

電析への磁場応用技術に関する研究

山田隆志

目 次

第 1 章 緒論	1
1.1 磁場応用に関する技術史	1
1.2 電析への磁場応用技術に関する従来研究	2
1.3 電析の関連技術について	4
1.4 本論文の目的および各章の概論	5
参考文献	8
第 2 章 熔融塩電析における磁場応用技術	1 0
2.1 緒言	1 0
2.2 実験方法	1 1
2.3 実験結果	1 3
2.4 理論解析と考察	2 2
2.5 結言	3 1
APPENDIX – A	3 2
APPENDIX – B	3 4
記号	3 5
参考文献	3 6
第 3 章 強磁場を利用した新規の複合めっき法	3 7
3.1 緒言	3 7
3.2 実験方法	4 0
3.3 実験結果	4 4
3.4 考察	6 0
3.5 結言	8 5
記号	8 6
参考文献	8 7

第4章 総括	88
謝 辞	91
本研究に関する研究実績	92

第1章 緒論

1.1 磁場応用に関する技術史

我々が恩恵に浴している磁場応用技術は、現在、生活に欠くことのできない技術の一つとなっている。身近なところではモーターを利用した各種電化製品、コイルやトランスが使用されているオーディオ機器、あるいは、コンピューターや音楽用の磁気記録媒体、また、産業用には種々の電気メーター類、発電機や変圧器、MRI等の医療機器、鉄道などの輸送システム、特にリニアモーターカーは強力な磁場を高度に利用した代表的な応用例である。このように我々の生活に深く関わりを持つ磁場応用技術の流れを調べてみると、その歴史は思いのほか浅い^{(1),(2)}。人と磁石との最初の出会いは紀元前に遡るといわれている。BC600年頃ギリシャの哲学者が天然磁石の吸引力について言及している。その後中国においては、BC300～200年に磁石の吸鉄性について記述した文献の存在が知られ、磁石が南北を指す指極性についてはAD100年頃、やはり中国で記録されたことが確認されている。しかし、当時、天然磁石は不思議な存在として扱われていたにすぎず、これを我々が生活の道具として利用するようになるまでには、さらに、時代の経過を待たねばならなかった。12世紀初頭に中国、宋で磁石をコンパス（羅針盤）として用いた記録があり、これが磁場利用の最初と見なすことができるであろう。その後、16世紀にイギリスのエリザベス一世の侍医、W.ギルバートが磁石について本格的に研究に着手し、磁気学の祖と呼ばれている。これを出発点として、18世紀から加速的にその研究が行われるようになり、19世紀にはエルステッド、アンペール、ファラデー、マックスウェルなどの著名な研究者により電磁気学の基礎が築き上げられた。応用技術についても時同じく19世紀において、電磁石（スタージョン）、発電機（ピクシーから多くの人を経てジーメンズの自励式）、モーター（グラムからフェラリスト、テスラ、ドブロヴォルスキー）など、輝かしい歴史が続く。電磁気工学は20世紀に入りさらに進

展を遂げる一方で、電場・磁場の作用下での電気伝導性流体の挙動を取り扱う電磁流体力学 (MHD) が Alfven によって体系化された。これにより、核融合への応用、材料電磁プロセッシングなど新たな磁場応用技術の展開へと進み、現在に至っている。

1.2 電析への磁場応用技術に関する従来研究

本論文の主テーマである電析への磁場応用技術に関する歴史は浅く、20 世紀に入ってから研究が開始された。そのうち、第 2 次世界大戦前に行われた研究はわずかに記録を残すにとどまり、それらの報告は強磁性金属 (鉄, ニッケル, コバルト) の電析に対する磁場印加効果に関するものに限られた。そこでは、最大 12,000 エルステッド程の磁場を発生させ、その磁場中で電析を行い、得られた金属の結晶配向、表面形態等が検討された⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。時代は下り、戦後になると本テーマの研究は盛んに行われるようになり、数多くの文献が残されている。その中でも 1951 年に開発された磁気水銀陰極電解による溶液中の金属イオン除去に関する研究は注目に値する。これは溶液中の金属イオンをアマルガム化して除去することを目的に、電解電流と磁場によって発生するローレンツ力で攪拌を行いつつ、アマルガム化せずに析出する鉄など強磁性金属を磁化力で水銀界面から排除することにより、金属の析出・アマルガム化を促進させる方法で、定量分析の際の前処理として用いられている⁽⁶⁾。これ以外に 1950 年以降に行われた研究は電析金属の結晶配向や表面形態に関するものが多い。例えば、1954 年に L.Yang は、強磁性体である鉄, ニッケル, コバルトを電析する際に、陰極に対し垂直または平行に磁場 (強度 0.54T) を印加しても配向には影響を及ぼさなかったが、磁場印加の方向により表面が非常に粗くなる場合があり、その際、磁力線の方に突出した突起物で表面が覆われた、と報告している⁽⁷⁾。一方、M.L.Ismail らは、 CuSO_4 - NiSO_4 系溶液から銅とニッケルを共析させた場合に電析結晶は磁力線の方向に

向いた、と報告している⁽⁸⁾。磁場印加の効果として、ここに取り上げた結晶配向、表面形態以外にも、電流効率、限界電流密度、電析皮膜の内部応力、デンドライト成長等に及ぼす影響など、様々な効果が知られている。これらの効果を、電析の各素過程について整理する。電析素過程は、

- ①電析に関与するイオンの陰極表面への物質移動過程。これは、拡散、電気泳動、対流などが関与する。
- ②陰極表面近傍に存在する電気二重層をイオンが通過する際に水和物を離脱し、イオン単体が陰極表面に到達する過程。
- ③陰極からの電子の授受によりイオンが金属に還元される電荷移動過程。
- ④還元された金属が陰極表面を拡散しステップやキンクなどに至りそこで結晶格子に組み込まれるか、それらが集合して結晶核となり結晶として成長していく結晶化過程。

以上4つに分類される⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。この内の②および③の過程に対して、磁場印加の効果が確認されたという報告は極めて少ない。一方、①および④に対する磁場効果に関する研究は多数行われている。特に、①については磁場印加の下で電流が電解液の中を流れることによりローレンツ力が発生し、液を攪拌する効果は当初から認められている。これはMHD（電磁流体力学的）効果と呼ばれ、析出に関与するイオンの陰極表面への移動が促進され、限界電流密度の増加、電流効率の向上、デンドライト成長の抑制などに寄与することが報告されている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。また、実験的アプローチにとどまらず数値モデルによる理論計算も行われており⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾、例えば、青柿らは磁場中で硫酸銅からの銅の電析に対してローレンツ力による液流動を考慮に入れた定量的な解析を行っている⁽¹⁷⁾。彼らは角形セルを用い、外部磁場印加のもとで定量的に電解液の流速を測定するとともに、ローレンツ力を包含した Navier-Stokes の式を解くことで電解液の流速を求め、その流速と印加磁場強度との関係が実測値と一致したと報告している。さらに、最近、

ローレンツ力以外に液流動に影響を及ぼす可能性があるものとして、磁気対流が取り上げられている。これはある磁化率を有するイオンが電解液中に濃度勾配をもって存在する場合に、磁場が印加されると磁氣的力によって電解液の流動が生ずることを指している。この力とローレンツ力とを比較した結果、ローレンツ力を上回る力が磁気対流として電解液に作用すると報告している⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。さて、④の結晶化過程に及ぼす磁場効果は、1980年代までは電析の研究対象として取り扱われたものは主として強磁性金属であった。例えば、0.54 T程度の磁場の下では鉄、ニッケル、コバルトの電析において電析物の結晶配向に影響を及ぼさない⁽²³⁾が、鉄-ニッケル合金電析に対する結晶配向は磁場中の析出条件や合金組成に依存する^{(24),(25)}といった報告がある。その後、1990年代に入って、液体ヘリウムを必要としない冷凍機型の超電導マグネットが開発され、手軽に数T以上の強磁場が得られるようになると、強磁性金属以外、いわゆる非磁性金属の電析についても磁場印加効果の検討が行われるようになった。例えば、浅井らにより亜鉛やビスマスのような非磁性金属であっても、結晶構造が六方晶のように結晶磁気異方性が大きな金属は磁場の影響を受け、磁氣的なエネルギーを低減するような方向に結晶が配向するという報告がなされた^{(26),(27)}。

以上のように、磁場を利用することで、電析プロセスの効率化・高速化および皮膜特性の向上に寄与すると考えられる。また、強磁場印加により非磁性といわれる金属の電析において磁場効果発現が確認されたことで電析プロセスへの適用範囲が格段に拡大できると期待される。

1.3 電析の関連技術について

本研究は磁場応用技術の適用対象として電析を取り上げている。この電析とは、電解液の中に設置した二つの電極の間に外部電源により電流を通ずることで、電極と電解液との間の自由エネルギーの差を利用して、一方の極（すなわち、陰極）

に電解液から金属を析出させることをいう。電析は製品表面に各種機能を付与するための電気めっき,母型の上に比較的厚い金属析出層を形成させる電鍍,また,銅やアルミニウムなど金属を精錬することを目的に行われる電解精錬など,種々のプロセスに利用されている。その中でも最も広く利用されているのが電気めっきである。材料の表面,特に,金属表面に装飾性,耐摩耗性,あるいは,耐食性など所望の機能を付加する電気めっきは,自動車部品を始め,各種機械部品の表面処理を行うための重要な要素技術となっている。一方,エレクトロニクス関連技術においても電気めっきは欠かせない技術となっており,現在,微細化・精密化が進む電子部品に対して導電性,接続信頼性,耐熱性等を付与するため,あるいは,エレクトロニクス機能性薄膜(磁気ディスク,磁気ヘッド等)の作製などにおいて広くめっきプロセスが利用されている^{(28),(29)}。今後,さらにエレクトロニクス部品や各種機械部品の高機能化・小型化へのニーズが強まっている中,従来のめっきプロセスの延長ではブレークスルーすることが困難視されている本領域において,革新的なめっきプロセスの開発が待ち望まれている。

1.4 本論文の目的および各章の概論

上述したように,電析における磁場印加効果については比較的多くの研究報告がなされ,種々の磁場効果が確認されてきている。しかしながら,本論文の前半で取り上げる熔融塩電析における磁場効果に関する報告,また,後半で取り上げる複合めっきにおける磁場利用に関連する報告はこれまで行われた例がない。著者らが,これら2つのテーマを取り上げた理由は,従来,適用例のない両技術分野に対して,磁場印加により工学的に有用な効果が発現するか否かの確認をすることにあるが,今ひとつ別の理由がある。電析において磁場印加の影響が端的に表れる例としてMHD効果が挙げられる。すなわち,静磁場中でこれに直行する向きに電解電流を流すと,これら両者に直交する方向にローレンツ力が発生し,

電解液を流動させる駆動力となる。その際、発生するローレンツ力は印加磁場強度と電解電流密度の各大きさの積に比例する。従って、液流動に起因する磁場効果を観察する際に、電解電流密度または印加磁場強度を増大させれば、その効果が顕著に現れると考えられる。前半の磁場中での熔融塩電析では常伝導電磁石により磁場印加を行ったが、熔融塩を用いることで水溶液系の電解液に比べて一桁大きい電解電流を通ずることが可能となる。他方、後半の報告では水溶液系のワット浴で電気めっきを行っているが、強力な磁場が得られる超電導マグネットを用いている。このように、磁場効果がより発現されやすい条件の下で電析を行い、電析に対する磁場印加の有用性を検討すると共に、得られた結果を基に磁場を利用した革新的電析プロセスの確立を目指す。

さて、本研究論文は第1章～第4章により構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論で磁場応用技術の歴史、磁場を利用した電析に関する従来の研究、電析の関連技術など本研究テーマの背景について、また、本研究の目的について記す。

第2章では熔融塩からの磁場中電析について述べる。電析物としてAl-Mnの共析層が形成される熔融塩を用い、陰極に対して平行(電解電流に対して垂直)な方向に強度0~0.3Tの直流磁場を印加しつつ電析を行う。これを通してローレンツ力により引き起こされる電解液の流動が、電析表面性状に及ぼす影響を検討する。また、これと並行してローレンツ力を考慮に入れた境界層モデルを基に物質移動速度を解析的に導出し、得られた理論値を実験結果と比較することによりモデルの妥当性を検証する。

第3章は磁場を利用した新たな複合めっき法について記す。Al₂O₃粒子を添加したワット浴を用い、数T程度の強力な磁場を印加しつつ、これと平行に電解電流を流すことでNi/Al₂O₃複合めっきの成膜を行う。絶縁体であるAl₂O₃粒子が

存在する電解液の中で磁場と電解電流との相互作用により発生するローレンツ力の液流動効果について考察を進めることで、本複合めっきを可能にする基本的原理を述べる。また、本手法を利用しためっき皮膜中の Al_2O_3 粒子の分布を制御したテーラーメイドの皮膜作製法、すなわち、 Al_2O_3 粒子をめっき皮膜中にハニカム状、あるいは、陰極に付与した条痕に沿って配列させるなど、従来法では作製不可能であった複合材料の創製に道を開く本手法の原理、および、その応用について言及する。

最後に、第 4 章では第 1 章～第 3 章を総括し、本研究で得られた成果のまとめを記す。

(参考文献)

- (1) 太田恵造 : 磁気工学の基礎 I (1982) 共立出版
- (2) 山辺恵造 : 金属, **68** (1998) 84
- (3) R.M.Bozorth ; Phys. Rev. , **26** (1925) 553
- (4) A.Perrier, C. Mermod ; Helv. Phys. Acta , **26** (1938) 362
- (5) A.Perrier, C. Mermod, E.B. Walter ; Helv. Chim. Acta, **26** (1943) 1861
- (6) E.J.Center, R.C.Overbeck, D.L.Chase ; Anal. Chem. , **23** (1951) 1861
- (7) L.Yang ; J.Electrochem. Soc. , **101** (1954) 456
- (8) M.L.Ismail, T.Z.Fahidy ; J. Appl. Electrochem. , **11** (1981) 543
- (9) 最新表面処理技術総覧編集委員会 : 最新表面処理技術総覧 (1977) 産業技術サービスセンター
- (10) J. O'M Bockris, B. E. Conway ; Modern Aspects of Electrochemistry No.3, (1964) Butterworths
- (11) J. O'M Bockris, G. A. Razumney ; Fundamental Aspects of Electrocrystallization, (1967) Pulemum Press.
- (12) 尾形幹夫 ; 金属表面技術, **30** (1979) 103
- (13) M. A. Ghabashy M. A. Fawzy ; Bull. Electrochem., **2** (1986) 173
- (14) A. Chiba, A. Hosokawa, T. Ogawa ; Surf. Coat. Technol., **27** (1986) 131
- (15) 千葉淳, 岡田真人, 小川忠彦 ; 防食技術, **37** (1988) 259
- (16) T. Z. Fahidy ; Electrochem. Acta, **18** (1973) 607
- (17) R. Aogaki, K. Fueki, T. Mukaibo ; DENKI KAGAKU, **43** (1975) 504
- (18) R. Aogaki, K. Fueki, T. Mukaibo ; DENKI KAGAKU, **43** (1975) 509
- (19) M. Mohamta, T. Z. Fahidy ; J. Appl. Electrochem., **8** (1978) 5
- (20) G.Hinds, J. M. D. Coey, M. G. E. Lyons ; Electrochem. Commun., **3** (2001) 215

- (21) C. O. Reilly, G. Hinds, J. M. D. Coey ; J. Electrochem. Soc., **148** (2001)
C674
- (22) I. Tabakovic, S. Riemer, V. Vas'ko, V. Sapozhnikov, M. Kief ; J. Electro-
chem. Soc., **150** (2003) C635
- (23) L. Yang ; J. Electrochem. Soc., **101** (1954) 456
- (24) M. Perakh ; J. Electrochem. Soc., **122** (1972) 1260
- (25) M. Perakh ; J. Electrochem. Soc., **122** (1972) 1263
- (26) 谷口貴久 ; 修士論文 (2000) 名古屋大学
- (27) T.Taniguchi, K.Sassa, T.Yamada and S.Asai ; Mater. Trans., JIM, **41, 8**
(2000) 981
- (28) 電気鍍金研究会編 ; 次世代めっき技術 (2004) 日刊工業新聞社
- (29) 逢坂哲弥 ; 湿式法を利用したエレクトロニクス高機能薄膜作成法 (1992)
広信社・総合工学出版界

