総 合 論 文

アンモニア性酒石酸塩浴からの Ni-Mo 合金電着の研究

福 島 久 哲*・東 敬*

A Study of the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys from Ammoniacal Tartrate Bath

Hisaaki FUKUSHIMA* and Kei HIGASHI*

Comprehensive discussion on the mechanism of induced codeposition of molybdenum with iron-group metals, especially with nickel, was made based on the results previously reported by the authors. In the process of alloy deposition, molybdenum lower oxide was estimated to be formed on the cathode by comparing the factors determining the cathode current efficiencies of the depositions from the baths of molybdenum and nickel-molybdenum alloys. The inhibiting effect of additive S- and N-compounds on molybdenum codeposition appeared to indicate that atomic hydrogen was necessary for further reduction of molybdenum lower oxide to occur. Further, the relationships between the composition of alloys and the cathode current efficiency during the electrodeposition of binary and ternary alloys of molybdenum with iron-group metals showed the two characteristic alloy compositions, the one appeared at a maximum partial current efficiency of molybdenum and the other corresponded to the limiting content of molybdenum. These characteristic compositions were in good agreement with the calculated ones based on the number of unpaired 3d electrons of iron-group metals. These led to the multi-step reduction mechanism which included the formation of the partly-reduced molybdenum oxide and the reduction of this film by atomic hydrogen held on iron-group metals by utilizing their unpaired electrons. The same mechanism may also be valid in the simultaneous electrodeposition of iron-group metals and such metals of which deposition proceed with preceding lower oxide formation as chromium or rhenium etc. .

1. は じ め に

水溶液からの金属の電析は、金属の表面処理法および湿式製錬法の基礎として工業的に重要であるが、異種金属の同時電着の場合は、卑な金属の優先析出や水溶液から析出しない不活性金属の誘起共析など単一金属からは予想できない異常な電析挙動を示す合金系が多い¹⁾。異常性を示す合金電着の機構は非常に複雑であり、その原因は未だ明らかにされていない²⁾。このことは単一金属の電着に比べて数多くの優れた特性を有すると考えられる合金電着の実用化に際して大きな障害となっており、これら合金電着機構の解明が望まれる。

著者らは従来より異常性を示す合金系のうち単独では水溶液から電析し得ない Mo, W などが鉄族金属イオンの共存により合金として誘起共析するという特異性を有する誘導型合金電着について Ni-Mo 系を選び、アンモニア性酒石酸塩浴を用いて Mo 共析機構に関して検討を行ってきた。本論文は著者らが現在までに得た結果に

基づき Mo 共析機構について総合的に考察したものである。

2. Ni-Mo 合金の電析挙動における特徴³⁾

2-1 電着合金組成と電解因子の関係

電着合金組成および電流効率は浴組成、電解条件その他の電解因子により変化するが、Mo 共析機構を検討するにあたりまず基礎的データとなる電解因子の影響について調べた結果の例を浴中の Mo 濃度比および電流密度を変化させた場合について図 1-(a), (b)に示す。また種々の電解因子による電着合金の Mo 含有率および電流効率の変化をまとめて表 1 に示す。

Ni はアンモニア性酒石酸塩浴から単独で電析し、Mo は電析しない。したがって両者を比較すると Ni が析出しやすい金属(貴な金属)で Mo が析出し難い金属(卑な金属)と考えられる。図 1-(a)によると浴中の Mo 濃度比の増加に伴い電着合金の Mo 含有率はほぼ直線的に増加するが、実験した範囲では浴中の Mo 濃度比より合金中の Mo 濃度比が小さくなっており、Ni の方が優先析出している。つまりこの場合は Mo に比べ Ni が貴な金属として挙動しており、上述の予想と一致する。一方、

* 九州大学工学部 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)
Fac. of Eng., Kyushu Univ.
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812

Fig. 1 Examples of the effect of plating variable on the molybdenum content of electro-deposited nickel-molybdenum alloys and on the cathode current efficiency. Standard bath composition : nickel sulfate 0.22M, acid molybdate 0.05M, potassium sodium tartrate 0.27M, sodium chloride 0.12M, ammonia water (for adjusting the pH of the solution to 11); current density 10A/dm², temperature 30°C.

