

電析層中の水素：重要であるが見過ごされてきた問題[†]

Ch. J. RAUB (訳) 大 森 隆*

Forschungsinstitute für Edelmetalle und Metallchemie
Katharinenstr. 17 D-73525 Schwabisch Gmünd, Germany

* 東京都立大学工学部工業化学科 192-03 東京都八王子市南大沢 1-1

(1994 年 10 月 11 日受理)

Hydrogen in Electrodeposits: of Desicive Importance, But Much Neglected

Ch. J. RAUB (trans.) Takashi OHMORI*

*Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University
Minamiosawa, Hachioji, Tokyo 192-03

(Received October 11, 1994)

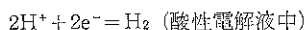
水はめっきに携わる者が最もよく使う電解液の基本である。そのため、めっき層の特性への水素の影響はたいへん重要である。ここではそれが、どのようにして混入するか、そしてなぜこの問題が重要であるのかについて述べる。本論文は、アナハイムで開催された SUR/FIN '93 のオープニングセッションで、著者が行った第 34 回ウィリアムブラム講演を編集したものである。

水素の析出

水素の共析とめっき層の特性への影響に話を移す前にいくつかの基礎的な事柄に関して述べる。水中では水素イオンは水和した形、つまり 1 分子の水が結合し H_3O^+ となった状態で存在する。放電するには、まず最初に脱水和しなければいけない。水とイオンの放電は少なくとも 3 つのプロセスを経て起きる。まずイオンのヘルムホルツ層の外側拡散領域への移動である。移動度は濃度勾配、対流、電場によって決定される。Gerischer によれば¹⁾、ここでは電場強度が弱いためにイオンから水分子ははなれないが、水の双極子の配向を生じるには十分である。つぎに水素イオンは 2 重層の拡散領域を通してカソードの最近接位置まで移動する。そこでは電場は非常に強く (10^7 V/cm)、水分子は H^+ イオンからはなれる。つぎに水素はカソードに吸着し、放電する。これは単純化した説明であるが本質的なステップの記述である。

水とイオンの移動に影響する三つの要素のうち、対流

は 0 重力下では除外できる。こうした重力圏外での実験は約 15 年前に行われた。そして明らかに水素の泡の挙動がその成長とカソードへの固着において異なることが示された²⁾ (たとえば金と白金) (図 1)。カソードでの水素の放電に対する反応式はつぎのように書ける。



あるいは

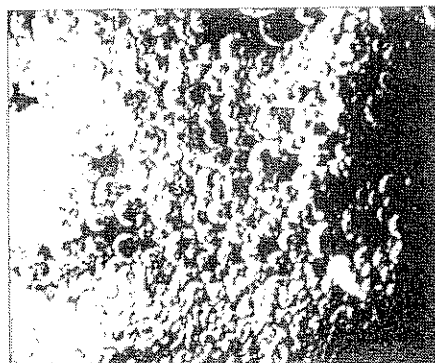
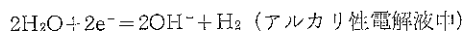
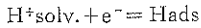


図 1 ゼロ重力下における陰極上の水素の泡

[†] Plating and Surface Finishing, September, (1993), 30

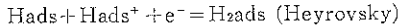
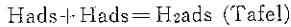
この場合水素は水から直接析出する。

水との溶媒和からカソードへの吸着は次式で表わされる。



(T. Erdey-Gruz と M. Vollmer, フォルマー反応)

ここではじめて H_2 が次式に従って生成する。



そして引続きつぎのプロセスが起きる。

- 1) カソードからの吸着 H_2 の脱着と電解液への移動
- 2) 拡散と電解液への溶解

1 と 2 のステップの詳細は 0 重力下での実験で見事に示されている。水素の泡はカソード表面にくっつき、お互いに押し合いながら成長する。一部の水素はカソード付近のあるゾーンに溶解する、一方対流がないために残りの電解液部分は溶解した水素が少ない。いったん泡があるサイズになるとカソードからはなれ、電解液に移動する。そして水素ガスがリッチなゾーンを通過して漂い、再び泡のサイズは小さくなる。これは水素の少ない残りの電解液の領域に溶解するためである²⁾。吸着水素原子・分子の問題は、燃料電池からバッテリー、そして亜鉛、クロムめっきからエネルギー生産・貯蔵における大規模な水の電解に至るまで、ほとんどすべての電気化学プロセスにおいて重要である。