第2章 熔融塩電析における磁場応用技術

2.1 緒言

磁場印加の下で電析を行いMHD（電磁流体力学）効果を狙った研究は、従来から多数行われている。例を挙げれば、電析時の磁場印加による電流効率の向上⁽¹⁾、デンドライト成長の抑制⁽²⁾、限界電流密度の増加⁽³⁾、あるいは、金属溶解の抑制・促進⁽⁴⁾などMHDによる種々の効果が報告なされている。しかしながら、取扱いの容易性からその研究の対象は水溶液系の電析に限られている。そもそも電析時のMHD効果は、印加された磁場の強さと電解電流に比例するローレンツ力に起因する電解液の攪拌効果が主たる要因とされている。ところで、熔融塩浴は一般に、水溶液に比べて電気伝導度が高く、臨界電流が大きいために高い電解電流の通電が可能である。そのため、水溶液系に比べて、より大きなMHD効果が得られると期待できる。一方、熔融塩から金属を固体状態で電析させるとデンドライト状あるいはパウダー状となり易く、電析物の間隙に熔融塩が捕捉される。そのため、熔融塩電解の工業的な成功例は液体金属の析出に限られていた。ところが、最近、熔融塩電析でアルミニウムとマンガンの共析物皮膜を得ると、電着層は平滑な鏡面となり、優れた耐食性を呈し、かつ、高い生産性を有することが報告された⁽⁵⁾、⁽⁶⁾。そこで、本研究では、熔融塩を用いて高電流密度の条件で磁場中電析を行い、電析現象に及ぼす印加磁場の効果について検討したので報告する。

2.2 実験方法

使用した熔融塩は無水 AlCl_3 と NaCl を 2:1 のモル比で混合し、不活性ガス雰囲気中で $200 \pm 5^\circ\text{C}$ に加熱作製したものである。ここで AlCl_3 は特級試薬を還元昇華法により精製したものを、 NaCl は特級試薬を約 350°C で 18000 s (5hr) 加熱乾燥したものをを用いた。この熔融塩浴に含まれる微量の不純物を除去するために、純 Al の電極を用いて 3600 s (1hr) 電解を行い精製した。その後、 250°C で 18000 s (5hr) 加熱乾燥させた 5mass% の MnCl_2 を添加して溶解させ、さらに 3600 s 予備電解した。電解セルの模式図を Fig.2.1 に示す。ここで、陰極には軟鋼の平板を用い、これを耐水ペーパーで 1000 番まで研磨し、乾燥、脱脂、洗浄した後、電解セル内に設置し、その両サイドに対極として純 Al の平板を置いた。電析の開始に先立ち、約 4 秒陽極通電することにより基板表面を活性化した。電析は定電流電源により $300 \sim 2000 \text{Am}^{-2}$ の一定電流を印加し、同時に、常伝導磁石により $0 \sim 0.3 \text{T}$ の直流磁場を電流に対して垂直方向(陰極に対して平行)に印加した。電析を 1800 s (0.5hr) 行った後、直ちに浴から陰極板試料を取り出し表面に付着した熔融塩を水洗して取り除き、乾燥した。その後、電析物の表面の光沢や断面の凹凸などを目視および顕微鏡観察をすることによって、電析皮膜の良否を評価した。また、ポテンショスタットを用い電位規制の下でカソード分極させ、磁場を印加した ($B=0.3 \text{T}$) 場合としない場合での分極曲線を比較した。その際に基準電極として純 Al 板を使用した。

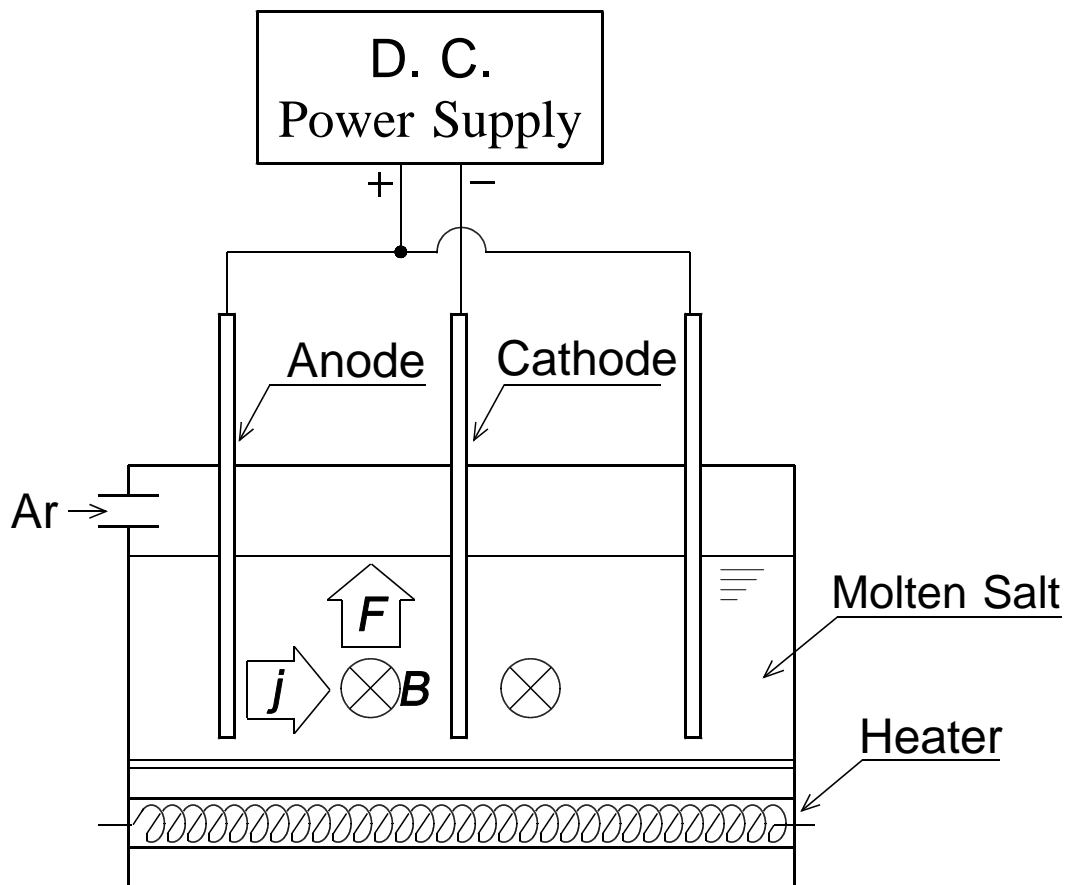


Fig.2.1 Schematic view of molten salt cell.

2.3 実験結果

所定の電流密度を通じて電析する際の、電析皮膜表面の性状に及ぼす印加磁場の効果は以下のものであった。電析電流密度 400Am^{-2} の場合には、電析皮膜表面は磁場印加に関係なく金属光沢を帯びた鏡面となり、断面の観察からも電析層は平滑であることが確認された。電流密度が 1000 および 1500Am^{-2} では、磁場を印加しないと表面は金属光沢を失い、白色で凹凸のある電着面となったが、 0.3T の磁場を印加すると金属光沢を有する平滑な面となった。さらに電流密度を上げて 2000Am^{-2} とすると、磁場無印加の場合は表面が黒っぽい層で覆われ、これを水洗すると基板から剥離してしまった。この電流密度で 0.3T の磁場を印加すると金属光沢は呈しないものの、白色を帯びた凹凸面となった。Fig.2.2 および Fig.2.3 に外観写真と断面の顕微鏡写真の一例を示す。

表面の金属光沢の有無により上の結果を整理すると Fig.2.4 のようにまとめられる。図中、斜線でハッチングした部分は光沢を呈した領域を示す。この図から明らかのように、比較的低電流密度の電析は磁場印加の有無に関わらず光沢を有するが、電解電流密度を増加するに従い、印加磁場の効果が現れてくる。すなわち、磁場が存在しない場合には電流密度が 600Am^{-2} より大きい時には光沢面にならないが、 700Am^{-2} の電流密度でも 0.15T 以上の磁場を、 1500Am^{-2} の電流密度では 0.3T 以上の磁場を印加することにより、金属光沢を有する電析面が得られた。

以上の実験では、陰極の基板として軟鋼を選んだ。その理由は、工業的に使用される可能性が高いことや、電析層と基板との密着性がよいことなどにある。ところが、軟鋼は強磁性体であるため磁束はもっぱら軟鋼内部を通過し、その周囲を通過する磁束の減少が危惧された。Fig.2.4 に示した磁束密度の値は、強磁性体である基板が磁極間に存在しない下で測定したものであったので、ここで磁極間に軟鋼が存在する下での磁場の強さ(有効磁束密度)を推定する必要がある。軟鋼

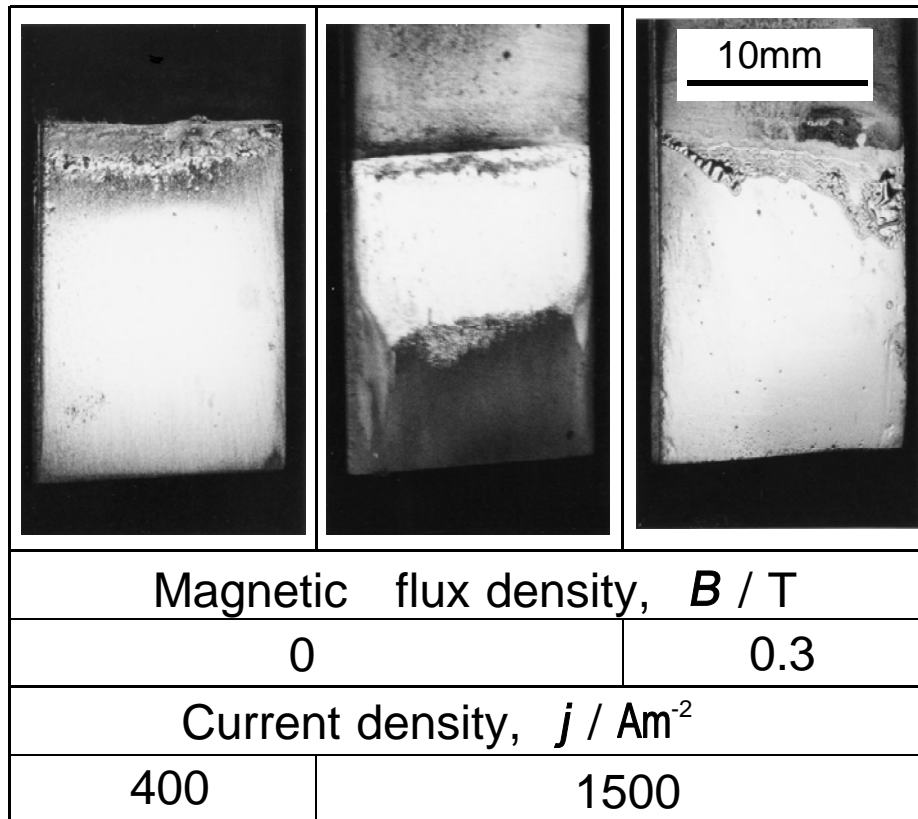


Fig.2.2 Surface appearance of the deposits obtained with and without magnetic field .

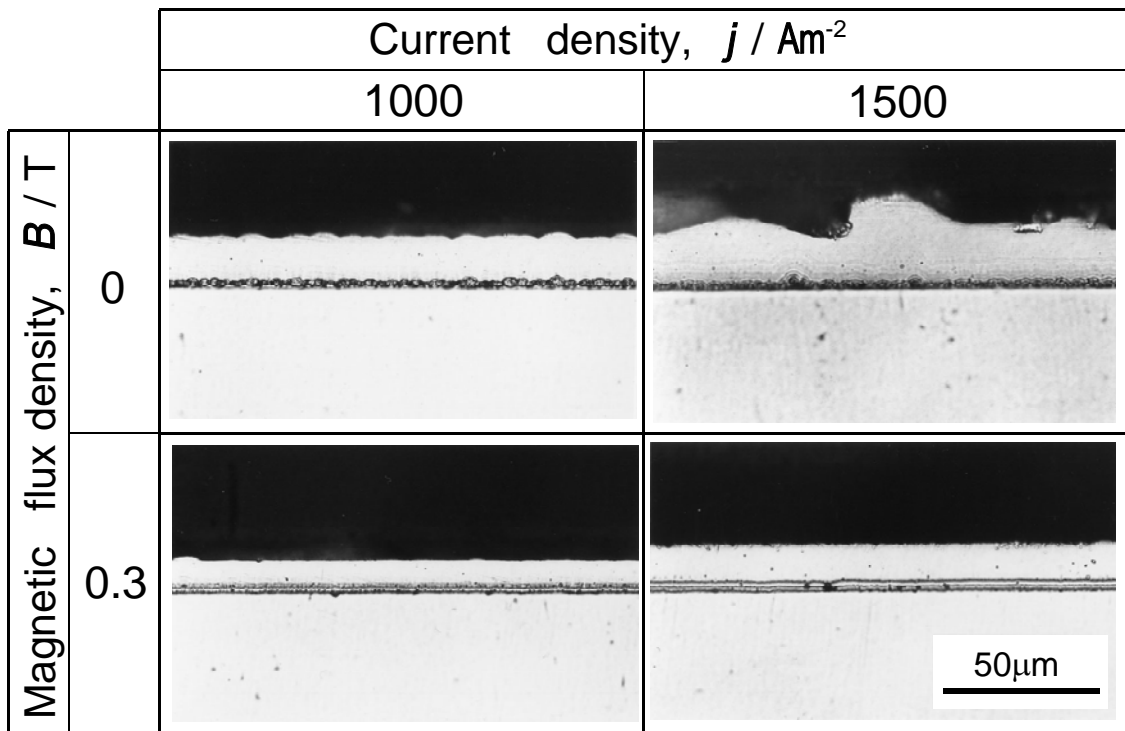


Fig.2.3 Cross-sectional appearance of the deposits obtained with and without magnetic field .

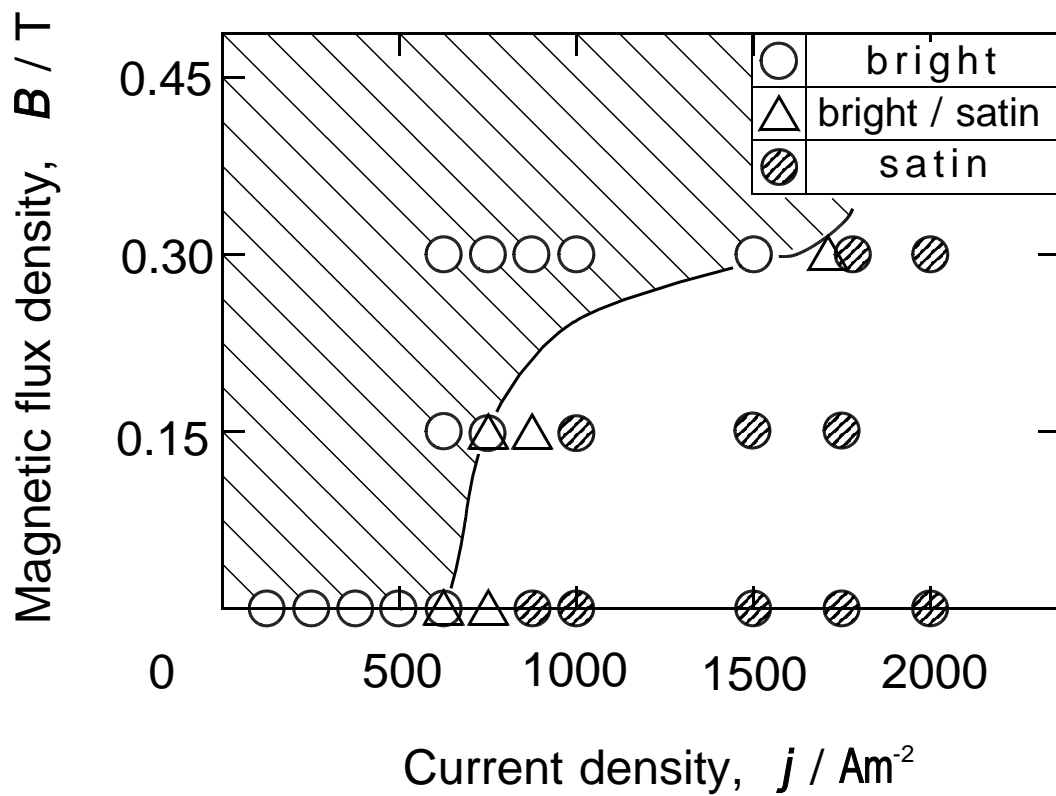


Fig.2.4 Deposit quality classification under current density and applied magnetic flux density.

