硫酸塩浴からの変則型 Fe-Ni 合金電析の機構*

中野 博 昭¹ 松野 昌 幸² 大 上 悟¹
矢野 正 明³ 小林 繁 夫² 福 島 久 哲¹

¹九州大学大学院工学研究院材料工学部門

²九州産業大学工学部物質生命化学科

³久留米工業高等専門学校材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 7 (2005), pp. 548–554

© 2005 The Japan Institute of Metals

Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe-Ni Alloys from Sulfate Solutions

Hiroaki Nakano¹, Masayuki Matsuno², Satoshi Oue¹,
Masaaki Yano³, Shigeo Kobayashi² and Hisaaki Fukushima¹

¹Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812–8581

²Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kyushu Sangyo University, Fukuoka 813–8503

³Department of Materials Science and Engineering, Kurume National College of Technology, Kurume 830–8555

The electrodeposition of Fe-Ni alloys was performed galvanostatically in the sulfate solutions of pH 1–3 at 40°C and the alloy deposition behavior was compared with that of Zn-iron-group metal alloys to investigate their codeposition mechanism. The deposition behavior of Fe-Ni alloy showed a typical feature of the anomalous codeposition, in which electrochemically less noble Fe deposits preferentially under most plating conditions. The anomalous codeposition behavior in Fe-Ni alloy deposition was evidently dependent on the pH buffer capacity of the solutions. This can be explained in terms of the preferential adsorption of FeOH on the deposition sites of more noble Ni due to the extremely smaller dissociation constant of FeOH⁺ than NiOH⁺ in the multi-step reduction process of hydrated iron-group metal ions.

(Received April 6, 2005; Accepted May 24, 2005)

Keywords: electrodeposition, iron-nickel alloy, anomalous codeposition, iron-group metal

1. 緒 言

Fe-Ni 電析合金膜は、高透磁率、低保磁力のため磁気記録の薄膜ヘッド材として幅広く用いられている^{1,2)}。近年では、磁性体に歪みを与えると磁気特性が変化するという逆磁歪効果を利用して、測定対象物にかかる張力、トルク、圧力、質量などを磁気特性の変化によって検出する磁歪型応力センサーへの適用が期待されている³⁾。この Fe-Ni 合金の電析挙動は、電気化学的に卑な Fe が貴な Ni より優先析出する変則型共析という特異的な挙動を示す^{4–15)}。薄膜の磁気特性は、その構造、厚さ、組成等様々な因子に依存する。Fe-Ni 合金の磁気特性はその組成に応じて変化するもので、その特性を維持するには合金組成の制御が必須であり、Fe-Ni 合金の変則型共析機構を解明することは重要である。Fe-Ni 合金の変則型共析機構については、Fe の水酸化物の優先生成により Ni の電析が大きく抑制されるという水酸化物抑制モデル⁴⁾、FeOH⁺、NiOH⁺ の解離定数の差に基づく数理的モデル⁵⁾等が提案されているが、その変則性を説明できるモデルはまだ報告されていない。

一方、Zn-鉄族金属の合金電析は、卑な Zn が貴な鉄族金属より優先析出する変則型共析の最も良く知られた例の一つである。Zn-鉄族金属合金の変則型共析機構の最も有力な説は、貴な鉄族金属の電析が陰極上に吸着した Zn 水酸化物により大きく抑制されるという Zn 水酸化物抑制説である^{16–19)}。

本研究では、Fe-Ni 合金の変則型共析メカニズムを明らかにするため、種々のめっき条件により Fe-Ni の合金電析を行い、その電析挙動を Zn-鉄族金属合金のそれと比較した。

2. 実 験 方 法

Fe-Ni 合金電析に用いた電解浴は、特級試薬の FeSO₄·7H₂O と NiSO₄·6H₂O が総和で 0.05–1.0 mol/L (標準条件：1.0 mol/L) となるように純水に溶解させて作製した。pH は、1–3 (標準条件：3) に調整した。Zn-鉄族金属合金電析に用いた電解浴は、特級試薬の ZnSO₄·7H₂O と鉄族金属硫酸塩の総和が 1 mol/L となるように溶解し、pH を 1 または 3 (標準条件：3) に調整した。

