



アラカルト

若手研究者・技術者へのメッセージ-13

変則型合金析出と湿式プロセッシング

Anomalous Alloy Deposition and Hydrometallurgical Processing

福島久哲

九州大学大学院 工学研究院
名誉教授

Hisaaki Fukushima



1 はじめに

筆者は九州大学の卒業である。工学部鉄鋼冶金学科4年生で卒業研究の講座に配属されてまもなくの1968年6月2日夜半、箱崎キャンパスに建設中の大型電子計算機センターに米軍ファントム偵察機が墜落炎上した。この事件を契機に九州大学も学園紛争の真っただ中に巻き込まれて行った。先生達は会議に明け暮れ、学内では墜落機の撤去に反対する学生運動家が電算機センターの周りにバリケードを築き、ヘルメットに覆面姿でゲバ棒を持ちながら闊歩するといった騒然とした雰囲気の中で私の研究生活はスタートすることになった。爾来43年、卒業後も大学に残り、2010年3月に定年退職した。

この間、私が最も興味を持ち、継続して研究したのは「異常性が出現する合金析出の機構」である。当時、水溶液からの合金析出に関する教科書はA. Brennerの“Electrodeposition of Alloys¹⁾”であった。その中でBrennerは合金の析出挙動を規則型、不規則型、平衡型、変則型、誘導型の5つに分類しているが、変則型では電気化学的に卑で析出し難いはずの金属が貴な金属より優先析出するという異常性が、誘導型では単独では析出しない不活性金属の析出が鉄族金属の存在により誘起され、鉄族金属との合金が析出するという異常性が出現する。変則型となる二元合金系はCd-Ni、Zn-鉄族金属、Fe-Niであり、誘導型はMo (W) -鉄族金属である。私の卒論のテーマは誘導型となるMo-Ni合金の析出挙動であったが、研究を始めた当初は視野が狭く、異常共析となるのはいずれも鉄族金属合金系であるという事実が“異常性出現が鉄族金属特有の性質に起因する”ことを示していることに思い至らなかった。その後、鉄族金属の属性が異常共析の機構に密接に関係していると思い始め、誘導型については、水溶液から高い電流効率で析出する金属のうち鉄族金属のみが強磁性体であることから原子状水素還元機構²⁾を提案した。これで誘導

型の研究は一段落したと考え、以後、変則型共析機構の解明に研究の中心を移した。本稿では、変則型共析となる合金系のうちZn-鉄族金属系を取り上げ、筆者らが提案した異常性出現機構によって湿式Zn製錬の電解工程および浄液工程における不純物の挙動をも説明できることを述べる。一連の研究の経緯を通じて研究の面白さが伝えられたらと思う。

2 変則型Zn-鉄族金属合金析出

硫酸塩浴におけるZn-鉄族金属系の析出合金組成と電流密度の関係をFig.1- (a)、(b)に示す。Fig.1- (a)はBrennerの著書¹⁾に示された図を筆者が加工したもの、Fig.1- (b)は筆者らの実験結果³⁾である。浴中において各金属は水和イオンとして存在し、各金属の標準単極電位 (E^0 , V vs. NHE)はZnが-0.763、Feが-0.44、Niが-0.23である。異種金属の共析においては、卑な金属に比べ貴な金属にかかる析出駆動力(過電圧)が大きくなるので、電気化学的貴度からはZnより鉄族金属の方が優先的に析出すると予想される。図中の破

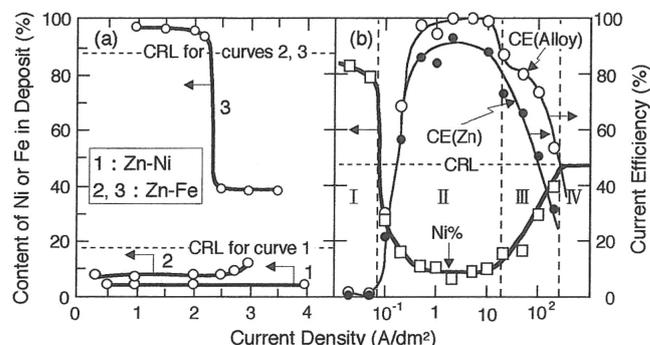


Fig.1 Relationship between the alloy composition and the current density in anomalous codeposition of Zn with Fe or Ni. (a) adapted from Brenner¹⁾, (b) reproduced from authors work³⁾. Current efficiencies for Zn and alloy deposition are also shown. (0.5mol/L of each metal, pH 3, 40°C)

