強磁場利用複合めっきにおける皮膜内分散粒子の分布制御

山田 隆 志¹ 浅井 滋 生²

¹名古屋市工業研究所

²名古屋大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 2 (2005), pp. 257–262

© 2005 The Japan Institute of Metals

Distribution Control of Dispersed Particles in a Film Fabricated by Composite Plating Method Using a High Magnetic Field

Takashi Yamada¹ and Shigeo Asai²

¹Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Nagoya 456–0058

²Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464–8603

A new fabrication method of composite films by use of an electrodeposition under a high magnetic field is proposed here. This method enables dispersed particles in a matrix film to distribute in a honeycomb pattern or align along the grooves scratched on a cathode, which is not available in conventional composite plating methods. That is, this tailor-made film provides a new function in composite materials. The formations of various distribution patterns attribute to the micro-eddy generated in the vicinity of a particle or the scratched portion on a cathode by Lorentz force caused by a distorted electrolytic current and an applied magnetic field. The flow of the micro-eddy aligns the particles to be embedded in electrodeposits in a particular pattern. It is noticed that the imposition of a high magnetic field enhances Lorentz force to induce the appreciable micro-eddy in the electrolytic solution even under a small distorted electrolytic current.

(Received October 25, 2004; Accepted December 6, 2004)

Keywords: high magnetic field, composite plating, micro eddy, Lorentz force, magnetic effect, distribution control of dispersed particle

1. 緒 言

電析における MHD 効果は、磁場印加の下で電解を行った際に発生するローレンツ力が電解液を駆動することによって生じる。この駆動力に起因する液の流動は電極界面への物質移動を促進する結果、限界電流密度の増大、電析面の平滑化等の効果をもたらす^{1,2)}。このような報告は従来から多数なされてきたが、超電導マグネットの出現により数 T(テスラ)以上の強磁場が容易に得られるようになった現在、電析に対する磁場効果の研究は新たな局面を迎えている。すなわち、強磁場を印加した場合には上記のマクロ的な MHD 効果の他に、局所的に流れる微小電流に対してローレンツ力を顕在化させることが可能となり、これによって生ずるミクロ的な MHD 流動が電極反応に影響を及ぼすことが明らかにされた。これを従来の MHD 効果と区別してマイクロ MHD 効果と命名した青柿らは、最近の報告の中でも電析における非平衡濃度ゆらぎ抑制による表面平滑化、無電解めっきにおける微小渦の形成などを強磁場印加によって生じたマイクロ MHD 流れに基づいて説明している^{3,4)}。

前報では強磁場を利用した新たな複合めっき法について報告した⁵⁾。そこでは印加磁場に対して平行に電解電流を流しているため、マクロ的な MHD 流れは生じない。ところ

が、電解液の中に存在する分散粒子は非導電性であり、電解電流はこれを迂回して流れるために、粒子近傍に磁場と非平行な電流成分が現れる。この微小な電流成分に対して強磁場を印加することでローレンツ力が顕在化し、陰極表面に固定された粒子の周囲に液の流動、すなわち、微小な渦が発生する。本法はこの微小渦を利用して複合めっきを行っているの、青柿らのいうマイクロ MHD 効果の応用例の一つといえる。現在、複合めっき法として最も広く利用されている懸濁共析法は、分散粒子を添加しためっき浴に対して機械的攪拌を施しつつ懸濁状態を保って電解することで複合めっき皮膜を得ているため、例外なく粒子は皮膜内に均一分散する。これに対し、機械的攪拌を強磁場印加で置き換えた本法の場合、皮膜内における粒子分布制御の可能性が示唆された⁵⁾。

そこで本報では、粒子分布制御について詳細に検討を加えるために、強磁場印加の下、種々の条件で複合めっき実験を行った。これを通して新たな粒子分布制御法を見出したので、以下に粒子分散メカニズムに関する検討結果と併せて報告する。

