ニッケル-アルミナ電析複合体中のアルミナ粒度分布

虫明 克彦*, 増子 昇*, 鯨井 勝*

Size Distribution of Alumina Particles in Electrodeposited Nickel-Alumina Composite

Katsuhiko MUSHIAKE*, Noboru MASUKO*, Masaru KUJIRAI*

Particle size of alumina in Ni-Al₂O₃ composites deposited on cylindrical rotating cathodes was investigated for two different cathode diameters (1cm and 3cm). The composites formed at different rotation speeds were dissolved in hot concentrated nitric acid. Insoluble alumina residua were washed, settled, and redispersed. The particle size distribution of the residua was determined by means of centrifugal sedimentation. It was found that the characteristic particle size for both cathodes is inversely proportional to the rotation speed of the cathode. The volume percentage of alumina in the composites decreases with increasing rotation speed, but, remains constant at rotation speeds higher than 1000rpm for the 3cm diameter cathode. This result stands beyond the estimation based on the theory of the detaining function, but may be attributed to an influence of the solution movement on the particle size distribution in the vicinity of the cathode surface.

1. 緒 言

先に直径1cmの回転円柱電極に析出するNi-Al₂O₃複合体中に含まれるアルミナについて、(1)特性粒度は回転速度に逆比例すること、(2)共析量は電解液中に分散するアルミナの粒度分布から予測されること、を報告した^{1)~3)}。特性粒度とは、電極表面上に存在する粒子に加わる電極からの引力と斥力の釣り合い関係で定まる共析の臨界粒度を表わす。これらの挙動はわれわれの提案した捕捉関数によって説明することができ、さらに共析アルミナの特性粒度は円柱電極の直径の大きさに逆比例することが予測される。本報告は直径1cmの場合と電解条件を同一にした系で直径3cmの電極に析出する複合体のアルミナ粒度と共析量とを実験的に調べ、その捕捉関数による予測値との比較を行なったものである。その結果、特性粒度は予測値の約2倍の値をとるが、回転速度との逆比例関数は保たれることを見出した。一方粒度分布に基づく共析量の予測は高回転数領域では成立しなかった。これは電極直径が大きくなると、電極近傍における流れによる複雑な影響によって、近傍のスラリー内で分級効果が生じることを示唆している。

2. 方 法

2-1 電解条件

ワット浴 (NiSO₄・6H₂O 225g/l, NiCl₂・6H₂O 45g/l,

H₃BO₃ 20g/l) にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 2g/l を添加して基本電解浴とした。この溶液 750ml にアルミナ (不二見研磨機製 AD-20型) を濃度 $W=100\text{g/l}$ で分散した電解浴中で Ni-Al₂O₃ 複合体を電析させた。電解の基体としては直径 $D=1\text{cm}$ もしくは 3cm 、長さ 3cm の表面に化学銅めっきを施したプラスチック円柱を用い、定速モーターにより液中で速度 $N[\text{rpm}]$ で回転運動を行う。電解は電流密度 500A/m^2 、電解浴の pH4、温度 50°C に設定し厚さ 1mm まで行なった。電解液のかくはんには槽外に設置したマグネットポンプにより電解液が底部から入り上部へ抜ける方向に循環させた。

2-2 アルミナ共析量の測定

定常電解条件における共析速度は、複合体の粒子の容積割合から求めることができる。複合体中に占める共析アルミナの容積割合 $\alpha^*[\text{vol. \%}]$ は、既報⁴⁾のごとく複合体のみかけ密度を測定し算出した。

2-3 共析アルミナの粒度分布の測定

共析アルミナの粒度分布は、複合体を熱硝酸で溶解し、沈殿として得られる残渣アルミナの粒度分布をユニオン技研機製 PA101 型粒度分布測定装置により求める方法⁵⁾によった。

3. 実験結果

3-1 共析量

スラリー濃度および電流密度が一定の条件で電極の回転速度 N の変化に伴うアルミナ共析量 α^* の変化を、直径 $D=1\text{cm}$ と 3cm の電極について図1に示す。直径 1cm では α^* の値 (●印の点) は既に報告した通り³⁾ N の増大とともに単調に減少する。図中の破線は捕捉関数と試料アルミナの粒度分布関数とによる計算値を示し、実測値

* 東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木7-22-1)

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo (22-1, Roppongi-7chome, Minato-ku Tokyo 106)

