電析ニッケル・アルミナ複合体のアルミナ含有量に及ぼす基体の回転の影響

増子 昇*・虫明 克彦*

Effect of Rotation of Substrate on Alumina Content of Electro-deposited Nickel-Alumina Composites

Noboru MASUKO* and Katsuhiko MUSHIAKE*

During the course of an investigation of nickel-alumina composites, it was observed for a rotating cylindrical copper cathode that the alumina content of the deposit on the cathode decreases with increasing revolution rate of the cathode. Further experiments were made to study the unusual deposit behaviours more in detail. At given revolution rates (N), the deposition rate of alumina ($\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) calculated from the observed values of volume percent deposited is directly proportional to the alumina content in the bath (C^*). Irrespective of C^* , the ratio of $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ to the product of C^* and current density shows an S shaped relationship to N in the range of 200 to 1000rpm. This relationship is well related to the observed particle distribution in the bath by a newly proposed "detaining function" under the assumption that the maximum size of alumina caught by the rotating cathode is inversely proportional to the revolution rate. This detaining function is calculated on the basis of attractive force due to London-van der Waals potential and repulsive centrifugal force.

1. 緒 言

前報¹⁾でワット浴を用いて回転円柱電極上にニッケル・アルミナ複合体を厚さ1mmまで電析させ、共析量と電流密度、スラリー濃度、回転速度の関係を調べ、共析量はスラリー濃度の増加に対し緩やかなS字曲線を描いて増加し、回転速度の増加とともに単調に減少することを報告した。本報では電流密度一定の条件下で、回転数200rpmから1000rpmの間で共析量を詳細に調べた。浴に分散させた試料アルミナの網下積算分布とわれわれの導入した捕捉関数とを用いて測定値を整理することで、共析量の回転数に対する依存性に関して、新しい考察を加えることができたので報告する。

2. 方 法

2-1 電解浴

ワット浴 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 225g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45g/l, H_3BO_3 20g/l) にドデシル硫酸ナトリウム(SOS) 10g/l を加えたものを用いた。

分散質として用いたアルミナは、西尾工業株式会社製 α 型粒子である。粒子半径の分布は光透過法で求めた。島津遠心沈降式粒度分布測定装置 (CP-50型) を用いて25°Cで測定した。

2-2 電解

電着の基体として表面に銅めっきを施したABS樹脂製の円柱 (10mm ϕ ×30mm) を用いた。電析は山崎式回転電極装置 (RE-3型) を用い、電流密度5A/dm²、温度50°Cで厚さ1mmまで行なった。

2-3 共析出量の測定

本研究で求めた共析アルミナの容積パーセント α^* は前報¹⁾で述べた共析物のみかけ密度から求める方法によった。

3. 実験結果

3-1 アルミナの粒子半径の分布

体積基準で表わした試料アルミナの網下積算分布 $F(a)$ (vol. %) と相当球形粒子半径 a (μm) との関係を図1に示す。ここで体積基準による粒子半径の頻度関数を $f(a)$ とすると、 $f(a)$ が規格化条件、

$$\int_0^\infty f(a) da = 1 \quad \dots\dots\dots(1)$$

を満たすとき、 $F(a)$ は、

$$F(a) = \int_0^a f(a) da \quad \dots\dots\dots(2)$$

で与えられる分布関数である。図1によると、網下分50%粒子半径は0.6 μm である。

3-2 円柱電極の回転速度と共析出量

電流密度 i を一定 (5A/dm²) に保ったままスラリー濃度 (C^* , vol. % ; W , g/l) を変えたときのアルミナ共

*東京大学生産技術研究所 (〒106 港区六本木7-22-1)
Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo
7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

析出量の変化を、回転数 (N , rpm) をパラメーターとして図2に示した。同じデータをスラリー濃度をパラメーターとして回転数に対して図示すると図3になる。図2に見るように、回転数がゼロの場合、共析量はスラリー濃度の増加に対してラングミュア型の曲線を描いて増す。電極が回転する場合には、アルミナ共析量は緩やかなS字曲線を描き、その変曲点はスラリー濃度の増加とともに C^* 軸右方へ移行する。これを図3でみるとアルミナ共析量はいずれのスラリー濃度の場合においても、回転数の増加とともに単調に減少する。

4. 考 察

円柱電極の回転速度を増すとアルミナ共析量は図3に示したように単調に減少する。ニッケルとアルミナが定常状態で同時析出を行なう場合、共析物中に占めるアルミナの容積割合 α^* は定義により、

$$\alpha^* = \frac{u_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot t}{u_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot t + u_{\text{Ni}} \cdot t} = \frac{u_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{u_{\text{Al}_2\text{O}_3} + u_{\text{Ni}}} \quad \text{.....(3)}$$

