研 究

W—Fe 合金の誘起共析における W の優先析出

小 見 崇*・山 本 久*

Determining Factor for Preferential Deposition of Tungsten in the Induced Codeposition of Tungsten-Iron Alloys

Takashi OMI and Hisashi YAMAMOTO

Tungsten-iron alloys were deposited from ammoniacal alkaline tartrate electrolytes in a wide range of metal composition. The induced codeposition was studied by steady-state and galvanostatic pulsed d.c. electrolysis, X-ray diffraction of electrodeposits, and direct chemical analysis of the metal composition of the solution sorbed on the electrode surface. Comparison of alloy composition was made between the alloy obtained by steady-state d.c. electrolysis and the alloys obtained by interrupted galvanostatic pulsed d.c. electrolysis. The result showed that, in the steady state of electrolysis, the tungsten percentage of the metal contained in the solution adjacent to the cathode surface was extremely higher than that in the bulk of the electrolytes having different metal compositions. The result of direct chemical analysis of the solution near the cathode surface showed that the preferential deposition of tungsten was not an anomalous phenomenon. It was found that the preferential deposition of tungsten occurred by the following interaction between electrolytes and cathode materials. (a) There was a preferential adsorption of tungsten in some ionic state, and (b) The tungsten percentage of the metal contained in the adsorbed layer, covering both of non-polarized and polarized electrodes, was higher than that in the electrodeposits.

1. 緒 言

合金の電析機構は電析に関与する因子が多く明確にしたい。中でも鉄族元素と W, Mo, P など水溶液から単独では電析しない難析出性の元素とが共析する誘起共析過程にはいくつかの特異な性質がある¹⁾。W (Mo, P) の優先析出とよばれる現象もその一つで、これは W, Mo, P など難析出性の元素が Fe, Co, Ni などよりも析出したいことは矛盾する異常現象と考えられている¹⁾。これについては 2, 3 の考察があるが²⁾ まだ十分な解明をみていない³⁾。著者らは W—Fe 共析についてこの問題を追究した結果、W の優先析出現象について新たな解釈を得たので報告する。

2. 理 論

一般に電析合金中の成分 1 と 2 との原子数の比(n_1/n_2)は溶液側において Z_1 , Z_2 なる電荷を持つそれぞれの成分金属イオンの析出電流の比 (i_1/i_2) によって決まり、

$$n_1/n_2 = (i_1/i_2) \cdot (Z_2/Z_1) \cdots \cdots (1)$$

また Z なるイオン価をもつ金属イオンの還元が $M^{Z+} + Ze \rightarrow M$ の形で表わされるとき、電析電流 i は電極面におけるその金属イオンの活量 a と電位によって値の定まる関数 $f(\epsilon)$ の積に比例し⁴⁾、

$$i = ZFkaf(\epsilon) = Zaf'(\epsilon) \cdots \cdots (2)$$

$f'(\epsilon) = Fkf(\epsilon)$, F は Faraday 定数, k は定数である。ここで Fe を成分 1 とし, W を成分 2 とすれば個々のイオンの電析は $Fe^{Z1+} + Z_1e \rightarrow Fe$, $W^{Z2+} + Z_2e \rightarrow W$ の形で表わされると考えられ、また W は水溶液から単独では電析できないが合金として電析するので、W は Fe の析出電流の電位依存関数 $f'_1(\epsilon)$ と Holt と Vaaler⁵⁾ によって指摘されているように共析する水素とによって $f'_2(\epsilon)$ なる電位依存関数をもつと考えられるので、

$$i_1/i_2 = z_1a_1f'_1(\epsilon) / z_2a_2f'_2(\epsilon) \cdots \cdots (3)$$

したがって、

$$n_1/n_2 = a_1f'_1(\epsilon) / a_2f'_2(\epsilon) \cdots \cdots (4)$$

特定の全電流密度 ($i_1 + i_2 + \cdots + i_n$) に対応して定まる特定の電位において、 $f^n(\epsilon)$ は定数であるから、

$$n_1/n_2 = (c_1/c_2) \cdot (1/r) \cdots \cdots (5)$$

と書ける。 c は電極と接する溶液の金属イオン濃度であ

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Engineering, University of Osaka
Prefecture