表1に示すように浴中の全金属イオン濃度の増加、電流密度の低下、浴温の上昇といった電解因子の変更によっては合金中のMo含有率は増加している。一般に合金電着においては、貴な金属の方が析出速度が大であるので、陰極層における濃度減少の割合が大きく、したがって陰極層における金属イオンの濃度低下を妨げるような電解因子の変更に対して電着合金中の含有率が増加するのは貴な金属である。したがって、これらの場合MoはNiより貴な金属として挙動していることになる。

以上示したようにNi-Mo合金電着は同一浴からの析出においてNiおよびMoの貴度が逆転するなど電解因子の変更に対して一定の傾向を有さず、通常の合金電着理論により説明できない特異な電析挙動を示す。またこれは合金電着過程において個々の金属イオンが互いに独立に一段階で金属にまで還元されるのではないことを示唆しており、複雑な電析機構が反映されたものであると考えられる。

Table 1 Effect of increase in the magnitude of a plating variable on the content of molybdenum in the alloys and on the cathode current efficiency during the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys.

Plating variable	Range examined	Mo % in depo.	Current eff.
metal % of Mo in bath	0 → 50%	increase	decrease
total metal concentration	0.05 → 0.70M	increase	decrease
pH of the solution	10.5 → 12.5	decrease	increase
cathode current density	1 → 20A/dm ²	decrease	increase slightly
bath temperature	30 → 70°C	increase	increase

Fig. 2 Relationship between the cathode current efficiency and the composition of nickel-molybdenum alloys electrodeposited under various plating condition.

2-2 電着合金組成と電流効率の関係

表1によると浴温を変化させた場合を除いて電着合金のMo含有率が高くなるような条件にすると、電流効率が低下してくる傾向がある。なお浴温を上昇させた場合も浴中のMo濃度比を増すなどして合金中のMo含有率を更に増加させると電流効率は低下してくる。そこで種々の電解条件下で得られた合金のMo含有率とNiおよびMoの部分電流効率の関係を調べた結果を図2に示す。これによると高Mo含有合金は、電流効率の低下のために得られ難く、合金電着においてMoには析出限界が存在することが判る。またMoの部分電流効率に着目すると2つの特徴的な合金組成、即ちMo部分電流効率が最大となる時の合金組成およびMo析出限界における合金組成が存在することが判る。これらの特徴的な合金組成は誘起金属がFe、Coである場合も観察され、鉄族金属によるMo誘起析出機構に密接に関連していると考えられるが、この点については後に5-2節で詳しく考察する。

3. Mo単独浴と合金浴からの電着

水溶液中のMo⁶⁺イオンの形態は溶液の酸性度によって異なるが、中性およびアルカリ性溶液ではMoO₄²⁻単量体として存在する⁴⁾。MoO₄²⁻を含む溶液を電解すると陰極で種々の還元種が生成することがポーラログラフ的研究等により知られているが⁵⁾、酸性度の低いpH10以上の溶液ではポーラログラフ的還元波が、得られないとされてい

る⁹⁾。ところが高 pH の溶液でも水素発生の電位領域で電解すれば電流効率は低い陰極上に黒色の Mo 還元生成物が得られる。本研究に用いた合金浴は高 pH のものであり、黒色電着物は Mo の誘起共析機構に関与している可能性がある。ところで Mo 共析においては、浴中に存在するアルカリ陽イオンが合金電着の電流効率に著しい影響を及ぼすことが定性的に知られている⁷⁾。そこで浴中の Na^+ , NH_4^+ などアルカリ陽イオンの影響に着目し、Mo 単独浴および合金浴からの電着を行なった。

3-1 Mo 単独浴からの電着⁹⁾におけるアルカリ陽イオンの影響

モリブデン酸ナトリウム溶液 (Mo 0.2M, pH10.5) を 5A/dm^2 , 70°C で電解した際、陰極上に得られる電着物は黒色であり、析出量は約 $0.27 \times 10^{-2} \text{mg/C}$ であった。同一条件でモリブデン酸アンモニウム溶液から得られる電着物は黒かっ色であり、析出量は約 $5.7 \times 10^{-2} \text{mg/C}$ で、モリブデン酸ナトリウム溶液の場合の約20倍であった。図3にモリブデン酸アンモニウム溶液の pH を NH_4OH および NaOH で変化された場合の電着量と pH の関係を示すが、やはり Na^+ を含む溶液では電着量が少なく、 NH_4^+ 濃度の高い溶液では電着量が多くなっている。モリブデン酸ナトリウム溶液およびアンモニウム溶液を電解した際の陰極層 pH を微少アンチモン電極法により測定すると、モリブデン酸アンモニウム溶液では浴本体の pH からの変位がわずかであるが、モリブデン酸ナトリウム溶液では陰極層 pH の著しい上昇が認められた⁹⁾。溶液の pH 上昇に伴い電着量は減少する(図3)ことより、黒色電着物析出は水素イオンの消費を伴うと考えられ、モリブデン酸アンモニウム溶液からは遊離 NH_4^+ の緩衝作用により多量の黒色電着物が得られるものと思われる。

これらの黒色電着物は析出したままでは X 線により回

Fig. 3 Relationship between weight of deposit and pH of the solution in the electroreduction of MoO_4^{2-} ion. Curve a; pH of the solution was adjusted with NH_4OH , Curve b; pH of the solution was adjusted with NaOH .

