噴流めっきにおけるセラミックス粒子と Ni-P マトリックスの共析挙動

竹内宏充[†] 恒川好樹 奥宮正洋

豊田工業大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 5 (1997), pp. 437-443

Codeposition of Ceramic Particles in Ni-P Matrix by Jet Electroplating

Hiromitsu Takeuchi[†], Yoshiki Tsunekawa and Masahiro Okumiya

Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya 468

The electrolyte jet containing ceramic particles not only greatly accelerates the deposition rate of the Ni-P matrix but also allows the volume fraction of particles and the phosphorus content in the deposit to be controlled by changing the jet velocity. Because of the forced nickel ion supply by the electrolyte jet, the deposition rate of the matrix becomes faster as far as the rate determining process is mass transfer. The volume fraction of Al_2O_3 particles is higher than that of SiC particles in the deposit when the jet velocity is high. The reverse takes place when it is slow. More nickel ions are adsorbed on Al_2O_3 particles with a larger specific surface, so that it is hard for Al_2O_3 particles to agglomerate in the electrolyte as compared with SiC particles. The phosphorus content in the matrix increases with jet velocity. The crystalline grain of the matrix becomes finer due to the hindered crystal growth of nickel by adsorbed phosphorus atoms.

(Received January 7, 1997)

Keywords: jet electroplating, codeposition mechanism, deposition rate, silicon carbide particle, alumina particle, nickel-phosphorus matrix, specific surface, adsorbed nickel ion, crystalline grain

I. 緒 言

金属マトリックス中に、セラミックス⁽¹⁾⁽²⁾、ポリマー⁽³⁾などの第二相粒子を含む複合めっきは、耐摩耗性、耐焼付き性、耐熱性、耐食性などの向上を目的とする代表的な表面被覆プロセスとして知られている。著者らは、 Al_2O_3 粒子/ニッケル(Ni)系⁽⁴⁾およびSiC 粒子/Ni-P 系複合めっき⁽⁵⁾の成膜過程に電解液噴流を適用し、成膜速度の大幅な上昇を実現した。成膜過程において噴流速度を変化させることにより、粒子体積率とマトリックス中のリン(P)濃度の制御が可能であることを示し、傾斜組成を有する複合めっき皮膜を形成した⁽⁵⁾。

複合めっきにおける第二相粒子の共析機構については、多くの研究が行われており、初期の代表的なものとして次の三つが挙げられる。(1) Whithers の説⁽⁶⁾：正電荷を帯電した粒子が電気泳動によりカソード表面に吸着し、皮膜中に取込まれる。(2) Martin と Williams の説⁽⁷⁾：機械的攪拌などによ

りカソード表面に衝突した粒子が、その接触時間内に析出するめっき金属によって固定され、皮膜に取込まれる。(3) Brandes と Goldthore の説⁽⁸⁾：ファンデルワールス力によりカソード表面に吸着した粒子が、皮膜中に取込まれる。

これらの研究に続いて、Guglielmi⁽⁹⁾は、電解液中の粒子濃度を増加した時、皮膜に取込まれる粒子体積率の上昇が、Langmuir 型の吸着等温線に類似していることを見出した。第一段階でカソード表面に弱く吸着した粒子は、第二段階で電場の作用によって強く吸着し、皮膜中に取込まれると考えた。カソード表面に弱く吸着した粒子の被覆率を α 、電場により強く吸着した粒子の被覆率を θ とし、弱い吸着は、カソード表面の $(1-\theta)$ の部分で生じると仮定した。この場合、Langmuir 型の吸着等温式は、式(1)のように表される⁽⁹⁾。

$$\alpha = kC_d / (1 + kC_d) \cdot (1 - \theta) \quad (1)$$

ここで、 C_d は電解液中の粒子濃度、 k は粒子とカソードの相互作用を示す定数である。皮膜に取込まれる粒子の体積率は、 α に支配されると仮定し、電気化学的な因子を考慮して式(2)を導いた⁽⁹⁾。

$$C_d / V_p = (W i_0) / (n F \rho v_0) \cdot \exp\{(A - B)\eta\} \cdot (1 / k + C_d) \quad (2)$$

ここで、 W は析出金属の原子量、 i_0 は交換電流密度、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 ρ はめっき金属の密度、

[†] 豊田工業大学大学院生 (Graduate Student, Toyota Technological Institute)

η は過電圧, A は金属の析出に関する定数, v_0 と B は粒子の析出に関する定数である. 式(2)のように C_d/V_p と C_d が比例していれば, Langmuir 型の吸着がカソード表面で生じていることを意味する.