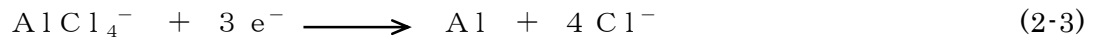
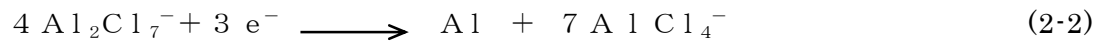
の飽和磁束密度は 2.15T であり，この値を越えるまで磁束は軟鋼内部を通過し，それを越えた分は軟鋼の周囲を通過するとして，有効磁束密度 B_{eff} を求めると (2-1)式が得られる．

$$B_{eff} = B - 2.15(l_e/l_m) \quad (2-1)$$

ここで， B は軟鋼が存在しない下での印加磁束密度であり， l_e ， l_m はそれぞれ Fig.2.5 に示すように，陰極基板の板厚と磁極の幅を表す． Fig.2.6 に l_e/l_m をパラメーターとした (2-1)式の関係と軟鋼が存在する下での磁束密度の実測値とを示した．実際の電極基板には板厚が約 1mm の平板を，磁極には直径が約 30mm の円柱を使用したので $l_e/l_m = 1/30$ となるが，実測値は $B \geq 0.15T$ で $l_e/l_m \approx 1/37$ と置いた式で近似できることがわかる．

次に，カソード分極曲線に及ぼす印加磁場の影響を Fig.2.7 に示す．アルミニウムの電析反応に 0.3T の外部磁場を印加すると，ほぼ全電位域にわたってカソード電流は増加した．千葉⁽⁷⁾ は磁場の印加が電極反応，物質移動の両者に影響を及ぼすと述べている．しかし，この種の熔融塩浴では物質移動が律速過程となっていると考えられ⁽⁵⁾，Fig.2.7 で反応速度が増加したのは，磁場の印加により熔融塩浴に流動が生じ，電極近傍における拡散層内の物質移動が促進されたためと考えられる．また，Fig.2.7 に示されるように，電流密度のかなり小さい領域から磁場の影響が現れていることから，ほぼ全電位域において律速過程はイオンの電極への移動であるといえる．

本実験の熔融塩組成ではアルミニウムイオンは Al^{3+} のかたちでは存在しておらず， $Al_2Cl_7^-$ あるいは $AlCl_4^-$ のアニオン錯体を形成し，それらが金属として析出する反応は，それぞれ，次のようになると報告されている⁽⁸⁾．



この二つの反応うち、過電圧が小さい場合には(2-2)式の反応が、より大きな過電圧のもとでは(2-3)式の反応が進行し、良好なアルミニウムの電析は(2-2)式の反応によってもたらされると報告されている⁽⁵⁾。この知見を踏まえて、以下に Al_2Cl_7^- の移動現象が電析の良否にどのように関わっているかを磁場の影響を考慮して考察する。

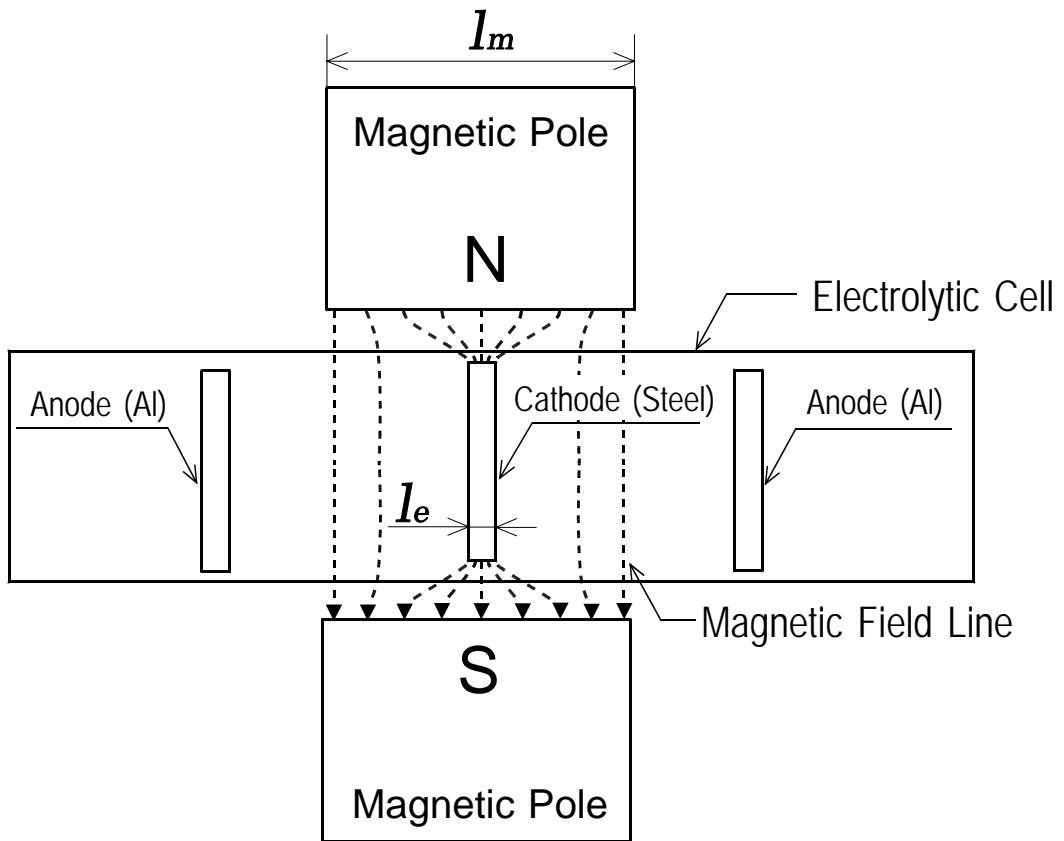


Fig.2.5 Top view of the apparatus

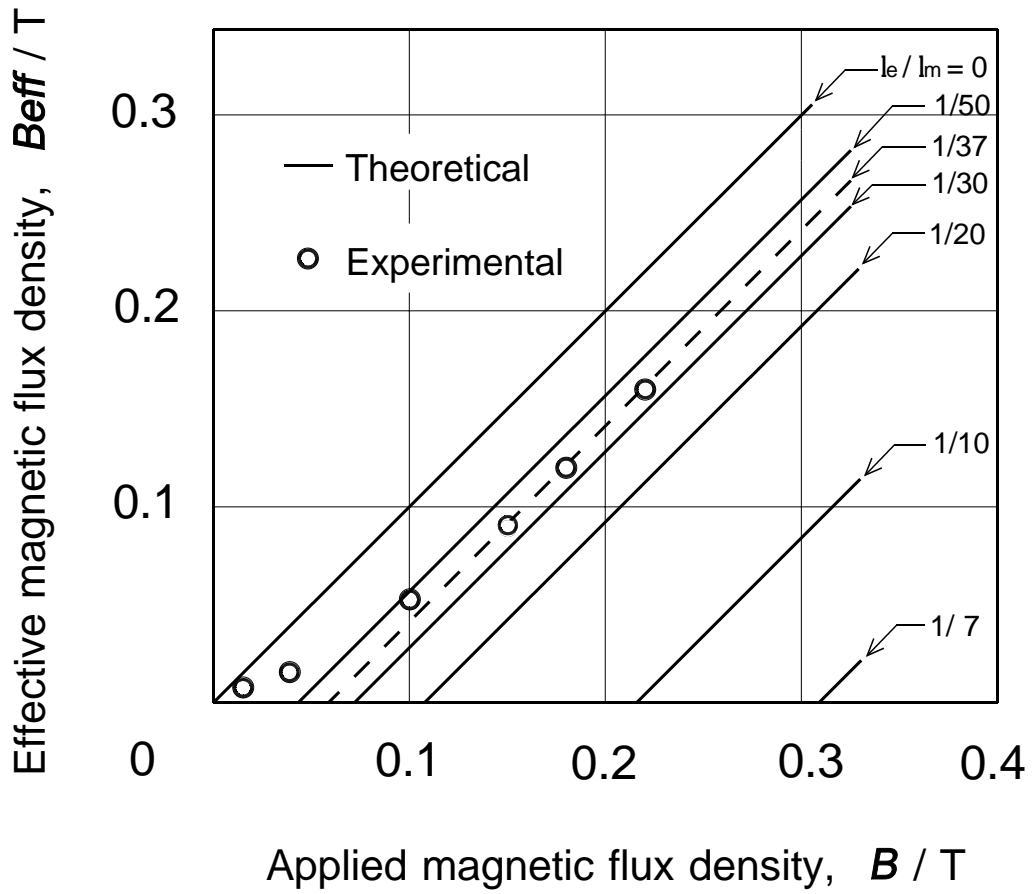


Fig.2.6 Relations between applied and effective magnetic flux densities.

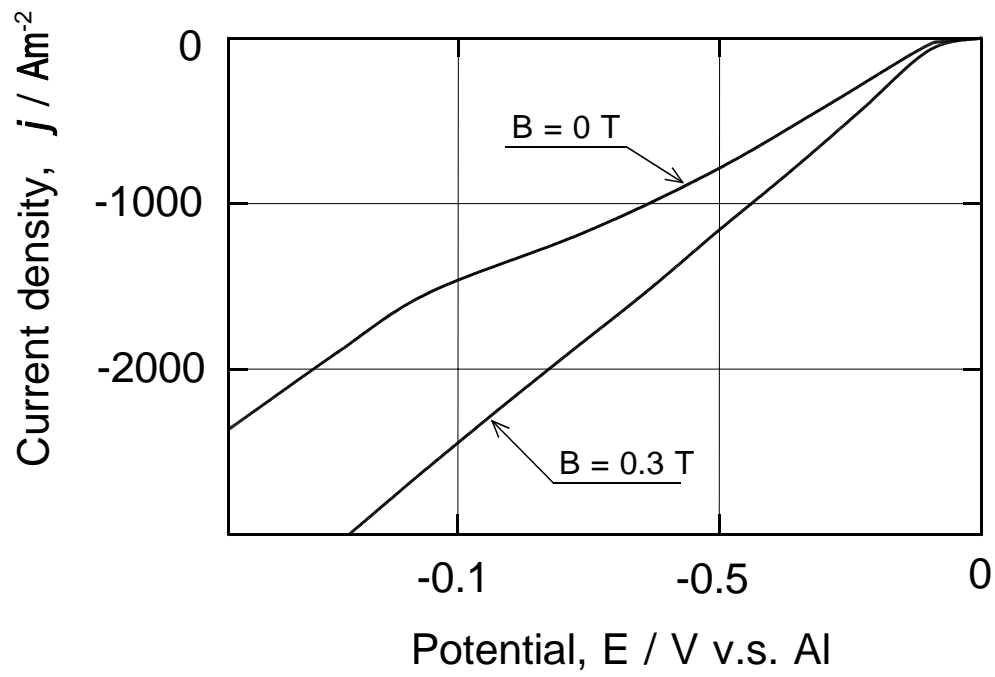


Fig.2.7 Cathode polarization curves obtained with and without magnetic flux.

2.4 理論解析と考察

定常状態では電解液本体のイオン濃度は自然対流等によってほぼ均一になっているが、電極近傍には濃度境界層(拡散層)が存在し、電極への物質移動速度を規定する。液本体に流れ(強制対流)がある場合には拡散層厚さは液本体の主流速度 u_∞ に依存する。ここでは先ず、 u_∞ に関する運動方程式として(2-4)式をたて、 u_∞ とローレンツ力との関係を導出する。

$$(u_\infty \cdot \nabla) u_\infty = -(1/\rho_\infty) \nabla p + g + j \times B / \rho_\infty \quad (2-4)$$

ここで ρ_∞, p, g, j, B は、それぞれ、液体の密度、圧力、重力加速度、アノードからカソードに向かって流れる電解電流密度および印加磁束密度を示しており、 ∇ はベクトル演算子ナブラ ($\nabla = i_x \partial / \partial x + i_y \partial / \partial y + i_z \partial / \partial z$) を表している。また、(2-4)式を誘導するに当たって、液本体では粘性項は慣性項に比べて小さいとして省略した。この式の右辺第2項目の重力項は $g = -g i_x$ 、第三項目のローレンツ力項は $j \times B = j B i_x$ となり、ともに x 成分のみを有する。さらに、渦無し流れを仮定すると(2-4)式左辺の $(u_\infty \cdot \nabla) u_\infty$ は $\nabla(u_\infty^2/2)$ と表せるので(2-4)式は(2-5)式となる。

$$\nabla(u_\infty^2/2 + p/\rho_\infty + gx - jBx/\rho_\infty) = 0 \quad (2-5)$$

ただし、 $u_\infty \equiv |u_\infty|$ であり、 x は基準点からの距離を示す。この式を積分して(2-6)式を得る。

$$u_\infty^2/2 + p/\rho_\infty + gx - jBx/\rho_\infty = \text{const.} \quad (2-6)$$

これはローレンツ力の項を加えたベルヌーイの式となっている。ところで、電極間の液体の流れはローレンツ力が上向きになるなら Fig.2.8 のようになる。ここで、破線は流線を示している。電極先端の入り口付近では流管の断面は大きいですが、上方に向かうに従いその断面は狭まり流速は増大し、電極の中間あたりで最

大となろう．そこで，電極先端を基準点とし，そこでの流速を $u \approx 0$ とおくと，(2-6)式は(2-7)式となる．

$$u_{\infty}^2/2 + \Delta p / \rho_{\infty} + gx - jBx / \rho_{\infty} = 0 \quad (2-7)$$

ここで， Δp は $\Delta p \equiv p - p_0$ として定義されるもので， p_0 は電極先端における静圧を表す．主流の無限遠 ($y = \infty$) ではローレンツ力および流れの影響は無く，任意の x に対して圧力と重力とは釣り合っていると仮定すれば，後述するように圧力は y 方向に変化しないので，解析の対象としている電極間の任意の x においても，圧力と重力は打ち消し合うことになり，(2-7)式から(2-8)式が得られる．

$$u_{\infty} = \sqrt{2jBx / \rho_{\infty}} \quad (2-8)$$

次に，電極近傍の速度境界層を考える．Fig.2.9 に示すように，ローレンツ力が上向きに作用するならば境界層は電極先端から上方に向かって発達する．流れは奥行き方向 (z 方向) には変化せず，二次元流れとして取り扱うことにする．境界層内での流速の x および y 成分をそれぞれ u, v とすると，連続の式と x 方向の運動量収支式は(2-9)式と(2-10)式となる．

$$\partial u / \partial x + \partial v / \partial y = 0 \quad (2-9)$$

$$\rho u \partial u / \partial x + \rho v \partial u / \partial y = - \partial p / \partial x + \mu \partial^2 u / \partial y^2 - \rho g + jB \quad (2-10)$$

ここで， μ は熔融塩の粘性係数である． y 方向の運動量収支式は $\partial p / \partial y = 0$ であり，これは境界層内，外部について成り立つので，圧力は y 方向には変化せず，主流での圧力がそのまま境界層の内部にまで及ぶことを意味する．ところで，電極中心部付近では主流速度 u_{∞} は x 成分のみを有すると考えられるので，(2-4)式は(2-11)式のように変形できる．

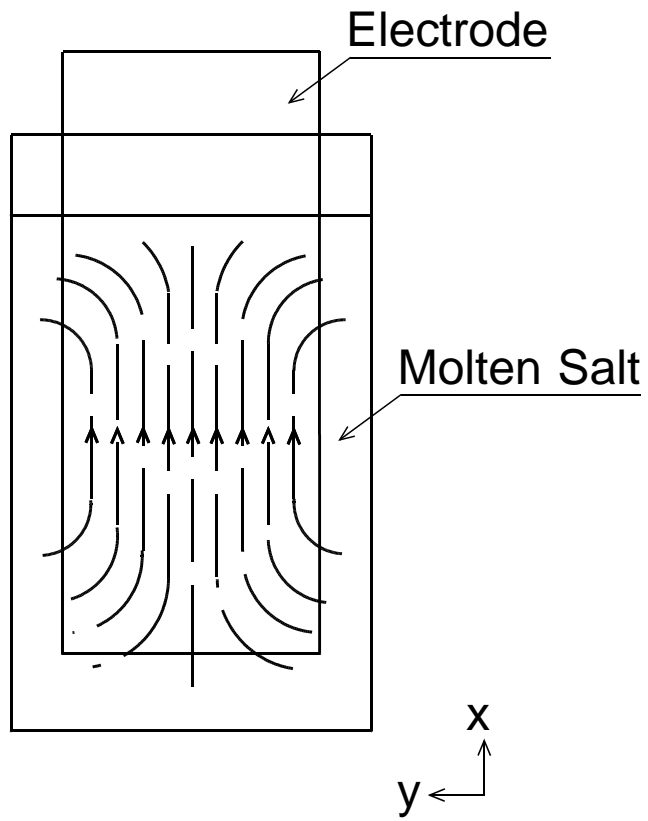


Fig.2.8 Flow pattern of molten salt between electrodes.