図1 溶液の金属組成と電着W-Fe合金組成との関係

る。また a , $f'(\epsilon)$, c への添字 $1, 2, \dots, n$ は第 n 成分に関するものである。また $1/r = \mu_1 f'_1(\epsilon) / \mu_2 f'_2(\epsilon)$ であって μ は電極面における金属イオンの活量係数である。(5)式によれば特定電位で電析した合金中の成分1と2の原子数の比値は、電極面における成分1と2のイオンのモル比と r の値によって定まり、成分イオンの濃度と直接の関係はない。 r は両成分の相対的な析出しやすさを定義する因子であり、 $r > 1$ ならば成分2が成分1よりも析出しやすく、 $r < 1$ ならばその逆である。

Brenner^{1), 2)}によれば水溶液からFeは単独で電析するがWは電析しないことからみて合金のW含有率が溶液内の金属組成値 $W/(W+Fe)$ (以下溶液の金属組成もW含有率で表わす)よりも低ければ正常であり、高ければ異常である。これは電極面における成分1と2のモル比 (c_1/c_2) が溶液内のモル比 $(C_1/C_2)_B$ に等しいと仮定して、(5)式において $n_1/n_2 < (C_1/C_2)_B$ であるとき $r < 1$ となるので、成分1であるFeが成分2であるWよりも析出しやすく正常であるということにはならない。またWの優先析出現象が起こっている場合には実際に溶液内におけるよりも合金中でWのモル分率が高く $n_2/(n_1+n_2) > \{C_2/(C_1+C_2)\}_B$ であるから $r > 1$ となり、優先析出は異常現象となる。誘起共析において $r > 1$ となるのは確かに異常である。しかし優先析出が異常現象であるかいはW含有率が溶液内部と電極と接する溶液内で等しいかに依存している。

3. 実験方法

以下では溶液と合金のW含有率をともにwt%Wで示す。溶液中の金属塩に錯化剤との比率および濃度はすでに報告されている金属の錯構造⁶⁻⁸⁾と電着合金の性質⁹⁾とを参照して金属塩($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)濃度の総和を、0.26 M/L、錯化剤(酒石酸アンモニウム)の濃度も0.26 M/L一定とした。試薬はすべて特級である。これらの試薬を室温で伝導度水に溶解し、W含有率の異なる溶液を作り、1:1に希釈したアンモニア水によって23°CでpHを8.5に調整した後電解槽に移し、これをただちに80±0.2°Cの恒温槽に入れた。溶液は約20minで80°Cに達したのでただちに電解し、一回の電解ごとに

図2 陰極電流効率と溶液の金属組成との関係

液を更新した。またとくにことわりのない限り溶液のカクハンは行っていない。なお溶液の伝導度は80°Cに達したときすでに定常値に達していたので、金属錯体の熟成は終了していると考えられる。また電解終了まで溶液の色は変わらず、89 wt%W以下の溶液はすべて緑色、95 wt%以上では淡カッ色であったのでFeは前者の溶液では2価、後者では3価で溶存されていると考えられる。

電解槽は容量300ccのH型ガラス槽であり、両端の白金板(20×25mm)を陽極とし、中央の極軟鋼板(14×18mm, 0.1% C)を垂直平板陰極とした。陰極の前処理はエメリー紙研摩(0/5まで)、電解脱脂、5 vol% 硫酸水溶液浸セキである。

電源電圧は100Vであり、回路は定電流回路である。定常直流電解では各電流密度につき総電量を0.0198 AH/cm²とした。パルス直流電解は手製の電子管式インターラプターを用いパルス幅0.25〜3.10 s、オフ時間1.00 s一定の連続パルスで行なった。パルス幅とオフ時間はシンクロスコープ(岩崎 SS 5156)の時間軸を校正し、写真撮影によって測定し、各パルス幅について連続パルスの総電量を0.010 AH/cm²とした。電位時間曲線は陰極中央部に軽く接触させた外径0.3 mmのLuggin管を用い、飽和甘コウ電極基準で測定した。