折を生じない無定形状態であったので、熱重量・示差熱分析、X線回折、赤外線吸収スペクトル測定などにより、その結晶化過程を調べることによって、電着されたままの状態における構造を推定した。その結果、黒色電着物は4価 Mo で、 $\text{MoO}_{2-n}(\text{OH})_{2n}$ ($n: 0 \sim 2$) の組成であり、モリブデン酸ナトリウム溶液からの電着物は一部 Mo^{6+} を含有していた。モリブデン酸ナトリウムおよびアンモニウム溶液からの電着物中の $\text{Mo}^{4+}/\text{total Mo}$ を Pernic ら¹⁰⁾の方法を参考にして求めたところ、前者は $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo} \approx 0.90$ で、後者は $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo} \approx 0.99$ となり、

Fig. 4 Effect of metal-percentage of molybdenum in the bath on the molybdenum content of the deposits and on the cathode current efficiency.

Metal-percentage of Mo = $[\text{wt Mo}/\text{total wt (Mo+Ni)}] \times 100$, Bath composition: Mo+Ni 0.27M, tartrate 0.27M (curve 1: potassium tartrate, curve 2: sodium tartrate, curve 3: tartaric acid), NH_4OH (for adjusting the pH of the solution to 10.5); current density 10A/dm^2 , temperature 30°C .

Fig. 5 Effect of the alkali cations on the cathode current efficiency in the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys.

前述の分光学的実験結果と一致した。

以上示したように、Mo 単独浴からの Mo 低級酸化物析出においては Na^+ 、 NH_4^+ によりその析出速度は著しく影響を受け、また電着物の構造も若干異なることが判る。

3-2 合金浴からの電着におけるアルカリ陽イオンの影響¹¹⁾

図4は浴中の Mo 濃度比による析出合金組成と電流効率の変化を示すが、 K^+ を含有した浴 (曲線1) および Na^+ を含有した浴 (曲線2) からは、かなりの電流効率で合金が析出するのにに対し、 Na^+ 、 K^+ を含有しない浴 (曲線3) の場合、電流効率が極めて低い。

合金浴中の NH_4^+ 、 Na^+ 濃度による電流効率の変化を図5に示すが、これより Na^+ (K^+) は合金電着を促進し、 NH_4^+ は阻害することが判る。

3-3 両浴からの電着条件の比較

Na^+ (K^+)、 NH_4^+ は Mo 単独浴からの Mo 低級酸化物析出および合金浴からの Ni-Mo 合金析出の電流効率に著しい影響を及ぼす。図3と図5を対応させてみると、浴中の NH_4^+ は Mo 低級酸化物析出速度を増大させるが合金析出の電流効率を減少させ、一方 Na^+ は逆の効果を有している。図4によると浴中の Mo 濃度比が増大すると合金の電流効率は減少している。これらのことより Mo 低級酸化物が多く得られるような条件で電解すると、合金析出の電流効率が悪いことがわかる。Ni-Mo 合金電着の際、 MoO_4^{2-} が Mo まで還元される過程で低級酸化物が形成されると仮定すると、これが陰極上に多量形成されるような状況下では表面皮膜抵抗が大きく、皮膜を通しての Ni 析出は困難となるため Ni により誘起される Mo の析出も困難となり、合金電着の電流効率が低下することが考えられる。したがって、Mo 単独および合金両浴からの電着条件の比較により、合金電着過程における Mo 低級酸化物の形成が推定される。

Fig. 6 Effect of additive N- and S-compounds on the partial cathode current efficiency of nickel and molybdenum during the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys.

Bath composition: Ni 0.22M, Mo 0.05M, potassium sodium tartrate 0.27M, NH_4OH (for adjusting the pH of the solution to 10.5); current density 10A/dm², temperature 30°C.