Celis と Roos⁽¹⁰⁾ は Al_2O_3 粒子/Cu 系複合めっきで, 高谷ら⁽¹¹⁾ は SiC 粒子/Cr 系複合めっきにおいて, C_d/V_p が C_d に比例することを示し, Guglielmi が提案した共析機構の妥当性を報告した. 一方, 高橋ら⁽¹²⁾ は SiO_2 粒子/Zn-Ni 系複合めっきでは, カソード表面において SiO_2 粒子の凝集が生じており, Guglielmi の共析機構が成立しない複合めっき系の例を報告している. また, Ni-P 合金めっきにおける P の共析機構については, 電解液から P が単独で電析することはなく, 電析した Ni に P 原子が吸着することによって皮膜に取込まれると報告されている⁽¹³⁾. しかしながら, 従来の研究では, 電解液の攪拌によって生ずる Ni イオン, 第二相粒子, 合金元素 P などの強制的な物質移動が考慮されていない.

そこで本研究では, 噴流複合めっきの特徴である電解液噴流による強制的な物質移動に着目する: (1) Ni イオンの強制的な供給が, カソード表面近傍に形成される拡散層に及ぼす影響, (2) 粒子への Ni イオンの吸着, および噴流速度, 電流密度などが, カソード表面への粒子の衝突, 吸着, 脱離に及ぼす影響, (3) P の強制的な供給が, 皮膜の P 濃度および結晶粒に及ぼす影響を検討し, 噴流複合めっきの共析機構を明らかにすることを目的とする.

II. 実験方法

Ni-P めっき用電解液としてスルファミン酸浴を用い, P の供給源として次亜リン酸(H_3PO_2)を添加した. 浴温度 328 K, pH 2.0 において, 電気量を 55 C としてめっきを行った. 電解液組成およびめっき条件をまとめて Table 1 に示す. 第二相粒子として, 塊状の α -SiC 粒子と α - Al_2O_3 粒子を用いた. 各粒子の外観 SEM 写真を Fig. 1 に示す. 平均粒径はともに $0.7 \mu m$ であり, 比重は SiC 粒子が 3.2, Al_2O_3 粒子は 3.9 である. 特に断らない限り, 電解液中の粒子体積率を同じ 1.56 vol% にするため, SiC 粒子は 50.0 kg/m^3 , Al_2O_3 粒子は 60.9 kg/m^3 添加した.

基材には, 直径 6 mm, 厚さ 6 mm の円柱状のアルミニウム (Al) 合金 (Al-10.5 mass% Si-7.68 mass% Cu) 押し出し材を使用した. 円端面を被めっき部とし, めっきに先だてて被めっき部をバフ湿式研磨した. 基材の被めっき部以外は絶縁性のエポキシ樹脂で被覆し, 前処理として亜鉛置換をした後, 所定の条件で噴流めっきを行った.

めっき装置には, 前報⁽⁵⁾と同じ自作の噴流複合めっき装置を使用した. 粒子を含む電解液を内径 9 mm のノズルより基材表面へ衝突させ, ノズル部をアノード, 基材をカソードとしてめっきを行った. また, めっき皮膜の断面写真から粒子の面積率を求め, これを粒子体積率とした. 皮膜中の P

Table 1 Bath composition and electroplating conditions.

Chemicals	Concentration (kg/m ³)
Ni(NH ₄ SO ₄)·4H ₂ O	430
NiCl ₂ ·6H ₂ O	15
H ₃ BO ₃	45
H ₃ PO ₂	0.5
C ₇ H ₅ NO ₃ S	5
Bath temperature (K)	328
pH	2.0
Amount of charge (C)	55

Fig. 1 Scanning electron micrographs of (a) α -SiC particles and (b) α - Al_2O_3 particles with an average diameter of $0.7 \mu m$.