電着合金組成はWのみを重量法で定量し、残りをFeとして求め、電流効率はFe, Wの溶存イオン価をそれぞれ2価, 6価として求めた。また合金表面の光学顕微鏡観察とディフラクトメータによるX線回折(CoK α 線, 23kV, 15mA, Feフィルター使用, 純Si基準)を行なった。

溶液中のFeとWの定量は硝酸で酒石酸を熱分解し、重量法で行なった。

4. 実験結果

4-1〜4-3は定常直流による結果である。

4-1 電着合金組成

図1は10〜150 mA/cm²の各電流密度における電着W-Fe合金と溶液のW含有率の関係であり、ここに示した

結果は2回以上の分析結果の平均値である。図中の直線ABはいわゆるcomposition reference line¹⁰⁾ であって溶液内のW含有率と等しい合金の組成を仮想した線である。

図1にみられるように溶液中のW含有率が40%以下のとき、10, 30, 50mA/cm²の電流密度で電着合金のW含有率はAB線よりも上にある。これがWの優先析出である。

図1において電流密度を変えてえられる電着合金の最大W含有率は溶液のW含有率が約90%までは増加するがそれ以上ではかえって低下している。同様の現象をPommerとBrenner¹¹⁾ はアンモニアアルカリ性クエン酸浴からのW-Co合金電着について認めている。なおW含有率が89%である溶液を30mA/cm²で電解してえられる合金組成は43wt%Wであるが、溶液を窒素ガスで強カクハンしながら電解した結果43から35wt%に減少した。

4-2 陰極電流効率

図2に溶液のW含有率と陰極電流効率との関係を示す。図2にみられる特徴は溶液のW含有率の変化による電流効率の変化曲線の形状が逆W型であることである。

3で述べたごとく溶液のW含有率が89~95%のところを境にして溶液の色が変わるのであるが溶液のW含有率がこれ以上では、10mA/cm²の電流密度の時電流効率は低下へと変化している。一方、50, 100, 150mA/cm²での電流効率の低下への変化は溶液が緑色のときに起こっている。このことからみて溶液のW含有率が約80%以上で溶液のW含有率の増加に伴って起こる電流効率の減少と溶存Feのイオン価状態の変化とは必ずしも対応していない。同領域における合金のW含有率の減少についても同様である。

4-3 電着状態

W含有率が10, 25%の溶液から100mA/cm²の高電流密度で得られる合金表面にはWの低級酸化物ともみられる紫色の干渉色が見られたが、それ以外の場合には見られなかった。電着合金は光学顕微鏡的には塊状もしくは粒状粒子からなり、電流密度の低下または溶液のW含有率の増加に伴って平滑さを増し、平滑面上に突起した粒子の大きさと数が減少した。

電流密度が30mA/cm²であるとき、溶液のW含有率が10~95%の範囲内で合金組成の変化にかかわらずX線回折図形は著者^{12), 13)} らが解析を行なった非晶W-Co合金と同様なハロー図形であった。したがって検討した範囲内で電着合金は同一の非晶体類似構造を持ち、図1と図2に示した合金組成や電流効率の変化と合金構造は無関係である。

4-4 断続直流による合金電着

通電時間が長くなると電極と接する溶液の諸性質はしだいに定状態における性質に近づく。窒素ガスによるカクハンによって電着合金のW含有率が低下した89wt%Wの溶液を30mA/cm²の連続パルスで電解したときの電位時間曲線と析出量の変化を図3, 図4に示す。なお電

着合金表面は平滑であり、パルス幅による相違はほとんどみられなかった。

図3のパルス幅1.00sと3.00sの両波形の陰極電位の最小値を比較すればわかるように、パルス幅の短いほうが濃度分極の減少が早く、つぎのパルス直前の濃度分極が少なく、またパルス通電中の濃度分極の増加も少ないので図4のパルス幅の短縮によって濃度分極の減少はしだいに急速となる。