線は浴中の鉄族金属イオン濃度比 ($C_{Ni\text{ or Fe}}^0/C_{Total}^0$, C^0 の単位は g/L) と合金の鉄族金属含有率 (mass%) が等しくなる場合を示すCRL (組成参照線) で、合金の鉄族金属含有率がCRLより低い場合はZnの方が浴中よりも合金中に濃化 (優先析出) しており変則型共析が起こっていることになる。

Fig.1- (a) を見るとほとんどの電流密度で変則型共析となることは分かるが、合金組成の電流密度依存性に一定の傾向が見られない。この図はBrennerが1963年以前までに公表されたデータをまとめたものであり、当時の研究は表面処理への適用を主たる目的としていたためか実験は平滑析出が得られ易い比較的低い電流密度域で行われている。拡散律速になる以前の電位領域では過電圧は電流の対数に比例することから、筆者らは合金の析出挙動を全体的に把握するには電流密度を指数関数的に変化させた析出実験を行う必要があると考えた。広い電流密度域で測定したZn-Ni合金組成と電流効率の電流密度依存性をFig.1- (b) に示すが³⁾、合金の析出挙動は、電流密度に関して、以下の4つの領域に分割できる。

領域 (I) : 電気化学的に最も貴な水素が優先的に析出し、次に貴な鉄族金属の析出が極めて低い電流効率で進行する。実質的に合金は得られない。

領域 (II) : 鉄族金属より卑なZnが優先的に析出し、高い電流効率で合金析出が進行する。析出合金組成の変化は小さい。

領域 (III) : 合金の鉄族金属含有率が增大する。合金析出の電流効率はかなり高い値に保たれる。

領域 (IV) : 合金の鉄族金属含有率がCRLに一致し、合金析出の電流効率が急激に減少する。

Fig.1- (a) と (b) を比較すると、Fig.1- (a) の曲線1には領域II、曲線2には領域IIとIII、曲線3には領域IとIIが現れていることが分かる。領域IとIIの境界電流密度は転移電流密度と称されており、この電流密度以上の変則型共析領域II、IIIにおいてのみ実用的な電流効率で合金が得られる。

Zn-鉄族金属合金の変則型共析の原因について縷々考えているときに沖猛雄先生の著書「金属電気化学」の中に「鉄族3元素を除いて、1価あるいは2価の金属はほとんど平衡電位で、それらの単純塩水溶液から析出し始めるので析出過電圧は小さい」という記述⁴⁾を見つけた。つまり、硫酸塩浴においては大部分の金属はその平衡電位 (E_M^{eq}) から析出を開始するのに対し、鉄族金属は析出開始に最小過電圧 (η_M^0) を要するということである。この属性がどのようにして生じるか更に文献調査したところ、鉄族金属はOH⁻基を含む吸着中間体 (例えばFeOH_{ad}) を経由して析出し、この中間体から金属状態まで還元される速度が遅いため η_M^0 が生じるという多段

階還元機構⁵⁾ が提示されていた。

この機構に従うと、中間体の吸着サイトに優先的に吸着する異物質が存在すると鉄族金属の析出速度は更に大きく抑制されると考えられる。そこで、この析出抑制剤の同定実験を行い、変則型共析が進行しているときは陰極層pHがZn(OH)₂生成の臨界値まで上昇していることが微小Sb電極法によって確認されたことから、水素析出による陰極層pHの上昇に伴って陰極上で生成・吸着したZn(OH)₂が鉄族金属の析出抑制剤として作用することが分かった⁶⁾。つまり、Zn-鉄族金属系合金の変則型共析はZn(OH)₂という析出抑制剤の生成・吸着により鉄族金属とZnの電気化学的貴度が逆転したために生じたものであり、水酸化物抑制機構⁷⁾ と称されている。

元来卑なZnを鉄族金属より貴な金属と見做せば、Zn-Cd系のような規則型共析⁸⁾ との対比により、領域II/IIIの境界電流密度は見掛け上貴なZnの拡散限界電流密度、領域III/IVのそれは見掛け上卑な鉄族金属の拡散限界電流密度であることが分かる。

3 Zn電解採取と不純物

湿式Zn製錬においてZnは高硫酸濃度の硫酸塩浴からAl陰極上へ電解採取され、浴中の金属不純物を合金元素と言い換えれば、合金析出と全く同一の電解プロセスである。いくつかの不純物を含有した電解採取浴から析出させたZnの不純物含有率の電流密度依存性をFig.2に示す⁹⁾。この図を見るとAg、Cu、Cdの共析挙動は典型的な規則型⁸⁾ であり、一方、鉄族金属のそれは変則型で、Fig.1- (b) の領域I~IIIが現れている。このように、当然のことながら、合金析出と電解採取における第2元素の共析挙動は一致する。Fig.2において電流密