4. S-, N-化合物添加による Mo 共析の阻害¹²⁾

4-1 Ni および Mo の部分電流効率に及ぼす S-, N-化合物の影響

合金浴に種々の濃度となるように S-, N-化合物を添加して電着を行なわせ、Ni および Mo の部分電流効率に及ぼすこれら添加化合物の影響を調べた結果を図6に示すが、添加化合物は電流効率に及ぼす影響に関して次の3つに分類できる。

(a) Mo, Ni の部分電流効率に影響を及ぼさないもの——尿素、グリシン

(b) Mo の部分電流効率を減少させるが、Ni の部分電流効率を増加させるもの——ニコチン酸、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム

(c) Mo, Ni いずれの部分電流効率をも減少させるもの——チオグリコール酸、チオ尿素

4-2 合金電着における S-, N-化合物の挙動

これら添加化合物が Ni および 水素析出に及ぼす影響をポーラログラフ的に調べたところ Mo 共析を阻害する添加化合物は水銀陰極上での Ni および 水素析出を促進するが、Mo, Ni の部分電流効率に影響を与えない化合物によっては、Ni および 水素析出電位の変化はみられなかった。Mo 共析を阻害する化合物からニコチン酸、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素を選び、水銀上の水素析出電位の貴な方向への変位と合金電着をほぼ完全に阻害するに要する添加量の関係を求めると図7が得られる。これによると Mo 共析の阻害能力の大きい添加化合物ほどポーラログラムにおける電位の変位も大きく、水銀上で Ni 析出、水素析出を促進する機構は Mo 共析に直接関係あることが推定できる。N-, S-化合物は水銀陰極上での水素および Ni 析出に対して、電極面に吸着するこ

Fig. 7 Relationship between concentration of addition agent necessary to prevent molybdenum codeposition and hydrogen evolution potential shift in the presence of 2mM of addition agent.

とにより接触的に作用することがポーラログラフの研究で知られている。本実験のような固体電極の場合も例えばニコチン酸添加により電気二重層容量の減少がみられることなどから、陰極へのこれら添加化合物の吸着が推定できる。ところで Mo 共析を阻害する添加化合物はそのままの形で電極へ吸着するとは考え難く、陰極近傍の強い電場の下に解離したり、還元されたりした成分が吸着すると考えられるが¹³⁾、本実験で用いた添加化合物についてはチオ尿素の場合 HS^- が吸着すると考えられている以外は電気二重層内の形は明らかでない。そこで、その構造式からイオン化した形を推定したものを図 8 に示す。Mo 共析阻害に効果的な添加化合物中の S, N 原子は立体構造的にみて、他の原子により囲まれているが、Mo 共析を阻害しない尿素、グリシン中の N 原子は他の原子により囲まれている。金属腐食における有機インヒビターの吸着による腐食抑制に関しては N, S 原子にある孤立電子対が重要な役割を果たしている

¹⁴⁾ ことも考慮すると、Mo 共析阻害に有効な添加化合物はその S, N 原子の有する孤立電子対によって電極表面に吸着すると考えられる。

鉄族金属-W 合金電着において、S-化合物が W 共析を阻害する機構について Sastry¹⁵⁾ は S 原子の有する不対電子に着目して、電気陰性度を考慮すると、S 原子と 3d 軌道に不対電子を有する鉄族金属との共有結合が生じ、これは W 低級酸化物を金属まで還元する役割を持つ原子状水素のサイトを奪うことになり、W 析出を阻害すると説明した。ところが S 原子の有する不対電子は S-化合物中にある結合に利用され電子対を形成しているので Sastry の考え方¹⁵⁾ はそのままでは受入れ難く、前述のようにこの孤立電子対による吸着を考えた方が妥当である。しかしいずれにしても、S-, N-化合物による Mo 共析阻害は Ni 上に原子状水素が保持され難くなるために起こると考えられ、添加 S-, N-化合物の有する効果は Mo 共析に原子状水素が関与していることを示唆しているものと考えられる。

5. Mo 誘起析出における鉄族金属の役割¹⁶⁾

5-1 Mo 共析機構に関する従来の仮説の検討

誘導型合金電着機構として従来より諸説が提案されているが²⁾、Mo などの不活性金属の低級酸化物生成および原子状水素による還元を仮定した説明があり^{15), 17)}、著者らの結果もこれを支持している。ところで、この仮説においては中間生成物中の Mo の価数は推定の域を脱していない。したがってこの考え方を反応式で示すと以下

Thiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Sodium thiosulfate

Nicotinic acid

Thioglycollic acid

Potassium thiocyanate

Urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Glycin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$

Fig. 8 Structural formulae of addition agent in the vicinity of the electrode.