電析は、定電流電解法により、通電量 10⁵ C/m²、浴温 40–90°C (標準条件：40°C) において無攪拌で行った。陰極には Cu 板 (1 cm × 2 cm)、陽極には Pt 板 (1 cm × 2 cm) を用いた。電解時、陽極反応により Fe²⁺ が酸化され Fe³⁺ が形成

* Mater. Trans. 45(2004) 3130–3135 に掲載

されるため、電解槽には陽極室と陰極室をガラスフィルターで隔離した密閉型の H 型セルを用いた。浴中の Fe^{2+} イオンの空気酸化を防ぐため、建浴時から電析終了まで微量の Ar ガスを電解浴中に吹き込んだ。電析物は希硝酸で溶解し、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)により各成分を定量し、電析合金組成、陰極電流効率、部分電流密度を求めた。陰極電位は、参照電極として Ag/AgCl 電極 (0.199 V vs. NHE, 25°C) を用いて測定した。分極曲線の電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

また、電解時の水素発生による陰極近傍の pH 変化を調べるために、微小 Sb 電極¹⁶⁾を作製した。実験は、所定の電流密度で電解する際、マイクロメータに取り付けた微小 Sb 電極を電解液沖合から徐々に陰極面に接触するまで近づけ、陰極から所定の距離における Sb 電極の電位を測定した。測定前にあらかじめ求めた電解液の pH と Sb 電極の電位との関係(pH-電位校正曲線)を利用して、電解時における陰極層の pH を求めた。

電解浴の加水分解挙動を調べるため、NaOH を用いて pH 滴定曲線を測定した。0.2 mol/L の FeSO_4 単独浴、 NiSO_4 単独浴に 0.01~5 N の NaOH を 30 min 間隔で滴定した。pH 滴定曲線の測定は、浴中の Fe^{2+} イオンの空気酸化を防ぐため、浴槽は密閉型のものを用い $10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ の Ar ガスを浴中に吹き込みながら行った。

3. 結果および考察

3.1 Fe-Ni 合金と Zn-鉄族金属合金の電析挙動の比較

Fig. 1 は、種々の浴組成の硫酸塩浴から電析させた Fe-Ni 合金と Zn-鉄族金属合金の合金組成を示す。図中の CRL は、浴組成と合金組成が等しい場合を示す組成参照線である。Fig. 1(a)において、Fe-Ni 合金の Ni 含有率がこの線の下部に位置していれば卑な Fe が貴な Ni より優先析出する変則型共析であることを表す。Fe-Ni 合金の電析は、全浴組成範囲において変則型共析となった(Fig. 1(a))。一方、Zn-鉄族金属合金電析においては、貴な鉄族金属の含有率は、CRL の下部に位置しており、電気化学的に卑な Zn が優先析出する変則型共析となることを示している(Fig. 1(b))。

Figs. 2, 3 は、種々の pH の硫酸塩浴から電流密度を変化させた場合の Fe-Ni および Zn-Ni の合金組成、電流効率の変化を示す。Fe-Ni および Zn-Ni 電析物中の Ni 含有率は、低電流密度においては CRL より高いが、電流密度の増加と共に CRL を大きく下回り変則型共析となった。更に電流密度を増加させると、Ni 含有率は再び CRL に向かって徐々に増加する傾向を示した(Fig. 2(a), Fig. 3(a))。これらの傾向は、低電流密度では正常型共析となるが電流密度が高くなると変則型共析へと遷移し、更に電流密度が増加すると貴な金属の含有率が CRL に向かって増加するという変則型共析の典型的な特徴を示している。合金の電析挙動が正常型から変則型に移行する電流密度は転移電流密度と呼ばれている¹⁷⁾。