$$\rho_{\infty} u_{\infty} \frac{du_{\infty}}{dx} = -\frac{\partial p}{\partial x} - \rho_{\infty} g + jB \quad (2-11)$$

また、(2-10)式の重力項を温度 θ_{∞} のまわりでテーラー展開すると次式となる。

$$\rho g \approx \rho_{\infty} g + \rho_{\infty} \beta g (\theta - \theta_{\infty}) \quad (2-12)$$

ただし β は $\beta \equiv (\partial \rho / \partial \theta)_{\infty} / \rho_{\infty}$ と定義される溶融塩の体積膨張率である。

(2-11)、(2-12)式を(2-10)式に代入して整理すると次式が得られる。

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + \nu \frac{\partial u}{\partial y} = u_{\infty} \frac{du_{\infty}}{dx} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \beta g (\theta - \theta_{\infty}) \quad (2-13)$$

ここで、 ν は溶融塩の動粘性係数で $\nu \equiv \mu / \rho_{\infty}$ と定義される。(2-13)式を $y=0$ で $u=v=0$ 、および $y=\infty$ で $u=u_{\infty}$ の境界条件のもとで解くと(2-14)、(2-15)式を得る。(APPENDIX-A 参照)

$$u / u_{\infty} = 0.90(y/x) \sqrt{u_{\infty} x / \nu} \quad (2-14)$$

$$v / u_{\infty} = -(0.90/8)(y/x)^2 \sqrt{u_{\infty} x / \nu} \quad (2-15)$$

これらの速度分布式を用いて式の展開を行う場合には以下のことを注意すべきである。(2-14)式、(2-15)式は APPENDIX-A に記したように、浮力がローレンツ力に比較して小さく、電極近傍 ($y \approx 0$) でのみ成り立つ式である。したがって、ブシネスク近似で考慮した浮力の項の密度差は無視することができ、 $\rho \approx \rho_{\infty}$ として取り扱う。

なお、Table 2.1 の値⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾を用いて、シュミット数 $Sc (\equiv \nu / D)$ を計算すると $Sc = 4600$ となる。この Sc 数の値は濃度境界層が速度境界層に比べて非常に薄いことを物語っており、電極のごく近傍の速度分布である(2-14)、(2-15)式を用

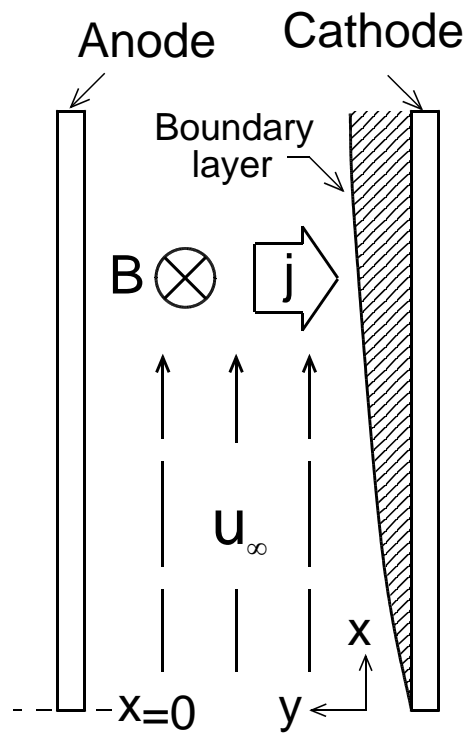


Fig.2.9 Boundary layer model under magnetic field application.

いて物質移動速度を見積ることが可能であることがわかる。ところで、熔融塩のような濃厚な媒体中での物質の輸送現象を記述するには活量を用いるべきであるが、複雑な取扱いになることから近似的に濃度を採用した。また、拡散係数 D は濃度に関係なく一定であると仮定した。以上の仮定に基づいて、 Al_2Cl_7^- の濃度 C の支配方程式を導くと(16)式となる。

$$u(\partial C / \partial x) + v(\partial C / \partial y) = D(\partial^2 C / \partial y^2) + zFD/(RT) \partial (CE_y) / \partial y \quad (2-16)$$

ここで、 z および F はそれぞれイオン価とファラデー一定数を表す(この場合、 $z=3/4$ である)。(2-16)式の右辺第2項は電気泳動の項であるが、熔融塩のように電気伝導度 σ (Table 2.1 参照)が大きい場合には電極間の電場 ($E \approx j / \sigma$) は小さくなるので、この泳動の寄与を無視する。また、 $y=0$ で $C=C_0$ (電極面での濃度) および $y=\infty$ で $C=C_\infty$ (液本体での濃度) の境界条件を満足するように解き、得られた濃度分布式から電極表面 ($y=0$) での濃度勾配を求める。(APPENDIX-B 参照)

$$\partial C / \partial y|_{y=0} = -(1/1.85)(C_0 - C_\infty) \sqrt{u_\infty / (v x)} \text{Sc}^{1/3} \quad (2-17)$$

(2-17)式と(2-8)式を用いると電流密度 j ($= -zFD \partial C / \partial y|_{y=0}$) は(2-18)式のように書き表すことができる。

$$j = -0.555 \{zF(C_0 - C_\infty)\}^{4/3} D^{8/9} v^{-2/9} (B/x / \rho_\infty)^{1/3} \quad (2-18)$$

限界電流密度 j_L のもとでは $C_0=0$ とみなすことができるので、(2-18)式は(2-19)式となる。

$$j_L = 0.555 (zF C_\infty)^{4/3} D^{8/9} v^{-2/9} (B/x / \rho_\infty)^{1/3} \quad (2-19)$$

さらに、全電極長さにわたっての平均限界電流密度 \bar{j}_L は(2-20)式となる。

$$\begin{aligned}\bar{j}_L &= (1/d) \int_0^d j_L dx \\ &= \alpha B^{1/3}\end{aligned}\tag{2-20}$$

ただし, $\alpha \equiv 0.832(zFC_\infty)^{4/3} D^{8/9} \nu^{-2/9} (\rho_\infty d)^{-1/3}$

(2-20)式より限界電流密度は磁場の強さの 1/3 乗に比例することがわかる. そして, その時の比例定数 α の値は Table 2.1 および 2.2 の物性値と電析条件より $\alpha \approx 4.0 \times 10^3 (\text{m}^{-2} \text{kg}^{-1/3} \text{s}^{2/3} \text{A}^{4/3})$ と求まる.

Table 2.1 Physical properties of molten salt
($\text{AlCl}_3 : \text{NaCl}$ 2 : 1 mol%).

Mass density, ρ / kgm^{-3}	1.64×10^3
Viscosity, μ / Nsm^{-2}	3.85×10^{-3}
Electric conductivity, σ / Sm^{-1}	23.9
Concentration of Al_2Cl_7 , $C / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	3.5×10^3
Diffusion coefficient of Al_2Cl_7 , $D / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	5×10^{-10}

Table 2.2 Typical experimental conditions.

Temperature defference, $\theta - \theta_\infty / \text{deg}$	10
Current density, j / Am^{-2}	1500
Effective magnetic flux density, $B_{\text{eff}} / \text{T}$	0.25
Immersed depth of electrode, d / m	0.02

上記の理論展開により限界電流密度と磁場の強さとの関係が求まった。電析電流がこの限界電流密度に達するまでは(2-2)式の反応が優先し、良好な光沢のある電析面が得られるが、それを越えると(2-3)式の反応が進行して電析不良になると考えれば、(2-20)式は電析面が光沢を有する上限の電流密度を与える式と見ることが出来る。この考え方に従って、縦軸に磁束密度の $1/3$ 乗を採って Fig.2.4 を描き直すと Fig.2.10 となる。ただし、磁束密度の値は、(2-1)式を用いて印加磁束密度を有効磁束密度に修正した値を用いた。Fig.2.10 は表面の光沢の有無に関して次の(i)~(iii)の三つの領域に区分できる。

(i) B_{eff} が 0.01T 以下(この条件では APPENDIX-A にあるローレンツ力に対する浮力の比を表す無次元数の値は 2.8 以上になる)の自然対流が支配的となる領域では、限界の電流密度は磁場の強さには関係なく一定となる。

(ii) B_{eff} が 0.01~0.25T の範囲では、浮力とローレンツ力とが拮抗する。

(iii) B_{eff} が 0.25T 以上のローレンツ力に基づく強制対流が支配的となる領域では、限界の電流密度は磁束密度の $1/3$ 乗に比例する。

この図の原点と実験データとを結ぶ直線の傾きから α の値を求めると $\alpha \approx 2.5 \times 10^3$ となる。理論展開を単純化するために導入した種々の仮定を考慮すれば、この α の値は先に求めた理論値(4.0×10^3)とオーダ的に見てよく一致しているといえよう。

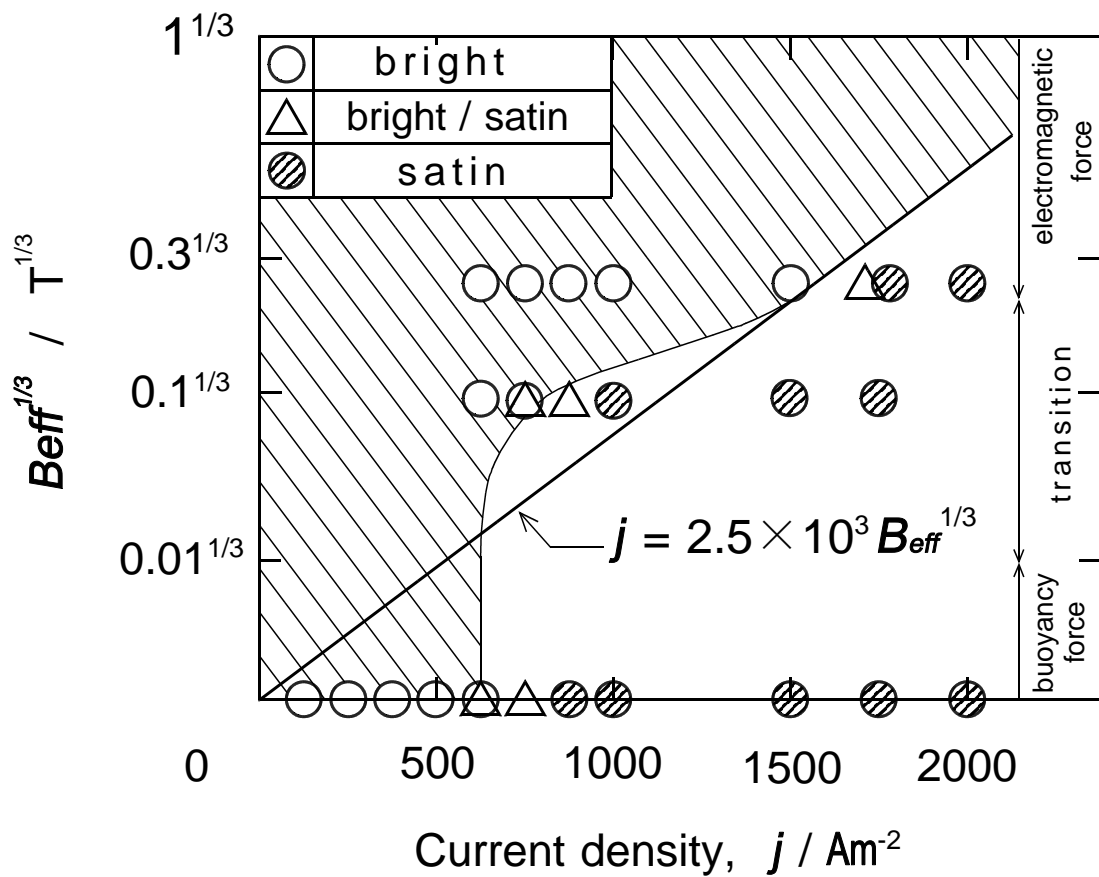


Fig.2.10 The comparison between observed data and theoretical prediction in deposit quality in the plane of current density and 1/3 power of effective magnetic flux density.

2.5 結 言

熔融塩浴を用いたアルミニウムとマンガンの共析電析に磁場を印加する実験とその理論解析とを行い，次の結果を得た．

- (1) 表面に光沢のある良好な電析層を得るための電流密度には上限があり，磁場を印加することによってその上限電流密度を高めることができる．
- (2) 弱い磁場のもとでは自然対流が物質移動の支配的要因になっており，磁場の影響は現れないが，約 0.25T 以上でローレンツ力による強制対流が支配的となり，磁場印加の影響が現れる．
- (3) ローレンツ力に基づく強制対流領域では，光沢のある良好な電析を得るための上限電流密度は磁束密度の 1/3 乗に比例する．

A P P E N D I X - A

先ず, $\eta \equiv (y/x) \sqrt{u_\infty x / \nu}$ なる変数を導入して(2-13)式を常微分方程式に変換する^(1,2). (ζ', ζ'', \dots は $d\zeta/d\eta, d^2\zeta/d\eta^2, \dots$ を表す)

$$\zeta''' + (3/4)\zeta\zeta'' + (1 - \zeta'^2)/2 + \beta g(\theta - \theta_\infty)x/u_\infty^2 = 0 \quad (\text{A-1})$$

$$\text{ただし, } u = \partial\phi/\partial y = u_\infty\zeta' \quad (\text{A-2})$$

$$v = -\partial\phi/\partial x = -\sqrt{u_\infty\nu/x}(3\zeta - \eta\zeta')/4 \quad (\text{A-3})$$

$$\phi \equiv \sqrt{u_\infty\nu x}\zeta(\eta) \quad (\text{A-4})$$

ここで ϕ は流れ関数である. (A-1)式の左辺第4項は(2-8)式を用いると $\rho_\infty\beta g(\theta - \theta_\infty)/(2jB)$ のように変形でき, これはローレンツ力に対する浮力の比を表す無次元数である. Table 2.1 および 2.2 に見られる物性値と電析条件および $\rho_\infty\beta = 8.77 \times 10^{-1} \text{kgm}^{-3} \text{deg}^{-1}$ ($\text{AlCl}_3:\text{NaCl}:\text{KCl}$ が 65:25:10 mol% 熔融塩の密度, 体積膨張率⁽¹¹⁾を用いて試算した)を用いて, この無次元数の値を見積もると約 0.11 となる. すなわち, 本実験で印加したローレンツ力の下では, 浮力はローレンツ力に比較して小さいといえる. よって, 以下においては浮力の項を省いて式展開を行い, ρ と ρ_∞ の区別はしないことにする. 先ず, (A-1)式を満足し, かつ, 境界条件 $\eta = 0$ で $\zeta' = 0$, および $\eta = \infty$ で $\zeta' = 1$ を満たす ζ' を求める. 数値解析によって得た結果を Fig.A に示す. この図から $\eta = 0$ 近傍で次の関係を得る.

$$\zeta' (= u/u_\infty) = 0.90\eta \quad (\text{A-5})$$

上式を積分し, 境界条件 $\eta = 0$ で $\zeta = 0$ を適用すると(A-6)式となる.

$$\zeta = (0.90/2)\eta^2 \quad (\text{A-6})$$

これらの関係を(A-2), (A-3)式に代入すると $y = 0$ 近傍での速度分布式として(2-14)と(2-15)式を得る.

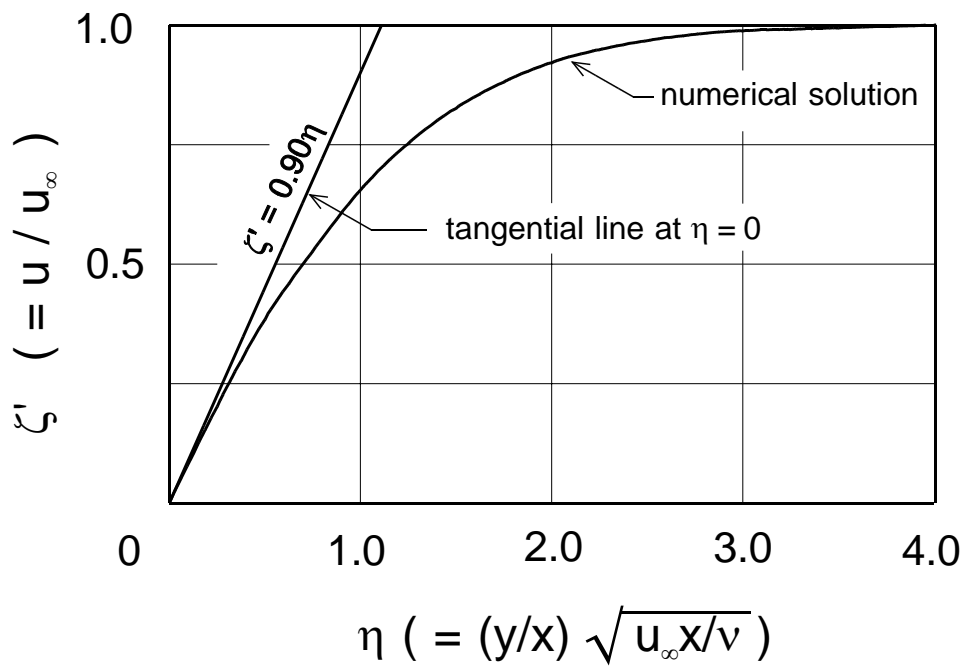


Fig.A Numerical solution of eq.(A-1).

