

# 電着合金に関する研究(第2報) 電着 Fe-Ni, Ni-Co, Co-Fe 合金について(その2) 電着合金の構造と極電位について\*

青 谷 薫\*\*

Kaoru Aotani : Studies on the Electrodeposited Alloys (2nd Report), On the Electrodeposited Fe-Ni, Ni-Co and Co-Fe Alloys, Part 2. On the Structure and Electrode Potential of Electrodeposited Alloys. The structure and electrode potential of the electrodeposited Fe-Ni, Ni-Co, Co-Fe alloys were studied and it was made clear that they were very different from those of melted alloys. Especially, they have remarkable characteristics that the range of appearance of their solid solutions are magnified remarkably and the lattice constants differ from those of melted alloys greatly, Vegard's rule being not adapted generally. Their X-ray spectrogram is very diffuse and this may be ascribed to the fact that the crystal grains are so fine as in other electrodeposited metals.

(Received November 24, 1949)

## I. 緒 言

本系電着合金の構造については、Fe-Ni 系において岩瀬、那須<sup>(1)</sup>及び Marschak, Stepanow<sup>(1)</sup>による研究があるが、Ni-Co, Fe-Co 合金については見ないようである。合金が如何なる状態に存在するかを X 線的に考察するには、その X 線スペクトルによつてその合金が2金属の混合物であるか、固溶体であるか、或いは金属間化合物であるかを見ればよい。若し電着合金が単に両金属の微細なる結晶の混合であればその各々の結晶型に属するスペクトルの重なり合ったものを興えるが、固溶体であればその格子型に應じた一種のスペクトルを興える。又化合物であれば新しい結晶型によつて生ずる全く独自のスペクトルを興える筈である。それ故このようにして得た試料の X 線スペクトルを熔製合金のそれと状態図とに比較対照して見ることにした。

## II. X 線分析と実験結果

試料は電着せるままを取り後方反射法によつて Debye-Scherrer 写真を撮つた。試料の格子常数の算出には銅の格子常数を標準としてこれに  $3.603\text{\AA}$  を採用し、これによつてカメラ常数を決定した。対陰極には Fe を用い、X 線の波長は  $K_{\alpha}=1.9340\text{\AA}$ ,  $K_{\beta}=1.7530\text{\AA}$  とした。電圧は 4 mA において 42 kV, 露出時間は 3 時間である。X 線写真に現われた線は大体において何れも少しは拡散しているために幅廣く現われ、ために線間距離の測定には比較的困難であつた。

(A) 電着 Fe-Ni 合金の構造 岩瀬、那須による  $0.02\text{ N}$ 

硫酸性 2 N 溶液から得た合金の研究によると、電着合金には純 Fe 又は純 Ni の結晶は存在せず、 $\alpha$  又は  $\gamma$  固溶体或いはその混合であることを確認したが、同時に  $\alpha$  及び  $\gamma$  の共存範囲は Ni 14~58% に跨り、熔製合金に比して著しく拡大していることを確めている。又格子常数の値も熔製合金と著しい差異を得た。これに対して Marschak, Stepanow が pH 3~5 の弱酸性溶液から得た合金の結果によると、電着合金は熔製合金で得たものと正確によく一致し、30% Ni 含量に達する迄は  $\alpha$  固溶体で、 $\gamma$  固溶体は格子常数が拡大し、特に格子常数の拡大した Ni 約 30% の組成において化合物  $\text{Fe}_2\text{Ni}$  の生成を仮定せんとしている。

著者は前報の Fig. 2 の曲線上にある合金及び他の二、三

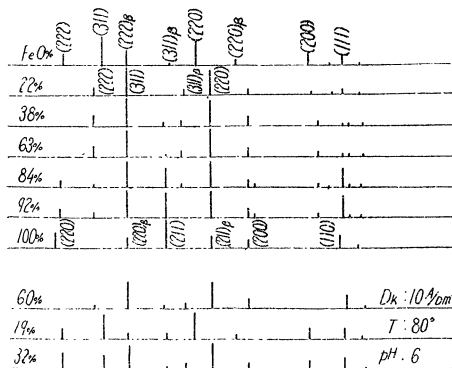


Fig. 1 Schematic Diagram of Debye-Ring of Fe-Ni Alloy.