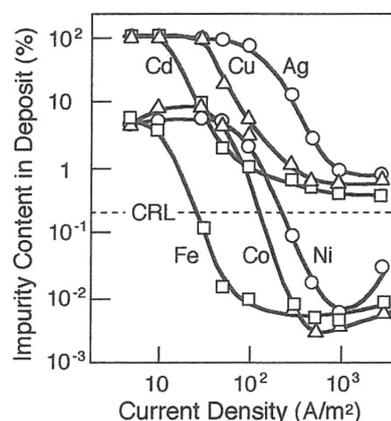


Fig.2 Current density-dependence of impurity content of deposited Zn from electro-winning solution⁹⁾. (Zn 50g/L, H₂SO₄ 150g/L, Imp. 0.1g/L)

度の増大に伴い析出Znの不純物含有率が低下し始めるのはここでZn析出が開始するためである。この電流密度を臨界電流密度と称しているが、これはZn合金析出における転移電流密度と全く同じ電気化学的意味を持つ。Zn析出の臨界電流密度の大きさは浴中の不純物によって変化し、電解採取の作業中に不純物混入によって臨界電流密度が操業電流密度を越えると陰極が E_{Zn}^{0} より貴な電位域まで復極し、析出Znの再溶解が起こる。臨界電流密度をより大きく増大させる不純物ほどZn析出の電流効率を低下させるので、臨界電流密度は不純物の悪影響の度合いを示す指標となる。

一般に E^0 が大きく異なる元素が水とイオンから共析する場合、卑な元素は貴な元素の拡散限界電流密度下でしか析出しない。しかし、Znと水素の共析においては両者の E^0 差が0.763Vと大きく、しかも溶媒が水である水溶液においては水素析出に限界電流が存在しないにも拘わらず、水素より卑なZnが90%以上の高い電流効率で析出する。これは、考えてみると、不思議な現象で、卑なZnが優先析出する変則型共析に他ならない。水素には、鉄族金属と同様に、 $E_{H_2}^{0}$ から析出を開始せず、陰極電位が $E_{H_2}^{0}$ よりある電位だけ卑になって始めて析出を開始するという属性がある。水素析出開始のための最小過電圧 (η_H^0) は水素析出過程に遅い段階が存在するため出現するもので、律速素過程として $H^+ + e = H_{ad}$ (放電機構)、 $H_{ad} + H_{ad} = H_2$ (接触機構)、 $H_{ad} + H^+ + e = H_2$ (電気化学機構) が知られている。いずれの律速過程も H_{ad} を含むということは H_{ad} が吸着できるサイトが制限されていることを意味する。微小Sb電極法により高酸性のZn電解採取浴においても臨界電流密度では陰極層pHがZn(OH)₂生成の臨界値まで上昇することが確認された¹⁰⁾ことから、鉄族金属の場合と同様に、Zn(OH)₂がこのサイトに優先的に吸着し水素の析出抑制剤として作用すると考えた。

この吸着Zn(OH)₂によってもたらされる水素析出開始電位の更なる分極分を $\eta_{H_2}^{0b}$ と置くと、臨界電流密度においては $\eta_H^0 + \eta_{H_2}^{0b} = E_{H_2}^{0} - E_{Zn}^{0}$ の関係が成立する^{10,11)}。このZn析出開始の条件式の右辺は水素とZnの平衡電位差で定数、左辺の η_H^0 は陰極金属に固有の値であり、 $\eta_{H_2}^{0b}$ のみが電流密度に依存する。水素析出のみが起こる臨界電流密度以下では電流密度の増大に比例して水素析出速度も増大するので、陰極層pHが上昇しZn(OH)₂が生成・吸着する。更に電流密度を増大させ η_H^0 に加えて吸着Zn(OH)₂に起因する $\eta_{H_2}^{0b}$ によって条件式が満足されると、吸着Zn(OH)₂を経由してZnが析出し始める。このことから臨界電流密度とは条件式を満足する $\eta_{H_2}^{0b}$ を生じさせるに必要な吸着Zn(OH)₂を生成させる最小水素析出速度であると結論した。また、この条件式より臨界電流密度の陰極金属依存性や浴の酸性度依存性が説明できる^{10,11)}。

Zn析出開始の条件式において η_H^0 のみが浴中の不純物の影響を受ける。従って、Zn析出時に不純物金属が共析して η_H^0 が減少すれば、 $\eta_{H_2}^{0b}$ は増大、即ち、臨界電流密度も増大する。臨界電流密度を変化させる機構に基づき浴中の不純物を4種類に分類した結果を以下に示す¹²⁾。また、不純物を含有しない浴から不純物金属陰極上にZnが析出し始めるTaintonの臨界電流密度と不純物を含有した浴から純Zn陰極上にZnが析出し始める大山の臨界電流密度の関係をFig.3に示す。