2. 実 験 方 法

電析に使用した実験装置およびめっき浴は基本的には前報

と同様である⁵⁾。ただし、前報ではめっき浴(ワット浴)に添加した Al_2O_3 粒子は粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ と数 μm の二種類を用い、それぞれの場合で皮膜内における粒子分布形態が異なるという結果が得られたことから、今回はさらに広範囲のサイズの粒子、すなわち、 $0.3\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ (レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置による測定値)の粒子を使用し、粒子分布形態に及ぼす影響を調べた。また、前報では表面をバフ研磨により鏡面に仕上げた銅基板、すなわち、平滑な陰極を電析実験に使用したが、本報では、陰極の表面状態が皮膜内での粒子分布に及ぼす影響を調べるために、平滑な陰極の他に表面に条痕を付与した陰極も使用した。すなわち、銅板の表面を鏡面に仕上げた後、再び 400 番のエメリー紙で研磨し、Fig. 1 に模式的に示すような直線状あるいは同心円状の約 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 間隔の条痕を付け実験に供した。得られた複合めっき皮膜は断面を光学顕微鏡により観察することで皮膜内における Al_2O_3 粒子の分布状態を調べた。

3. 実験結果

まず、平滑な陰極に対し、平均粒径 $8\text{ }\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を 10 kgm^{-3} の割合で添加しためっき浴を用いて電析実験を行った。その際、電解電流密度 (800 Am^{-2}) と通電時間

Fig. 1 Line (a) and vortex (b) groove patterns scratched on a cathode surface.

(1800 s) は一定とし、印加磁場強度を $0.5\sim 7\text{ T}$ に変化させた。得られた複合めっき皮膜の横および縦断面(それぞれ、基板に平行および垂直な断面)の光学顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。写真は、左側より 7, 2 および 0.5 T の磁場印加の下で得られたもので、各写真における皮膜内の黒い点状の物質は Al_2O_3 粒子を示す。磁場を 7 T 印加した場合には、目視観察では平滑で比較的良好な表面のめっきが得られ、金属光沢はないものの梨地状になった。その時の皮膜内における粒子分布は Fig. 2 の左側の写真に示されるように、横断面では Al_2O_3 粒子がネットワーク状に、縦断面では皮膜厚さ方向に整列して分布した。これら横および縦断面の Al_2O_3 粒子の分布結果より三次元的にはハニカム状分布と推定される。 0.5 T の磁場印加の場合、目視では表面全体に暗色の地に白い小斑点が点在し、凹凸のあるざらついた表面となった。この場合の皮膜内における Al_2O_3 粒子は、Fig. 2 の右側の写真に示すように、横および縦断面ともにランダムに存在し、皮膜全体にわたりほぼ均一に分布した。また、 2 T 印加の場合、目視では陰極中央付近のざらついた部分とその周囲のきめの荒い梨地状の部分から成る表面となった。皮膜断面は陰極中央部では Fig. 2 の右側の写真と同様、 Al_2O_3 粒子は均一に分散したが、陰極周辺部では Fig. 2 の中央の写真に示されるように、縦断面における Al_2O_3 粒子の皮膜厚さ方向への整列、および、横断面におけるネットワーク状の粒子列びが認められる。しかし、 7 T の磁場を印加した場合に比べると、その分布はやや崩れたものとなった。

また、磁場強度を固定し、電解電流密度を変化させた場合も上記と同様の結果となり、電流密度が十分高い場合には皮膜内において Al_2O_3 粒子はハニカム状の分布となり、電流密度を低減するに従い均一分布に変わった。表面性状も同様、電流密度が低くなるに伴い、平滑な表面からざらついた表面に移行した。以上の結果から、前報で取り上げた $|\mathbf{j}_0| \times |\mathbf{B}|$

Fig. 2 Cross-sectional aspects of composite films deposited under the condition of particle diameter: $8\text{ }\mu\text{m}$ and electrolytic current density: 800 Am^{-2} .