Fig. 2(a), Fig. 3(a)からわかるように、Fe-Ni および Zn-Ni 合金電析において、Ni 含有率と電流密度の関係を示す曲線は、浴の pH が低下するほど、右側(電流密度が高くなる方)へ移行した。これは、溶液の酸性度が強くなるほど、Fe-Ni および Zn-Ni 合金電析の転移電流密度が高くなること、すなわち正常型合金電析がより広い電流密度範囲で生じることを表している。一方、電流効率は、Fe-Ni および Zn-Ni 合金電析とも pH の影響を大きく受け、ほとんどの電流密度域で pH が高くなるほど増加した(Fig. 2(b), Fig. 3(b))。

Fig. 4(a), (b)に、Fe-Ni および Zn-Ni 合金電析における Fe, Ni, Zn の部分分極曲線をそれぞれの単独浴からの部分分極曲線と併せて示す。Fig. 4(a)に示すように、Fe-Ni 合金電析の Fe の部分分極曲線は、Fe 単独浴からの部分分極曲線とほぼ一致した。これに対して、Ni の部分分極曲線は合金浴からの方が単独浴からの場合より大きく分極した。この結果は、Fe-Ni 合金の変則型共析は、合金電析により Fe の電析が促進されたのではなく、Fe との共析により Ni の電析が抑制されることにより生じていることを示している。一方、Zn-Ni 合金電析においては、Ni の部分分極曲線は、Fig. 4(b)に示すように Zn^{2+} が共存すると大きく分極しており、Fe-Ni 電析と同様に貴な金属の電析が卑な金属との共析により抑制される傾向を示した。

3.2 Fe-Ni 合金電析に及ぼす電解因子の影響

Fe-Ni と同様に変則型共析挙動を示す Zn-鉄族金属の合金

Fig. 1 Effect of solution composition on the alloy composition of Fe-Ni alloys (a) and Zn-iron group metal alloys (b) electrodeposited from sulfate solutions at $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Metal-percentage of Ni = [mass Ni/total mass (Fe + Ni)] 100.

電析においては、電析合金の組成および合金電析の電流効率と電流密度との間に一定の関係があることが報告されている¹⁸⁾。そこで Fe-Ni 合金電析においても、pH の変化による電流密度-電析合金組成、電流密度-電流効率曲線の動きを分極曲線のそれと対応させて Fig. 5 のように予想した。Fe, Ni の電析および H₂ の析出で浴 pH の影響を最も受けるのは H₂ の発生であると思われる。したがって、転移電流密度 i_T 以下の正常型共析領域においても H₂ の発生は pH の低下により促進され、合金電析の電流効率は減少する。また変則型

共析が、陰極層の pH 上昇に伴い形成されるインヒビターによるものと仮定すると、Ni の電析を抑制するための Fe 系インヒビター生成の駆動力が低 pH ほど小さくなり、 i_T の増加を引き起こす。一方、 i_T を超えた変則型共析領域においても、浴の pH の低下は H₂ 発生を促進させ、H₂ の部分分極曲線(点線)を復極させる(白矢印の方向)と思われる。すると、全電流密度も H₂ 発生が促進された分だけ増加し、全分極曲線(太実線)も同様に図中の矢印で示したように復極する。

このような H₂ 発生の部分分極曲線およびそれに伴う全分極曲線の動きに従って、電流密度-電析合金組成、電流密度-電流効率曲線は以下のように変化すると考えられる。まず、pH の低下により転移電流密度は i_T から i_T' へと増大する。

Fig. 2 Effect of current density on the composition (a) and the current efficiency (b) for Fe-Ni alloy deposition from the solutions of different pH. (Fe^{2+} 0.2 mol·L⁻¹, Ni^{2+} 0.8 mol·L⁻¹).

Fig. 3 Effect of current density on the composition (a) and the current efficiency (b) for Zn-Ni alloy deposition from the solutions of different pH. (Zn^{2+} 0.5 mol·L⁻¹, Ni^{2+} 0.5 mol·L⁻¹).

Fig. 4 Partial polarization curves for Fe, Ni and Zn deposition from the solution containing each metal sulfate alone and from the alloy solution containing both metal sulfates. (a) Fe-Ni, (b) Zn-Ni.