水素析出に対する可逆平衡電位は白金黒で覆った特別な白金電極でのみ観察できる。他のほとんどの場合、種類の効果、すなわち過電圧により分極が起きる。水素過電圧は温度、カソード金属の種類、表面の構造・組成、電解液の水素圧・組成といった多くの要因に依存する。

水素と金属の同時放電

めっき技術において、水素と金属の共析出はたいへん重要な効果であり、よい側面と悪い側面がある。よい側面はガス発生による効率のよいかくはん効果である。N. Ibl は計算により、このかくはんはわれわれがめっき工程で用いる手段の中で一番効果的なものであることを証明した。すなわち拡散層を最も効率よく薄くすることができる。水素の泡は同時にカソードをしゃへいし、析出を妨げる。そしてパラジウムに見られるように取り込まれ、めっき層内に欠陥をつくったり、あるいは合金を形成したりする。水素はまた、析出層がポーラスで欠陥が多い場合には、めっき層に侵入し基板と反応する^{3,4)}。

理論的な観点から水素の共析出は、金属水素化合物を合金と考えて、合金析出と同様に扱うことができる。

合金析出に対して、図 2 に示す三つの可能な場合が考えられる。(a)では放電する双方の元素の電位-部分電流密度曲線は非常にはなれている。この場合、まず貴な A が限界電流密度に達するまで放電する。そこで電位は急に下がり、より卑な B の析出が始まる。これはたいていの場合水素である。A の析出は継続するが、全体量に対する相対値は減少する。(b)の場合、二つの曲線は接近している。より卑な金属の析出は、いくぶん接近した電位ではじまり、部分電流密度はほとんど同じである。電位電流密度曲線の勾配に依存して、双方の元素の相対的な析出は、低および高電流密度において異なる。もし 2 曲線が交差するならば、二つの部分電流密度は等しい。交差の前後つまり、低および高電流密度において、一番強く放電する元素は変化する。これはしばしば観察される合金析出における電流密度効果であり、電流効率および比率といったパラメーターに影響を及ぼす。しかし実