の電解条件の異なる試料について得た X 線スペクトルの結果を示せば Fig. 1 の如くである。Fe の (220), (211), (200), (110) 線は 84% Fe 迄明瞭に表われ、38% Fe 迄は (211)

\*\* 茨城大学多賀工業専門学校

\* 昭和24年11月本會名古屋大會に発表

(1) 前出(前論文参照)。

線が極めて薄く現われるのみであるが、この範囲迄 Fe の体心格子型の  $\alpha$  固溶体が存在している。他方 Ni の線は 92% Ni 迄現れ Ni の  $\gamma$  固溶体はこの範囲迄存在する。即ち  $\alpha$  及び  $\gamma$  の共存範囲が大体 Ni 8~62% に亘ることが知られる。又ここに示す範囲の電解条件の差によつては構造には殆んど影響ないことが判る。

次に格子常数を計算せる結果、これと組成との関係を、合金状態図と熔製合金の格子常数と同時に示せば Fig. 2 の如くである。状態図は加瀬<sup>(2)</sup>によるもの、結晶構造は大沢<sup>(3)</sup>によるものである。著者による電着合金の格子常数は

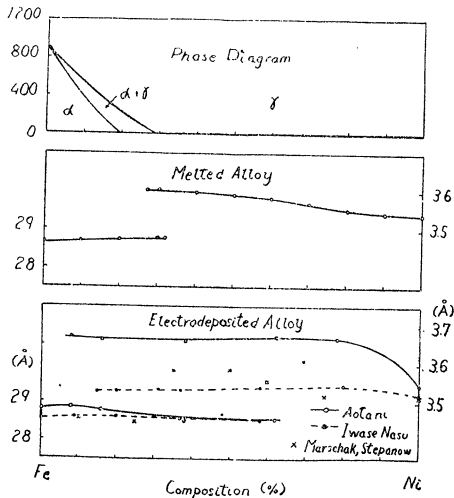


Fig. 2 Structure of Electrodeposited Fe-Ni Alloy.

特に Ni 固溶体が著しく拡大している。しかしながらこの点を除けば、著者の結果は先の研究の結果と同一の傾向を表わしているものということが出来る。図には両者の結果をも併記して比較した。それ故 Marschak 等の如く Fe<sub>2</sub>Ni なる化合物を仮定することは不可能である。

(B) 電着 Ni-Co 合金の構造 前報 Fig. 2 の曲線上にある組成の異なる合金及び二、三の電解条件の異なる試料につい

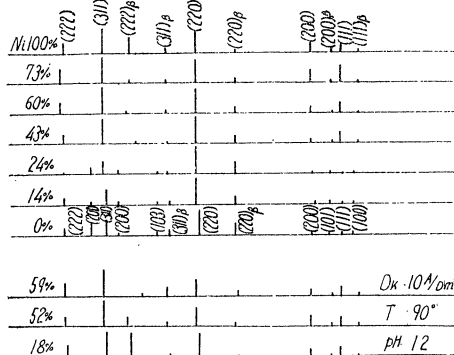


Fig. 3 Schematic Diagram of Debye-Ring of Ni-Co Alloy.

て得た X線スペクトルの結果を示せば Fig. 3 の如くである。この場合 pH 1.2 及び 6.4 の両方の場合を特に取り出し

てその構造を調べたのであるが、これは pH の変化によつての Ni 構造には殆んど変化を見ないが、Co の構造には非常に変化があるからである。電解条件によつて六方晶型たる  $\alpha$  晶と面心立方晶たる  $\beta$  晶とが混在して来る状態は、奥野<sup>(4)</sup>によると一般に pH の減ずる程電流密度の増加する程  $\beta$  晶が多くなり逆に  $\alpha$  晶が少なくなることが明らかにされている。そこで著者は最も影響の大きいと思われる pH の変化によつて合金中の Co 格子が如何なる状態にあるかを特に調べようとしたのである。これによつて他の電解条件による合金構造の変化も大体予想出来る訳である。Fig. 3 によれば pH 6.4 の場合には Co の面心格子型の  $\alpha$  固溶体と Ni の  $\beta$  固溶体とは線が重なり合つてその範囲を区別することは出来ない。しかしながら Co の  $\alpha$  固溶体には面心立方型と同時に六方晶型の固溶体の線 (201), (200), (103) が弱く現われており、Ni 25% に及んでゐる。即ちこの範囲近く迄は Co の  $\alpha$  晶は面心立方型、六方型の両固溶体が混在しているのである。pH 1.2 の場合には非常に薄い X 線スペクトルしか得られなかつたのでここには図示しないが、Co の面心格子型の  $\alpha$  固溶体が 79% Ni 迄現われ、他方 Ni の面心格子型  $\beta$  固溶体は 11% Ni 迄現われており、結局  $\alpha$  及び  $\beta$  晶の共存範囲が大体 11~79% に跨つていることが判る。