Fig. 5 Schematic representation of the change in the polarization curves (a), the current density-dependence of alloy composition (b) and current efficiency (c) for Fe-Ni deposition with a decrease in pH of the solution.

その後、Fe, Ni の部分分極曲線が立ち上がっていく領域ではこれらの部分分極曲線に浴の pH は水素析出に対するほど影響を与えず、合金組成もそれほど変化しないと考えられる。さらに全電流密度を増加させると Fe 電析の拡散限界電流密度に達するが、この Fe の限界電流密度の値そのものは pH 変化の影響を受けないが、H₂ の発生速度が増加した分だけ Fe が限界電流密度に達した時の全電流密度 i_{Fe}^L は i_{Fe}^L へと高電流密度側へと押し上げられる。同じ理由で Ni が拡散限界電流密度に達した時の全電流密度 i_{Ni}^L は i_{Ni}^L へと増加し、結果的には電流密度-電析合金組成曲線は pH の低下により高電流密度域へと動く。一方、電流効率は水素発生速度が増加した分だけ全体的に低下するが、変則型共析領域において電流効率が最大を示す電流密度域は、pH の低下により $i_T \rightarrow i_T'$, $i_{Fe}^L \rightarrow i_{Fe}^L'$ の増加に伴い高電流密度側へと移行すると考えられる。以上のことから、転移電流密度付近の低い電流密度で電解を行うと、浴の pH の低下により電析物中の Ni 含有率は増加し、電流効率は減少する。一方、高電流密度では pH の低下により Ni 含有率は減少し、電流効率は低下すると予想される。

Fig. 6(a), (b) に Ni²⁺ モル濃度を 80% に固定して、全金属イオン濃度を変化させた場合の合金組成および電流効率の電流密度依存性を示す。全金属イオン濃度を増加させても、転移電流密度 i_T はほとんど変化しなかったが、Ni 含有率が最小となった後 CRL に向かって立ち上がる電流密度は金属イオン濃度が増加するほど高くなった。これは、全金属イオン濃度が増加するほど Fe, Ni の電析が拡散限界電流密度に達する全電流密度 i_{Fe}^L , i_{Ni}^L が高くなるためと考えられる。合金電析の電流効率は、全金属イオン濃度が高くなるほど、高電流密度域においては金属の電析が拡散限界に達し難くなるため高くなった。このように全金属イオン濃度の影響は、Fig. 5 の部分分極曲線により予想した結果と一致した。

Fig. 7(a), (b) に 40, 60 および 90°C の浴から電析させた

Fig. 6 Effect of total metal ion concentration on the alloy composition (a) and the current efficiency (b) for Fe-Ni alloy deposition. (Fe²⁺ 20%, Ni²⁺ 80%).

Fig. 7 Effect of solution temperature on the alloy composition (a) and the current efficiency (b) for Fe-Ni alloy deposition. (Fe²⁺ 0.2 mol·L⁻¹, Ni²⁺ 0.8 mol·L⁻¹).

Fe-Ni 合金中の Ni 含有率および電流効率の電流密度依存性を示す。浴温の上昇とともに電流密度と電析合金組成の関係を示す曲線は右側(電流密度が高くなる方)へ移行した。浴温度が上昇すると Fe, Ni の電析反応が促進され、かつ Fe^{2+} , Ni^{2+} イオンの補給が促進されるため、Fe, Ni の電析が拡散限界電流密度に達する全電流密度も増加する。このため、浴温の上昇とともに、これら金属の電析が増加した分だけ電流密度と電析合金組成の関係を示す曲線は右側(電流密度が高くなる方)へ移行したと考えられる。一方、電流効率は浴温を変化させても大きな変化は示さなかった。これは浴温が上昇すると金属の電析が増加するだけではなく水素発生も促進されていることを表している。以上のように、電流密度と電析合金組成の関係を示す曲線は浴の pH 低下、浴中の全金属イオン濃度の増加、浴温の上昇によって右側(電流密度が高くなる方)へ移行した。一方、電流密度と電流効率の関係を示す曲線は、pH および全金属イオン濃度の上昇に伴い上側(電流効率が高くなる方)へ移行した。電析合金組成および電流効率に及ぼすこれら電解因子の影響は、Fig. 5 に示すような各金属の部分分極曲線と対応させて考察することにより予想することができた。