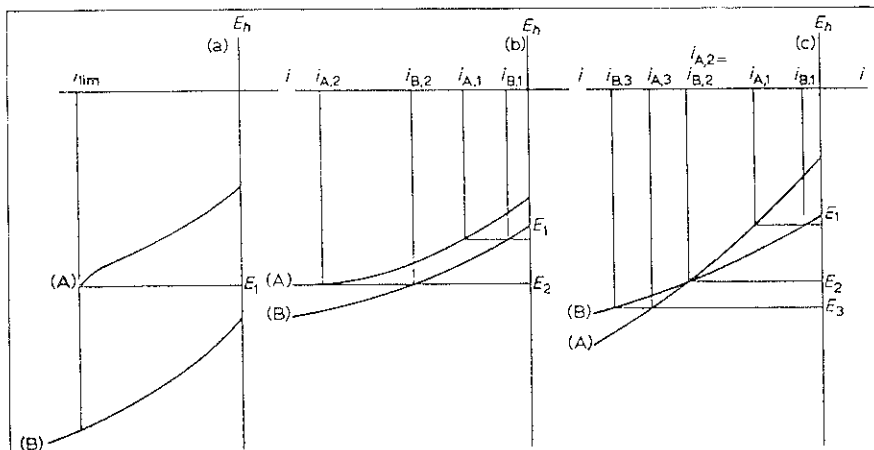


図 2 2 種類のカチオン A, B 共存時における、カソード電位-析出部分電流曲線

際には事態はさらに複雑であり、合金析出中、電流電位曲線は双方に影響を及ぼし、また電解液中の添加物、温度、化学的変化にも左右される。

過電圧の重要性については亜鉛析出を例にとることができる。1モルの硫酸亜鉛溶液で平衡電位は -0.76 V である。一方水素は -0.177 V とずっと貴であるので、優先的に放電するはずである。しかしこの条件下で亜鉛はほとんど100%の電流効率で析出する。なぜなら水素は亜鉛上で非常に大きい過電圧をもっており、より卑な方向にシフトするからである。他方、亜鉛はこの電解液からは白金上には析出しない。なぜなら白金上での水素過電圧は低いためである。種々の金属上でそれぞれ水素過電圧が異なるため、水素より卑な場合でも、ある金属では析出が起きる。D. P. Smith は、Pd, Pt, Fe, Au, Ag, Ni, Cu, Ta, Sn, Pb, Hg の順番で水素過電圧は増加すると述べた⁶⁾。最も高い水素過電圧をもつ鉛や水銀では水素をまったく溶解しない。

実際の電析において水素の影響はしばしば過小評価されている⁶⁾。水素は金属中に取り込まれ、機械的特性を変えることによって、析出機構・特性に直接的に影響を与えるだけでなく、間接的な影響も有する。前述したように生成する水素の泡はかくはん効果を有する。一方カソード表面近傍の pH が変化し、カソードに吸着した金属塩の加水分解を促進し、層内への取り込みも起こる。これは Pd, Ru, Rh, Ni といった遷移金属において明確に見られる。ここで加水分解定数と生成物はアニオンの種類に依存することに注意しなければならない。たとえば硫酸ニッケルと塩化ニッケルでは挙動は異なる。

他の間接的な水素発生効果の例はニッケルめっき液中に鉄の不純物が存在する場合であり、鉄は2価状態でのみ溶解する。酸素はこれを3価にかえる。低い pH ではコロイド状態の鉄(III)水酸化物の沈澱となる。これは正に帯電しているためカソード側に移動し、途中で水素分子あるいは泡をとらえ、めっき層に取り込まれる。

吸着した水素原子は非常に反応性が高く、他の吸着分子や基板に含まれている物質を還元する。E. Raub は二次的ではあるが有益なシアナイド浴からの亜鉛めっきへの水素発生の効果について考察した^{6,7)}。限界電流密度を越えたときのみ亜鉛の電析物は針状構造に結晶化し、明るい色となり化学研磨が可能となる。これに対する解釈は、水素発生のためカソード層は pH 値が高くなり、亜鉛が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 錯体を経由して優先的に放電するということである。

最後は取り込まれた水分子あるいはプロトンの反応である。プロトンの場合には金属と反応しH原子となり、これは再結合して水素分子となり金属格子を広げる圧力

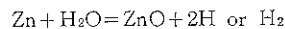
を与える。水素は電解により安定または準安定な水素化合物を形成する(たとえば NiH , CrH , PdH)。

金属構造の中に水素を入れる唯一の別の方法がある。それはイオンインプランテーションである。この存在が著者が電気化学的方法を‘貧者のイオンインプランテーション’と呼ぶ理由である。電解セルは中古車のバッテリーとソフトドリンクコップでつくることができる。この場合の費用は2,3ドルである。これに対し、最も安いイオンインプランテーションユニットはもう少し高価であり、2,3百万ドルである。

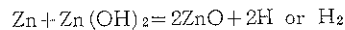
つぎに Forschungsinstitut für Edelmetalle (FEM) におけるいくつかの典型的な研究例について述べる。これは世界中の他の研究者による過去および現在進行中の仕事に依存するものである。