のような定性的表現となる。

ただし、 n : 中間生成物における Mo の価数 ($0 < n < 6$),
M : 誘起金属原子, H(M) : 誘起金属上に保持された原子状水素, Mo(M) : 誘起金属上に析出した Mo

これらの式に従って合金析出が起っているとすれば、合金が効率よく析出するために誘起金属が具備すべき条件として、原子状水素を保持する能力が大で、かつ自らは水溶液から容易に電析できるものであることの 2 つがあげられる。表 2 に Delahay ら⁸⁾ によって与えられた種々の金属上への原子状水素の吸着熱の値を示す。なお表中 * 印は Lyons¹⁹⁾ により示された析出容易な金属である。これによると上述の 2 条件を満たすものは鉄族金属

Table 2 Heats of adsorption of atomic hydrogen on the metal (kcal/g atom)¹⁸⁾

Ag*	Al	Au*	Be	Cd*	Cr	Cu*	Fe*	Ga*
57.5	58.0	59.3	58.2	53.9	60.1	58.5	60.5	56.5
Hg*	In*	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni*	Pb*	Pd
52.9	56.5	54.7	57.5	65.8	67.7	60.2	55.6	59.5
Pt	Ta	Ti	Tl*	V	W	Zn*		
62.9	68.6	61.0	55.3	61.7	68.6	54.9		

*Metal which can be electrodeposited from aqueous solution with high cathode current efficiency.¹⁹⁾

のみであり、析出合金の Mo 含有率や電流効率からみて鉄族金属が誘起金属として最適であるという事実と対応している。

ところで前記説明^{19),17)}によれば鉄族金属のみが Mo 析出を誘起するという点に関しては、その原因を鉄族金属が 3d バンドに有する電子空孔、即ち不対電子に置いている。図 9 は Kittel²⁰⁾により示された Ni 合金の飽和磁気の変化である。1 原子当りのボーア磁子数単位で示された飽和磁気は 3d 副バンド間の電子数の不整に対応するので、この図から Ni 合金の不対電子数を知ることができる。ただし、この場合の不対電子数は完全金属結晶本体における原子の場合である。つまり鉄族金属原子が金属状態にある（金属結合をしている）場合においてのみバンド理論により 1 原子当り整数でない不対電子を有することが説明される。ところが、Mo 共析を誘起するのは陰極表面にある鉄族金属原子であり、結晶本体にある原子と異なる。また Mo の合金化により鉄族金属の電子構造が変わるのではないかと考えられるが、Mo の 5s 電子が鉄族金属の 3d バンドに落ち込むかどうかは現在のバンド理論では予測できない。このように合金析出の場合の鉄族金属原子の電子構造については推定の域を脱し得ないが、近年、鉄は表面まで強磁性であることが知られた²¹⁾ことより、次節においては陰極表面の鉄族金属の電子構造を金属結晶本体におけるそれと近似して、前述の Mo 共析機構の妥当性を検討する。

5-2 Mo-鉄族金属合金電着における合金組成と不対電子の関係

Fig. 9 Saturation magnetization of nickel alloys in Bohr magnetons per atom as a function of the atomic percent of solute element. Reproduced from Kittel²⁰⁾.

鉄族金属-Mo 2 元, 3 元合金を電着させた場合の電着合金組成と電流効率の関係を図 10 に示す。図 2 に示した Ni-Mo 合金の 2 つの特徴的組成 (Mo 部分電流効率最大時の合金組成, Mo 析出限界時の合金組成) は本実験で用いた浴からの鉄族金属-Mo 合金電着において一般的に存在することが判る。なお図 9 より Ni, Co, Fe 1 原子当りの不対電子数はそれぞれ 0.6, 1.6, 2.2 であるが、図 10 に示した 2 つの特徴的 Mo 含有率の大きさは不対電子数の大きさの順序と対応しており、これら特徴的合金組成は鉄族金属の不対電子と関係していることを暗示している。

図 10 によると Mo の部分電流効率は合金の Mo 含有率の増加に伴い次第に増加するが、最大値を経て減少し、ゼロになる傾向を有している。前述の機構によると Mo^{n+} 酸化物の生成速度に比べ鉄族金属の析出速度が十分大きい場合は陰極上に析出した鉄族金属の存在により連続的に Mo 析出が起こり得るが、 Mo^{n+} 酸化物の生成速度が大きくなるに従い金属までの還元が遅れが生じ、この皮膜抵抗のために鉄族金属の析出が困難となることが予想される。つまり Mo^{n+} 酸化物が鉄族金属の存在下で十分速く金属まで還元される間は Mo 部分電流効率は Mo^{n+} 酸化物生成速度の増大に伴い次第に増加するが、未還元酸化物が陰極上に残るようになると次第に減少し、鉄族金属と Mo^{n+} 酸化物の析出速度がつり合ったところで Mo 部分電流効率が最大になると考えられる。このような状況を鉄族金属 1 原子について言い換えると、 Mo^{n+} 酸化物生成速度の増大に伴い、その不対電子が Mo^{n+} 酸化物還元に寄与する回数が 1 回以下から次第に増加していくことになる。そこで鉄族金属の不対電子が 1 回だけ Mo 析出に寄与する場合を考えてみる。 Mo^{n+}

Fig. 10 Relationship between the composition of alloys and the cathode current efficiency during the electro-deposition of molybdenum-iron-group metal alloys. Bath composition : iron-group metal + Mo 0.27M, potassium sodium tartrate 0.27M, NH_4OH (for adjusting the pH of the solution to 10.5) ; current density $10A/dm^2$, temperature $30^\circ C$.