の値，すなわち，電解電流密度と印加磁束密度の積が，表面性状および皮膜内での Al_2O_3 粒子の分布を決めるパラメータであることを再確認した。

次に， Al_2O_3 の粒子径を $0.3\sim16\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で変化させ，それ以外の条件，すなわち，浴への Al_2O_3 粒子の添加量(10 kgm^{-3})，印加磁束密度(7 T)，電解電流密度(400 Am^{-2})および通電時間(3600 s)は固定して実験を行った．各皮膜とも目視観察では梨地状の平滑な表面となった．皮膜断面の光学顕微鏡観察の結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す．粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ および $1\text{ }\mu\text{m}$ の場合には Fig. 3 の縦および横断面写真に示されるように， Al_2O_3 粒子は皮膜全体にわたりほぼ均一に分散した．一方，Fig. 4 に示すように，粒子径を $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上にすると，各写真とも Al_2O_3 は横断面ではネットワーク

状に分布し，縦断面は厚み方向に整列したハニカム状の分布となった．また，粒子径と共にハニカム状の分布形態は相似的に大きくなるようである．これを確認するために，粒子径と横断面におけるネットワーク分布の網目サイズの相関を調べた．粒子径および網目サイズをそれぞれ横および縦軸とする X-Y 平面上にプロットした (Fig. 5)．ここで，皮膜横断面に Al_2O_3 粒子によって形成される網目の最長径と最短径との相加平均値を網目サイズとした．これを同一試料において任意の 5 箇所で測定しその平均値を採用した．Fig. 5 に示すように各点はほぼ直線で結ばれ，粒子径とハニカムの網目サイズは相似の関係になることが確認できた．

次に，表面に条痕を付与した陰極板を用いて電析を行った．Fig. 6 および Fig. 7 は，それぞれ直線状および同心円状の条痕を付与した場合に得られためっき皮膜の断面を示す．この時の電析条件は，電解電流 400 Am^{-2} ，通電時間 3600 s ，印加磁場強度 7 T ，また， Al_2O_3 粒子は粒径 $8\text{ }\mu\text{m}$ とした．Fig. 6 から明らかなように，横断面において Al_2O_3 粒子は陰

Fig. 3 Cross-sectional aspects of composite films deposited under the condition of particle diameter $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$, electrolytic current density: 400 Am^{-2} and magnetic flux density: 7 T .

Fig. 5 Relationship between particle diameter and network size.

Fig. 4 Cross-sectional aspects of composite films deposited under the condition of particle diameter $\geq 3\text{ }\mu\text{m}$, electrolytic current density: 400 Am^{-2} and magnetic flux density: 7 T .

極の条痕模様に対応して直線状に整列した。また、Fig. 6 下の写真に示す条痕に対して垂直な面で切断した縦断面では、 Al_2O_3 は皮膜厚さ方向に整列した。同心円状に条痕付与した場合も Fig. 7 に示すように Al_2O_3 粒子は条痕模様に対応した分布となった。また、付与した条痕のパターンに対応して厚さ方向に整列した Al_2O_3 粒子は層状の分布を形成し、それぞれの層がほぼ等間隔で皮膜内に並んだ分布となった。

Fig. 6 Cross-sectional aspects of composite film deposited on a cathode with scratched line groove pattern, under the condition of particle diameter: 8 μm , electrolytic current density: 400 Am^{-2} and magnetic flux density: 7T.

(Parallel to substrate)

Fig. 7 Cross-section parallel to substrate of composite film deposited on a cathode with scratched vortex groove pattern, under the condition of particle diameter: 8 μm , electrolytic current density: 400 Am^{-2} and magnetic flux density: 7 T.

