金属の属性 (1)、(2) の好ましい面 (鉄族金属析出の復極、原子状水素の保持) が機能する状況においてのみ順調に進行し、属性 (1) の悪い面 (鉄族金属の分極) が現れ、属性 (2) が機能できない状況では起らない。

### 3.3 誘導型合金電析の機構

以上まとめると、Mo-鉄族金属合金電析は次のような素過程で表せる。



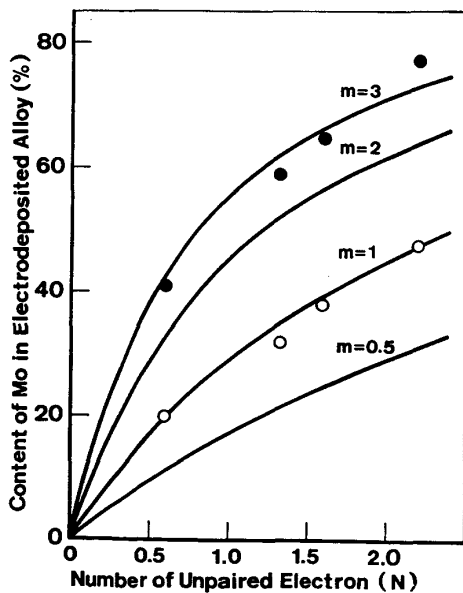
この機構に従うと、次の方法で電着合金組成を計算す

ることができる。鉄族金属である Ni, Co および Fe はそれぞれ金属状態で1原子当たり 0.6, 1.6 および 2.2 個の対電子を有しているので、保持できる原子状水素の数はそれぞれの対電子数と一致する。4価 Mo 水和酸化物を金属状態まで還元するには1個の Mo 当たり 4個の原子状水素が必要である。したがって、対電子数  $N$  個の鉄族金属1原子の存在に伴い析出する Mo は  $N/4$  個であるので、合金中の Mo 含有率は以下の式で与えられる。

$$\% \text{ of Mo} = [(95.94mN/4) / (W + 95.94mN/4)] \times 100$$

( $W$ : 鉄族金属の原子量,  $N$ : 鉄族金属の有する対電子の数,  $m$ : 鉄族金属一個が  $\text{Mo}^{4+}$  水和酸化物還元に関与する回数)

そこで、 $m$  をパラメーターとして上式より合金の Mo 含有率と  $N$  の関係を求めると Fig. 3 が得られる。図には Fig. 2 に示した特徴的合金組成も示したが、最大 Mo 部分電流効率を与える合金組成は  $m=1$ 、Mo 析出限界の合金組成は  $m=3$  として計算した曲線と良く一致する。つまり、誘導型合金電析においては4価 Mo 水和酸化物生成反応とその還元反応が最も良くバランスしたところ ( $m=1$ ) で Mo 析出の電流効率が最大になる。 $m \leq 1$  の場合は  $\text{MoO}_4^{2-}$  は陰極に吸着し、鉄族金属の析出を促進すると共に自らは不溶性低級種へと還元され、鉄族金属上にその対電子を利用して保持された原子状水素によつて更に金属状態まで還元されることによつて合金が電析する。一方、鉄族金属が4価 Mo 水和酸化物の還元に寄与する回数が増えてくると、鉄族金属の



Solid line: Calculated relationship at different  $m$  values,  $\circ$ : content of Mo in alloy observed at the maximum partial current efficiency of Mo,  $\bullet$ : limiting content of Mo in alloy

Fig. 3. Relationship between the number of unpaired 3d electrons and the composition of alloys.