Fig.11 Relationship between the number of unpaired 3d electrons and the content of molybdenum in deposit during the electrodeposition of molybdenum with iron-group metals.
 Solid line : calculated relationship,
 ○ : content of molybdenum in deposit observed at the maximum partial cathode current efficiency of molybdenum.

酸化物が金属まで還元されるためには n 個の原子状水素が必要である。したがって不対電子数 N 個の鉄族金属 1 原子の存在に伴い析出する Mo は N/n 個であるから、この時の合金組成は鉄族金属の原子量を W として次式で与えられる。

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

鉄族金属の原子量 W は互いに同程度であるので、この平均値を用い、上式より合金の Mo 含有率と不対電子数 N の関係を種々の Mo 中間種における Mo の価数 n の値に対して求めたものを図 11 に示す。図中の○印は図 10 から求めた Mo 部分電流効率が最大となる時の合金の Mo 含有率を図 9 から求めた N 値に対してプロットしたものである。図 11 から判るように Mo 部分電流効率が最大となる時の合金の Mo 含有率は $n = 4$ として計算した曲線と良く一致した。したがって 3 章で推定したように Mo 共析の際に生成する Mo 低級酸化物において Mo の価数は 4 で、これの金属までの還元で鉄族金属原子が 1 回だけ寄与する場合に Mo 部分電流効率が最大になるものと考えられる。

Fig.12 Relationship between the cathode current efficiency of alloy deposition and the frequency of participation of iron-group metals in molybdenum deposition.

次に合金の Mo 含有率が Mo 部分電流効率最大時における値を越える場合は鉄族金属が Mo^{n+} 酸化物の還元に寄与する回数が 1 より大となると考えられる。そこでこの回数を m とすると、この時の合金組成は次式で与えられる。

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

上式を用い、 $n = 4$ として図 10 に示した 2 元合金についての結果を電流効率と m の関係に直すと図 12 が得られる。 $m \leq 1$ の場合、合金析出の電流効率にはそれぞれの鉄族金属の単独析出における電流効率が反映されているが、 $m > 1$ 、即ち同じ鉄族金属原子が何回も Mo 析出に寄与するようになると電流効率は急激に減少し始め、 $m = 3$ でゼロとなる傾向がある。つまり鉄族金属が Mo 析出に寄与しているのは約 3 回までで、この時の合金組成が Mo の析出限界を示すものであると推定される。

4 価 Mo の酸化物が中間的に生成し、この還元で鉄族金属が 1 回だけ寄与するとして計算した合金組成と図 10 より求めた最大 Mo 部分電流効率時の合金組成の比較、および鉄族金属が Mo 析出に 3 回寄与するとして計算し

Table 3 Characteristic composition of molybdenum alloys containing iron, cobalt and/or nickel.

Inducing metal	Cont. of Mo in alloy at the max. partial C. C. E. of Mo (w/o)		Limiting content of Mo in alloy (w/o)	
	experimental	calculated	experimental *	calculated
Ni	20.0	19.7	40-42	42.4
Co	38.0	39.4	61-68	66.1
Fe	47.5	48.6	78	73.9
Ni-Co	31.7	33.8	57-61	61.9

* estimated by extrapolation of C. C. E. to zero in Fig. 10.

(1978-8-31 受理)

た合金組成と図10で電流効率をゼロに外挿して求めたMo析出限界における合金組成の比較をまとめて表3に示す。鉄族金属-Mo合金電着において現われた2つの特徴的合金組成は前記仮定の下に計算した合金組成と良く一致しており、鉄族金属の3dバンドに存在する電子空孔、即ち不対電子がMo誘起共析に本質的な役割を果たしていることを示している。これは次の実験でも確かめられた。図9によるとNiにZnが30%合金するとNiの3dバンドの電子空孔がZnの4s電子で満たされ、不対電子がゼロとなる。そこでMo-Ni-Zn合金電着を行なわせたところ、析出合金中のNiに対するZnの原子百分率が30%付近になると合金析出の電流効率はほぼゼロとなった。