図4中の直線Kは30mA/cm²の定常直流による析出量であるが、パルス幅短縮によって析出量はKの値からはずれ、変化曲線は逆W型である。この形状は図2において溶液のW含有率が89wt%からしだいに低下させたときの陰極電流効率の変化と類似するものである。

表1は30mA/cm²のパルスのパルス幅の変化による合金組成の変化を示す。89wt%Wの溶液については電着合金のW含有率はパルス幅短縮によって定常電解における43wt%よりも低下し、パルス幅0.25sでは3.1wt%Wである。逆に98wt%Wの溶液については定常電解における35wt%Wよりも増加し、44wt%Wとなっている。このようにパルス幅短縮による合金組成の変化は、溶液の組成により異なるが、図1の30mA/cm²の曲線と表1の結果を対比すれば明らかなように、溶液のW含有率が98あるいは89%から低下させたときの変化に対応するものである。

図3からは短いパルス幅では濃度分極の減少がもっとも急速であると期待されるにもかかわらず、図4においてパルス幅0.50s以下0.25sまでパルス幅で2倍の変化に対して析出量が変化していない。これは金属電析の起こる溶液の性質が無通電時に電極と平衡する溶液の性質とほぼ等しくなったためであると考えられる。

5. 考 察

5-1 パルス幅による電流効率の変化について

Fe(II→0), W(VI→0)の電気化学当量の差は小さく、電着合金組成が0wt%Wであっても48wt%W(図1の最大値)であっても析出量を電流効率に換算したときに生ずる差異は図4右の縦軸に幅をもった尺度で示したごとくわずかであるから、析出量の変化を電流効率の変化におきかえて考えてもよい。図4のごとく89wt%Wの溶液をパルス電解したとき、パルス幅短縮によって析出量は定常電解(図2)において溶液のW含有率が89wt%からしだいに低下させると同様な逆W型の変化曲線をとった。パルス電解によって電流効率、合金組成などが変化することをHoarとBucklow¹⁴⁾もアンモニアアルカリ性クエン酸浴からのW-Co合金電着について認めているが、その原因を考察していない。ここで定常と非定常電解との2つにおける外的条件の変化に対して電流効率が類似した逆W型の変化曲線をとる原因について検討すると、つぎのようである。

定常電解では陰極近傍の溶液内では溶液内部に比較して金属濃度は低くなり、電析に伴って金属から解離する

89 wt% W 溶液, 30 mA/cm², 電解開始後約10min後; -750 mV (VS. SCE) は89 wt% W 溶液においてほぼ無通電時の電着合金電極の電位である。

図3 電位—時間曲線

酒石酸, NH₃などの配位子の濃度は増す。これらの濃度の増減は電流密度によって変わると考えられるものであるが, 図2において電流効率の変化曲線が逆W型であるのは電流密度によらず変わりがないことからみて配位子濃度や金属濃度は逆W型の変化とは関係がない。一方, 無通電時の平衡状態において, 陰極金属と接する溶液のW含有率が図1に示された合金のW含有率よりも高い場合には通電時にはWよりもFe錯イオン濃度の減少が大きい。この物質収支の関係から陰極と接する溶液のW含有率は, 溶液内より高くなる。これと同様のことは吉岡と山本¹⁰⁾もすでに指摘している。溶液をカクハンすると合金のW含有率が減少することを4—1で示したが, これはカクハンによって陰極と接する溶液のW含有率が溶液内の値にもどる方向に変化するためであり, 少なくとも89 wt% W の溶液については30 mA/cm²で定常電解するときに陰極と接する溶液のW含有率は89 wt% 以上のより高い値をとると考えられる。上述のことから89 wt% W の溶液のパルス幅短縮に伴う濃度分極の減少と対応するものは陰極と接する溶液のW含有率の低下, 配位子濃度の低下および金属濃度の増加である。図4のごとくパルス幅短縮に伴って電流効率が定常電解において溶液のW含有率を低下させる(図2)時と同様の逆W型の変化をとるのは陰極と接する溶液内のW含有率が定常電解における高い値からしだいに低下することによると考えられる。表1に示した合金組成のパルス幅による変化の原因も金属電析の電流効率と同様であると考えられる。