濃度は, 原子吸光法を用いて分析した.

III. 実験結果および考察

1. 噴流めっきにおけるマトリックス金属の電析

一般に電気化学反応により金属が析出する場合, 電解液中のカソード表面近傍に金属イオンの減少を示す拡散層が形成される. めっき時の電流密度(i)が限界電流密度(i_L)以上に上昇すると, カソード表面における金属イオンの消費速度が供給速度と等しくなり, カソード表面の金属イオン濃度が零になる. したがって, この条件ではカソード表面で水素の発生などの副反応が起こり, めっき不良が発生する. 拡散層内部におけるイオンの移動が拡散に支配される時, i_L における拡散層厚さ(δ_L)は次式で表される⁽⁴⁾.

$$i_L = nFDC_0/\delta_L \quad (3)$$

ここで, n は反応電子数, F はファラデー定数, D は金属イオンの拡散定数, C_0 は電解液中の金属イオン濃度である.

一定の噴流速度(v_j)において, 異なる i で噴流めっきを行う時, i がある値以上になると, 電流効率(e)が低下してめっき皮膜の外観異常を生じる. e が急減せず, 良好な外観のめっき皮膜が得られる最大の i を i_L と定義した⁽⁴⁾. この定

Fig. 2 Effect of jet velocity on limiting current density and calculated diffusion layer thickness in jet electroplating.

義に基づいて測定した噴流めっきにおける v_j と i_L および δ_L の関係を Fig. 2 に示す。ただし、 δ_L は D を $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽¹⁴⁾ として、上記式 (3) によって算出した値である。 $v_j = 0 \text{ m/s}$ は噴流を用いない通常のめっき槽を使用し、無撹拌でめっきした場合である。 v_j の上昇とともに i_L は増加するが、 v_j が 9 m/s 以上になると、 i_L は約 $135 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ で飽和する。 $v_j = 9 \text{ m/s}$ における δ_L は、噴流を使用しない場合の $1/20$ 程度まで薄くなっている。噴流めっきでは、金属イオンを強制的にカソード表面に供給することにより、拡散層の厚さが一桁以上薄くなり、その結果、 i_L が上昇すると理解される。しかし、 9 m/s 以上の高 v_j 噴流めっきにおける δ_L は、 i_L と同じように約 $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}$ で飽和している。

式 (3) による δ_L の計算は、電析反応における物質移動が律速過程になると仮定しており、 i_L が飽和すれば δ_L も一定値になる。しかし、噴流めっきにおける δ_L は、 v_j の上昇とともに薄くなると考えられる。拡散層を通過した金属イオンは、還元されて金属原子となる電荷移動過程の後、結晶化して皮膜として成長する。 v_j が 9 m/s 以上において、拡散層が薄くなっても i_L の上昇に直結しないのは、電析反応が物質移動ではなく、電荷移動と結晶化過程に律速される領域に移行するためと理解される。したがって、還元反応と結晶化速度の改善ができれば、噴流めっきの成膜速度をさらに上昇させ得る。

2. 噴流めっきにおける粒子の共析

(1) 電解液中の粒子濃度

Guglielmi⁽⁹⁾ は、SiC 粒子/Ni 系および TiO_2 粒子/Ni 系の複合めっきにおいて、電解液中の粒子濃度 (C_d) と皮膜中の粒子体積率 (V_p) の関係を求めた。その結果、 C_d の増加とともに V_p の増加が認められることを見出した。しかし、 V_p の増加率は C_d が高くなるにつれて小さくなり、 V_p は飽和することを報告した。この挙動が Langmuir 型の吸着等温線