6. 他金属の析出における鉄族金属の触媒作用

単独で水溶液から析出しないMo, Wなどが鉄族金属により誘起されて共析する場合についてはBrennerにより誘導型合金電着と命名されている¹⁾。この場合の鉄族金属の触媒作用が前述の機構で生じるとすれば、水溶液から単独で電析する金属であっても低級酸化物を経由して析出するものに対しては鉄族金属はその析出を促進する効果を有すると考えられる。例えば、6価Cr, 7価Reの電解還元においてCr, Reの析出はMo, W同様、陰イオンからの析出で、低級酸化物を経由して起こると考えられるが²²⁾、電流効率は低い。ところが、これらの金属析出の電流効率は鉄族金属と共析させた場合、著しく増大する^{23), 24)}。このように単独で析出可能であるために鉄族金属との共析が誘導型に分類されていなくても、析出機構が類似していると考えられる場合がある。

7. おわりに

アンモニア性酒石酸塩浴からの鉄族金属によるMoの誘起共析の機構について検討した。著者らが行なった実験は溶液側からの機構へのアプローチを試みたものであるが、得られた結果はいずれもMo低級酸化物の形成および同時に析出した鉄族金属の不対3d電子を利用して保持された原子状水素による低級酸化物の還元を示唆している。この考え方は誘起金属の具備すべき条件やReなどの析出に及ぼす鉄族金属の触媒効果等からみてかなりの妥当性を有していると思われるが、複雑なMo共析機構の概略を示しているにすぎない。誘導型合金電着においてはMoによる消極作用²⁾や電流効率の回復現象²⁵⁾など、複雑な共析機構を反映していると考えられる特異現象が観察される。これら特異現象は顕著であることから、これに関連して未だ不明であるMo低級酸化物の析出過程およびその皮膜の特性等の検討、更には電着合金の構造など電極側からのアプローチを試みることにより、より詳しい機構の提示ができると考えられる。

文 献

- 1) A.Brenner; *Electrodeposition of alloys*, **1, 2**, (1963, Academic Press, New York and London)
- 2) 東敬, 福島久哲; 合金電着に関する最近の研究, 日本金属学会々報, **13**, 865 (1974), 東敬, 福島久哲; 合金電着と変則型析出, 本誌, **27**, 162 (1976)
- 3) 東敬, 福島久哲; ニッケル-モリブデン合金電着における析出合金組成と電解条件について, 本誌, **24**, 486 (1973)
- 4) O.A.Songina; *Rare Metals*, 3rd ed., p.32 (1970, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem)
- 5) 例えば I.M.Kolthoff, J.J. Lingane; *Inorganic Polarography*, p.457 (1952, Interscience Pub. Inc., New York), M.Lamache; *Existence and Properties of Mo(IV) in Aqueous Solutions*, *J. Less-Common Metals*, **39**, 179 (1975) など
- 6) 小村照寿, 今永広人; クエン酸ナトリウム溶液におけるモリブデン酸イオンの電極反応, 工業化学, **71**, 827 (1968)
- 7) 例えば文献(1), D.W.Ernst, R.F.Amlie, M.L.Holt; *Electrodeposition of Molybdenum Alloys from Aqueous Solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 461 (1955) など
- 8) 東敬, 福島久哲, 神田雅夫; モリブデン酸イオンを含むアルカリ性水溶液からの電着物の構造について, 日本鉱業会誌, **92**, 561 (1976)
- 9) 東敬, 福島久哲, 秋山徹也, 日野英治; 微量アンチモン電極法による陰極層 pH 測定について, 西日本腐食防食, **7**, 1 (1977)
- 10) M. Ardon, A. Pernick; *The Binuclear Molybdenum(III)-Aquo Ion*, *Inorg. Chem.*, **13**, 2275 (1974)
- 11) 東敬, 福島久哲, 大橋秀次, 秋山徹也; アンモニア性酒石酸塩浴からのニッケル-モリブデン合金電着におけるアルカリ陽イオンの影響について, 本誌, **27**, 590 (1976)
- 12) 東敬, 福島久哲, 喜多村健治; アンモニア性酒石酸塩浴からのNi-Mo合金電着に及ぼすS-, N-化合物添加の影響について, 本誌, **28**, 112 (1977)
- 13) J. M. West; *Electrodeposition and Corrosion Processes*, 118 (Van Nostrand)
- 14) 例えば, 末高治; 腐食インヒビター研究法の変化と分子分光法, 日本金属学会々報, **12**, 801 (1973)
- 15) B.S.R. Sastry; *Mechanism of Tungsten Alloy Deposition*, *Metal Finishing*, **63**, No. 11, 86 (1965)
- 16) 福島久哲, 秋山徹也, 赤木進, 東 敬; 水溶液から