A P P E N D I X - B

APPENDIX-A に示した変数変換((A-2)~(A-4))を施す^(1,2)と(2-16)式は次式の常微分方程式に変形できる。(F'は dF/dη を表す)

$$F'' + (3/4)Sc \zeta F' = 0 \quad (B-1)$$

ただし, $F \equiv (C - C_\infty)/(C_0 - C_\infty)$ である. これに(A-6)式を代入してζをηによって書き直し, 境界条件 η = 0 で F = 0, および η = ∞ で F = 1 を満足するよう解くと次式となる.

$$F' = - \frac{\exp\{-(0.90/8)Sc \eta^3\}}{\int_0^\infty \exp\{-(0.90/8)Sc \eta^3\} d\eta} \quad (B-2)$$

$$F = 1 - \frac{\int_0^\eta \exp\{-(0.90/8)Sc \eta^3\} d\eta}{\int_0^\infty \exp\{-(0.90/8)Sc \eta^3\} d\eta} \quad (B-3)$$

(B-2)式により, 電極上(y=0)での濃度勾配は次式のように与えられる.

$$\begin{aligned} (\partial C / \partial y)_{y=0} &= (C_0 - C_\infty) \sqrt{u_\infty / (\nu x)} F' |_{\eta=0} \\ &= - \frac{1}{0.69 \Gamma(1/3)} (C_0 - C_\infty) \sqrt{u_\infty / (\nu x)} Sc^{1/3} \\ &\approx -(1/1.85)(C_0 - C_\infty) \sqrt{u_\infty / (\nu x)} Sc^{1/3} \end{aligned} \quad (B-4)$$

ここで, Γ()はガンマ関数である.

記号

- B : 印加磁束密度 [T]
 B_{eff} : 有効磁束密度 [T]
 C : イオン濃度 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
 D : 拡散係数 [m^2s^{-1}]
 d : 陰極の浸漬深さ [m]
 E : 電場 [Vm^{-1}]
 g : 重力加速度 [ms^{-2}]
 i_x, i_y, i_z : それぞれ x, y, z 方向の単位ベクトル [-]
 j : 電解電流密度 [Am^{-2}]
 l_e, l_m : それぞれ電極, 磁極の幅 [m]
 p : 圧力 [Pa]
 R : 気体常数 [$\text{m}^2\text{s}^{-2}\text{k}^{-1}$]
 Sc : シュミット数 [-]
 T : 絶対温度 [K]
 u : 流速 [ms^{-1}]
 u : 流速の x 成分 [ms^{-1}]
 v : 流速の y 成分 [ms^{-1}]
- β : 体積膨張率 [K^{-1}]
 ϕ : 流れ関数 [ms^{-1}]
 Γ : ガンマ関数 [-]
 μ : 粘性係数 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 ν : 動粘性係数 [m^2s^{-1}]
 θ : 温度 [K または $^{\circ}\text{C}$]
 ρ : 密度 [kgm^{-3}]
 σ : 電気伝導度 [Sm^{-1}]
 ∇ : ベクトル演算子ナブラ ($\nabla = i_x\partial/\partial x + i_y\partial/\partial y + i_z\partial/\partial z$)

添字

- ∞ : 液本体
 0 : 陰極上

参考文献

- (1) M.A.Ghabashy, M.A.Fawzy : Bull. Electrochem., **2** (1986) 173
- (2) A.Chiba, A.Hosokawa, T.Ogawa : Surf. Coat. Technol., **27** (1986) 131
- (3) R.Aogaki, K.Fueki, T.Mukaibo : 電気化学 **43** (1975) 504
- (4) 千葉淳, 岡田真人, 小川忠彦 : 防食技術, **37** (1988) 259
- (5) 内田淳一, 渋谷敦義, 津田哲明, 山本康博, 瀬戸宏久 : 表面技術, **42** (1991) 200
- (6) G. R. Stafford : J. Electrochem. Soc., **136** (1989) 635
- (7) 千葉淳 : 金属表面技術, **39** (1988), 106
- (8) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造 : 電気化学 **41** (1973) 446
- (9) L.B.Boxall, H.L.Jones, R.A.Osteryoung : J.Electrochem. Soc., **120** (1973)
233
- (10) P.Rolland, G.Mamantov : J. Electrochem. Soc., **123** (1976) 1299
- (11) A.J.Bard : *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* vol. X ,
Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1976) 235, 256
- (12) 甲藤好郎 : 伝熱概論, 養賢堂 (1981) 68

第3章 強磁場を利用した新規複合めっき法

3.1 緒言

前章の研究では常伝導電磁石によって磁場印加をしつつ電析を行った。常伝導電磁石や永久磁石を使用した場合、磁場の出力は最大で1～2 T程度であり、顕著な磁場効果を発現させるためには高い電解電流を通ずることが必要であった。

本章では、最近開発された液体ヘリウム不要の超電導マグネットを用いて磁場印加を行う。この超電導マグネットの出現により数 T以上の強磁場が容易に得られるようになり、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、超電導マグネットで発生させた強磁場を印加した場合、従来のマクロ的な MHD 効果がより顕著に現れることは当然であるが、これとは別に、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、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^{(1),(2)}。

一方、電気化学における代表的なプロセスの一つに電気めっきがある。めっきに対する皮膜機能の向上が求められる中で、複合めっき（分散めっき）は有力な表面高機能化法の一つとして重要性を増している⁽³⁾。従来、複合めっきの実施に当たっては、Fig.3.1 に示すように、主にめっき浴に添加した分散材を機械攪拌し、液中に分散材を懸濁させながらめっきを行う方法が採用されてきた。例えば Ni-P 皮膜中に微細な SiC 粒子を均一分散させて耐摩耗性を向上させた複合めっき皮膜が内燃機関の摺動面に適用されるなど⁽⁴⁾、有効な表面改質法として実用化が進んでいる。

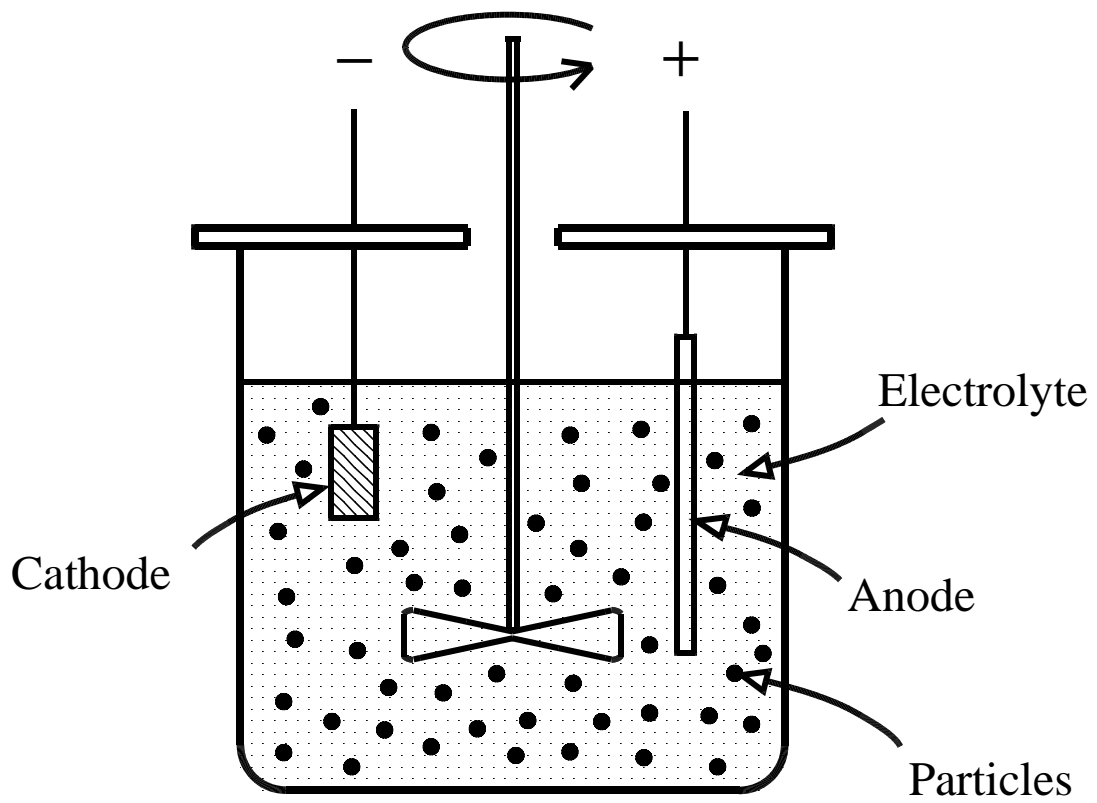


Fig.3.1 A conventional composite plating method.

本章では，機械攪拌に代えて強磁場印加を行う，従来法とは異なるアプローチによる複合めっき法を提案する．すなわち，超電導マグネットにより発生する強磁場を印加しつつ電析を行うことでマイクロ MHD を発現させ，その効果を利用して複合めっき皮膜を得るという方法である．強磁場印加を利用した本手法は，分散粒子が皮膜に取り込まれる原理が従来法とは全く異なるため，種々の特長を有する皮膜が形成されることが考えられる．例えば，従来の複合めっき皮膜に比べ，分散粒子の含有率を大幅に増大させる，あるいは，従来法では適用が不可能であっためっき金属と分散粒子の複合めっき皮膜形成が可能，めっき皮膜内における分散粒子の分布制御の可能性を有する，等を挙げることができる．これらの内，粒子分布制御に焦点を当てて電析実験を進めたところ興味深い結果が得られた．以下に，磁場を利用した本手法により形成した複合めっき皮膜の粒子分散に関する実験結果および分散メカニズムについての検討結果を併せて述べる．

3.2 実験方法

本実験ではニッケルめっき用のワット浴(特級試薬の硫酸ニッケル 240kgm^{-3} , 塩化ニッケル 45kgm^{-3} , ホウ酸 30kgm^{-3} より成る)を用い, これに分散粒子として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を添加した. Al_2O_3 粒子は平均粒子径が $0.3\sim 16\mu\text{m}$ (レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置による測定値) の粒子を用い, めっき浴への Al_2O_3 添加量は, めっき液 1m^3 当たり 10 ないし 20kg とした. 陰極として銅板を用いたが, 特にことわりのない場合, 表面はエメリー紙による粗研磨から始めて最終のバフ研磨により鏡面に仕上げたものを実験に供した. 一部の実験では, 陰極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, 前述した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, 上記のように銅板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.3.2 に模式的に示すような直線状あるいは同心円状の約 $10\sim 20\mu\text{m}$ 間隔の条痕を付け実験に供した. 一方, 陽極には白金平板を使用した. また, 陰極および陽極の面積はともに $0.02\times 0.02\text{m}^2$ とした. Fig.3.3 に示すように電解用セルの中に陰極を水平に, これに対向させて陽極を設置した. その後, 攪拌により液中に粒子を均一分散させためっき液 $1.0\times 10^{-4}\text{m}^3$ を電解セルに満たした. この電解セルを Fig.3.4 に示すように, 超電導マグネット (ボア径 50mm) の強磁場空間内に固定し, 所定の温度 (室温または $40\pm 2^\circ\text{C}$) にてめっきを行った. その際, 陰極に直交する向きに最大 7T の磁場を印加しつつ, 定電流電源にて $200\sim 800\text{Am}^{-2}$ の直流電流を, 全電気量が $1.44\times 10^6\text{Cm}^{-2}$ となるまで通電した. 通電の間, 比重約 4 の Al_2O_3 粒子はめっき液中を沈降し, Fig.3.3 に示すように水平な陰極基板上に堆積するが, そのまま所定の電気量に達するまで電解を続行した. めっき終了後, 試料を水洗, 乾燥し, 目視, 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてめっきの表面性状, 皮膜断面および表面における Al_2O_3 粒子の分布状態を観察した.

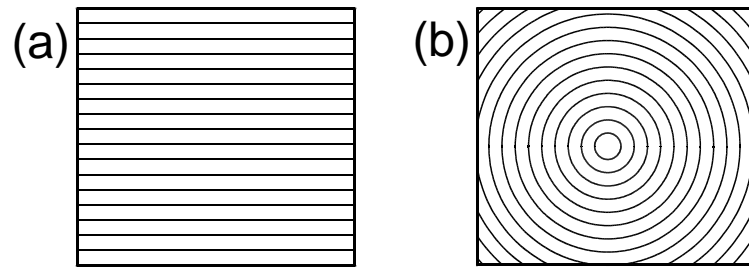


Fig.3.2 Line (a) and vortex (b) groove patterns scratched on a cathode surface.

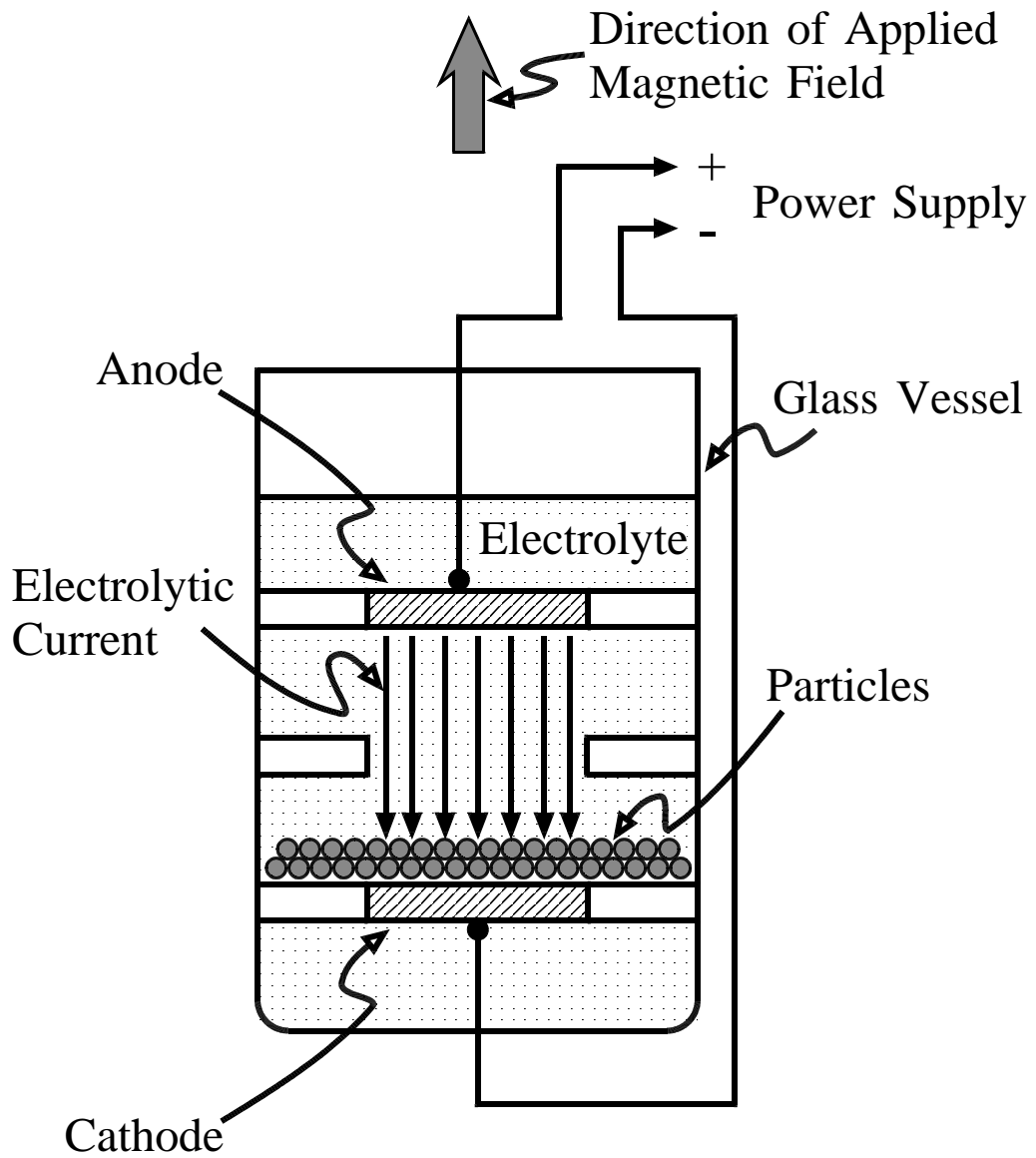


Fig.3.3 Schematic diagram of composite electrodeposition cell.

