分散めっきによる電析 Ag-ZrB₂ 複合層の ZrB₂ 含有量

伊 勢 武 一*, 目 黒 眞 作*

ZrB₂ Content in Ag-ZrB₂ Composite Layers Electrodeposited by Dispersion Plating

Buichi ISE* and Shinsaku MEGURO*

Gravimetric analysis was conducted on Ag-ZrB₂ composite layers electrodeposited from an AgCN bath in which ZrB₂ particles were suspended to obtain the ZrB₂ content. It has been observed that the codeposition rate of ZrB₂ particles depends on plating current density and on the plating solution stirring rate, so the effects of plating current density and the stirrer rotation rate for the electrolyte solution on ZrB₂ content in composite layers were investigated. The optimum plating condition maximizing the ZrB₂ content was found to be at 5 A · dm⁻² and 900rpm by two-way layout experimentation. A linear relationship between the ZrB₂ content and the amount of Ag-ZrB₂ composite deposited was found by regression analysis. Thus, it appears that the determination of ZrB₂ content from the amount of the Ag-ZrB₂ composite is possible.

Key Words: Dispersion Plating, Zirconium Boride, Ag Matrix, Current Density, Rotation Rate

1. 緒 言

分散めっきは分散質の特性を合わせ持つ表面を得ることができる点で早くから注目されており、装飾や表面特性の改善に有望視されている¹⁾。著者らは先に、各種部品材料への可能性を探るために、高融点、高硬度、高導電性、耐腐食性、耐酸化性などの特性をもつホウ化ジルコニウム (ZrB₂) を分散質として用いた表面について、Ni, Cu, Ag, Au のマトリックス金属との組み合わせで表面特性を調べその結果を報告してきた^{2)~4)}。それらの表面はマトリックス金属のみの表面より硬度が高く、耐摩耗性を有し、また、接触抵抗も小さいなどの優れた表面特性を合わせ持つものであった。特に、Au, Ag マトリックス中に ZrB₂ を複合させた表面は、大気中におけるリレー接点のアーク放電にさらした試験では、50 万回までの開閉にも安定した特性が得られ、熱による溶解や圧力に対する摩耗がマトリックス単体の場合より少ない優れた表面であることを示した。これらの特性を示す表面の ZrB₂ 含有量は約 6 wt.% であったが、これより含有量が少ない場合は硬度や接触抵抗はマトリックス金属の値に近づく傾向がみられた。しかし、6 wt.% でもオーム接触を保っており、接触抵抗の増加は電氣的に問題のない範囲であることから接点材料などへの応用が期待されるものであった^{5), 6)}。このような良い特性の表面を得るためには ZrB₂ を多く含む析出層を作ることが必要であり、ZrB₂ 粒子の取り込みに関するめっき条件の考察が今後の問題点として残されていた。著者らのこれまでの経験では ZrB₂ 含有量はめっき条件、とく

に陰極電流密度やめっき浴のかく拌速度あるいは陰極基板の浴中の位置などにより大きく変化することから、Ag マトリックスを用いた場合の ZrB₂ 含有量をめっき条件を変化させて調べた。その結果、ZrB₂ の取り込みに関する知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 分散めっき浴の調整

Ag めっき浴はシアン化浴を用いた。組成は、シアン化銀 4g、シアン化カリウム 9g、炭酸カリウム 1g を水 100mL の割合で溶解して調製したものである。分散質の ZrB₂ は市販のものをボールミルで約 20 時間粉碎し、粒径を約 1 μm に揃えてから、めっき浴 100mL に対して 2g を分散させて分散めっき浴とした。

2. 2 分散めっき条件

分散めっきは、常温でめっき浴をスターラーでかく拌速度 100~1200rpm の範囲でかく拌しながら陰極電流密度を 1~5 A · dm⁻² の範囲で変化させて行った。めっき時間は 15 分としたが、電気量一定とするときのめっき時間を変化させた。試料の陰極基板は 20 × 20 × 0.03 mm の Cu 板を用い、あらかじめアルカリ脱脂および酸洗を行ってから試料用基板として供した。陽極は 50 × 50 × 0.5mm の銀板を用いた。めっき層中における ZrB₂ の存在は SEM および蛍光 X 線分析計により確認した。また、その含有量は重量分析法で調べた。

2. 3 重量分析

得られた試料は重量を測定した後、4 M 硝酸で基板と Ag マトリックスを溶解し、重量分析用ろ紙で ZrB₂ を分離した。ZrB₂ を含むろ紙は、ろつば中で恒量値が得られるまで過熱と冷却を繰り返す、ろつば重量とろ紙灰分とから ZrB₂ 含有量を算出した。Ag マトリックスと

* 東北工業大学 (〒982 宮城県仙台市太白区八木山香澄町 35-1) Tohoku Inst. of Tech. (35-1, Yagiya Kasumicho, Taihaku-ku, Sendai-shi, Miyagi 982)

Fig. 1 SEM photographs for the surface of Ag plating and Ag-ZrB₂ dispersion plating.