3.3 これまでに提案された変則型合金電析機構

Fe-Ni 系および Zn-鉄族金属系の変則型合金電析においては、貴な金属の電析が浴中の卑な金属イオンの存在により抑制されている。これは、卑な金属イオンを含むある種の析出抑制剤が陰極面に形成され貴な金属の析出速度を低下させていることを示唆している。変則型電析は、Fig. 2, 3 に示すように浴の pH が高くなるほど生じ易く、浴中の H^+ あるいは OH^- が析出抑制剤の形成に密接に関係していると考えられる。

Zn-鉄族金属の変則型共析機構についてはこれまでに多数報告されており¹⁶⁻¹⁸⁾、現在のところ水酸化物抑制説が最も有力である。この説によれば、電解中の水素発生により陰極近傍の pH が上昇し、陰極面に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が形成され、陰極面に吸着したこの $\text{Zn}(\text{OH})_2$ により鉄族金属の電析が大きく抑制される。この場合、陰極層の pH は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 生成による pH 緩衝作用のため鉄族金属の水酸化物生成の臨界値には達していないと考えられている。この説では、Fig. 3(a) に示すように浴の pH が低くなると転移電流密度が高くなることを説明することができる。本研究で使用した硫酸塩浴では、pH 緩衝反応($\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, $\text{pK}_a = 1.99$, $\text{K}_a : \text{HSO}_4^-$ の解離定数)が存在するため、浴の pH が 2 より低くなると pH 緩衝能が大きく増加する。浴の pH 緩衝能が大きいと陰極層において $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を形成させるためにはより大きな電流密度が必要となるため、転移電流密度は高くなる。

一方、Fe-Ni 変則型合金電析では、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が析出抑制剤として作用する水酸化物抑制説も提案されている⁴⁾。この説では、Fig. 2(a) に示すような合金電析挙動も Zn-鉄族金属合金電析と同様に説明できるように思われる。Zn-鉄族金属合金電析の浴では、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の溶解度積²⁰⁾ (2.0×10^{-17}) は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の溶解度積(1.0×10^{-15}) より十分に小さいため $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が優先して形成され、陰極面に吸着したこの

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ が鉄族金属電析の抑制剤となる。しかし、Fe-Ni 合金浴では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積が 2.2×10^{-15} と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のそれとほとんど同じである。これらの溶解度積²⁰⁾ から計算した水酸化物形成の臨界 pH は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ でそれぞれ 7.0, 6.8 である(Fe^{2+} , Ni^{2+} 0.2 mol/L で計算)。そのため、合金電析時に陰極層の pH が上昇すると両金属の水酸化物が同時に形成されると考えられる。よって、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ による抑制説は、Fe-Ni 合金電析においては適用し難い。

Hessami と Tobias⁵⁾ は、以下の Fe-Ni 合金電析機構を提案している。彼らは、鉄族金属の電析反応は、下記(1), (2)に示すような金属水酸化物イオンを経由して進行するとした。

式(1), (2)の M は鉄族金属を表す。 FeOH^+ , NiOH^+ の解離定数⁵⁾はそれぞれ 5.78×10^{-8} , 4.50×10^{-5} であり、電解時の陰極層での FeOH^+ の濃度は NiOH^+ の濃度より 1000 倍程度高い。その結果、広い電析条件下において Fe が優先的に析出する。しかしながら、Hessami と Tobias の説では、なぜ Ni の電析速度が Fe-Ni 合金浴で抑制されるのかが説明できない。たとえ、 NiOH^+ の濃度が FeOH^+ の濃度より著しく低くても、 NiOH^+ の濃度は Fe-Ni 合金浴と Ni 単独浴では同じでありかつ FeOH^+ は Ni の電析に影響を及ぼさないで、Ni の電析速度は、Fe-Ni 合金浴と Ni 単独浴とは同じとなるはずである。しかし、Fig. 4 に示すように、Ni の電析は Fe との共析時においてのみ抑制されており、Hessami と Tobias のモデルでは説明できない。