に類似していることに着目し、 C_d/V_p が C_d に比例する式 (2) の共析理論式を導いた⁽⁹⁾。

噴流複合めっきを行った SiC 粒子/Ni-P 系、 Al_2O_3 粒子/Ni-P 系における V_p と C_d の関係を Fig. 3 に示す。ただし、成膜時の v_j は 1.2 m/s 、 i は $80 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ である。 C_d が増加するとともに皮膜中の V_p は増加している。しかし、その増加率は C_d が高くなるとともに小さくなり、SiC 粒子/Ni-P 系では V_p が約 30 vol% で、 Al_2O_3 粒子/Ni-P 系では約 20 vol% で飽和する。Fig. 3 から C_d/V_p と C_d の関係を求め、その結果を Fig. 4 に示す。SiC 粒子/Ni-P 系、 Al_2O_3 粒子/Ni-P 系の C_d/V_p はともに直線的に増加している。両複合系の噴流めっきにおける粒子の共析は、Guglielmi の提案した共析機構に一致しており、電解液中の粒子は、カソード表面に Langmuir 型吸着をして皮膜に取込まれると考えられる。ただし、Fig. 4 に示した両複合系の直線の勾配は異なってい

Fig. 3 Effect of particle concentration in electrolyte on particle volume fraction in the deposit.

Fig. 4 Effect of particle concentration in electrolyte on ratio of particle concentration to particle volume fraction in the deposit.

Fig. 5 Effect of jet velocity on volume fraction of particles in the deposit.

る。この勾配の差は、粒子のカソード表面への吸着過程が異なることを示唆しているが、その詳細は次節以降で述べる。

(2) 噴流速度

噴流めっきにおける v_j と V_p の関係を Fig. 5 に示す。ただし、成膜時の i は各 v_j における i_L とした。 v_j の上昇により SiC 粒子、 Al_2O_3 粒子はともに皮膜に取込まれ難くなる。また、 v_j を遅くしていくと、SiC 粒子/Ni-P 系の V_p は約 30 vol%, Al_2O_3 粒子/Ni-P 系は約 20 vol% で飽和する。したがって、一定の C_d を有する電解液を使用しても、噴流めっきにおいては、 v_j の変化によって V_p を制御することが可能である。

各 v_j で得られる V_p を比較すると、 v_j が遅い成膜条件では SiC 粒子が、 v_j が 10 m/s より速い成膜条件では Al_2O_3 粒子の方が高 V_p の皮膜になる。 v_j が速い条件では、カソード表面に吸着した粒子を脱離させる剪断力が大きくなる。すなわち、高 V_p の皮膜が得られた Al_2O_3 粒子の方が、カソード表面への吸着力が大きいと予想される。 v_j が遅くなるほど、カソード表面の吸着粒子を脱離させる剪断力が小さくなるため、粒子は皮膜に取込まれ易くなる。ただし、低 v_j では、SiC 粒子の方が高 V_p の皮膜を形成することができる。したがって、皮膜に取込まれる V_p は、噴流による剪断力とカソード表面への粒子の吸着力との単純な平衡によって決まるとは言えない。

(3) 粒子への吸着 Ni イオン

所定の粒子量を混合した電解液を 328 K で 72 h 攪拌し、粒子に吸着した Ni イオン量を測定した。粒子への吸着イオン量の測定は、粒子混合電解液中の Ni イオンをプラズマ発光分析で求め、粒子を添加していない電解液中の Ni イオン量との差から算出した。粒子への吸着 Ni イオンの測定結果を Table 2 に示す。表中には BET 法で測定した粒子の比表面積も併記した。 Al_2O_3 粒子の比表面積は、SiC 粒子の二倍以上である。SiC 粒子、 Al_2O_3 粒子ともに Ni イオンを吸着しており、正電荷を帯びている。ただし、 Al_2O_3 粒子一個あ

たりの吸着 Ni イオン数は二倍以上であり、SiC 粒子よりも高い表面電荷を帯電している。

Hayashi ら⁽¹⁵⁾は、非金属粒子の共析には、金属イオンを吸着した粒子がカソード表面に吸着する必要がある、カソード表面に接した金属イオンの析出によって、粒子が固定されて皮膜に取込まれると報告した。しかしながら、 v_j の遅い条件では、Fig. 5 に示したように、吸着 Ni イオン濃度の高い Al_2O_3 粒子の方が低い V_p になっており、粒子への吸着 Ni イオン濃度だけでは共析機構を説明できない。