- (I) 拡散限界電流密度で析出し、 η_H^0 を変化させる不純物 (Ag, Cu, Cd) : これらの不純物が浴中に存在する場合、Zn析出が開始する以前に初期陰極面が不純物金属で覆われてしまうため、Taintonと大山の臨界電流密度は一致する。また、これらの不純物のうちCuのように η_H^0 がZnより小さい場合、一旦Znの溶解が起こると再びZn析出は開始しない¹³⁾。
- (II) 拡散限界電流密度以下の小さい電流密度で析出し、 η_H^0 を変化させる不純物 (Fe, Co, Ni) : これらの不純物の析出は多量のZn²⁺の存在によって大きく抑制され、不純物のみの面は形成され難い。従って、大山の臨界電流密度は不純物が全く析出しない場合 (ZnのTainton) と初期陰極面が完全に覆われた場合 (鉄族金属のTainton) の中間となる。変則型でZnと微量共析する鉄族金属はZn中に固溶するため、Znの再溶解時に陰極を離脱し初期Al面が再生される。そのためZn溶解終了後にはZn析出が再開し、以後析出・再溶解のサイクルを繰り返す。
- (III) 水素析出の触媒として作用し η_H^0 を減少させる不純物 (Sb, As, Ge) : この場合の臨界電流密度は不純物が存在しない場合 (ZnのTainton) より大きくなり、金属として析出しないのであるから、電解開始後ある時間経過して

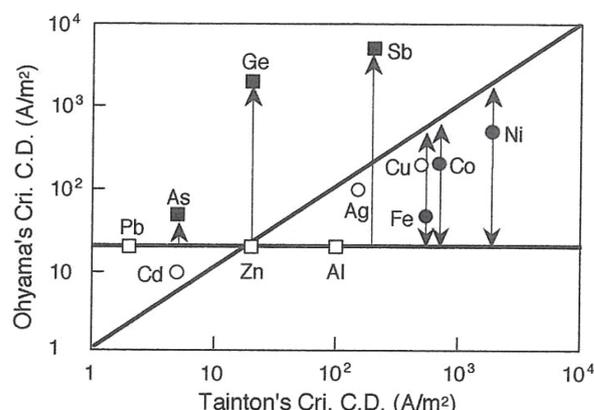


Fig.3 Comparison of the magnitude of critical current density between impurity-free and impurity-containing electrowinning solutions¹²⁾. (ZnSO₄ 0.765mol/L, free-H₂SO₄ 1.53mol/L, Imp. 0.15×10⁻³mol/L, 40°C)

から再溶解が起こることはない。

(IV) Znより卑で析出しない、または硫酸塩浴における溶解度が極めて小さい不純物 (Al, Pb) : η_H^0 を変化させる要因が出現しないので臨界電流密度は変化せず、析出Znの再溶解も起こらない。

4 Zn浸出液中の不純物の金属Zn末による置換還元除去

湿式Zn製錬において鉍石に由来する不純物は電解採取に先立つ浄液工程でZn末を用いた置換還元により可能な限り除去される。浄液に供されるZn浸出液は2mol/L程度のZnを含有した硫酸塩溶液 (pH 4) であり、電解採取や合金析出の電解浴と基本的に同一である。Zn溶解の過電圧が小さく、溶液中の不純物濃度は低い (限界電流で析出することから、置換還元反応は E_{H}^0 よりやや貴な電位で進行すると考えられ、Cu, Cd, Ni, CoなどZnより貴な不純物に対する還元駆動力は十分に存在することから、これら不純物は無視できるレベルまで析出除去されるはずである。ところが、Coなどの鉄族金属はZn末のみによっては除去され難く、 Cu^{2+} 存在下でZn末と共に As_2O_3 を添加する亜硫酸法によって除去されている。この亜硫酸浄液の機構に関してはCo-Cu-As系等の金属間化合物形成 (Co活量低下) によって E_{H}^0 が貴に移行しCo析出の駆動力が増大するためという説明がなされていた。