次にこの格子常数を計算せる結果を Fig. 4 に示す。状態図は増本<sup>(5)</sup>によるもの、結晶構造は大沢<sup>(6)</sup>によるものであ

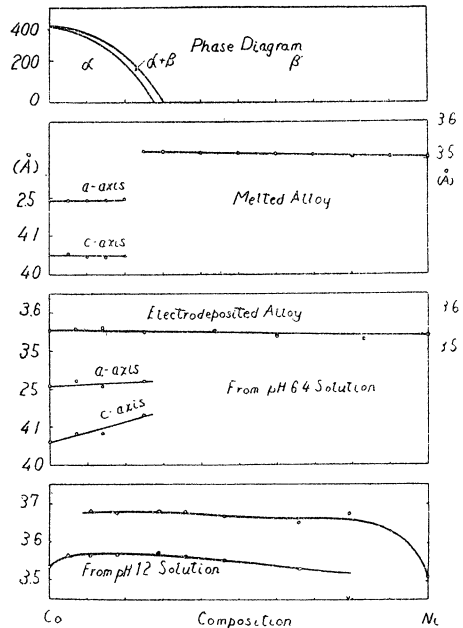


Fig. 4 Structure of Electrodeposited Ni-Co Alloy.

る。pH 1.2 より電着せるものの格子常数の計算は X線写真の関係により (220) 線についてのみ行つた結果であるが、(220) 線は割合鮮明に表われ拡散の度合も少い線と比較的誤差が小さいものと考えられるもので、その結果は大勢

(2) 加瀬, Sci. Repts. Tôhoku Imp. Univ., 14 (1925), 1751.  
 (3) 大沢, 金属の研究, 2 (1925), 809.

(4) 奥野, 本誌, 7 (1943), 348; 8 (1944), 333.  
 (5) 増本, 金属の研究 2 (1925), 1023.  
 (6) 大沢, 金属の研究 6 (1929), 254.

には余り影響はない。図によると格子常数がかなり拡大しているが、特に Ni 格子が著しく拡大しており、又熔製合金と比較して両固溶体の共存範囲が著しく広い。これに較べると中性溶液から電着せるものでは格子常数に余り変化を見ず、又共存範囲が小さい。恐らく酸性溶液で電着する程合金が不均一になるのであろう。又ここに示した範囲の他の電解条件の差によつては構造に大した影響は見られなかつた。又この合金を焼純した場合に如何に状態が変わるかを見るために先ず 500° に 5 時間真空中で焼純した。試料は pH 1.2 より電着したもので、焼純により含有する水素を放出した筈であるが、線の拡散した状態は依然として変わりなく、又格子常数も約 0.01~0.02Å 小さくなつたに過ぎない。次に同じくこれを 800°, 5 時間水素気流中に焼純せる結果、結晶粒が生長して粗大になれる状態は Debye-Scherrer 環に斑点を生じて来たことから知ることが出来た。この場合の結晶構造は Ni 53% の合金について計算すると、格子常数 3.522Å の均一なる面心立方格子となり、これは大沢による結果と比較して殆んど同等の値である。

(C) 電着 Fe-Co 合金の構造 試料は前報 Fig. 2 曲線上の合金で、他に二、三の電解条件の異なる合金について得た X 線スペクトルの結果を Fig. 5 に示す。Fe の体心格子型 α 晶は 77%Co 迄現われ、その他に Co の面心立方型 γ 晶が

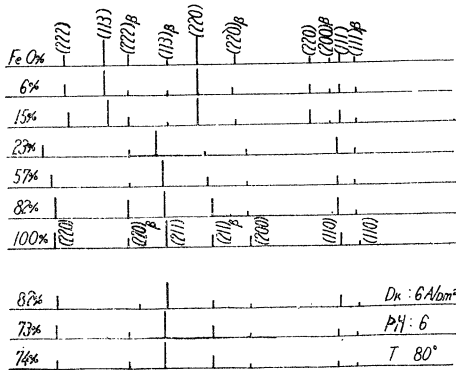


Fig. 5 Schematic Diagram of Debye-Ring of Co-Fe Alloy.

現われる。この場合には金属 Co に極めて薄く六方格子の (201), (200) 線が見られるのみで合金には 6%Fe のものにも六方格子の線は見られない。又ここに示す範囲の電解条件によつて構造に変化を見ない。

格子常数を計算せる結果を同じように Fig. 6 に示す。状態図は増本<sup>(7)</sup>によるもの、結晶構造は<sup>(8)</sup>大沢による結果である。

電着した金属 Co, Fe 何れも格子常数は拡大しているが、この場合には合金の格子常数は殆んど変わらない。又共存範囲も殆んど見られなかつたことは他の場合と異つている。

III. 電着合金の極電位

電着合金の耐蝕性或いは電気化学的の行爲を観察する上に、合金の極電位の測定が重要な予測を與えるものであるが、或いは又電着構造を知り得る一つの手段ともなる。今

(7) 増本, 金属の研究, 2 (1925), 1023.