亜鉛中の水素

めっき条件に依存して、亜鉛特に光沢亜鉛には、めっき層に吸着後取り込まれた添加物が存在する。しばしばこれらはかなり大きな分子量をもった有機混合物であり、ポリアルコールの場合もある。これらの多量の添加物が取り込まれたとき、水分子が吸着している場合には、水分子が層内に侵入する。高温においては、これらの水分子あるいは亜鉛水酸化物は次式に従って反応する。



or



ここで生成した水素は格子を通して拡散することはできず、粒界あるいは著しく歪んだ領域に沿ってのみ拡散することができる。それは不純物、欠陥などの再結合に有利な場所でガスの泡となる。

水からのこの種の2次的水素形成に加えて、図3に見られるように他の形態でも存在する。これはなお一層興味深い。なぜならもし欠陥がないならば、亜鉛はHや H_2 の拡散に対してバリアとして働くからである^{6,7)}。Knödler は亜鉛への水素の侵入は電析パラメーターに

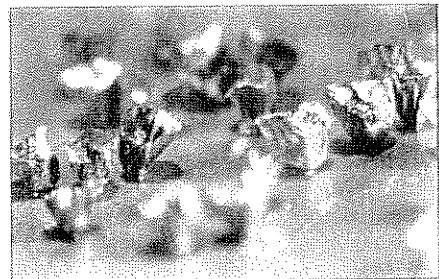


図3 水素の泡近傍のカソード電極上に円錐状に成長した亜鉛

強く依存することを観察した。密度の高い欠陥フリーな層は水素をブロックする^{3,4)}。

ニッケル中の水素

ニッケルと水素の共析出は最もよく研究されている系の一つである。実用に携わる者だけでなく、金属水素化物を専門とする理論電気化学者や物理化学者にも興味深い系である。Ni-H に対して、半定性的な描像を提案することすら不可能と考えられるので、著者は特定の文献を引用しない。その代わりに、ワルシャワの B. Baranowski, ソフィアの S. Kaishev と S. Rashkov (およびその共同研究者)、アメリカ、イギリス、ロシアの研究グループ、そして FEM による原著論文を参照することをすすめる。M. Monev は最近いくつかの論文を発表した。彼は水素充電および放電がニッケルめっきの機械的応力に与える影響を調べた⁹⁻¹¹⁾。また X 線分析により NiH の分解についても研究した^{1,2)}。

電析条件に依存して、ニッケルめっき中の水素は、可能なほとんどすべての形態で存在すると考えられる。-15°Cでのめっきニッケルからの脱水素実験における未発表データから、水素は四つあるいは五つの異なる状態で存在していると確信する。すなわちニッケル中の水素固溶体、半金属相の NiH (X 線結晶解析からおそらく hcp)、そして種々の方法で吸収された水素 (表面、活性サイト、格子ひずみなど) である。これらの異なる結合様式は内部応力測定にも現れた。

たいていの電析同様、めっきニッケルは適切な電析条件下では、極端に高い水素過飽和状態をとることができる。少なくとも最初は、この水素は H として存在し、多くは H 原子として拡散する。しかしめっき層内あるいは

めっき層から拡散後には再結合する。

取り込まれた水素とニッケル格子のひずみの間に働く相互作用に関して非常に興味深い観察がある。通常水素の部分電流とニッケルの部分電流の相対関係がニッケル中への水素の取り込みを決定する。しかし水素の部分電流は同一条件下では、塩化物溶液では硫酸塩浴中よりも低い。そして水素量は塩化物溶液のほうがずっと多い。これは加水分解で生成した物質の取り込みが原因と考えられる。これは、極端な条件下では、パラジウムのように水素が極度に過飽和すると、X 線的にアモルファスな層を形成しうる高い格子ひずみと欠陥領域を生じる。

めっきニッケルへの水素の取り込みはすべての電析パラメーターに影響を受けることは理論から推測できる。析出温度を高くすることやアニーリングにより減少する。ある種の少量の元素は水素共析出や水素をニッケル中に貯えることに顕著な効果をもたらす。S²⁻、Se²⁻、Te²⁻ や V 属元素イオンが典型的であり、また少量の白金属と他の貴金属も同様である。