Fig. 2 SEM photographs for the cross section of Ag plating and Ag-ZrB₂ dispersion plating.

ZrB₂ の析出量 (めっき総量) に対する ZrB₂ 含有量を $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ および wt.% で求めた。以上の実験を複数回繰り返して、得られたデータは統計手法を用いて解析した⁷⁾。

3. 結果および考察

3. 1 試料表面の観察

図1はAgめっきとAg-ZrB₂分散めっき表面のSEM写真である。Agめっきのみの表面ではAgの結晶が密集に、しかも隆起状に成長している様子が伺える。この隆起状の結晶成長はNiマトリックスを用いた場合⁷⁾やCuマトリックスを用いた場合⁸⁾に比べて非常に顕著であり、分散めっき時の低電流密度領域あるいは浴の低かく拌速度領域におけるZrB₂のめっき層への取り込みに有効である。金属なみの導電性 (抵抗率 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) をもつZrB₂を分散質粒子として用いる場合は陰極表面に付着したZrB₂粒子が核となりその上にさらにAgが析出することによりめっき層中への取り込みが行われると考えられている。Ag-ZrB₂分散めっき表面のSEM写真ではZrB₂粒子が隆起状の谷の部分に入り込み、さらにAgがこぶ状に析出している様子が観察される。これが繰り返されることによりマトリックス中へのZrB₂粒子の取り込みが良好となる^{9), 10)}。

図2に基板およびめっき層の断面写真を示す。Agの

みの層に対してAg-ZrB₂分散めっき層ではAgマトリックス層中にZrB₂粒子がほぼ均一に取り込まれていることがわかる。

3. 2 陰極電流密度の効果

図3に電流密度に対するAgマトリックスとZrB₂の析出量およびZrB₂含有量を示す。低電流密度領域 ($1 \sim 2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) におけるZrB₂含有量はNiマトリックスの場合の約3倍程度、Cuマトリックスの場合の約5倍程度の値を示した。Agマトリックスの場合は図1に示す通りにNiやCuマトリックスと比べて析出状態が若干粗く、こぶ状に成長する結果その分ZrB₂粒子を取り込み易いものと考えられる。電流密度が増すにつれて析出量は直線的に増加し、それに応じてZrB₂含有量も増加している。電流密度の高い部分 ($3 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) でのAg-ZrB₂析出量、ZrB₂含有量、さらに析出量に対するZrB₂の含有率の関係を示したのが図4である。析出量の増加勾配に対してZrB₂含有量は微増であり、電流密度の増加に伴うマトリックスの析出割合が高くなっていく傾向を示している。それによりZrB₂含有率は逆に減少してくる。電流密度の高い部分では試料陰極での水素発生が著しく、浴のかく拌が乱されるためZrB₂の含有量や含有率に影響を与えることや電流効率も低下するための減少も考えられる。これらの現象はNarayanら¹¹⁾の電流密度の高い部分では電流密度は分散質粒子の

Fig. 3 ZrB₂ content and amount of Ag-ZrB₂ deposit vs. current density at 900rpm, 15min.

Fig. 5 Amount of Ag-ZrB₂ deposit and ZrB₂ content vs. current density in the range of 1~5A·dm⁻² at 4500C, 900rpm constant.

Fig. 4 Correlation of amount of Ag-ZrB₂ deposit, ZrB₂ content and weight percentage vs. current density at 900rpm, 15min.

Fig. 6 ZrB₂ content and weight percentage of ZrB₂ vs. rotation rate at 5A·cm⁻², 15min.

取り込みにほとんど寄与しないという報告,あるいは Celis ら¹²⁾や松村ら¹³⁾により報告されているような電流密度の低い部分で分散質粒子の最大含有量を示し,電流密度が増加するにつれて含有率がしだいに減少する結果とほぼ一致している。つまり,この系における最大含有量が得られる電流密度は Celis らが示したのと同様に低電流密度領域の $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 以下にあるものと推測され,それ以上の電流密度では徐々に ZrB₂ 含有率が減少してくるものと思われる。しかし,電流密度と ZrB₂ 含有量の関連性は析出量が増加すれば当然 ZrB₂ も増加することになるので,陰極におけるめっき量を一定にした場合,つまりマトリックスの析出量はファラデーの法則