4. 考 察

磁場を利用した本複合めっきのメカニズムにおいて、陰極上に存在する Al_2O_3 粒子の近傍に発生する微小渦が重要な役割を果たしていることは既に述べたが⁵⁾、これについて以下にさらに詳細な説明を加える。印加磁場に対して電解電流は平行に流れるため巨視的にはローレンツ力は生じない。しかしながら、陰極上に存在する非導電性の Al_2O_3 粒子の存在によりその近傍で電流が乱され、その結果、磁場と非平行な電流成分が生じ、印加磁場との作用によってローレンツ力が誘導されることが考えられる。これを次のモデルで説明する。

モデルを単純化するために電解液における電流分布は、過電圧による分極の効果は無視して、一次電流分布により記述されるとする。また、液濃度は一様であり、次のオームの法則が成り立つものとする。

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{j}$ および $\mathbf{E}$ は電解電流密度および電場、また、 σ は電解液の電気伝導度である。さて、理論を単純化するために、注目する Al_2O_3 粒子は球形でその半分が陰極に埋まり、半分はめっき液と接しており、粒子は孤立して存在し、他の粒子の影響は無視できるとする。このように仮定すれば、Fig. 8 に示すように、無限に広い完全導体の電極上に単一の半球状の絶縁体(半径は R)が存在していると見なすことができる。その電場分布は、一様電場が印加された無限空間内に単一の絶縁体球が存在する場合の電場分布⁶⁾と同一になることから、式(1)により、この系における電流分布は次式で与えられる。

$$\frac{\mathbf{j}}{j_0} = - \left(1 - \frac{R^3}{r^3} \right) \cos \theta \mathbf{i}_r + \left(1 + \frac{R^3}{2r^3} \right) \sin \theta \mathbf{i}_\theta \quad (\text{球座標系}) \quad (2)$$

ここで j_0 は電極より無限に離れた場所での電流密度を示す。また磁場は次式のように鉛直上向きに印加されている。

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= B \mathbf{i}_z & (\text{円筒座標系}) \\ &= B (\cos \theta \mathbf{i}_r - \sin \theta \mathbf{i}_\theta) & (\text{球座標系}) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで B は外部印加磁場強度を表し、空間的に一様であると仮定する。さて、この半球近傍に発生するローレンツ力は、式(2)および(3)で示す $\mathbf{j}$ と $\mathbf{B}$ のベクトル積により与

Fig. 8 Electrolytic-current distribution around a hemispherical insulator (particle) on a perfectly conductive electrode.

えられる。

$$\mathbf{j} \times \mathbf{B} = -\frac{3}{2} j_0 B \frac{R^3}{r^3} \sin \theta \cos \theta \mathbf{i}_\phi \quad (4)$$

上式で示される円周方向の力が粒子近傍の液に作用し、粒子を中心とする微小渦を形成する。この時注意すべき点は式(4)から明らかなように作用するローレンツ力は $j_0 B R^3$ の値に比例するため、生ずる渦の強さも $j_0 B R^3$ に依存するというのである。前報⁵⁾および Fig. 2 で示したように、めっき表面の良否および皮膜内での粒子分布は $|\mathbf{j}_0| \times |\mathbf{B}|$ の値に依存した。これより、 $|\mathbf{j}_0| \times |\mathbf{B}|$ の値に依存する微小渦の強さがめっき皮膜の特性に大きな影響を与えていると推定できる。

次に、皮膜内での粒子分布形態に及ぼす微小渦の関与の仕方について考える。式(4)より、粒子近傍に生ずるローレンツ力は粒子径と共に小さくなる。従って、前報で述べたように、粒径がおよそ $1 \mu\text{m}$ 以下の場合には、粒子近傍に形成される渦に比べ、陰極表面の凹凸、あるいは、副反応として発生する水素気泡などが原因となって形成される渦の強さの方が優ると考えられる。後者の渦は陰極上の任意の場所で発生するため、陰極上に存在する粒子をランダムに分散させ、これを取り込みつつ皮膜が形成された結果、均一に粒子の分散した複合めっき皮膜が得られたと推定できる。