- の Mo 誘起共析における鉄族金属の役割, 日本金属学会誌, **42**, 980 (1978)
- 17) D.W.Ernst, M.L. Holt; Cathode Potentials during the Electrodeposition of Molybdenum Alloys from Aqueous Solutions, J. Electrochem. Soc., **105**, 686 (1958)
- 18) P.Rüetschi, P. Delahay; Hydrogen Overvoltage and Electrode Material. A Theoretical Analysis, J. Chem. Phys., **23**, 195 (1955)
- 19) E.H. Lyons, Jr.; Electronic Configuration in Electrodeposition from Aqueous Solutions, J. Electrochem. Soc., **101**, 363 (1954)
- 20) C.Kittel; Introduction to Solid State Physics, 2nd, ed., 335 (1956, John Wiley and Sons. Inc., New York)
- 21) 新庄輝也; 鉄は表面まで強磁性か, 表面, **15**, 678 (1977)
- 22) 東 敬, 福島久哲, 高松恵二, 大橋秀次; 過レニウム酸イオンの電気化学的還元, 日本鉱業会誌, 投稿中
- 23) 例えば L.E. Netherton, M.L. Holt; Electrodeposition of Rhenium-Nickel Alloys, J. Electrochem. Soc., **98**, 106 (1951), 大橋秀次, 福島久哲, 東 敬; レニウム電解における鉄族金属イオンの触媒の効果, 日本鉱業会昭和53年度春季大会講演要旨集, p. 52 など
- 24) 文献(1), **2**, p. 115
- 25) 秋山徹也, 福島久哲, 東 敬; Ni-Mo 合金電着における電流効率の回復現象について, 本協会第54回學術講演大会要旨集, p. 42 (1976)

監修 松永正久・編集 津谷裕子

固 体 潤 滑 ハ ン ド ブ ッ ク

(株) 幸 書房発行 A 5 判 551ページ 9,700円 (1978年)

互いに摺動する固体間の摩擦, 摩擦を減少させるため潤滑剤が用いられるが, この潤滑剤としては一般に潤滑油の如き流体潤滑剤が用いられている。しかし近年, 科学, 技術の発展に伴い種々の極限状態, 特殊環境下で用いなくてはならない機械装置の必要性が生じてきており, 流体潤滑剤の使用が不可欠いし不充分である場合でも多く見られるようになってきている。このような場合には固体潤滑剤の使用ないし, 潤滑油への添加が行なわれている。固体潤滑剤としては黒鉛, 二硫化モリブデン, フッ化黒鉛などの粉末状固体, 金属, プラスチックスなどがあり, それらは粉末状のまま, または薄膜状などで用いられている。このように固体潤滑剤およびその潤滑法には種々のものが開発, 提案されているが, どのような場合に, どのような所に, どのような潤滑剤をどのような方法で用いるかについては, 固体潤滑剤について多くの研究データがあるにも拘らず, 現在でも殆んどの場合, 経験的ないし試行錯誤で行っている状況にある。このことは固体潤滑剤についての研究ないし試験がそれぞれの潤滑剤について, 個々に独自の条件で行われているのみで, 総括的な研究, 試験が行われておらず, またデータの集成ないし整理が充分なされていないためと考えられる。このような時期に本書が刊行されたことは真に当を得たものであると云っても過言ではないと考えられる。

本書は固体潤滑剤について, それぞれの分野で活躍さ

れておられる21名の研究者, 技術者により執筆されたものを, 本協会とも深い関係におられる東大教授 松永正久博士の監修のもとに工業技術院機械研究所 トライボロジ課長 津谷裕子博士が編集されたものである。

本書の内容の概要は, 第一章総論: 固体潤滑剤の定義, 潤滑法の基礎と概要, 第二章固体潤滑理論: 摩擦, 摩擦についての基礎理論, 第三章固体潤滑法: 摩擦, 摩擦機構と種々の固体潤滑剤, 潤滑法との関係, 特にふんい気効果について, 第四章固体潤滑剤: 黒鉛, 二硫化モリブデン, フッ化黒鉛, プラスチックス, 金属その他の固体潤滑剤の製法, 一般的性質, 潤滑性, ふんい気効果など, 第五章固体潤滑法各論: グリース, 潤滑油への添加効果, 乾燥皮膜 (有機, 無機結合材), 含浸法, 金属皮膜, 複合材料などの固体潤滑法およびその特徴, 第六章試験法: 試験項目, 試験機, 条件およびMIL, ASTM, FED, JIS などの規格, 第七章固体潤滑剤の応用: 構造物, 産業機械, 車両などおよび特殊環境下での固体潤滑剤の使用の具体例, 最後に付表として各種固体潤滑剤の性質を表示。

以上の如く, 本書は固体潤滑剤およびその潤滑法について, その基礎より応用例までを一大集成されたもので, この分野に関係, 関心を持たれる科学者, 技術者にとって座右の書とすべき本であると考えられる。

(武蔵工業大学 松本誠臣)