による規制を受けることから,電気量を一定にした場合について調べる必要がある。

図5は電気量を4500Cと一定にした場合の陰極電流密度に対する析出量とZrB₂含有量の関係を調べたものである。析出量は48~50mg·cm⁻²と微増ながらほぼ一定であるのに対し,ZrB₂含有量は電流密度とともに増加している。水素発生に伴うマトリックス析出の電流効率が若干減少するため,相対的にZrB₂含有量が増加することが考えられるが,この結果から明らかに電流密度はZrB₂粒子の取り込みに寄与しているものと思われる。

3. 3 めっき浴のかく拌速度の効果

図6は陰極電流密度を $5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 一定にしてめっき浴のかく拌速度を100~1200rpmと変化させたときの析出量に対するZrB₂含有量と含有率を示したものである。

Fig. 7 Correlation of amount of Ag-ZrB₂ deposit, ZrB₂ content and weight percentage vs. rotation rate at 5 A · cm⁻², 15min.

100rpm付近では含有量は3.5mg · cm⁻²程度、含有率も3%前後であるのに対し、300rpmでは含有量で7mg · cm⁻²程度、含有率で5%程度まで急激に増加しておりかく拌の効果が著しく現れている。300rpm以上のかく拌速度では含有量、含有率ともに高い値ではば一定であるが、わずかに900rpm付近で最大値を示している。これを確認するためにかく拌速度を900rpmの前後で3点とり、600、900、1200rpmと変化させてAg-ZrB₂析出量、ZrB₂含有量、ZrB₂含有率の関係を調べたのが図7である。電気量が4500Cと一定のためAgマトリックスの析出量はほとんど同じと考えられ、ZrB₂粒子の含有量が析出量を左右することになる。ZrB₂含有量は900rpmでわずかの差ながら最大値を示しており、1200rpmでは減少する傾向がみられた。ZrB₂のような導電性粒子ではGuglielmi¹⁴⁾の共析理論はそのまま適用できず、多くはマトリックスの析出状態に関係すると考えられている。つまり、導電性粒子がマトリックス中に取り込まれるためには機械的かく拌によって粒子が陰極表面に付着することが前提となり、その上にマトリックスが析出することによって取り込みが完了する^{7), 9)}。従って、この場合はAgマトリックスの析出表面状態に大きく依存することになり、図1でみるように表面の隆起と谷部が数多く存在することがZrB₂粒子の取り込みには有利となる。さらに谷部に入り込んだZrB₂粒子が一定時間その場所に留まることが必要であり、かく拌速度が速すぎる場合は谷部に入り込んだZrB₂粒子が再び浴中に流出するために取り込まれる割合が少なくなるものと思われる¹⁵⁾。

Table 1 Comparison of deposit for front and back side at 900rpm, 5 A · dm⁻², 15min.

	Amount of Ag-ZrB ₂ deposit	Content of ZrB ₂	Percentage of ZrB ₂
	mg · cm ⁻²	mg · cm ⁻²	wt. %
front	50.285	2.065	4.11
	47.478	1.798	3.79
	48.643	1.933	3.97
back	39.400	0.295	0.75
	42.083	0.438	1.04
	34.880	0.578	1.66

以上の結果より、ZrB₂含有量に対するかく拌の効果は陰極基板のセット方向とかく拌による浴の流れの方向にも関係すると思われるので、試料基板の浴の流れの方向に対して正面（前面）と背面（裏面）とを分けて調べた結果を表1に示す。背面の減少量は析出量では20%程度であるが、ZrB₂含有量とZrB₂含有率では70%以上と顕著な減少を示した。ZrB₂粒子は浴の流れに沿って陰極表面に達するので、背面より正面の方が陰極表面とZrB₂粒子の接触回数も多いと考えられ、その分正面の方が取り込み易いと言える。このような方向性も分散質の含有量に対する要因の一つである。

3. 4 最適条件と含有量の推定

これまでの結果から、ZrB₂含有量に関しては陰極電流密度および浴のかく拌速度の影響が大きいことがわかるが、これらが相互に関与していることも考えられるので同時に調べる必要がある。そこで、二つの要因のZrB₂含有量が最大値を示した近傍で、すなわち陰極電流密度を3、4、5A · dm⁻²、また、浴のかく拌速度を600、900、1200rpmとそれぞれ3水準を設定し、繰り返し数2回として実験計画法の二元配置実験を行った。析出量、ZrB₂含有量、ZrB₂含有率についてそれぞれ実験を行った結果、三者ともほぼ同様の傾向を示したのでZrB₂含有量についての結果を図8に示す。電流密度が増加するとZrB₂含有量は増加し、かく拌速度の変化に対しては900rpmで最大値を示す傾向がみられた。解析結果は電流密度は有意水準1%で、かく拌速度は有意水準5%でそれぞれ有意であった。両者の交互作用は検出されなかったが、この結果よりZrB₂含有量は電流密度と浴のかく拌速度の両方に影響されることがわかった。この実験におけるZrB₂含有量を最大にする最適条件の組み合わせは5 A · dm⁻²、900rpmの組み合わせと考えられる。図中に示すように最適条件の組み合わせにおける95%信頼区間は4.22±0.46mg · cm⁻²と推測される。

分散めっきにおける分散質の含有量の測定で一般的に行われている重量分析法はマトリックスや試料基板の溶解、また、分散質を分離する際にろ過を伴うため、分散質自体が若干溶解する場合あるいは分離の際の流出によ

Fig. 8 ZrB₂ content vs. rotation rate and current density by two-way layout.