ニッケルの機械的特性に何が支配的であるのかは明確ではない。つまり、すべての形態の水素か、あるいは取り込まれて欠陥を生成する物質か、あるいはその組合せかである。同様のことが水素の外部への拡散によって変化する内部応力についてもあてはまる⁸⁻¹⁰⁾。

ニッケル合金の場合、その組成が水素とりこみを決定する。たとえばニッケル-亜鉛合金において¹⁰⁾、固溶体の亜鉛の量に比例して水素濃度は増加する。亜鉛がリッチな合金では種々のニッケル-亜鉛合金が形成し、亜鉛が約 50% の六方格子の亜鉛-ニッケル相領域で、水素の割合は急激に低くなる。

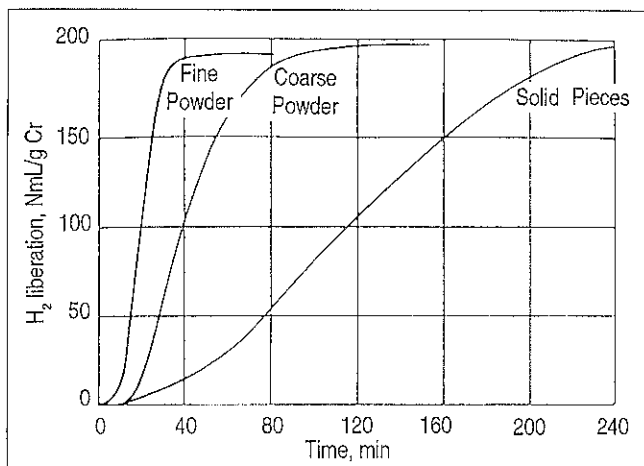


図 4 大気中、100°Cでの、種々の形態における水素化クロムの分解量の経時変化

クロム中の水素

クロムにおける応力と応力緩和に関する論文において、D. Gabe はクロムへの水素のとりこみと放出、そしてそのめっき層の特性との関係について考察した¹²⁾。1963年に彼は、‘これまでクロムの水素化物の存在に関して直接的な実験的証拠はない…’と要約した。しかしほとんど同時期に A. Knodler は電解によってX線的に清浄な hcp CrH を定量的に合成した。彼はこの特性を決定し、bcc クロムへの遷移について研究した^{13,14)}。CrH は空気中で安定であるが、粉体とし真空中にいくと不安定となる(図4)。彼は実験的に、Gabe の仮定である CrH 中の水素の高い移動度を支持した。そして水素化物の形成は発熱過程であり、一方 bcc クロムによる水素の取り込みは吸熱過程であることを見出した。hcp CrH が bcc クロムに遷移するときには体積の減少が見られる。初期に推測されたように、これはクロム層におけるクラックの形成を説明する。

硬質クロム層の水素含有量がその特性に重要であることは直接的にも間接的にもほぼ確実である。クロムのオキシ水化物も同時に高い割合で取り込まれるため、真の‘水素効果’を調べることは難しい。硬質クロムでは、水素は、bcc クロムの固溶体、そして電流波形に大いに依存する CrH として存在する。

低温での電気分解(−30℃)により非常に水素が過飽和した(酸素不純物と共に)X線的にアモルファスな CrH 合金を合成することができる。これは室温で CrH と β -W タイプの Cr-O を經由して bcc クロムとなる。放出した水素はパラジウムにおける挙動と同様である¹⁵⁾。

めっきに携わる者にはよく知られているが、硬質クロムサンプルを熱したオイルに入れ、水素拡散および CrH の分解により生じる水素発生を観察することは興味深いサンプル試験である。これは水素含有量の評価や製品制御に用いられる。

マンガン中の水素

マンガン中の水素は、発火するために、マンガンの工業電解採取において問題であるが、その機構とマンガンの水素化物の存在に関する詳細な報告はほとんどない。電析直後には 200 ppm の水素があり、これはたいてい 500℃ で熱処理することで取り除かれる¹⁶⁾。1938年に Sieverts と Moritz によって、電解で水素化したマンガンの対し、その平衡溶解度が決定された。彼らは、600℃ でアニール後には約 8 ppm が溶解しており、低温に冷却する間にいくぶん再吸収(35 ppm)すると報告し