で与えられる。ここで、 $u_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, u_{Ni} はアルミナおよびニッケルの容積で表わした析出速度 (cm^3/sec) を示し、 t は電解時間 (sec) である。

いま、アルミナの共析速度 $u_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ とスラリー濃度 C^* の間に比例関係を設定すると、カソードの回転数 N と電解電流密度 i に依存する比例定数 $k(N, i)$ を用いて次式となる：

$$u_{\text{Al}_2\text{O}_3} = k(N, i) \cdot C^* \quad \text{.....(4)}$$

(3) 式, (4) 式から次式で得る：

$$\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \cdot \frac{1}{C^*} = \frac{k(N, i)}{u_{\text{Ni}}} \quad \text{.....(5)}$$

いま、ニッケルの電析速度つまり電解の電流密度 i を一

定に保つとすれば、(5) 式の右辺は N のみに依存する関数となる。すなわち、

$$\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \cdot \frac{1}{C^*} = \frac{k(N, i)}{u_{\text{Ni}}} = k^*(N) \quad \text{.....(6)}$$

である。(6) 式の左辺は実験値から求められるので図3に得られた測定結果を用いて、 $\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \cdot \frac{1}{C^*}$ と N の関係でグラフに描くと図4を得る。図4によると $\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \cdot \frac{1}{C^*}$ の値は C^* によることなく、 N が一定ならばほぼ一定の値をとることを示している。実験条件の範囲内で(4)式が成立するものと考えてよい。

Fig. 2 Effect of alumina content in slurry (C^*) on volume percent of alumina in composite (α^*)
SDS: 10g/l, current density: 5A/dm²

Fig. 1 Cumulative volume percent passed ($F(a)$) vs. particle size (radius, a) of alumina powder.

Fig. 3 Plot of α^* vs. N .

次に図4をもとに、アルミナが析出に際して粒子半径依存性を示すことについて考察する。ここで無次元の捕捉関数 (detaining function) $g(a)$ を新たに考えて次式で定義する：

$$k^*(N) = k_0^* \int_0^\infty f(a)g(a)da \quad \dots\dots\dots(7)$$

もし、粒子半径 a によらず $g(a) = 1$ であれば、電解浴中のアルミナ粒子の粒子半径の分布と共析物中のアルミナ粒子の粒子半径の分布は、規格化された分布関数としては等しいことを意味する。また、 $g(a) = 0$ は粒子半径 a の粒子が共析出しないことを意味する。共析物中のアルミナの粒子半径分布の精度の良い実測値が得られれば、電解浴中での粒子半径分布 $f(a)$ がわかっているから $g(a)$ は実験値として求まる性質の量であるが、ここでは理論的な予測をもとに考察を進める。

円柱電極近傍を周回する粒子に加わる外力は、電極からの London-van der Waals 引力、および遠心力の寄与が主であると考えられる。それぞれのポテンシャル U_L , U_C は、電極・粒子間の最短距離を $h \mu\text{m}$ とすれば、 $h \ll a$ の条件で U_L に対し若干の近似を行なうと、

$$U_L = -\frac{Q}{6} \frac{a}{h} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$U_C = -\frac{2}{3}\pi a^3(\rho_s - \rho_f)R^2\omega^2 \quad \dots\dots\dots(9)$$

である。ここに、 Q ：電極・粒子間に存在する媒体（電解液）の影響を考慮した Hamaker 定数で、大体 $1.0 \times 10^{-12} \text{ erg}$, R ：円柱電極の半径 0.5 cm , ω ：電極の回転角速度 $= \frac{2\pi N}{60} \text{ rad/sec}$, ρ_s ：アルミナの密度 3.9 g/cm^3 ,

ρ_f ：分散媒液の密度 1.0 g/cm^3 である。それぞれの定数を代入すると、全ポテンシャル U は、

$$U = U_L + U_C = -b_1 \frac{a}{h} + b_2 a^3 N^2 \quad \dots\dots\dots(10)$$

ただし、

$$b_1 = 1.67 \times 10^{-13}, b_2 = 1.67 \times 10^{-14} \quad \dots\dots\dots(11)$$