5—2 Wの優先析出現象について

以上の考察からは, 定常電解において陰極と接する溶液のW含有率の値は不明であるが, 陰極と接する溶液の組成は合金組成と前述2の(5)式の関係にある。ここで(1)無通電時に陰極と平衡して接する溶液のW含有率は溶液内部のW含有率が89 wt%以上の溶液では図1のAB線と同一であると仮定し, (2)合金組成は陰極と接する溶液の金属組成だけによって決まると仮定すれば, 定常電解において陰極と接する溶液のW含有率を不完全ながらつぎのようなことから推定できる。すなわち, 4—4で示したごとく30 mA/cm², パルス幅 0.25 s では陰極とほぼ平衡する溶液から電析が起こると考えられ, このパルス波によって89 wt% W の溶液からえられる合金組成3 wt% W は溶液内のW含有率が2 wt%の溶液を30 mA/cm²で電

89 wt% W 溶液, 30 mA/cm²; オフ時間は1.00 s, 一定

図4 W-Fe合金析出量のパルス幅依存性

解してえられる合金組成と同一である。このことを(5)式で検討するとき, p を30 mA/cm², 0.25 s のパルス幅で89 wt% W 溶液を電解するとき, また s を30 mA/cm²で2 wt% W 溶液を定常電解するときのそれぞれについて成り立つ(5)式に含まれる諸量の添字とすると $(n_1/n_2)p = (n_1/n_2)s$ であり, また仮定(2)から $(1/r)p = (1/r)s$ であるから $(c_1/c_2)p = (c_1/c_2)s$ である。パルス幅 0.25 s ではモル分率 $\{c_2/(c_1+c_2)\}p$ は wt% W に換算して89%であるから, $\{c_2/(c_1+c_2)\}s$ も89 wt% W となる。90 wt% W の溶液を30 mA/cm²で定常電解するときに陰極と接する溶液のW含有率も同様にして98 wt% W であることになる。これらのことを図示すれば, 定常電解で陰極と接する溶液のW含有率は図5 PQ線のごとく推定されPQ線は溶液の全組成域で溶液内のW含有率(AB線)よりも高い。

以上の推定は仮定にもとづくものであり, あくまでも仮説であるが, その可能性をあらためて検討するとつぎのようになる。図5に示した曲線Cは図1の30 mA/cm²の曲線であるが, 溶液内のW含有率が30 wt% 以下で優先析出現象がみられ, 電着合金のW含有率は直線ABより上にある。この範囲の組成の溶液においても, 無通電時に陰極と接する溶液のW含有率を直線ABに等しいとすると, 合金のW含有率が直線ABより高いので, 物質収支の関係からは通電時に陰極と接する溶液のW含有率はAB線の値よりも下がることになる。このことと定常電解時に陰極と接する溶液のW含有率の推定値(PQ線)とは直線ABとの関係が逆であり, いずれかがまちがっていることになるのであるが, 以下の結果は優先析出の起こる溶液において電極と平衡して接する溶液のW含有

表1 電着 W-Fe 合金の組成 (wt% W) とパルス幅との関係

溶液組成	連 続*	パルス*幅 (s)	
		1.50	0.25
89 wt% W	43	22	3.1
98 wt% W	35	—	44.2

* 30 wt/cm²; オフ時間 1.00 s 一定

図5 定常状態で陰極と接する溶液の推定金属組成 PQ および吸着層を含む溶液の金属組成 P, E と溶液内部の金属組成との関係

率を直線 AB に等しいとすることがまちがいであることを示している。

図1において優先析出現象のみられる溶液について陰極近傍の溶液中の W 含有率を直接測定した結果を図5の実線 P と E で示した。陰極近傍の溶液採取は Drainage method¹⁶⁾ により行なった。図5の実線 P 上の値は電流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ で電解し、5 min後に通電のまま電極を引き上げ採取された溶液の W 含有率であり、 E の値は5 minの通電によってできた合金電極を通電せずに溶液に浸セキし、5 min後に引き上げた場合のものである。なお採取された溶液の厚サの推算値は約 60μ であった。