Zn浸出液からの不純物の析出は、Zn合金析出や電解採取と同様に、多量の Zn^{2+} 存在下における不純物金属イオンの電気化学的還元過程であり、 Zn^{2+} を含有しない Na_2SO_4 溶液ではZn末のみによって鉄族金属の置換還元が起こることから、筆者らは、 Zn^{2+} 共存下で鉄族金属が置換析出しないのはZn-鉄族金属合金の変則型共析における水酸化物抑制機構がここでも働いているためと考えた。Zn合金の変則型共析は析出開始に最小過電圧 (η_M^0) を要するという鉄族金属の属性に起因したものであるから、 η_M^0 を減ずるような対策を講ずると鉄族金属の置換析出が促進されると予想される。そこで、鉄族金属の析出触媒 (Cl^- , SCN^-) や温度 (80°C) の効果を調べた結果、 Zn^{2+} 共存下でも鉄族金属が置換析出することが確認された¹⁴⁾。次に、亜硫酸浄液における Cu^{2+} と As_2O_3 の役割について検討し、Cuは限界電流でZn末上へ連続的に析出してCo析出を抑制するZn(OH)₂の吸着がないCo析出サイトを提供する、 As_2O_3 はこのCu面上でCo析出の触媒として作用し、Co析出を促進させる、という接触還元機構を提案した¹⁵⁾。

5 おわりに

本稿では筆者が学生時代から教員になって定年退職するまで九州大学において行った異種金属の共析に関連した研究のうち変則型共析について述べた。変則型の共析においては析出抑制剤Zn(OH)₂の生成・吸着により、見掛け上、Znと鉄族金属の電気化学的貴度の逆転が起こる。従来、Znの電気めっきや電解製錬における鉄族金属を始めとする第2元素の挙動は電気化学的貴度のみで解釈される傾向にあったが、鉄族金属の属性を考慮すると統一的に理解できる。

合金析出の研究を始めた今から40年程前にある学生が「このような研究をして何の役に立つのか」と恩師に聞いたことがある。恩師の答えは「今は何の役にも立たない。しかしこのような不思議な現象を見て君は面白いと思わないのか。自分の興味のあることを自由に研究できるのが大学の良い所である。」というものであった。業績評価に外部資金獲得が大きな比重を占める現在の大学からは想像できない古き良き時代の話である。その後、1970年代から我が国の鉄鋼業が世界に先立ち工業化した高耐食性自動車用表面処理鋼板の製造にZn-鉄族金属系合金めっきが適用され、我々の研究も多少は実際に役立つものとなった。また、合金析出で得た研究成果を湿式Zn製錬の電解および浄液プロセスにおける不純物の挙動の研究に展開することができた。筆者が長年の研究で得た教訓は、反応が起こる環境が同じなら、適用されるプロセスが異なっても同じ現象が起こるという極めて単純なことであり、狭い研究テーマだけに閉じこもらず、少し高い視点に立って周りを眺めると自分の研究のブレイクスルーに繋がるかも知れないということである。筆者の行った研究は基礎的なものであったが、今すぐには何の役に立つかわからないと思われる研究でも、企業は兎も角、大学においては継続的に行って欲しいと願うのは無理な話であろうか。

参考文献

- 1) A.Brenner : Electrodeposition of Alloys, Academic Press (1963) Vols.1 & 2.
- 2) H.Fukushima, T.Akiyama, S.Akagi and K.Higashi : Trans. JIM, 20 (1979) 7, 358.
- 3) H.Fukushima, T.Akiyama, M.Yano, T.Ishikawa and R.Kammel : ISIJ Int., 33 (1993) 9, 1009.
- 4) 冲猛雄 : 金属電気化学, 共立出版, (1969) , 77-81.
- 5) J.O'M.Bockris and H.Kita : J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 7, 676.
- 6) 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) 11, 574.
- 7) 福島久哲, 秋山徹也 : 表面技術, 41 (1990) 9, 888.

- 8) 秋山徹也, 福島久哲, 李在夏, 東敬: 金属表面技術, 37 (1986) 1, 20.
- 9) 秋山徹也, 福島久哲, 中山浩, 東敬: 日本鋳業会誌, 102 (1986) 1179, 317.
- 10) T.Ohgai, T.Akiyama and H.Fukushima: Proc. Int. Symp. Ext. Appl. Zinc & Lead, (1995), 352.
- 11) 福島久哲, 秋山徹也, 清谷謙二: 資源と素材, 109 (1993) 11, 861.
- 12) 福島久哲, 秋山徹也, 大貝猛: 資源と素材, 110 (1994) 12, 967.
- 13) 大貝猛, 福島久哲, 秋山徹也, 平井豊: 資源と素材, 112 (1996) 12, 885.
- 14) 福島久哲, 秋山徹也, 大貝猛, 田邊一美: 資源と素材, 111 (1995) 2, 103.
- 15) 大貝猛, 福島久哲, 秋山徹也, 平郡伸一: 資源と素材, 116 (2000) 9, 779.

(2011年11月30日受付)