た¹⁷⁾。

T. Agladze は硬質クロムを‘硬質マンガン’に置き換えるプロセスを開発した。彼は 1000 kg/cm² の硬度までのマンガ層をつくることを可能とした¹⁸⁾。

これらの報告はすべて Mn-H の電析に関する情報がほとんど存在しないことを示している。なぜならそれらはほとんど工業電解採取に関するものだからである。こうした事情がマンガンの電析を FEM と東ヨーロッパのグループで共同研究することを促した。

鉄中の水素

電解により形成した Fe-H 合金は水素共析出で最も初期の例であるにもかかわらず、詳細な情報に関して不明確なところが多いことはまったく驚くべきことである。Jacobi, Raub, Wullhorst の仕事で見たように、水素含有量は他のそれに匹敵し、これは格子ひずみ、硬度、耐摩耗性の上昇と共に増加する¹⁹⁾。

鉄は環境面から最も安全な元素の一つであるので、FEM は鉄と鉄合金に関する初期の研究を再び取り上げている。

パラジウム中の水素

電子産業への応用に関して潜在能力が高いことから、パラジウムめっきは非常に注目を集めてきた。これはパラジウムとその水素共析が活発に研究されてきた理由である。これまでの約 20 の一連の論文において、H. D. Hedrich, M. Butz, F. Friedrich, D. Walz の FEM チームは電解により作製したパラジウムとパラジウム合金層および水素の影響について研究した。最近ソフィアの M. Monev, M. E. Baumgartner, M. Kittel, A. Juzikis がこのグループに加わった。その後の仕事は、AT & T ベル研の Y. Okinaka と J. Abys といったイギリス、アメリカ、東ヨーロッパの各研究者により行われた。1982 年までの‘パラジウムにおける進歩’を網羅した解説が同年著者によって出版された²⁰⁾。

金属パラジウムは水素に対し最も‘反応性’の高い金属の一つである。そして純粋な形態あるいは合金として、水素精製と燃料電池でよく使用される。最初のパラジウムめっきは 1800 年代後半には塩化物溶液を用いて行われたが、水素との共析には注意ははられなかった。

パラジウムは、析出条件に依存してその fcc 格子内に、相当量の水素を固溶体として溶解することができる。通常の条件下で、H : Pd 比は 0.03 まで上昇する。より高濃度では正方晶系にひずんだ β -Pd-H を 0.57 以上で形成する。これは α -Pd-H と比べて約 3.8% 格子定数が大きい。

水素の取り込みは他の金属で知られているように応力を生じる。しかし応力は常温における β 相の形成とその分解により一層大きくなる。吸蔵中、水素は高い H: Pd 比の領域から拡散する。そして β 相が分解し、これに伴う体積変化によって応力を生じる。この応力は金属内のクラックにより解放される。これらの過程はときには析出数日後でも起きる。

こうした‘水素問題’は電子技術に使用された当初からよく知られていた。これを克服する方法としては、析出パラジウムを 500°C で熱処理することで行われた。しかしこれは問題を使用者から製造者にシフトさせただけであった。これは水素を含まないめっき製造プロセスを開発することで解決された。パラジウム合金は一般的に純粋なパラジウムよりも水素を取り込む傾向が少ないことが問題をやや容易にした。現在ニッケルとコバルトの‘悪名’は、もう一度研究にたちかえり、新たなパラジウム合金を考案することを要求している²¹⁾。