一方、粒径が $1 \mu\text{m}$ より大きくなると、上記とは逆に粒子回りに形成される渦が支配的になると考えられる。この時、 $|\mathbf{j}_0| \times |\mathbf{B}|$ の値を十分大きく取り、強い渦が形成される条件の下では、Fig. 9 に示すように、陰極に固定された粒子周りに生じた渦の流れにより、隣接する別の浮遊粒子が回転運動すると考えられる。ところで、ワット浴のような酸性ニッケルめっき浴中に添加された Al_2O_3 粒子の表面には水素イオンあるいは Ni イオン等のカチオンが吸着していることが報告されている⁷⁾。これらのイオンにより正に帯電した粒子が渦の流れに乗って回転運動すると qv の電流が流れたことに相当する(q および v はそれぞれ粒子の電荷および速度)。磁場中で回転運動する帯電粒子には半径方向の内向きローレンツ力が作用し(Fig. 9)、粒子は渦の中心に引き込まれると推定される。従って、陰極上方から見て時計回りに回転する渦があればその中心に他の粒子が集まる。また逆に、反時計回転の渦が存在すれば、この渦と共に回転運動する粒子はそこから排斥されることになる。

さて、Fig. 4 に示したように、粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上の場合、平滑な陰極に形成された皮膜の横断面で、 Al_2O_3 粒子の分布

Fig. 9 Lorentz force acting on a moving particle accompanied with eddy.

はネットワーク状となった。電析時においても陰極上で同様の粒子分布となっていたと考えられるが、その際、Fig. 10 に示すように、粒子が存在している箇所近傍には、陰極上方から見て時計回転の渦が形成される。これらの渦は粒子位置に対応して形成されるのでネットワーク状に存在する。一方、ネットワーク状の各渦の外周部での流線を結んでいくことにより、網の目の内部においては反時計回転の単一渦が存在すると考えられる。その際、網の目の部分に存在する粒子は反時計回りの渦と共に回転すると考えられるので、先に述べた理由により粒子はこの渦の外に排斥される。一つの網の目から排斥される力と、それと隣接する網の目が排斥しようとする力との均衡により粒子は両者の網目の境界にとどまり、陰極上での粒子のネットワーク状分布は保持されることになる。その結果、電析の進行に伴い、粒子が皮膜に取り込まれ、Fig. 4 に示されるような粒子分布になったものと考えられる。ところで、Fig. 5 に示した網目サイズと粒子径との相関を考えるには、式(4)に示したローレンツ力の他に、液の流れにより受ける力(抗力)、粒子表面の帯電量、および、粒子の質量等を考慮してモデル化していく必要があるが、ここではこれ以上の議論は行わない。

一方、粒径が $8 \mu\text{m}$ と大きな場合であっても $|\mathbf{j}_0| \times |\mathbf{B}|$ の値が比較的小さい時には、陰極上の Al_2O_3 粒子を移動させる程の強い渦が形成されず、 Al_2O_3 粒子は最初のランダムな分布のまま存在した。しかしながら、その渦は、陰極上に留まっている Al_2O_3 粒子をその場で揺動させ得る程度の強さは有していたため、電解電流は陰極に到達することができ電析は進行した。このようにして、Fig. 2 の右の写真に示されるように Al_2O_3 粒子は皮膜内で均一分散したと考えることができる。

次に、皮膜に条痕を付与した場合を考える。一般に陰極上に凹部が存在すると電解電流はこの部分を避けて流れるため、電流分布は Fig. 11 のようになる。この電流分布は陰極上に非導電性粒子が存在する場合に粒子を迂回して流れる電流と同様に見なせるので、磁場を印加した場合にはこの箇所

Fig. 10 A schematic view illustrating a principle to form network distribution of particles on a smooth cathode.

Fig. 11 A schematic view illustrating a principle of eddy generation in the vicinity of a scratched groove.