図5の曲線 P は優先析出現象のみられる溶液組成範囲内のすべての電着合金組成よりも上にある。すなわち、通電時に陰極と接する溶液の W 含有率が曲線 PQ ではなく曲線 P のごとく低い値であっても、(5)式において $r < 1$ であって W の優先析出は異常現象ではない。曲線 E は AB 線よりも上であり、優先析出現象の起こる溶液では何らかの形態の W が電極に優先吸着することがわかる。 E の値は電極から約 60μ までの範囲内にある溶液の平均金属組成であるが、 E の値は電着合金組成よりも上にある。このために電極と溶液間の物質収支によって通電時には陰極から約 60μ までの平均組成をとっても $E \rightarrow P$ のごとく陰極近傍の溶液の W 含有率が増加し、陰極と接する部分をとれば W 含有率は100%に向かって増加する。これが共析する水素のカクハンによる溶液の平均化作用とつり合って定常状態では、図5 PQ 線上の値をとることもありうると考えられることは、 PQ 線の推定値をややたしかにするようである。

しかしながら図5 PQ 線の信頼性は PQ 線を導出するときの仮定1, 2の正当性に依存する。仮定(1)における AB 線の値は、溶液のカクハンやパルス幅の短縮によって合金組成が4—1および表1に示された変化をする事実から AB 線が図1の合金組成より上にある点でのみ正

当である。また仮定(2)において合金組成は陰極と接する溶液の金属組成と2の(5)式の関係にあるが、かなり複雑な因子 r を定数としたところに問題がある。したがって PQ 線の定量値の当否の判定は今後の研究にまたねばならないと思われる。

6. 結 論

以上の結果を要約するとつぎのようになる。

(1) パルス直流電解でパルス幅を短縮するときの陰極電流効率と電着合金組成の変化は、定常直流による電解で溶液内の W 含有率を低下させるときの変化と同一であった。陰極電流効率と電着合金組成の値は主に陰極と接する溶液の W 含有率によって決まると考えられる。

(2) 定常直流による電解の定常状態において陰極と接する溶液は溶液内に比べて著しく W 含有率が高いと推定し、陰極電流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合について推定値を図5 PQ 線で示した。

(3) W の優先析出の起こる溶液では電極への W の優先吸着があり、吸着層内の W 含有率は分極した場合もしない場合にも電着合金の W 含有率より高い。したがって、 W の優先析出は異常現象ではない。

(1972—12—5受理)

(昭和42年5月、本協会第35回講演大会および昭和45年11月、本協会第42回講演大会で発表)

文 献

- 1) A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. II, p. 345 (1963, Academic Press, New York)
- 2) A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. I, p. 87 (1963, Academic Press, New York) および文献1, p. 407
- 3) たとえば B. P. Yur'ev, L. S. Kiseleva and I. V. Zabelin, *J. Appl. Chem. USSR*, **45**, 79 (1972) および I. V. Zabelin and B. P. Yur'ev, *J. Appl. Chem. USSR*, **45**, 197 (1972)
- 4) たとえば前田正雄, 電極の化学, p. 105 (昭41, 技報堂)
- 5) M. L. Holt and L. E. Vaaler, *J. (and Trans.) Electrochem. Soc.*, **94**, 50 (1948)
- 6) M. Bobtelsky and J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1824 (1945)
- 7) M. Bobtelsky and J. Jordan, *ib.*, **69**, 2286 (1947)
- 8) M. J. Baillie and D. H. Brown, *J. Chem. Soc.*, 3691 (1961)
- 9) 工藤, 水野, 本誌, **13**, 294 (1962)
- 10) 文献2, p. 61
- 11) A. M. Pommer and A. Brenner, 文献1, p. 377
- 12) 吉岡, 山本, 小見, 本誌, **20**, 172 (1969)
- 13) T. Omi, H. Yamamoto and H. L. Glass, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 168 (1972)
- 14) T. P. Hoar and I. A. Bucklow, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 186 (1955)
- 15) 吉岡, 山本, 本誌, **15**, 92 (1964)
- 16) 文献2, p. 292