り秤量時にすでに実験誤差を含むことが多い。そのためより簡便な含有量の算出方法が望まれるところである。

著者らはこれまで述べた Ag-ZrB₂ 系分散めっきについて ZrB₂ 含有量を析出量から算出する一つの方法として析出量と ZrB₂ 含有量についての回帰分析を試みた。その結果を図 9 に示す。析出量が 30 mg·cm⁻² 付近で ZrB₂ 含有量がやや高い値を示す傾向がみられるものの、相関係数は $r=0.91$ とよい直線関係を示した。この場合の回帰直線（実線）は $y=0.47+0.052x$ (x : 析出量, y : ZrB₂ 含有量) で示される。これより析出量が 0 でも ZrB₂ 含有量が $0.47 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり有限の値となるが、図 8 で示したように点推定における 95% 信頼区間が $\pm 0.46 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ とほぼ同程度であること、また、図 9 における回帰直線に対する 95% 信頼区間（破線）幅も同程度であることから誤差の範囲内であると思われる。少なくとも析出量が $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上の場合はこの回帰直線から ZrB₂ 含有量をある程度推定できるものと思われる。

4. 結 言

陰極電流密度の変化による Ag マトリックス中への ZrB₂ 粒子の取り込み量に関して電氣量を一定にした実験より電流密度が増加するにつれて ZrB₂ 含有量も増加した。しかし、電流密度が $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ を越す場合は水素発生に伴う浴のかく拌が乱されるためと思われる含有量の減少もみられた。浴のかく拌による効果を調べた結果、900rpm で最大含有量を示し、限界速度があるように思われる。これは試料陰極表面のマトリックスの析出状態にも関係するものと思われ、陰極表面に付着した粒

Fig. 9 Regression analysis of ZrB₂ content vs. amount of Ag-ZrB₂ deposit.

子を再び浴中に流出させない工夫が必要である。また、陰極基板と ZrB₂ 粒子の接触回数が多いほど明らかに含有量も増加することから陰極基板のセット方法も含有量に関する一因である。電流密度と浴のかく拌速度についての二元配置実験を行ったところ両者とも有意性を示し、ZrB₂ 含有量を最大にする組み合わせは $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、900rpm 付近であろうと推測される。ZrB₂ 含有量を析出量から推定する試みとして回帰分析を行ったところ、ZrB₂ 含有量は析出量に対してほぼ直線性を示すことから $1 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の電流密度領域では析出量から ZrB₂ 含有量を推定することが可能であると思われる。

(Received January 16, 1996; Accepted April 8, 1996)

文 献

- 1) F. K. Sautter; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 557 (1963)
- 2) 伊勢武一, 目黒眞作, 高木 修; 金属表面技術協会第 78 回講演大会講演要旨集, p. 42 (1988)
- 3) 伊勢武一, 目黒眞作, 田村 崇, 高木 修; 日本化学会第 54 回春季年会講演要旨集, p. 694 (1987)
- 4) 伊勢武一, 目黒眞作, 田村 崇, 高木 修; 金属表面技術協会第 74 回講演大会講演要旨集, p. 44 (1986)
- 5) 伊勢武一, 目黒眞作, 田村 崇, 高木 修; 金属表面技術, **39**, 128 (1988)
- 6) 伊勢武一, 目黒眞作, 高木 修; 金属表面技術, **40**, 553 (1989)
- 7) B. Ise, S. Meguro; *DENKI KAGAKU*, **61**, 212 (1993)
- 8) 伊勢武一, 目黒眞作; 表面技術, **47**, 543 (1996)
- 9) 林 忠夫; 金属表面技術, **28**, 490 (1977)
- 10) 高谷松文; 金属表面技術, **39**, 292 (1988)
- 11) R. Narayan, B. H. Narayana; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1704 (1981)
- 12) J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987)
- 13) 松村宗順, 大高徹雄; 電気化学, **53**, 57 (1985)
- 14) N. Guglielmi; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972)
- 15) 伊勢武一, 目黒眞作; 表面技術協会第 80 回講演大会講演要旨集, p. 52 (1989)
- 16) 伊勢武一, 目黒眞作; 表面技術協会第 86 回講演大会講演要旨集, p. 201 (1992)