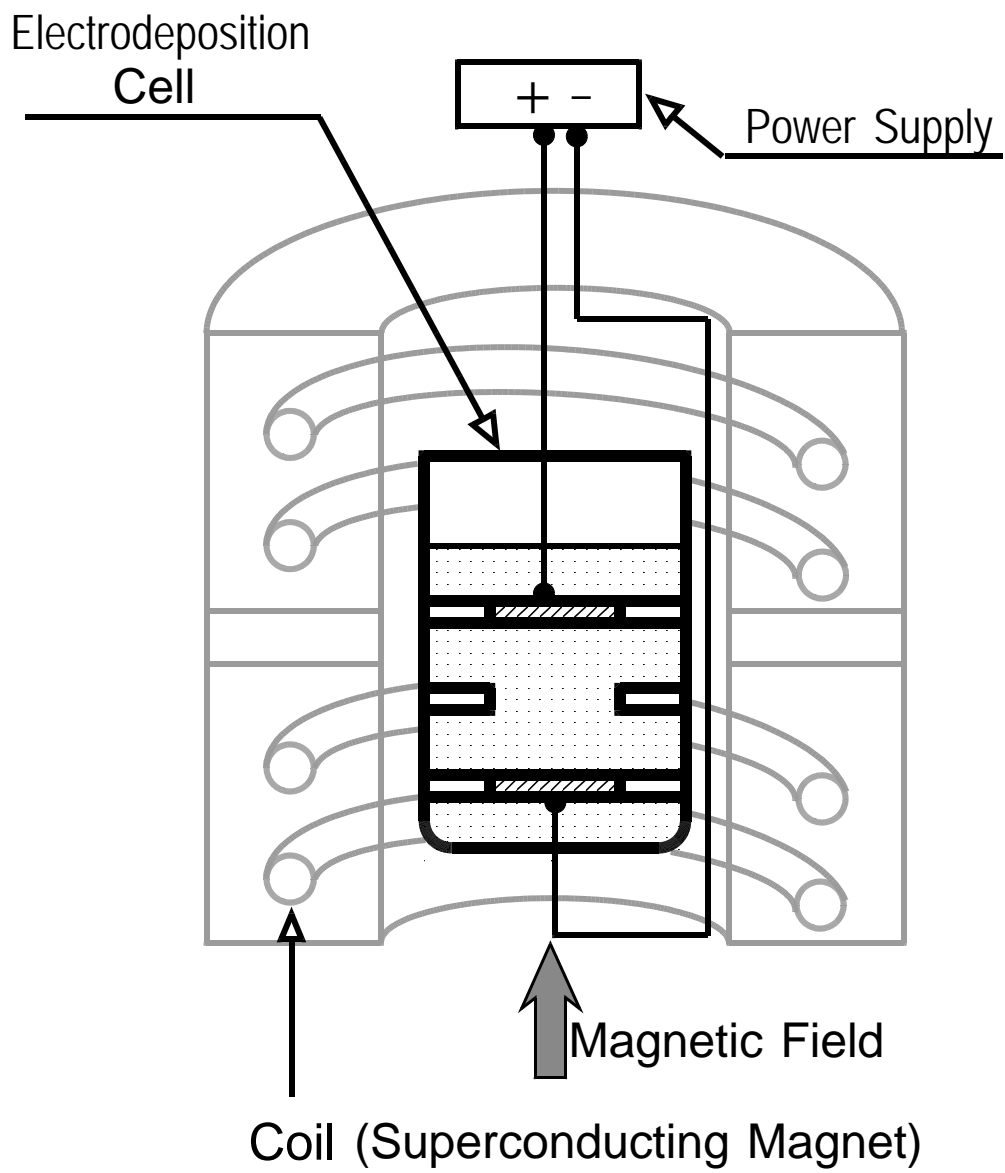


Fig.3.4 Configuration of experimental apparatus.

3.3 実験結果

1 μm の Al_2O_3 粒子 (20kgm^{-3}) を添加したワット浴 (室温) を用い 800Am^{-2} の電流密度の下で印加磁場強度を変えて平滑な陰極にめっき皮膜を形成した。得られた皮膜の表面性状を Fig.3.5 に示す。磁場無印加の場合には表面全体にわたり黒っぽい焦げが生じ、めっき不良となったが、2T の場合には中心部で一部ざらついた面となり、7T の場合には無光沢の平滑で良好な面が得られた。

上記めっき皮膜の断面を顕微鏡により観察した結果を Fig.3.6 に示す。磁場無印加の場合は凹凸の激しい表面となっており、めっき層と素地の銅基板との間に空隙が観察された。めっき終了直後にはこの空隙内は Al_2O_3 粒子が堆積していたが、ニッケル・マトリックスによって固定されていなかったために、その後、試料切断時あるいは研磨時に欠落したと考えられる。これに対し、2T の場合はめっき皮膜内の大部分で粒子が均一に分布しているものの、矢印で示すように、一部に粒子が凝集したままニッケル・マトリックスに取り込まれた箇所が観察された。一方、7T の場合には平滑な表面となり、 Al_2O_3 粒子がめっき皮膜全体にわたってほぼ均一に分布した。

同じサイズ (1 μm) の Al_2O_3 粒子添加のワット浴 (室温) を用い、磁場と電流の値を種々に変化させて同様にめっきを行い成膜した。得られた皮膜の表面性状と磁場強度および電流密度との関係を Fig. 3.7 に示す。図中の実線より上側における白抜きの丸印で示した領域では表面性状の良好なめっきとなる。一方、実線より下側では表面の一部または全体がざらついてめっき不良となる。実線で示した良好な表面性状が得られる下限の値は、電流密度が 500Am^{-2} 以上では次の直線によって整理される。

$$|j| \times |B| = 1.7 \times 10^3 \quad \text{Nm}^{-3} \quad (3-1)$$

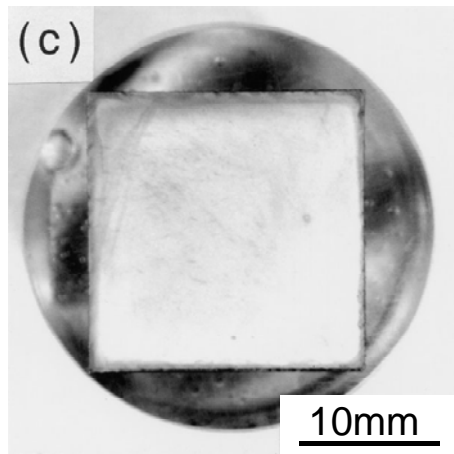
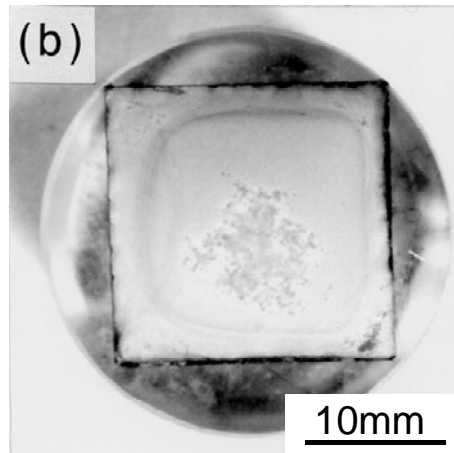
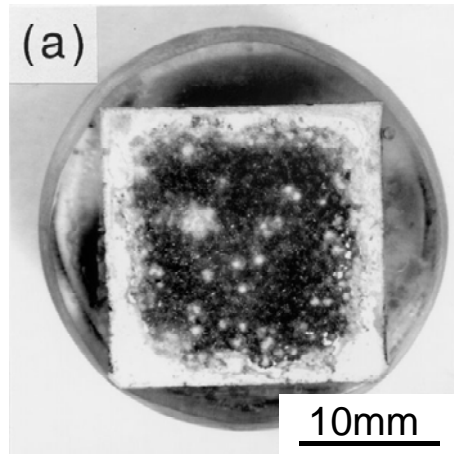


Fig.3.5 Surface aspect of composite platings obtained under the condition of particle diameter : $1\mu\text{m}$, electrolytic current density : 800Am^{-2} , and applied magnetic flux density : (a) 0T , (b) 2T , (c) 7T .

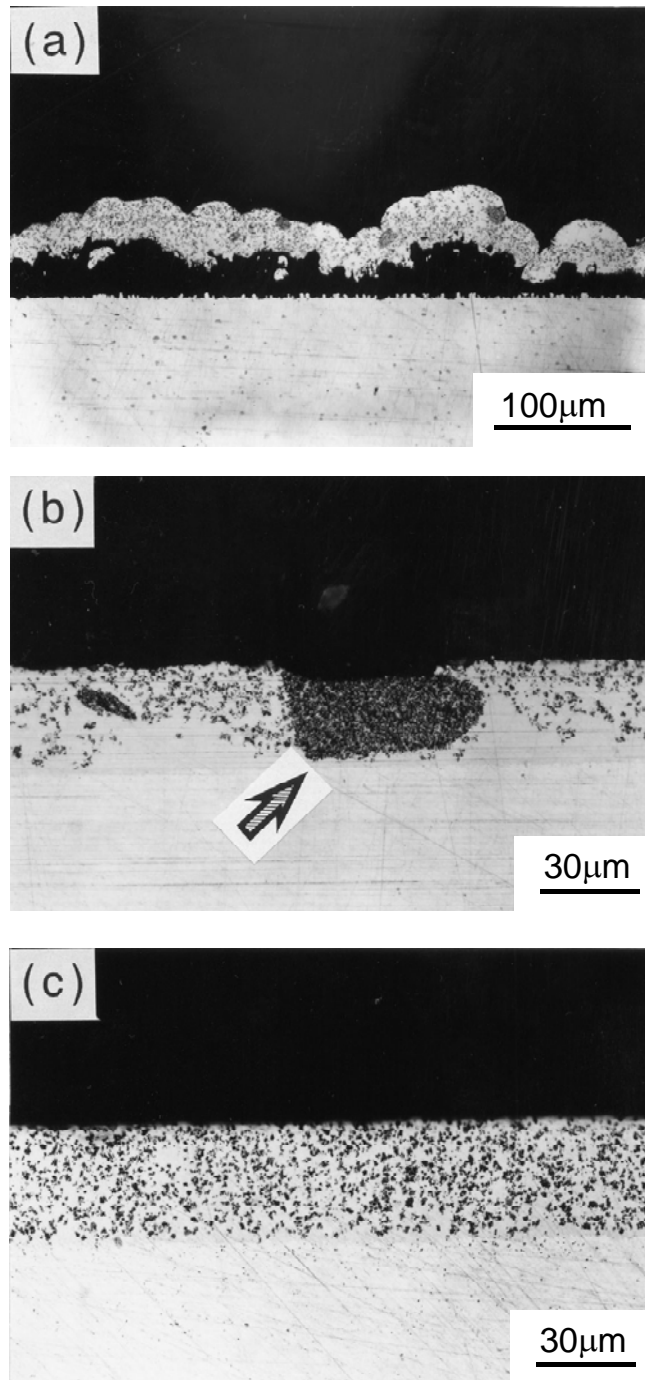


Fig.3.6 Cross - sectional aspect of composite platings obtained under the conditions of particle diameter : $1\mu\text{m}$, electrolytic current density : 800Am^{-2} , and applied magnetic flux density : (a) 0T , (b) 2T , (c) 7T .

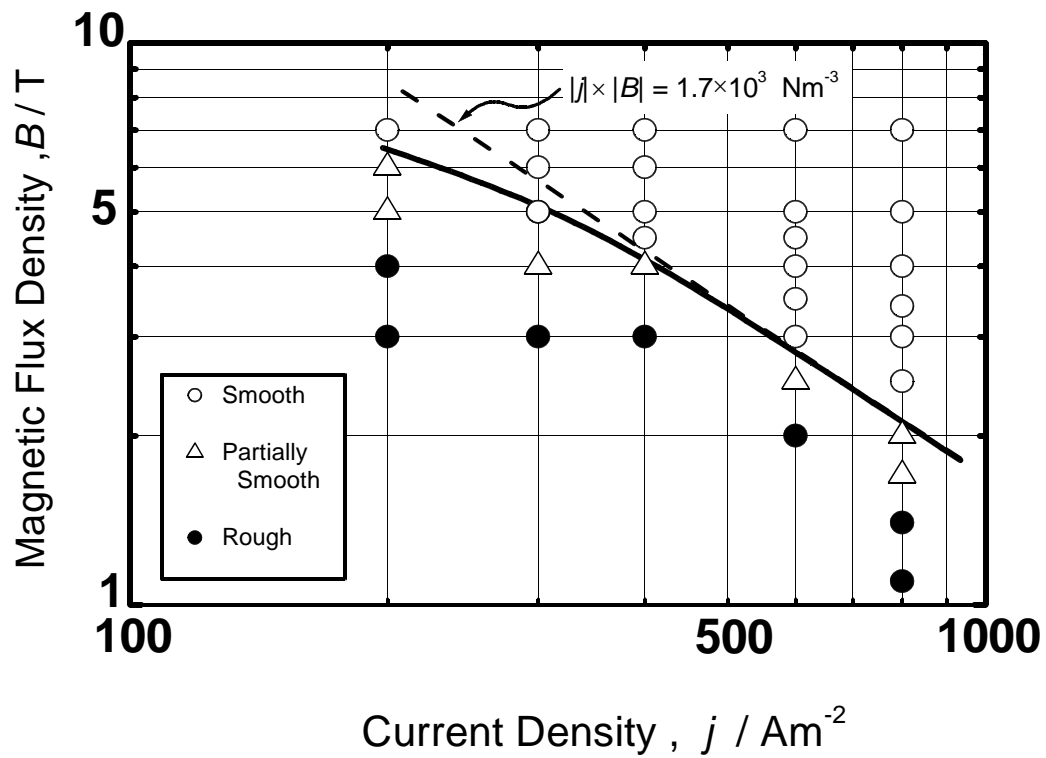


Fig.3.7 Evaluation of surface quality in the plane of electrolytic current and magnetic flux density.

これに対して、 500Am^{-2} より小さい低電流密度側では(3-1)式で示す直線（図中の破線）からはずれ、磁場強度がやや弱い条件でも良好なめっき性状が得られた。

以上、皮膜の表面および断面の観察結果から、めっき皮膜を形成する際に、電解電流と平行にある強度以上の磁場印加を行えば、機械的攪拌を行わなくても複合めっき皮膜を得ることが可能と判明した。次に、粒子径 $8\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を添加したワット浴（室温）を用い、電解電流密（ 800Am^{-2} ）と通電時間（ 1800s ）は一定とし、印加磁場強度を $0.5\sim 7\text{T}$ に変化させて電析を行った。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.3.8 に示す。写真は、左側より $7, 2$ および 0.5T 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 7T 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.3.8 の左端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。 0.5T 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.3.8 の右端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、 2T 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.3.8 の右端の写真と同様、 Al_2O_3 粒子は均一に分散したが、陰極周辺部では Fig.3.8 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、 7T 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。

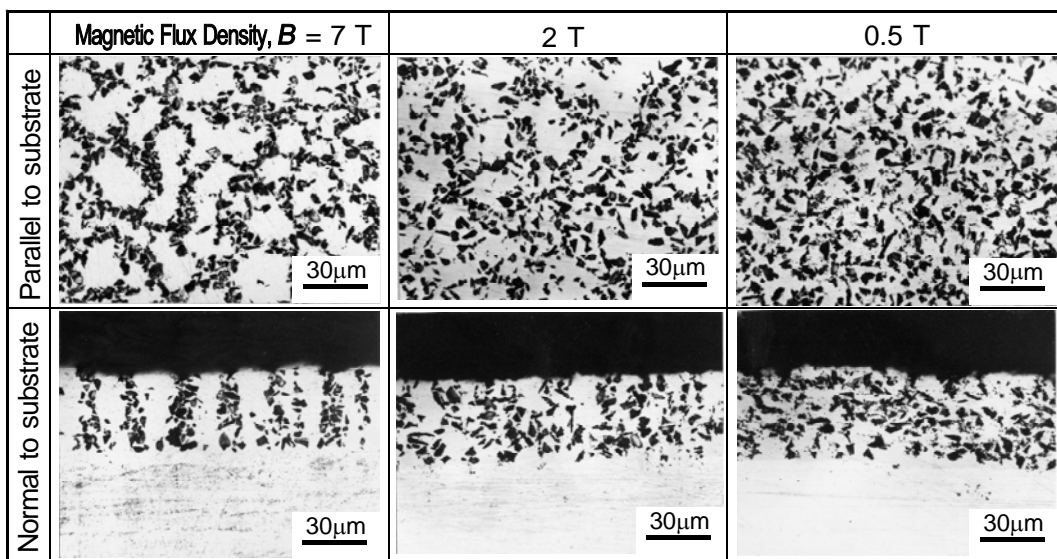


Fig.3.8 Cross - sectional aspect of composite films deposited under the conditions of particle diameter : $8\mu\text{m}$ electrolytic current density : 800 Am^{-2} and applied magnetic flux density : 0.5, 2, 7T.