(8) 大沢, 金属の研究, 5 (1929), 254.

電着合金が固溶体であれば理論的には電位曲線は滑かな曲線を描くものであるが、実際には Tammann の測定によつて或る点において貴化点が現われ、貴の金属の電位に達

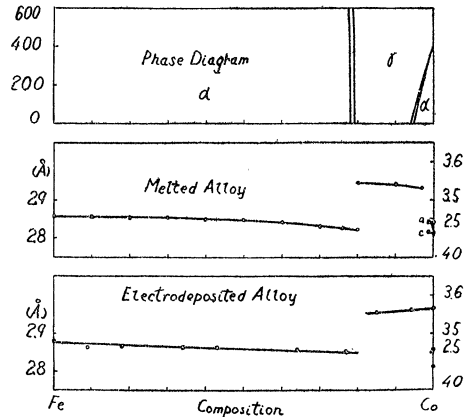
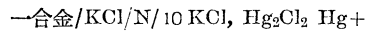


Fig. 6 Structure of Electrodeposited Co-Fe Alloy.

すると殆んど電位は変わらない筈である。

測定には 1×2 cm<sup>2</sup> 銅板に電着した合金を試料とし、これを 1N 或いは N/10 KCl 溶液中に挿入して測定電極とし、これに N/10 KCl 甘汞電極を組合せて電池を形成し、その電位差を測定した。即ち構成電池は



である。測定には試料を電解液中に挿入してより測定を始め、一定時間毎に電位を読み電位変化が無くなつて平衡に達した時の電位を読んでその試料の平衡電位とした。電位の時間変化は極めて複雑であつたが、これは電着したままの試料を採つたためにその表面が複雑であつたためであらう。測定結果を Fig. 7 に示す。

何れの場合にも電位の著しく変化する点が認められた。これが合金の貴化点に相当するものであるが、熔製合金の如く明確な保護作用は現われて来ない。これは電着合金の格子が元來充分安定な位置に整然と配列しているものとは考えられず、従つて保護作用が完全には示されないのである。しかし兎に角貴の金属の保護作用のために合金の耐蝕

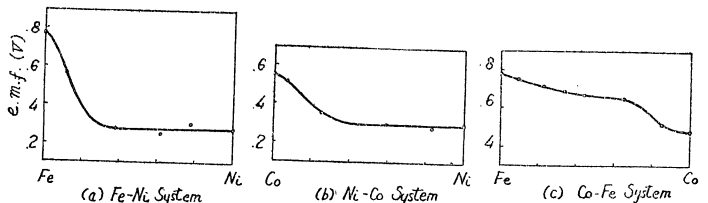


Fig. 7 Electrode Potential of Electrodeposited Alloys.

性が良くなることは事實であつて、Marschak 等が Fe-Ni 合金に認めたように化学薬品に対する腐蝕減少が或る点において急激に変化するのはこのためであらう。従つて Marschak が同時に 30%Ni において Fe<sub>2</sub>Ni なる化合物の生成を仮定してこの現象を説明しようとしたのは少し行き過ぎではないかと思ふ。

IV. 総括

Fe-Ni, Ni-Co, Co-Fe 3 種の電着合金の構造を X 線によつて考察せる結果及び極電位の測定より熔製合金の構造

と比較して非常に異なることを知り得た。特に著しい特色としては個々の金属の結晶の混在状態ではなくて固溶体として存在し、しかもその固溶体の共存範囲の特に著しく拡大したものもあること、又格子常数は熔製金属のものと比較して著しく異り、Vagard の法則は適合しない場合が多い。又 X線スペクトルの線が拡散しているのであるが、これは他の電着金属に見られるように結晶粒の非常に微細であることに帰することが出来るもので、水素吸収に等による内部歪は余り影響しないことはこれを  $500^{\circ}$  に真空中で

焼純して、水素を放出した試料について得た格子常数の値が殆んど変化のないことからもうことが出来る。これらの結果から合金の電着の機構も或る程度予想することが出来るのではあるが、これは今後の問題に残して、こゝではこの問題には触れないことにする。

終りに隔み絶えず御激励を賜る橋本宇一博士、並びに X線撮影に関して種々御便宜、御指導を願つた本校千早教授に感謝する。なお本研究は文部省科学研究費によるもので記して謝意を表す。