有機添加物は水素濃度を高め、めっき層の構造に影響を与える。水素-パラジウム比は析出したままの状態では 0.8 と高い過飽和に達する。常温で液中に入れると水素の泡が発生するのを見ることができる。高酸性電解液からの低温電析実験 (約 20°C) はたいへん興味深い¹⁵⁾。この条件下で極端にひずんだ水素過飽和の粉体が生成する。この粉体を液体窒素に入れると、過飽和状態を示す水素の泡の濃い流れが見られる。めっき層は X 線的にアモルファスであり、熱して常温にすると β 相にかわり、その後 X 相となる。脱水素曲線から判断すると、水素は種々の結合状態をとっており、最初はアモルファスパラジウム、そして β 相、最後に X 相である。純粋に物理吸着した水素と H から H_2 への再結合を考慮すると、少なくとも五つの水素の結合状態が存在する。それらのうちいくつかは脱水素実験においても観察される。

パラジウム電析における精力的な研究はめっき金属への水素取り込みに対する多くの洞察を与えた。その考えは少なくとも一部は他の系についてもあてはまる。水素問題とめっき層のクラックは現在のパラジウムめっき技術ではもはやジレンマではないという点で重要である。

金中の水素

平衡条件下で金は水素を溶解しない。電気接点に使用される硬質金めっき層は鉄、コバルト、ニッケルとの合

金である。比率は 0.3 から数%であり、金属および電析パラメーターに依存している。さらに合金は 1000 ppm 以上の C と 1000 ppm 以上の水素を取り込みうる。

Au-Co 系がよく取り上げられるが、多くの説明においてしばしば見過ごされてきたことは、水素を含め取り込まれた異種物質の量は鉄属の三つの元素においてほとんど同じであるということである。これは化学-電気化学的な説明を複雑にする。Co は金中において二つの状態で存在する。それは過飽和した Au-Co 固溶体と、詳細は知られていないがおそらく水素が化学結合していると考えられる K-Au-CO-CN 組成の無機化合物である。Au-Fe 浴において K-Fe-シアナイドと水素の取り込みが起きることは確実である。これは Ni に対しては実験的には証明されていないが、おそらくあてはまる。Au-Ni と Au-Fe では合金は少なくとも一部は固溶体である。これはコバルトに対するよりは形成しやすい。めっき合金の形態における、三つのすべての系は、平衡の化学、冶金学的に異なる性質を示すにもかかわらず、硬度と耐摩耗性において同様の性質を示す。硬度と摩耗挙動は固溶体中の金属によるのではなく、水素を含め取り込まれた異種物質により生じることはよく確立している。

現在までのところ Co-シアナイド錯体のみが H 原子を吸着することが知られている。一方すべての系において、その密度が理論的に計算されるよりも低いことが確認されている。そして三つの系はすべてポア、ボイドをもっており、すべり面を妨げる欠陥で満たされている。これらのポアは最初 Okinaka と Nakahara によって金-コバルト中で観察された。その後 Reid, Saxer, Fluhmann により金-ニッケルでも存在することが示された。Okinaka と Nakahara ははじめてこれらのボイドとポアが電析中に水素原子が再結合して形成した圧縮した水素ガスで充満していると仮定した。これはその後無電解銅で確かめられた。

極端に圧がかかったガスはボイドのまわりに広い歪んだ領域を生じる。これは応力と高い硬度を生む。取り込まれた有機物はそのような欠陥部位に入り、水素の拡散と再結合を促進する。金、銀、銅といった水素を溶解しない金属では、その効果は顕著である。

無電解銅中の水素

電解銅の初期の結果において、Knodler は、特に銅が歪んでいる場合に^{3,4)}、かなり高い H の発生を観察し、そして 5 μm 以下の厚さでめっき層に水素は侵入できると報告した。このことは、電解層だけでなく無電解層においても重要である。

Y. Okinaka と H. K. Straschil は電子製品に特に重

* (訳者注)

ヨーロッパではニッケルめっき、コバルトめっきは肌にアレルギーを起こすものとして、装身具などへの適用を禁止している。

要である無電解銅に対しこれを注意深く調べた。めっき層は 200 wtppm の水素と 100 から 800 ppm のカーボンと他の不純物（酸素、窒素、ナトリウム）を含んでいた⁸⁾。彼らは水素ガスの泡は結晶成長中にとらえられ、水素原子はひずんだ銅薄層を通して拡散し、再結合して内部で圧を生じることを示唆した。この圧は変形中にすべり転位面の動きを妨げたり、めっき層を硬化するボイドの周りに大きな欠陥領域を形成したりする。原子水素の安定剤であるヒ素を付加するとアニールした（水素が空になった）無電解銅サンプルの可逆的な水素の再チャージが可能であった。