一方、磁場強度を固定し、電解電流密度を変化させ、他の条件は上記と同様で実験を行った。その結果、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、(3-1)式で示した $|j| \times |B|$ 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ーであることを確認した。

次に、分散材として添加する Al_2O_3 の粒子径を $0.3 \sim 16 \mu\text{m}$ の範囲で変化させ、前記のワット浴を用い、印加磁束密度 7 T 、電解電流密度 400 Am^{-2} 、通電時間 3600 s の条件で電析実験を行った。その際、粒子径が $16 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を 20 kgm^{-3} 添加した場合には、良好なめっき皮膜が得られなかったため、これ以降の実験では他の粒径に対しても Al_2O_3 添加量を浴 1 m^3 に対して 10 kg とした。また、浴温をワット浴めっきで一般に実施されている $213 \pm 2 \text{ K}$ ($40 \pm 2^\circ\text{C}$) に固定した。これらの条件の下で電析実験を行い、得られた皮膜を観察した結果は次の通りである。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.3.9 および Fig.3.10 に示す。粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ および $1 \mu\text{m}$ の場合には Fig.3.9 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.3.10 に示すように、粒子径を $3 \mu\text{m}$ 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.3.11)。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 箇所測定しそ

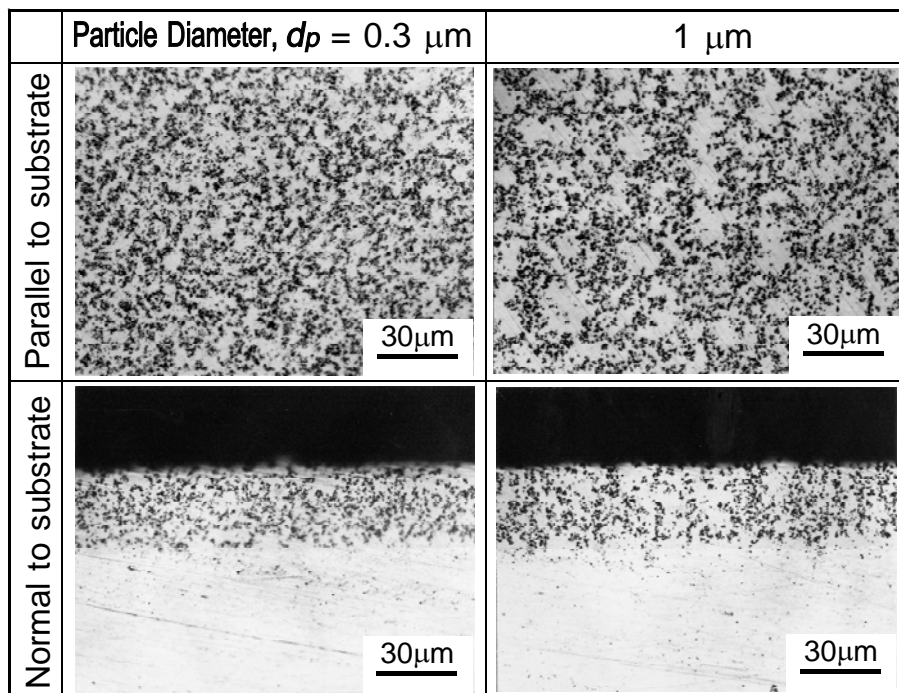


Fig.3.9 Cross - sectional aspect of composite films deposited under the conditions of particle diameters : 0.3, 1 μm , electrolytic current density : 400 Am^{-2} and applied magnetic flux density : 7T.

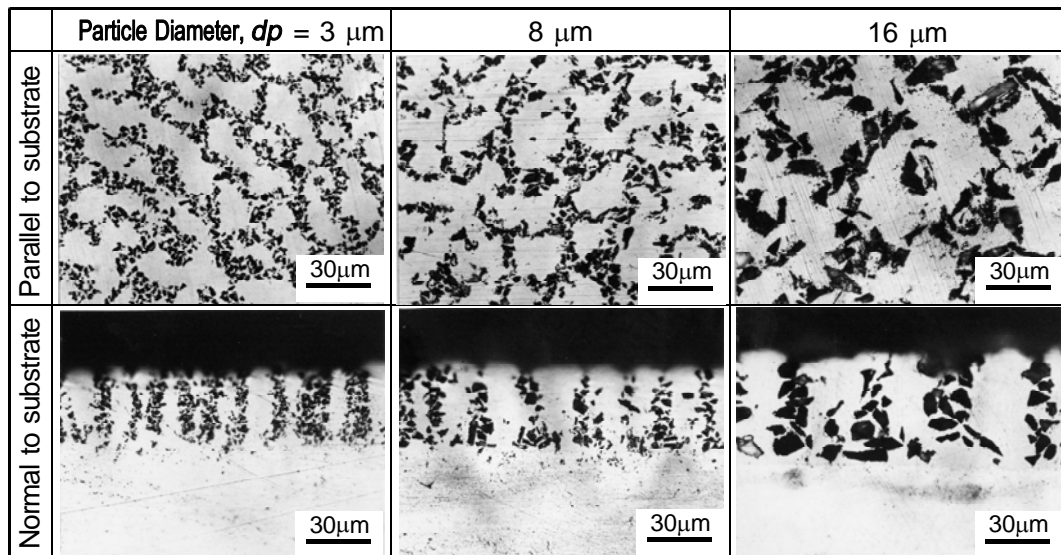


Fig.3.10 Cross - sectional aspect of composite films deposited under the conditions of particle diameters : 3, 8, 16 μm , electrolytic current density : 400 Am^{-2} and applied magnetic flux density : 7T .

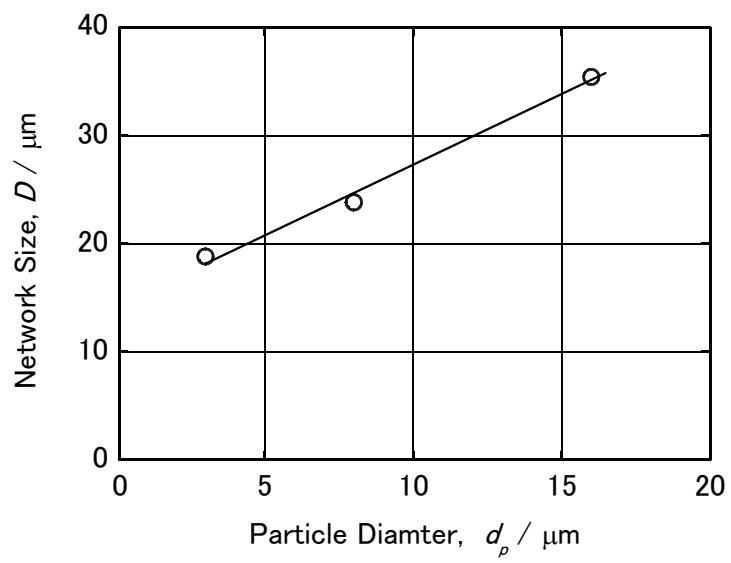


Fig.3.11 Relationship between a particle diameter and network size.

の平均値を採用した。Fig.3.11 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線形関係になることが確認できた。

以上の結果をもとに、皮膜内の Al_2O_3 粒子の分散状態を粒子径と $|j| \times |B|$ によって整理すると Fig.3.12 に示すマップが得られる。この図の中で、㉑の領域は $|j| \times |B|$ の値が小さい場合であって、この場合には粒径に関わりなくめっき表面に焦げやざらつきが生じ良好なめっきが得られない。㉒の領域は $|j| \times |B|$ の値があるしきい値以上、すなわち、良好な複合めっき皮膜を得るための下限の値を上回る場合で、かつ、粒子径が小さい場合である。この領域では粒子は常に均一分散となる。㉓の領域は粒子径が比較的大きく（約 $3 \mu\text{m}$ 以上）、かつ、 $|j| \times |B|$ の値がしきい値をやや上回っている場合であり、この時も Al_2O_3 粒子は皮膜中に均一分散する。㉔の領域は㉓と同様に比較的粒子径が大きい場合で、かつ、 $|j| \times |B|$ の値は㉓の領域よりさらに大きい場合、すなわち、しきい値を十分に上回っている場合である。この領域では皮膜中に Al_2O_3 粒子はハニカム状の分布となる。このように、粒子径、電解電流密度、印加磁場強度を適切に設定することで皮膜中の Al_2O_3 粒子の分布を均一分散、またはハニカム状分散に制御することが可能となる。

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.3.13 および Fig.3.14 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 400Am^{-2} 、通電時間 3600s 、印加磁場強度 7T 、また、 Al_2O_3 粒子は粒径 $8 \mu\text{m}$ とした。Fig.3.13 から明らかのように、横断面において Al_2O_3 粒子は陰極の条痕模様に対応して直線状に整列した。また、Fig.3.13 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。これらの写真観察結果から、Fig.3.15 に示すように、付与した直線状条痕に対応してめっき皮膜の厚さ方向に整列した Al_2O_3 粒子は層状の分布を形成し、それぞれの層はほぼ等間隔で皮膜内に並んでいると

考えられる．また，同心円状に条痕付与した場合も Fig.3.11 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．

以上の結果から，陰極の表面に種々のパターンの条痕を付与することで，その条痕パターンに対応して分散粒子が配列した複合めっき皮膜が形成できることが明らかとなった．

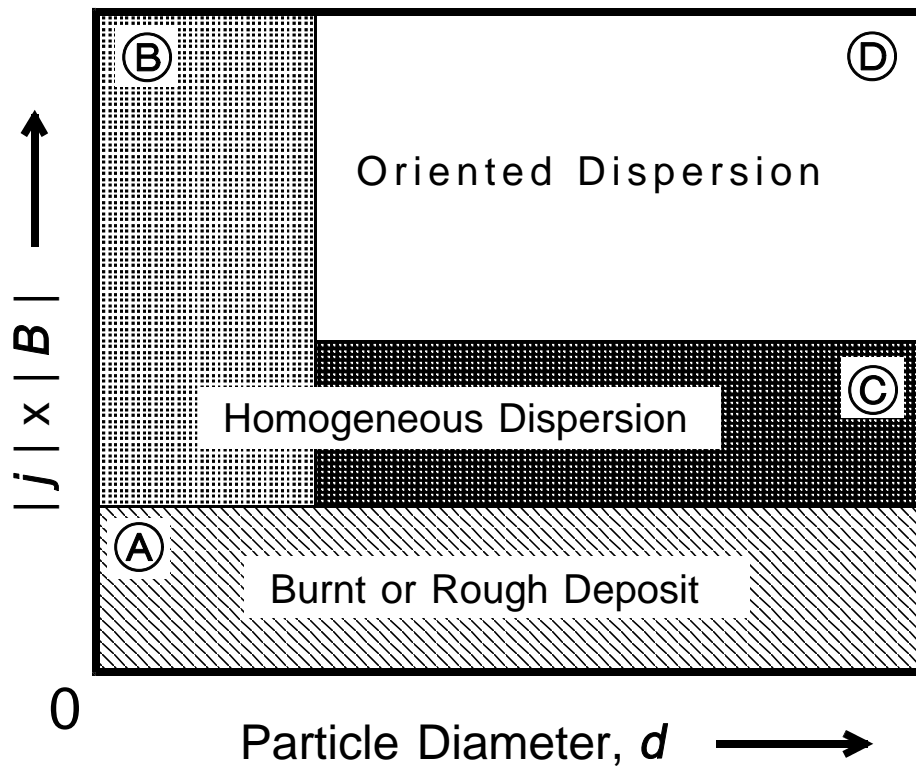


Fig.3.12 A map of deposit quality in the plane of particle diameter and value of $|j| \times |B|$.

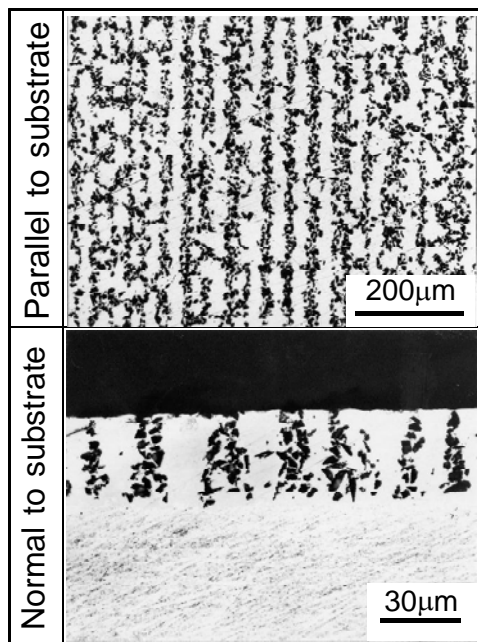


Fig.3.13 Cross - sectional aspect of composite films deposited on a cathode plane having scratched lines pattern, under the condition of particle diameter : $8\mu\text{m}$, electrolytic current density : 400 Am^{-2} and applied magnetic flux density : 7T .

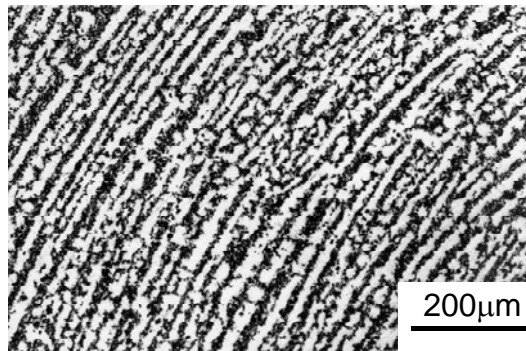


Fig.3.14 Aspect of composite film deposited on a cathode having scratched vortex groove pattern, under the condition of particle diameter : $8\mu\text{m}$, electrolytic current density : 400 Am^{-2} and applied magnetic flux density : 7T .

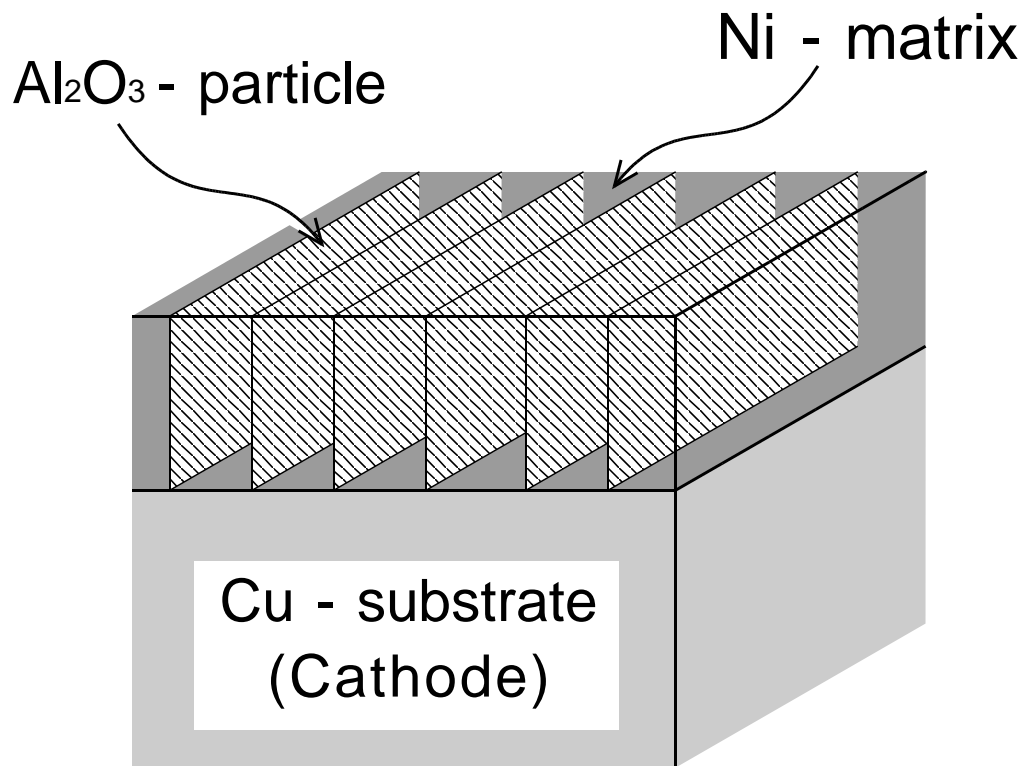


Fig.3.15 A schematic view showing a structure of composite film deposited on a cathode plane having scratched lines.