とよい一致を示している。電極直径が3cmの場合、共析量の実測値(□印の点)は多少のバラツキはあるものの、 $N=1000$ [rpm] までは N の上昇とともに減少し、その後 N の増大に対してほとんど変化を示さない。これは実験条件の範囲内において直径1cmの電極では見られない現象である。直径3cmの場合、共析量の実測値は捕捉関数と試料アルミナの粒度分布関数から予測される値(破線2)より大きい値をとる。図2はスラリー濃度および電流密度を一定のまま直径3cmの電極の回転数を15分毎(約10 μ mの厚みに相当)に段階的に変えたときに得られる複合体断面の走査型電子顕微鏡像である。電析は番号1, 2, 3……の順に進行し、1はマトリクス(ニッケル)のみ、2, 3, 4……が複合体である。2, 3間での析出量の減少が著しいが、その後には大きな変化は見られない。

3-2 共析アルミナの粒度分布

共析アルミナの粒度分布を積算分布 $F_c(x)$ [vol. %] と $G(N)$ の積 $G(N) \cdot F_c(x)$ で表わすと直径1cm, 3cmの電極についてそれぞれ図3, 図4を得る。 $G(N)$ は総合論文²⁾ および前報³⁾ において式 $G(N) \equiv \{\alpha^*/(1-\alpha^*)\} N$

Fig. 1 Volume percent of codeposited alumina α^* vs. revolution rate of cylindrical cathode N . Broken lines show the calculated values from the detaining function without the correction for the effect of segregation in solution.

Fig. 3 $G(N) \cdot F_c(x)$ vs. x
Diameter of cylindrical cathode $D=1$ cm.

$/\{\alpha^*/(1-\alpha^*)\} N=0$ で定義された量で、アルミナ粒子と金属マトリクスの析出速度比の、電極静止時における値に対する相対割合である。図中の破線は試料アルミナ(AD-20型)の積算分布関数 $F(x)$ を示す。図3, 図4によれば、 $G(N) \cdot F_c(x)$ の値が $F(x)$ の値を上まわる粒度領域が存在する。図5, 図6は共析アルミナの粒度分布を頻度分布 $f_c(x)$ [vol. %] で示したものである。電極の回転速度 N の増大とともに、曲線は二つの極大値を示し、さらに高速回転を行えば右の極大が消え、アルミナ粒度が一層微細になることを示している。これら電極回転数の増加による析出アルミナの粒度の変化は先の電子顕微鏡写真上でも見ることができる。図2において番

Fig. 2 Scanning electron micrograph of a radial cross section of a deposit. Right part (1) shows nickel matrix. One division equals 10 μ m. Revolution rate of the cathode N [rpm]: 2; 500, 3; 1000, 4; 1500, 5; 2000, 6; 2500, 7; 2800

Fig. 4 $G(N) \cdot F_c(x)$ vs. x
Diameter of cylindrical cathode $D=3$ cm.

号 2, 3, 4……の順に回転数の上昇に従ってアルミナ粒度が小さくなっていることは明らかである。

4. 考 察

先の報告¹⁾で捕捉関数から求められる共析アルミナの特性粒度 $\hat{x}$ が円柱電極の回転速度 N と電極直径 D とに逆比例することを導き、つぎに実験データをもとに方程

Fig. 5 Size distribution curves of codeposited alumina.
Diameter of cylindrical cathode $D=1$ cm.

Fig. 6 Size distribution curves of codeposited alumina.
Diameter of cylindrical cathode $D=3$ cm.

Fig. 7 Graphic determination of $\tilde{x}$ and $\hat{x}$
Diameter of cylindrical cathode $D=1$ cm.

式 $G(N)=F(x)$ を解いて得られる特性粒度 $\tilde{x}$ (図 7, ○印点の横座標) がほぼ回転速度 N に逆比例することを示した (図 8)。複合体を酸に溶解し沈殿残渣として得られるアルミナの粒度分布 $F_c(x)$ を実際に求め、 $G(N) \cdot F_c(x)$ の値を x に対してプロットしたものが図 7 の太実線である。同図によると $G(N) \cdot F_c(x)$ の値が $F(x)$ の値を越える領域が存在する。これは回転電極の近傍に存在するアルミナの粒度分布が、電解浴中に存在するアルミナの粒度分布 $F(x)$ と異なることがあることを示唆している。いま図の点線で示した補助曲線 ($F_s(x)$ で表わす) を描き、図の△印点の横座標 $\tilde{x}_s$ を N に対して両対数座標上にプロットすると図 8 の△印点を得、先の○印点の直線関係が改善される。図から $\tilde{x}_s$ と N の間に、 $\tilde{x}_s = 900/N$ なる関係式が得られる。方程式 $G(N)=F_s(x)$ の根として与えられる $\tilde{x}_s$ が共析アルミナの特性粒度を意味するものとすれば、点線の補助曲線で表わされる関数 $F_s(x)$ は電極の回転運動に伴う分級効果を受けた電極近傍のアルミナの積算分布を与えるものと考えられる。関数 $F_s(x)$ は $F(x)$ に比べ粒度の小さい方へ偏った曲線を描くが、その正確な形は不明である。図 1 の破線曲線 1 は上に得られた関係式 $\tilde{x}_s = 900/N$ と試料アルミナの分布関数 $F(x)$ から求めた a^* の計算値を表わし、ほぼ実測値と一致している。