Fig. 12 A schematic view illustrating a principle to form linear network of particles on a scratched cathode.

に陰極上方から見て時計方向に回転する渦が形成される．ところで Fig. 12 に模式的に示すように，互いに平行な複数の溝状の条痕を陰極表面に付与し，磁場中で電解電流を流すと，上記の理由により時計方向に回転する渦が形成され，それが各溝の上に列ぶと考えられる．また，陰極上の一つの溝とその隣の溝との間の部分には逆に電解電流が集中するので反時計方向の渦が列ぶ．その結果，Fig. 12 に示すような時計方向の渦列と反時計方向のそれとが交互に配列すると考えられる．これらの渦が十分強い場合には渦と共に Al_2O_3 粒子は回転運動する．その際，反時計方向の渦は粒子を排斥し，時計方向の渦は中心に粒子を移動させるので，各溝の部分に Al_2O_3 粒子が集まる．Fig. 13 は溝状の条痕を付与した陰極に形成された複合めっき皮膜の縦断面を示すが，陰極上の比較的くぼんだ箇所に Al_2O_3 粒子が集まっている様子が確認できる．このように溝状の条痕に集まった Al_2O_3 粒子はそこで Ni マトリックスに取り込まれる．さらに，粒子が陰極に捕捉されると，その粒子を迂回して電解電流が流れるので継続的に同じ位置に時計方向の渦が形成され，再び粒子が集まり皮膜中に積層していく．Fig. 6 および 7 に示されたような粒子分布は以上のメカニズムによって得られたものと推定される．このように陰極に付与した条痕に沿って粒子は整列する

Fig. 13 An aspect of cross-section normal to substrate of composite film deposited on a cathode with scratched line groove pattern.

ので，種々のパターンの溝を陰極表面に刻んでおけば，めっき皮膜中にこれを転写するように粒子を分布させることが可能となる．

5. 結 言

強磁場を利用した本複合めっき法は，従来法では成し得ない皮膜内における分散材の分布制御の可能性を有することが明らかとなった．本法について得られた知見は以下のようにまとめられる．

(1) 平滑な陰極を用いた場合，皮膜中での Al_2O_3 粒子は均一分散またはハニカム状分布となったが，その分布形態は粒子径および $|\mathbf{j}_0| \times |\mathbf{B}|$ の値によって決まる．

(2) 条痕を付与した陰極を用いると，皮膜内での Al_2O_3 粒子の分布は条痕パターンに沿い，かつ，皮膜の厚さ方向に整列する．すなわち，多数の粒子の層が存在し，皮膜面内においてその粒子各層はほぼ等間隔に並んだ分布となり，あたかも条痕パターンを転写させた粒子分布の皮膜が得られる．

(3) 陰極上の粒子あるいは条痕などの存在により乱された電解電流に対し強磁場を印加することで発生するローレンツ力は，電解液に作用して微小渦を形成する．皮膜内で粒子が種々の分布をとるメカニズムは，この微小渦を用いて説明できる．

文 献

- 1) A. Chiba and T. Ogawa: J. Surface Finishing Society of Japan **39**(1988) 134-135.
- 2) Y. Takebayashi, K. Kumagai, S. Yoshihara, E. Sato and A. Chiba: J. Surface Finishing Society of Japan **43**(1992) 612-613.
- 3) R. Aogaki: Proc. of Symposium on New Magneto-Science 2000, (NRLM, JST, Omiya, 2000) pp. 27-46.
- 4) R. Aogaki: J. Surface Science Society of Japan **20**(1999) 752-757.
- 5) T. Yamada and S. Asai: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 910-915.
- 6) M. Zahn: *Electromagnetic Field Theory*, (Krieger Publishing, Florida, 1979) pp. 288-293.
- 7) H. Hayashi, K. Nakamura and I. Tari: Electrochemistry **67**(1999) 344-348.