析出は陰極上に残存した酸化物のため抑制され、合金の析出も起こり難くなる。このことより誘導型合金電析においては合金の Mo 含有率には宿命的に上限がある。

#### 4. 異常型合金電析 (Zn-鉄族金属合金系)

異常型共析は電気化学的に卑で、合金電析時にかかる析出駆動力が小さい方の金属 (less noble metal) が貴な方の金属 (more noble metal) と比較して優先析出する現象である。近年高耐食性自動車用鋼板めつきとして実用化された Zn-Fe, Zn-Ni 系合金電析もこの型に属するが、これらのめつきには硫酸塩型の浴が主として用いられている。著者らも硫酸塩浴 (基本浴組成: Zn および鉄族金属の硫酸塩各 0.5 mol/l, 酢酸ナトリウム 0.2 mol/l, pH 3) を用い Zn-鉄族金属合金電析を行ってきたので、以下ではこの系について述べることにする。なお、BRENNER<sup>2)</sup> 以後におけるこの型の合金電析機構に関する研究の状況は HALL のレビュー<sup>22)</sup>を参照されたい。

##### 4.1 Zn-鉄族金属合金の特徴的電析挙動と界面 pH<sup>7)</sup>

異常型共析においては一般的に特定の電解因子に対する合金組成の変化は一定の傾向を有しないといわれており<sup>2)</sup>、図4に示すようにこのことは電流密度を変化させた場合最も特徴的に現れる。図中の破線は組成参照線 (C.R.L.) であり、この線の上部に合金の鉄族金属含有率が位置する場合は浴中に比べ合金中に鉄族金属が濃化されていることになり、貴な金属が優先析出する正常型析出である。一方、下部に位置する場合は卑な Zn が優先析出する異常型析出である。いずれの合金系においても電流密度が低い領域では合金中の鉄族金属含有率は組成参照線の上に位置し正常型の析出挙動を示している

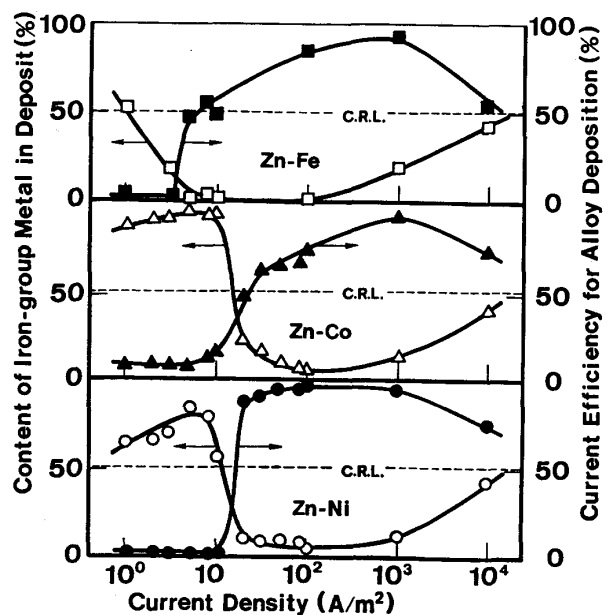


Fig. 4. Effect of current density on the alloy composition and on the cathode current efficiency for alloy deposition.

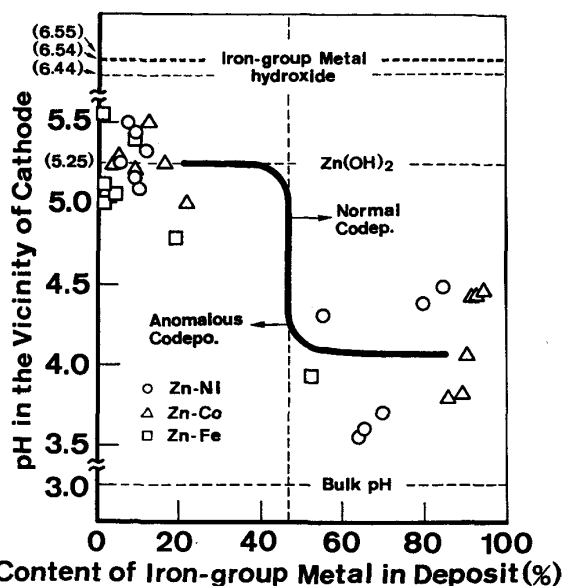


Fig. 5. Relationship between the composition of alloys and the pH in the vicinity of cathode during the electrodeposition of Zn-iron-group metal alloys.