つぎに直径 3 cm の円柱電極への複合体の析出を考える。捕捉関数から予測される特性粒度 $\hat{x}$ は N に逆比例し、その比例定数は $D=1$ cm の場合の $1/3$ つまり 300 [$\mu\text{m} \cdot \text{rpm}$] なる値をもつ。図 8 の破線は予測される関係式 $\hat{x} = 300/N$ を示し、直径 3 cm の電極に析出するアルミナの特性粒度はこの線上の点で表わされる筈である。直径 3 cm の場合の共析アルミナの特性粒度 $\tilde{x}$ は図 9 において、方程式 $F(x)=G(N)$ の根つまり図の○印点から求

Fig. 8 $\tilde{x}$, $\tilde{x}_s$, $\hat{x}$ vs. N

Experimental points of $\tilde{x}_s$ (△) follow the straight line of a slope of minus one in log-log scale.

められる。特性粒度 $\tilde{x}$ に対する $\log \tilde{x}$ と $\log N$ の関係は図10の曲線1で示される下に凸の彎曲した曲線となり、直線を示さない。図9において先の図7の場合と同じ手順により△印点で示される特性粒度 $\tilde{x}_s$ を求め図10に描くと直線2となる。 $\log \tilde{x}_s$ と $\log N$ の間に直線関係が存在し、関係式 $\tilde{x}_s = 620/N$ が得られる。すなわち特性粒度 $\tilde{x}_s$ と回転速度 N の間に逆比例関係が存在し、その比例定数は計算値の約2.1倍の大きさをもつ。図1の破線曲線2は、関係式 $\hat{x} = 300/N$ と試料アルミナの分布関数 $F(x)$ とから求めた α^* の計算値である。実測値との相違が大きいのは(1)特性粒度として $\hat{x}(=300/N)$ を用いた、(2)電極への捕捉作用を直接受けている電極付近のアルミナの分布関数として $F(x)$ を用い、回転運動による分級効果が考慮に入られていない等に原因がある。

以上のように、電極直径が1cmから3cmに増大した場合、共析アルミナの特性粒度は計算値の約2倍の値をとるものの、なお回転速度に対して逆比例関係を保つことがわかった。これは直径を3cmに増大しても粒子の捕捉機構が1cmの場合と変わらないことを意味している。なお大きさに違いの生ずる原因は、直径3cmの場合、電極の回転運動による電解液側の状況の変化が図4、図9に示されているように直径1cmの場合より大きくなることによると思われる。

5. 結 言

直径3cmの回転円柱電極上にNi-Al₂O₃複合体を電析させ、共析アルミナの量と粒度について、電極回転速度との関係を実験的に調べ、先に導入した捕捉関数に基づく計算値との比較を行なった。まず共析量は1000[rpm]までは回転速度の増加に伴って減少し、その後大きな変化を示さない。またその値は回転速度の実験範囲において捕捉関数による計算値より大きくなる結果を得た。つぎに実験で求めた共析アルミナの特性粒度は、捕捉関数から求めた計算値の約2倍の値をとり、回転速度に対しては直径1cmの場合と同じく逆比例関係を示すことが見いだされた。このような事実に基づいて、電極の直径を3cmにした場合、電極回転運動による電解液の複雑な流れの影響は直径1cmの場合より大きくなるものの、運動電極への粒子の捕捉機構には変化のないことが示唆された。

終りに、本研究の遂行に際して御支援を頂いた東洋テールミー株式会社課長安部昭吉氏に厚く感謝の意を表します。

(1981-12-16 受理)

(昭和56年11月本協会第64回学術講演大会にて一部発表)

Fig. 9 Graphic determination of $\tilde{x}$ and $\tilde{x}_s$
Diameter of cylindrical cathode $D=3$ cm.

Fig. 10 $\tilde{x}$, $\tilde{x}_s$ vs. N

Experimental points of $\tilde{x}_s$ (△) follow the straight line of a slope of minus one in log-log scale.

文 献

- 1) 増子 昇, 虫明克彦; 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, 本誌, **29**, 646 (1978)
- 2) 増子 昇, 虫明克彦; ニッケル-アルミナ分散めっきにおけるアルミナ粒子の析出過程, 本誌, **31**, 523 (1980)
- 3) 虫明克彦, 増子 昇; Ni-Al₂O₃複合体の電析に及ぼす分散粒子の粒度分布の影響, 本誌, **31**, 541 (1980)
- 4) 増子 昇, 虫明克彦; 回転円柱電極上へのNi-Al₂O₃複合体の電析, 本誌, **28**, 534 (1977)