3.4 変則型 Fe-Ni 合金電析機構の推定

Fig. 8 に種々の pH の浴からの Fe-Ni 合金電析における Fe, Ni の部分分極曲線を示す。pH の上昇と共に Fe および Ni いずれの部分分極曲線も復極しており、これは前記(1), (2)の反応式に示される MOH^+ のような反応中間体の形成を加速する条件下では Fe および Ni の析出が促進されることを示唆している。

Fe-Ni 合金電析の際、微小 Sb 電極法により陰極層の pH を直接測定した。Fig. 9 に電析挙動が正常型から変則型へと変化する転移電流密度前後の電流密度における陰極近傍の pH を示す。陰極表面の pH は、電流密度が転移電流密度より低い 10 A/m² では、浴本体よりわずかに上昇しているのみであるが、転移電流密度より高い 50 A/m² では、約 6.8 まで大きく上昇した。pH 6.8 で生成する金属水酸化物イオンの濃度を Hessami と Tobias⁵⁾ により示された解離定数を用いて計算したところ、 FeOH^+ 0.21 mol/L, NiOH^+ 10^{-3} mol/L であった。これは、電流密度が増加し変則型共析になる時、 NiOH^+ はほとんど形成されないが FeOH^+ は形成されることを示している。

Fig. 10 に 0.2 mol/L の Fe^{2+} 単独浴、 Ni^{2+} 単独浴に NaOH を滴定して測定した pH 滴定曲線を示す。図では各金属イオンの加水分解により pH が急激に上昇する領域を示している。 Ni^{2+} 単独浴では、NaOH の滴定により pH は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 形成の臨界 pH まで急上昇し、 NiOH^+ による緩衝

Fig. 8 Effect of pH in the solution on the partial polarization curves of Fe (a) and Ni (b) during the electrodeposition of Fe-Ni alloys. (Fe^{2+} $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ni^{2+} $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Fig. 9 pH profiles in the vicinity of cathode during Fe-Ni alloy deposition. (Fe^{2+} $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ni^{2+} $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Fig. 10 pH titration curves of the sulfate solution containing Ni^{2+} or Fe^{2+} ion. (FeSO_4 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NiSO_4 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

作用は全く認められなかった。それに対して、 Fe^{2+} 単独浴における滴定曲線では、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 形成の臨界 pH に到達する前の pH 6.3~7.0 の領域において明らかな pH 緩衝作用が

認められた。これは、前述した解離定数を用いた計算により予想される FeOH^+ の形成を示唆している。よって、変則型 Fe-Ni 合金の電析では、 FeOH^+ が NiOH^+ よりも優先して形成され则认为られる。

鉄族金属は元来その平衡電位からは電析を開始せず、析出過電圧を必要とすることがよく知られている^{18,21)}。鉄族金属の析出開始に要する最小過電圧は、鉄族金属イオンの多段階還元における律速段階による。下記に示す一連の反応が鉄族金属の析出過程として提案されている²¹⁾。反応式における M は鉄族金属を、添字の ad は吸着状態を表す。

上式により鉄族金属の電析は、吸着中間体 MOH_{ad} を經由して進行し、式(4)の反応が律速となる。これは、吸着中間体 MOH_{ad} の吸着サイトが陰極面で制限されていることを意味している。前述したように陰極層で生成する FeOH^+ の濃度は NiOH^+ の濃度より圧倒的に高いので、Fe-Ni 合金電析においては NiOH_{ad} の吸着サイトが FeOH_{ad} によって奪われることになる。したがって、Fe-Ni 合金電析では上記式(4)で示される NiOH^+ の還元は Ni 単独浴からの電析の場合に比べ大きく抑制される。このため、Fe との共析時においてのみ Ni 電析の抑制が生じ、電析挙動は変則型となる。