Okinaka は彼の論文でつぎのように述べている。‘結果は水素が二つの異なる形態で存在することを示している。アニールするとだちに拡散する性質とアニールしても除去できない性質がある。拡散性の水素は延性を低下させる一拡散性の水素は本質的に水素分子でできており、高圧下でマイクロボイドに存在している一水素分子の圧力効果とボイドの構造的な効果の両方が延性に影響している。延性を高める添加物は拡散性の水素の取り込みとボイドの形成の両方を阻害する。めっき液から取り込まれた化合物（たとえば EDTA や水）は残余水素とその他の不純物元素により構成されている…。しかし添加物の取り込みが残留水素とカーボンの割合を増加させるときには、添加物の効果は粒子構造への影響により相殺される’。

著者の意見では、これは電解および無電解めっきで形成されためっき中の水素の役割の完全な説明である。それはまた水素取り込みのみにより、めっき層の特性にどのように影響するかを示す。小さな水素の泡の形成を促進する微量添加物はHの拡散を促進する（たとえば微量のPd付加により）(M. Monev らの論文参照)。これは微量の添加物によるホスト格子のひずみによる影響である。

最後に Y. Okinaka への提案として、‘貧者のイオンインプラネーション’と、実際に水素イオンをインプ

ラントした銅を比較することは興味深いと考えられる。

文 献

- 1) H. Gerischer and H.E. Stambach: *Z. Elektrochem.* **57**, 604 (1963).
- 2) W. Wopersnow and Ch. J. Raub: *Z. Flugwiss. Weltraumforschung* **2**, 341 (1978).
- 3) A. Knodler: *Metalloberfläche* **40**, 515 (1980).
- 4) A. Knodler: *Metalloberfläche* **41**, 29 (1987).
- 5) D.P. Smith: “Hydrogen in Metals” (The University of Chicago Press, Chicago, IL, 1945).
- 6) E. Raub: *Galvanotechnik* **60**, 348 (1969).
- 7) H.W. Dettner and J. Elze: “Handbuch der Galvanotechnik, Band 1 Carl Hanser Verlag” (Munich, 1963).
- 8) Y. Okinaka and H. K. Straschil: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2608 (1986).
- 9) M. Monev, M.E. Baumgartner and Ch. J. Raub: *Metalloberfläche* **45**, 77 (1991).
- 10) M. Monev, M.E. Baumgartner and Ch. J. Raub: *J. Electrochem. Soc.* **138**, L16 (1991).
- 11) M. Monev, M.E. Baumgartner and Ch. J. Raub: *Metalloberfläche* **46**, 269 (1992).
- 12) D.R. Gabe and J.M. West: *Trans. Inst. Met. Finish* **40**, 197 (1963).
- 13) A. Knodler: *Metalloberfläche* **17**, 162 (1963).
- 14) *ibid.* 331.
- 15) O. Loebich, T. Muramaki and Ch. J. Raub: *Proc. of the Symp. on Electrocrystallization, Hollywood, FL; Ed. R. Weil, Proc. Electrochem. Soc.*, 81-86 (1981).
- 16) M.C. Carasilla and R.W. Fowler: *J. Electrochem. Soc.* **104**, 352 (1957).
- 17) A. Sieverts and M. Moritz: *Z. Phys. Chem.* **180**, 249 (1938).
- 18) T.R. Agladze: Tifis, private communication.
- 19) E. Raub and B. Wullhorst: *Mitt. Forschungs. Blechverarbeitung*, **14**, 279 (1951).
- 20) Ch. J. Raub: *Plat. Met. Rev.* **26**, 158 (1982).
- 21) Ongoing work at the FEM on electrodeposition of Pd-Fe layers.