(4) 粒子の凝集性

表面電荷の異なる粒子の電解液中における凝集性を評価するため、粒子沈降速度を測定した。蒸発を防ぐため密閉容器に入れた電解液に 3.0 vol% の粒子を混合し、328 K で 72 h 攪拌した後 (Fig. 6(a)), 328 K で静置した。粒子混合電解液を静置すると、粒子を含まない電解液だけの領域が上部に現れる (Fig. 6(b))。時間の経過とともに境界線は降下し、境界線の移動が停止して沈降平衡状態に達する (Fig. 6(c))。各時間における高さ (h_i) を平衡状態における高さ (h_s) で割り、規格高さ ($H = h_i/h_s$) を求めた。同一比重の粒子であれば、体積の大きい粒子は沈降速度が速い。さらに、表面電荷の低い凝集性粒子は、溶媒中で均一分散状態から凝集体を形成し、短時間で沈降平衡に到達する。

粒子混合電解液の静置時間と H の関係を Fig. 7 に示す。比重の小さい SiC 粒子の方が速やかに沈降し、 Al_2O_3 粒子より短時間で平衡状態に到達している。電解液中の Al_2O_3 粒子は、吸着 Ni イオンによる表面電荷が高く、粒子間の反発力が高いため、SiC 粒子より難凝集性の粒子である。したがって、カソード表面に接近した Al_2O_3 粒子は、先に吸着している粒子から反発力を受ける。特に、 v_j が遅い成膜条件では、カソード表面に吸着した粒子を脱離させる力が弱くなり、相対的に粒子間反発力の影響が大きくなる。以上のように

Table 2 Adsorbed Ni ions on particles in the electrolyte.

	SiC particle	Al_2O_3 particle
Specific surface area (m^2/m^3)	4.5×10^7	11.4×10^7
Adsorbed Ni ion (kg/m^3)	6.4	13.7

Fig. 6 Sedimentation of premixed particles with the electrolyte, (a) initial state, (b) intermediate state and (c) equilibrium state.

Fig. 7 Sedimentation rate of particles in electrolyte suspension.

Fig. 9 Effect of current density on the current efficiency.

Fig. 8 Effect of current density on volume fraction of particles in the deposit.

Fig. 10 Effect of current density on the cathode potential.

に、低 v_j において皮膜中に取込まれる Al_2O_3 粒子が少なくなることが説明される。

(5) 電流密度

電流密度 (i) が噴流めっきにおける粒子の共析量に及ぼす影響、すなわち、カソード表面への粒子の吸着に及ぼす影響を調べるため、 $v_j = 1.2 \text{ m/s}$ で噴流めっきを行い、 i と V_p の関係を求めた。その結果を Fig. 8 に示す。低 i 領域では、SiC 粒子および Al_2O_3 粒子ともに i が増加するにつれ V_p が減少する。しかし、さらに i が増加すると V_p は増加に転じている。ただし、 Al_2O_3 粒子の方が低い i から V_p が増加し始める。 i による成膜速度の変化を議論する前提として、各 i における電流効率 (e) を求めておく必要がある。そこで、 $v_j = 1.2 \text{ m/s}$ における i と e の関係を測定し、その結果を Fig. 9 に示す。 $i \leq i_L$ における e は i には依存せず、約 66% で一定であるため、Fig. 8 は Ni の析出速度の上昇とともに V_p が減少し、さらに析出速度が速くなると逆に V_p が増加する

と言える。

低 i 領域では、 i の増加とともに皮膜の成長は速くなり、単位皮膜厚あたりの衝突粒子数が減少する。そのため V_p が減少すると考えられる。また、Fig. 10 に示すように、 i の増加とともにカソード表面の電位が低くなる。したがって、高 i 領域では、 i の増加とともにカソード表面への粒子の吸着力が大きくなる。吸着力の増加とともにカソード表面からの吸着粒子の脱離が減少するため、 V_p は増加に転じると考えられる。ただし、表面電荷の高い Al_2O_3 粒子の方が吸着力が強いため、低 i から V_p が増加に転じ、SiC 粒子の V_p はカソード電位が急減する約 $70 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ から増加し始める。