が、電流密度の上昇に伴い鉄族金属含有率は急激に減少し組成参照線の下に移行する。この析出挙動が正常型から異常型へ急変する電流密度は転移電流密度<sup>2)</sup>と呼ばれている。その後電流密度の増加に対して電析合金組成がほとんど変化しない領域を経て再び合金中の鉄族金属含有率は増加する。電流密度に対するこのような合金析出挙動の変化の傾向は多くの研究者間ではほぼ一致している<sup>10)</sup>。

一方、合金析出の電流効率は正常型共析領域では極端に低く、異常型共析領域ではかなり高い値を示す。

Fig. 4 と同一条件下で合金が電析している際の陰極近傍の pH (微小アンチモン電極法により測定) と電析合金組成の関係を Fig. 5 に示す。図には使用した合金浴から各金属の水酸化物が析出する臨界 pH も示している。正常型共析領域においては、陰極近傍の pH は浴本体の pH 3 より上昇しているが、 $Zn(OH)_2$  生成域まで達せず、一方、異常共析時には陰極近傍の pH は上昇し、 $Zn(OH)_2$  生成域で停滞していることが分かる。

#### 4.2 異常型合金電析の機構<sup>7)10)</sup>

以上の結果から Zn-鉄族金属合金電着機構を推定すると次のようになる。電流密度が低い正常型領域においては、浴中において Zn、鉄族金属の双方ともイオン状態で存在し電極反応は浴中に存在するイオンの電気化学的貴度に従って進行する。したがって、このような状況においては水素イオンが最も放電しやすく、ついで鉄族金属、Zn の順となる。Fig. 6 に Zn-Ni 合金電析の際の分極曲線を定電流密度下で測定した例を示すが、このとき水素析出が電流の大部分を占め、陰極電位は Zn の析出電位まで達していないことがわかる。一方、

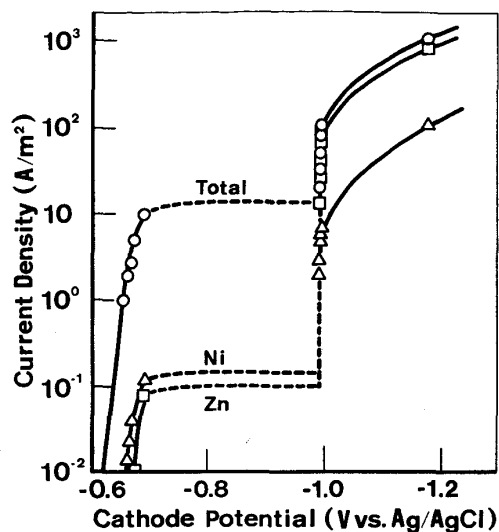


Fig. 6. Current density-cathode potential curves for the electrodeposition of Zn-Ni alloy.

鉄族金属は属性 (1) により放電サイトが限定され、その電析はある種の吸着性物質に対して極めて敏感である。したがって、電解電流が転移電流密度に達し  $Zn(OH)_2$  が陰極上に生成吸着し鉄族金属イオンの放電サイトが封鎖されると鉄族金属の析出は大きく抑制され、その部分分極曲線は大きく卑な電位域へ移行することになる。また、鉄族金属同様析出過電圧を有する水素の部分分極曲線もこれに伴い同様に卑に移行する。このように陰極電位が Zn の析出域まで分極されると、生成した  $Zn(OH)_2$  からの Zn の析出が起り始め、生成した  $Zn(OH)_2$  が消費される。この Zn 析出すなわち  $Zn(OH)_2$  消費速度は電流密度の増加と共に大きくなり、したがって鉄族金属の放電サイトが開放されることになり、鉄族金属の部分分極曲線は Zn 析出のそれと共に立ち上がることになる。この領域が Fig. 4 において合金組成がほぼ一定となる電流密度域に対応するが、更に電流密度が高くなる (陰極電位が更に卑に移行する) と、両金属の電析は拡散支配となり、浴中における両金属の存在割合を示す組成参照線に近づく。