で与えられる。電極に引き寄せられた粒子が電極上に安

定に捕捉されるかどうかは、 $U < 0$ を与える粒子半径と位置とによる。 $U = 0$ を与える条件下での粒子半径 $\hat{a}$ と N との関係を求めると、ある臨界距離 h_{cr} に対して次式が成立する：

$$-b_1 \frac{\hat{a}}{h_{cr}} + b_2 \hat{a}^3 N^2 = 0 \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここで、

$$b_0 \equiv \sqrt{\frac{b_1}{b_2 h_{cr}}} \quad \dots\dots\dots(13)$$

とおけば、(12) 式から

$$\hat{a} = b_0 \cdot \frac{1}{N} \quad \dots\dots\dots(14)$$

を得る。回転速度 N に対応するある粒子半径 $\hat{a}$ 以上の粒子は $U > 0$ となるため電極上には捕捉されないと考えられる。この閾値 $\hat{a}$ は回転数 N に反比例する。

このような考察から、(14) 式で与えられる $\hat{a}$ に対して $g(a)$ を次のように仮定することができる：

$$\begin{cases} g(a) = 1 & a \leq \hat{a} \\ g(a) = 0 & a > \hat{a} \end{cases} \quad \dots\dots\dots(15)$$

この仮定のもとに (7) 式の積分を実行すると

$$\begin{aligned} k^*(N) &= k_0^* \int_0^{\hat{a}} f(a) da \\ &= k_0^* F(\hat{a}) = k_0^* F\left(\frac{b_0}{N}\right) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(16)$$

$N \rightarrow 0$ のとき $\hat{a} \rightarrow \infty$ となることを考えると $k_0^* = k^*(0)$ となり、結局次式を得る：

$$\frac{k^*(N)}{k^*(0)} = F(\hat{a}) = F\left(\frac{b_0}{N}\right) \quad \dots\dots\dots(17)$$

図4から $\frac{k^*(N)}{k^*(0)} = 0.5$ を与える N を求めると $N = 400 \text{ rpm}$ である。一方、図1から $F(\hat{a}) = 0.5$ を与える $\hat{a}$ を求めると $0.6 \mu\text{m}$ を得る。このことから、 $b_0 = 240$, $\hat{a} = \frac{240}{N}$ を得る。この b_0 が実験範囲の N 全域にわたって一定値となるかどうかを調べるために、次の(18)式の曲線 (破線) と実験値とを比較したのが図5である。

Fig. 4 Plot of $\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \frac{1}{C^*}$ vs. N .

Fig. 5 Comparison of observed values of $k^*(N)/k^*(0)$ with theoretical curve.

$$\frac{k^*(N)}{k^*(0)} = \frac{\left(\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \frac{1}{C^* N}\right)}{\left(\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \frac{1}{C^* N}\right)} = F\left(\frac{240}{N}\right) \dots (18)$$

図5から(18)式が全域にわたり成立することがわかる。さらに $b_0=240$ の値を使い、(11)式、(13)式から h_{cr} を求めてみると、臨界距離 $h_{cr}=0.17\text{nm}$ が得られた。

この値は、London-van der Waals 力の及ぶ範囲として満足すべきものである。

これらのことから、(15)式の仮定ならびにその根拠となった(10)式に表される考察が妥当なものと結論できる。

5. 結 言

ニッケル・アルミナ分散型複合体を、SDSとアルミナを加えたニッケル・ワット浴組成の電解液から回転円柱電極上に一定電流密度 (5A/dm^2) で電析させ、共析量 (α^* , vol. %) , と回転数 (N , rpm) の関係を、200 rpm から 1000rpm の範囲で実験的に調べた。実験条件の範囲内でアルミナ共析の容積速度が電解浴中のアルミナの容積濃度 (C^* , vol. %) に比例することを実験的に確かめた。

次に考察において、実験的に得られた α^* と N との関

係を、電解浴中のアルミナの粒子半径分布と共析物中の粒子半径分布の関係を示す無次元の捕捉関数(detaining function) $g(a)$ を設定することで説明した。まず電極近傍を周回する粒子に働く外力として London-van der Waals 引力および遠心力を考えることで $g(a)$ に対する妥当な形を推定したのち、この $g(a)$ と電解浴中のアルミナ粒子の網下積算分布 $F(a)$ の値を用いて、実験範囲の N の全域にわたる理論曲線を得た。この曲線は実験結果とよい一致をみた。さらに、この理論曲線を与えるパラメーターから求めた電極表面とアルミナ粒子間の London-van der Waals 力の及ぶ臨界距離も妥当な値となった。

終りに、本研究の化学めっきについて御便宜を頂いた東洋テルミー株式会社 安部昭吉氏に深く感謝いたします。また、本研究の遂行に協力された風間正男氏(現三豊ゴム株式会社)に謝意を表します。なお、本研究の一部は昭和52年度文部省科学研究費補助金によるものであることを付記します。(1978—6—15 受理)

(昭和53年5月、本協会第57回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 増子 昇, 虫明克彦; 回転円柱電極上への $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 複合体の電析, 本誌, **28**, 534 (1977)