(6) 噴流複合めっきにおける粒子共析機構

単位時間あたり、単位面積のカソード表面に衝突する粒子数と、カソード表面から脱離する粒子数は、 v_j の関数として模式的に Fig. 11 のように示される。ただし、皮膜に取込まれる粒子数は、衝突粒子数と電解液に戻る粒子数の差、すなわち、カソード表面に吸着した粒子数に等しい。カソード表

Fig. 11 Effect of jet velocity on the collided, desorbed and adsorbed particles on the cathode.

面から脱離する粒子数は、吸着した後に脱離する粒子と、カソード表面に衝突するが吸着しないで直ちに電解液に戻る粒子の和である。噴流中の粒子速度を電解液の v_j に等しいと仮定すると、単位時間あたり、単位面積のカソード表面に衝突する粒子数は、 v_j の上昇とともに直線的に増加する。衝突粒子数と脱離粒子数の差である V_p は、Fig. 5 に示したように、 v_j の上昇に伴い急速に低下する。したがって、噴流が吸着粒子の脱離に強く影響する高 v_j 領域では、 v_j とともに増加する脱離粒子数が、直線的に増加する衝突粒子数に漸近すると言える。

高 v_j 領域では、吸着粒子のほとんどが脱離するため、粒子間の反発力の影響は相対的に小さくなり、表面電荷の高い Al_2O_3 粒子の方が、カソード表面との吸着力が強いため高 V_p になる。一方、低 v_j 領域では、吸着した後に脱離する粒子が少なくなり、粒子間反発力が吸着粒子数を支配するようになる。その結果、 Al_2O_3 粒子の方が表面電荷が大きく、反発力も大きいので低 V_p になる。

Fig. 8 の低 i 領域では、 i が増加するとともに皮膜の成長が速くなるため、単位時間あたりの衝突粒子数が同じでも、単位皮膜厚さあたりの衝突粒子数は減少する。結果として、 V_p が低下することが理解される。また、高 i 領域における噴流めっきでは、粒子のカソード表面に対する吸着力が増し、脱離粒子が減少するため、 V_p が逆に増加するようになる。

3. 噴流めっきにおけるリンの共析

めっき皮膜が二種以上の金属元素から構成される合金の場合、各金属元素の平衡電位が異なるため、カソード電位の変化によって皮膜組成を制御することができる。すなわち、カソード電位を高くすれば、より貴な金属が優先的に析出する。また、一定の i で噴流めっきを行う場合、 v_j の変化によってカソード電位を変化させ得るので、皮膜の合金組成を制御することが可能である。しかしながら、Ni マトリックスへの合金元素 P は、電析によって析出する元素ではなく、

Fig. 12 Effect of H_3PO_2 concentration in the electrolyte on the phosphorus content in the deposit.

カソードに析出した Ni に吸着することにより皮膜に取込まれる⁽¹³⁾。したがって、カソード電位を変化させても、皮膜中の P 濃度 (C_p) を制御することができない。

噴流めっきにおける P の共析機構を明らかにするため、電解液中の次亜リン酸濃度 ($C_{\text{H}_3\text{PO}_2}$) と C_p の関係を調べ、その結果を Fig. 12 に示す。 $C_{\text{H}_3\text{PO}_2}$ の増加とともに急激に C_p が増加している。しかし、その増加率は $C_{\text{H}_3\text{PO}_2}$ の増加とともに減少し、 C_p は飽和する傾向を示す。P はカソード表面への Langmuir 型吸着過程を経て皮膜に取込まれるため、 C_p が飽和すると考えられる。また、高 v_j になるとともに C_p が高くなること⁽⁵⁾は、カソード表面、すなわち、Ni 表面への P の衝突頻度が増すためと理解される。また、この結果は、粒子のカソード表面への吸着と異なり、P の Ni への吸着が、化学反応を伴う強い吸着であることを示唆している。