単極電位および水酸化物生成臨界 pH とも  $Fe^{2+}$  と同程度で、その平衡電位からはほとんど過電圧なしに電析を開始する Cd を Zn と共析させても、異常型共析とならない<sup>23)</sup> ことから、異常型合金電析は鉄族金属の属性 (1) により生じたものとみなせる。また、異常型共析時には合金の Zn 含有率が大き、鉄族金属の 3d 帯に不対電子は存在せず、鉄族金属の属性 (2) は機能し難い。

## 5. おわりに

合金電析には個々の金属の電析挙動の重ね合わせとして理解できるものと特異な電析挙動を示すものがあるが、特に異常性が出現する合金電析の機構解明は水溶液

からの金属電析一般に関する我々の知識を飛躍的に増大させると考えられ、学問的に重要であるのみならず、前述のように今後ますますその重要性を増すと考えられる鉄族金属系合金電析の工業的応用においても資するところ大である。このような観点からたとえ半定量的ではあつても鉄族金属系合金の複雑な電析挙動を鉄族金属という元素の属性という共通した視点でながめ、全体的イメージとして捉えておくことも重要であると考え、あえて説明を試みた。

## 文 献

- 1) 東 敬, 福島久哲: 日本金属学会会報, 13 (1974), p. 865
- 2) A. BRENNER: Electrodeposition of Alloys, 1, 2 (1963) [Academic Press]
- 3) 福島久哲, 東 敬: 金属表面技術, 29(1978), p. 627
- 4) 福島久哲, 秋山徹也, 中小路尚匡, 東 敬: 同上, 30(1979), p. 600
- 5) 福島久哲, 秋山徹也, 東 敬: 同上, 32 (1981), p. 58
- 6) K. HIGASHI, H. FUKUSHIMA, T. URAKAWA, T. ADANIYA and K. MATSUDO: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 2081
- 7) 福島久哲, 秋山徹也, 李在夏, 山口雅彦, 東 敬: 金属表面技術, 33(1982), p. 574
- 8) 福島久哲, 秋山徹也, 柿原清貴, 安谷屋武志, 東 敬: 同上, 34(1983), p. 422
- 9) 安谷屋武志, 原 富啓, 福島久哲, 東 敬: 鉄と鋼, 69(1983), p. 959
- 10) 福島久哲, 安谷屋武志, 東 敬, 金属表面技術 34(1983), p. 446
- 11) 沖 猛雄: 金属電気化学 (1971), p. 82 [共立出版]
- 12) C. KITTEL: Introduction to Solid State Physics, 2nd ed. (1956), p. 335 [John Wiley & Sons Inc.]
- 13) P. RUETSCHI and P. DELAHAY: J. Chem. Phys., 23 (1955), p. 195
- 14) 末高 治: 日本金属学会会報, 12(1973), p. 801
- 15) M. Von STACKELBERG, W. HANS and W. JENSCH: Zeit. Elektrochemie, 62 (1958), p. 839
- 16) D. C. OLSON: Anal. Chem., 39 (1967), p. 1785
- 17) L. R. MCCOY and H. B. MARK, Jr.: J. Phys. Chem., 72 (1968), p. 4637
- 18) Ya. I. TUR'YAN and O. N. MALYAVINSKAYA: Electrochimica Acta, 17 (1972), p. 1181
- 19) R. LEVIE: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), p. 185C
- 20) 福島久哲, 秋山徹也, 豊島義親, 東 敬: 金属表面技術, 36(1985), p. 198
- 21) 東 敬, 福島久哲, 神田雅夫: 日本鋳業会誌, 92(1976), p. 561
- 22) D. E. HALL: Plat. Surf. Finish., 70 (1983) 11, p. 59
- 23) 秋山徹也, 福島久哲, 李在夏, 東 敬: 金属表面技術, 37(1986), p. 20