以上のことから、変則型 Zn-鉄族金属合金電析では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が抑制剤となるのに対して、Fe-Ni 合金電析では FeOH_{ad} が抑制剤として作用し、より貴な Ni の析出速度を減少させると結論づけられる。

4. ま と め

硫酸塩浴から種々の電解条件において Fe-Ni 合金電析を行い、Zn-鉄族金属の電析挙動と比較した。得られた結果は以下の通りである。

(1) Fe-Ni 合金電析は、広い電解条件下で、より卑な Fe が優先電析する変則型共析の典型的な特徴を示した。この変

則型共析は、Fe との共析により Ni の電析が大きく抑制されるために出現した。

(2) Fe-Ni 合金電析において、電流密度と電析合金組成の関係を示す曲線は、浴の pH 低下、浴中の全金属イオン濃度の増加、浴温の上昇によって、高電流密度側へと移行した。電析合金組成に及ぼすこれらの電解因子の影響は各金属の部分極曲線により予想することができた。

(3) Fe-Ni 合金電析の変則型共析挙動は、明らかに浴の pH 緩衝能に依存した。これは、鉄族金属イオンの多段階還元過程において、 FeOH^+ の解離定数が NiOH^+ のそれより極端に小さいため、より貴な Ni の析出サイトに FeOH_{ad} が優先吸着するということで説明することができた。

(4) 変則型共析時の陰極層における FeOH^+ の形成が、陰極層の pH 測定および Fe 単独浴での pH 滴定曲線により確認された。

文 献

- 1) Y. Suganuma, F. Goto and T. Osaka: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **34**(1983) 254-259.
- 2) T. Osaka: *Sissikihou wo Riyousita Electronics Koukinou Hakumaku Seihou*, (in Japanese, Kousinsya Sougou Kougaku Syuppannsya, Tokyo, 1992) pp. 4-6.
- 3) Y. Mouri: *Magnetic Sensor Rikougaku*, (in Japanese, Koronasya, Tokyo, 1998) pp. 1-3.
- 4) H. Dahms and I. M. Croll: J. Electrochem. Soc. **112**(1965) 771-778.
- 5) S. Hessami and C. W. Tobias: J. Electrochem. Soc. **136**(1989) 3611-3616.
- 6) J. Horkans: J. Electrochem. Soc. **45**(1981) 128-133.
- 7) M. Yasuda and N. Koura: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **33**(1982) 427-433.
- 8) E. B. Lehman and A. Riesenkauf: Surface Technology **11**(1980) 349-356.
- 9) W. C. Grande and J. B. Talbot: J. Electrochem. Soc. **140**(1993) 669-674.
- 10) K. Y. Sasaki and J. B. Talbot: J. Electrochem. Soc. **142**(1995) 775-782.
- 11) M. Matlosz: J. Electrochem. Soc. **140**(1993) 2272-2279.
- 12) B. C. Baker and A. C. West: J. Electrochem. Soc. **144**(1997) 164-171.
- 13) J. Vaes, J. Fransaer and J. P. Celis: J. Electrochem. Soc. **147**(2000) 3718-3724.
- 14) H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi and H. Fukushima: Mater. Trans. **45**(2004) 3130-3135.
- 15) H. Nakano, S. Oue, S. Kawano, M. Yano, S. Kobayashi, T. Tsuru and H. Fukushima: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **55**(2004) 428-433.
- 16) H. Fukushima, T. Akiyama, J. Lee, M. Yamaguchi and K. Higashi: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **33**(1982) 574-578.
- 17) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, (Vols. 1, 2, Academic Press, New York and London, 1963) pp. 221-225.
- 18) H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa and R. Kammel: ISIJ Int. **33**(1993) 1009-1015.
- 19) H. Nakano, S. Kobayashi, T. Akiyama, T. Tsuru and H. Fukushima: Tetsu-to-Hagane **89**(2003) 64-70.
- 20) A. J. Bard: *CHEMICAL EQUILIBRIUM*, (Harper & Raw Publisher, New York, 1966) pp. 196.
- 21) J. O'M. Bockris and H. Kita: J. Electrochem. Soc. **108**(1961) 676-681.