SiC 粒子/Ni-P 系複合めっき皮膜を噴流を用いて形成し、そのマトリックス部分の TEM 写真を Fig. 13 に示す。 i はともに $80 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ であるが、(a) は $v_j = 1.2 \text{ m/s}$ 、(b) は $v_j = 16.0 \text{ m/s}$ の噴流めっき条件による皮膜である。高 v_j で成膜した (b) の結晶粒は、約 20 nm 以下と微細であり、 v_j が高速になるとともにマトリックスの結晶粒は微細化する。P は Ni の成長点に優先的に吸着し、Ni 結晶の成長を抑制する⁽¹³⁾と考えれば、 v_j の高速化、すなわち、P 吸着量の増加により結晶粒が微細化することが説明される。

IV. 結 言

噴流複合めっきにおける Ni の析出、第二相粒子および P の共析機構を明らかにするため、SiC 粒子と Al_2O_3 粒子を用いて成膜実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 噴流速度を上昇すると拡散層の厚さが減少し、限界電流密度が上昇する。噴流による成膜速度の改善は、電析反応が物質移動過程によって律速される領域で有効である。
- (2) 遅い噴流速度では、比表面積の小さい SiC 粒子の皮

Fig. 13 Transmission electron micrographs of SiC particle/Ni-P deposits with jet velocity of (a) 1.2 m/s and (b) 16.0 m/s, current density= 80×10^2 A/m².

膜中の粒子体積率が高くなり、速い噴流速度では、比表面積の大きい Al_2O_3 粒子の粒子体積率が高くなる。

(3) 比表面積が大きい Al_2O_3 粒子は、電解液中で SiC 粒子の二倍以上の Ni イオンを吸着する。粒子混合電解液中における Al_2O_3 粒子の沈降速度は遅く、難凝集性粒子である。

(4) 電流密度の上昇に伴い、SiC 粒子、 Al_2O_3 粒子ともに皮膜中の粒子体積率が低下する。さらに電流密度が上昇すると、粒子体積率が増加する。ただし、 Al_2O_3 粒子の方が低い電流密度から増加に転じる。

(5) P は電析した Ni の成長点に吸着して皮膜中に取り込まれる。噴流速度が速い条件では、皮膜中の P 濃度が高くなり、Ni-P マトリックスの結晶粒が微細化する。

本研究の一部は、立松財団および大澤科学技術振興財団の研究助成により遂行されたことを記し、深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) K. Funatani, K. Kurosawa, P. A. Fabiyi and M. F. Puz: SAE Tech. Paper, 940852, (1994).
- (2) 小野田元伸, 土屋武司: 表面技術, **40**(1989), 1112.
- (3) 松村宋順, 大高徹雄: 電気化学, **53**(1985), 57.
- (4) 奥宮正洋, 竹内宏充, 恒川好樹: 日本金属学会誌, **59**(1995), 640.
- (5) H. Takeuchi, Y. Tsunekawa and M. Okumiyu: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 43.
- (6) J. C. Whithers: Products Finishing, No. 8 (1962), 62.
- (7) P. W. Martin and R. V. Williams: Proc. 6th World Congress on Metal Finishing, British Iron and Steel Research Ass., London, (1964), 182.
- (8) E. A. Brandes and D. Goldthore: Metallurgia, No. 11(1967), 195.
- (9) N. Guglielmi: J. Electrochem. Soc., **119**(1972), 1010.
- (10) J. P. Celis and J. R. Roos: J. Electrochem. Soc., **124**(1977), 1508.
- (11) 高谷松文, 松永正久, 大高徹雄: 金属表面技術, **38**(1987), 97.
- (12) 高橋 彰, 三吉康彦, 羽田隆司: 表面技術, **44**(1993), 977.
- (13) 渡辺 徹, 金山孝範: 表面技術, **40**(1989), 425.
- (14) 川崎元雄, 榎本英彦: めっき教本, 日刊工業新聞, (1986), 182.
- (15) H. Hayashi, T. Matsunaga and I. Tari: J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 362.