3.4 考 察

従来から、めっきを行う際に電解電流と磁場が互いに直交するように印加された場合にはローレンツ力が発生し、めっき液を流動させる。その結果、金属イオンの陰極表面への移動が促進され、表面の平滑化に寄与するとともに、限界電流密度を増大させる効果が知られている^{(5),(6)}。しかし、これら従来の研究は、電流と磁場が平行となるように印加した本めっき法とは本質的に異なっており、発生する力も単にめっき液の攪拌効果の作用にとどまらない。そこで、本めっき法の磁場効果を明らかにするために、先ず、印加磁場と電解電流の作用によってどのような力が生ずるかを考察する。

電解電流は電解液中をほぼ一様に陽極から陰極に向かって流れる。その際、磁場は電解電流と平行に印加されているので巨視的にはローレンツ力は生じない。しかしながら、絶縁体である Al_2O_3 粒子が電解液の中に存在している場合には、 Al_2O_3 粒子によって電流の流れが乱され、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と考えられる。これを Fig.3.16 によって説明すれば、鉛直方向に z 軸を持つ円筒座標をとり、粒子の中心にその原点をとると、無限遠では z 方向成分しか持たない電解電流は絶縁性粒子の周囲を曲折して流れることで半径方向成分 j_r が発生する。磁場は鉛直方向に印加されているので、 j_r との相互作用によって粒子を中心とする円周方向のローレンツ力 F が生ずる。

上述したローレンツ力はベクトル量であり、その大きさと方向を次のように数学的モデルによって求める。陰極基板上に存在する粒子は球体であると仮定し、さらに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を無視して、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。

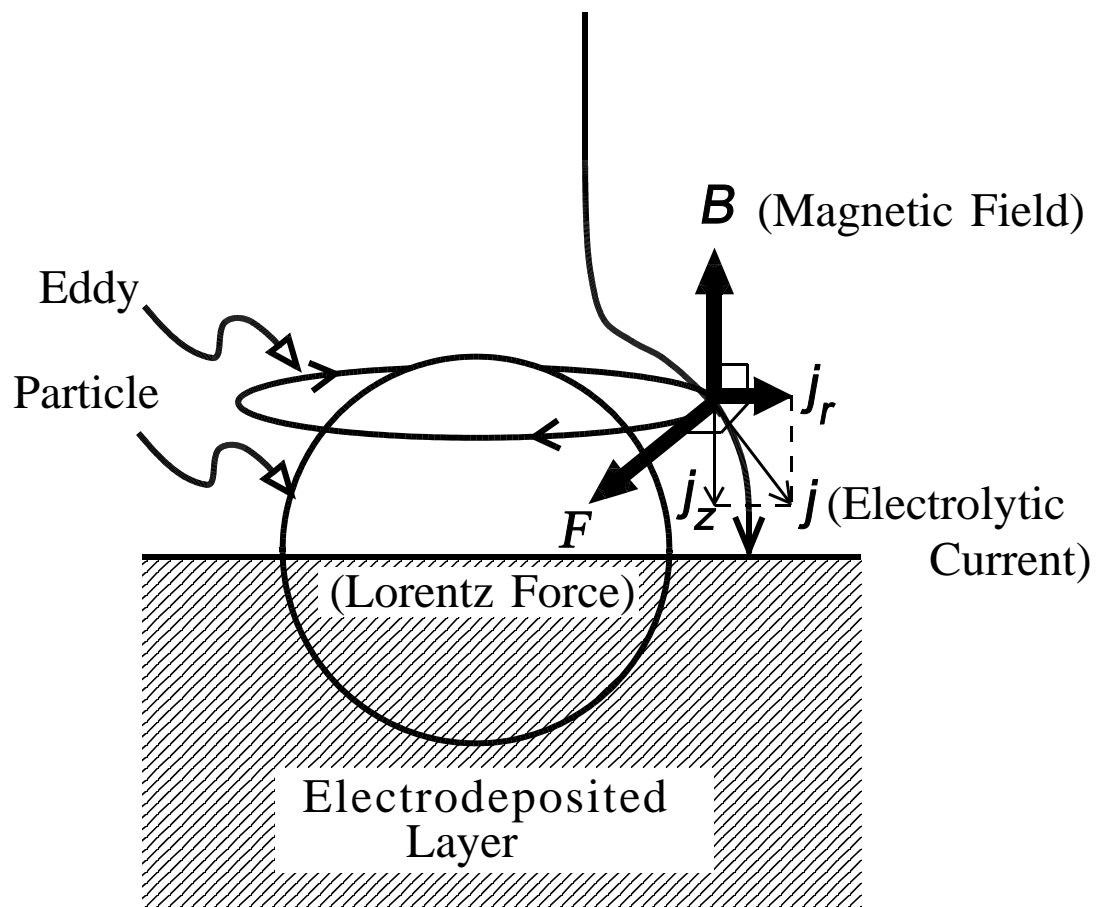


Fig.3.16 A schematic view showing a principle to generate eddy motion in the vicinity of a particle due to the interaction of a magnetic field and a distorted electrolytic current.

$$j = \sigma E \quad (3-2)$$

ここで、 j および 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。さらに、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.3.17 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 ）が存在していると思なすことができる。その電場分布は、Fig.3.18 に示す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⁽⁷⁾と同一になる。(3-2)式により、この系における電流分布は次式で与えられる。

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

ここで j_0 は陰極より無限に離れた場所での一様に流れる電流密度を示す。前述した電析実験において電解電流は均一に電解液中を流れ、また、そのフリッジング効果が無視できると仮定すれば、電解電流密度 j は j_0 に相当する。

また、磁場は次式のように鉛直上向きに印加されている。

$$\begin{aligned} B &= B i_z && (\text{円筒座標系}) \\ &= B (\cos\theta i_r - \sin\theta i_\theta) && (\text{球座標系}) \end{aligned} \quad (3-4)$$

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、(3-3)および(3-4)式で示す j と B のベクトル

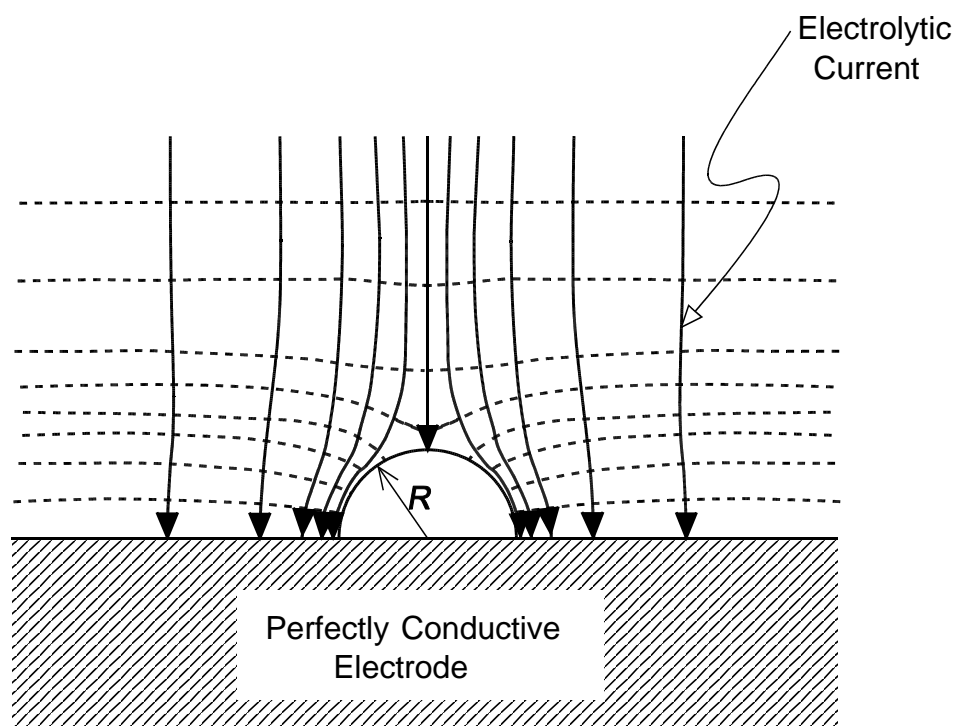


Fig.3.17 Electrolytic - current distribution around a semispherical insulator (a particle) on a perfectly conductive electrode.

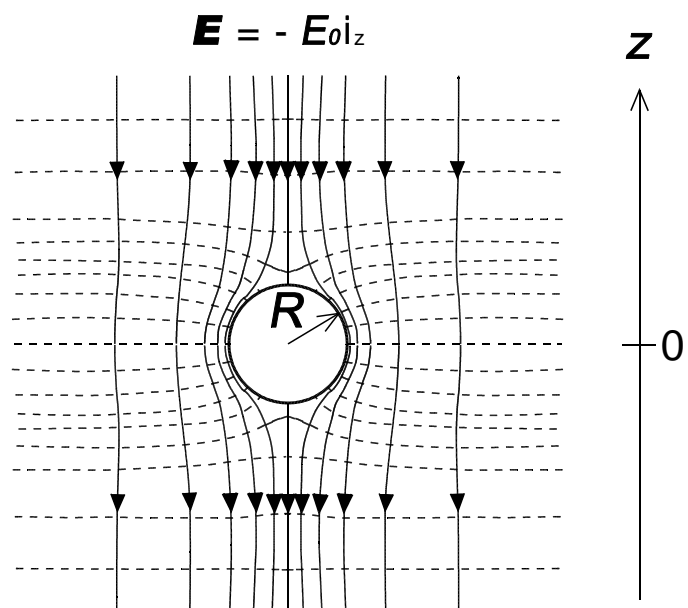


Fig.3.18 Electric field distribution around a spherical insulator under an imposition of a uniform electric field, $\mathbf{E} = - E_0 \mathbf{i}_z$, at infinity.

ル積により与えられる。

$$j \times B = -\frac{3}{2} j_0 B \frac{R^3}{r^3} \sin \theta \cos \theta i_\phi \quad (3-5)$$

(3-5)式より、大きさが $j_0 B (R^3/r^3)$ に比例し、方向が絶縁球体の円周方向となるローレンツ力が電解液に作用することになる。ローレンツ力の大きさの空間的分布を Fig.3.19 に定性的に示す。この図で \odot は、その位置でのローレンツ力の大きさを示しており、丸の径が大きいほどその力が強いことを表している。同図から明らかなように、 $r = \text{const.}$ の同一円周上では z 軸からの角度が 45° の箇所ではローレンツ力は最大となり、 0° および 90° の箇所ではその力は 0 となる。また、 z 軸からの角度が一定の箇所では、絶縁体の表面 ($r = R$) でその力は最大となり、絶縁体から遠ざかるに従いその大きさは減少し、無限遠で 0 に漸近する。

このように、(3-5)式で示される円周方向の力が粒子近傍の電解液に作用することから、粒子を中心とする微小渦が形成されると考えられる。この時、注意すべき点は(3-5)式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 $j_0 B R^3$ に依存するということである。

次に、めっき液中を浮遊している粒子、すなわち、電極から十分離れた粒子の周囲に発生するローレンツ力について考える。この場合には、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時の電場分布、すなわち、Fig.3.18 に示す電場分布となり、(3-2)式のオームの法則により電流分布も同様となる。この図から明らかなように、粒子上側の電流とちょうど対称となる電流の分布がその下側に現れるので、これに磁場を印加するとローレンツ力は上下逆の方向に作用し打ち消される。結局、浮遊する絶縁粒子周囲に発生するローレンツ力は考慮する必要がなく、陰極基板近傍に粒子が存在する場合のみ、渦の上下の対称性が崩れ、粒子の近傍に微視的な渦を伴う液の流動が生じることになる。

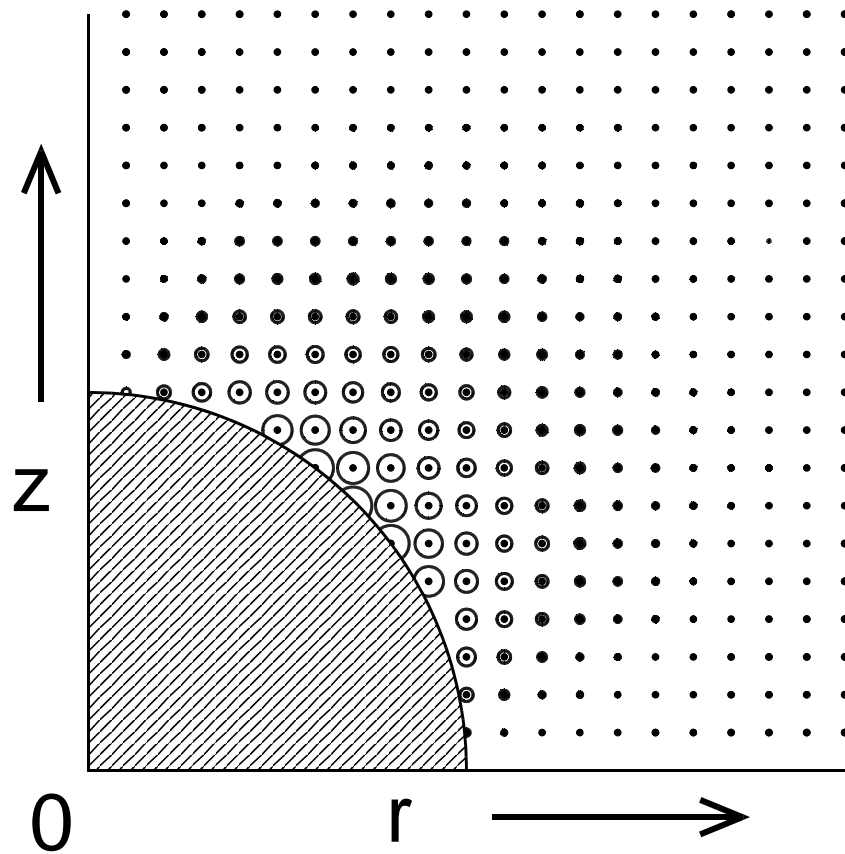


Fig.3.19 A distribution of θ -component of Lorentz force in a cylindrical coordinate under an application of electrolytic current and magnetic field.

以上は粒子が球体と仮定して議論を進めたが、実際の粒子は不規則な形状である。その場合には、粒子近傍における電流分布は Fig.3.18 に示すような対称性を失い、複雑なものとなる。しかし、粒子の形状がどのようなものであれ、電解電流はこの粒子を迂回して流れる結果、Fig.3.17 と同様に電流の半径方向成分が現れ、これにより円周方向のローレンツ力が発生する。粒子が球形でない場合、この他に円周方向の電流成分が現れ、その結果半径方向のローレンツ力が粒子近傍の液に作用する。結局、回転運動に半径方向の運動が加わって非対称の渦となると考えられる。しかしながら、対称・非対称にかかわらず発生した微小渦は、その周辺に存在する他の粒子に何らかの影響を与えたと考えられる。

さて、このようにして発生した微視的な渦の流動が十分強い場合は、隣接する粒子に抗力として作用して粒子の揺動、あるいは、粒子の移動が起こると考えられる。これに伴いニッケル・イオンの陰極表面への移動が促進され、陰極表面と接している粒子を取り込みながらマトリックス金属として析出する。その結果、粒子をその中に分散する複合めっき皮膜が形成されたと推察される。

この推察に従って、 $|j| \times |B|$ の変化に伴う陰極面上の Al_2O_3 粒子の挙動の変化を模式的に示すなら Fig.3.20 のようになろう。磁場無印加の場合には、Fig.3.5 (a) および Fig.3.6(a) に示した通り、陰極である銅基板とめっき金属との間に粒子が存在していたと思われる空隙が存在し、そこに局所的に過剰電流が流れることにより生じたと考えられる焦げが観察された。これは、陰極上に堆積した Al_2O_3 粒子が障害となり陰極へのニッケル・イオンの移動が妨げられたためである。このように磁場無印加、または $|j| \times |B|$ の値があるしきい値 $(|j| \times |B|)^*$ より極めて小さい時には、Fig.3.20 (i) に示すように、ローレンツ力は陰極面上に存在する Al_2O_3 粒子に影響を及ぼすことなく、陰極は粒子に覆われたままで、電解電流はほとんど流れない。しかしながら、 $|j| \times |B|$ の値が $(|j| \times |B|)^*$ に近づくにつれて、発生した微小渦が陰極上に存在する粒子の動きに影響を与え始め、同図(ii) に示すように

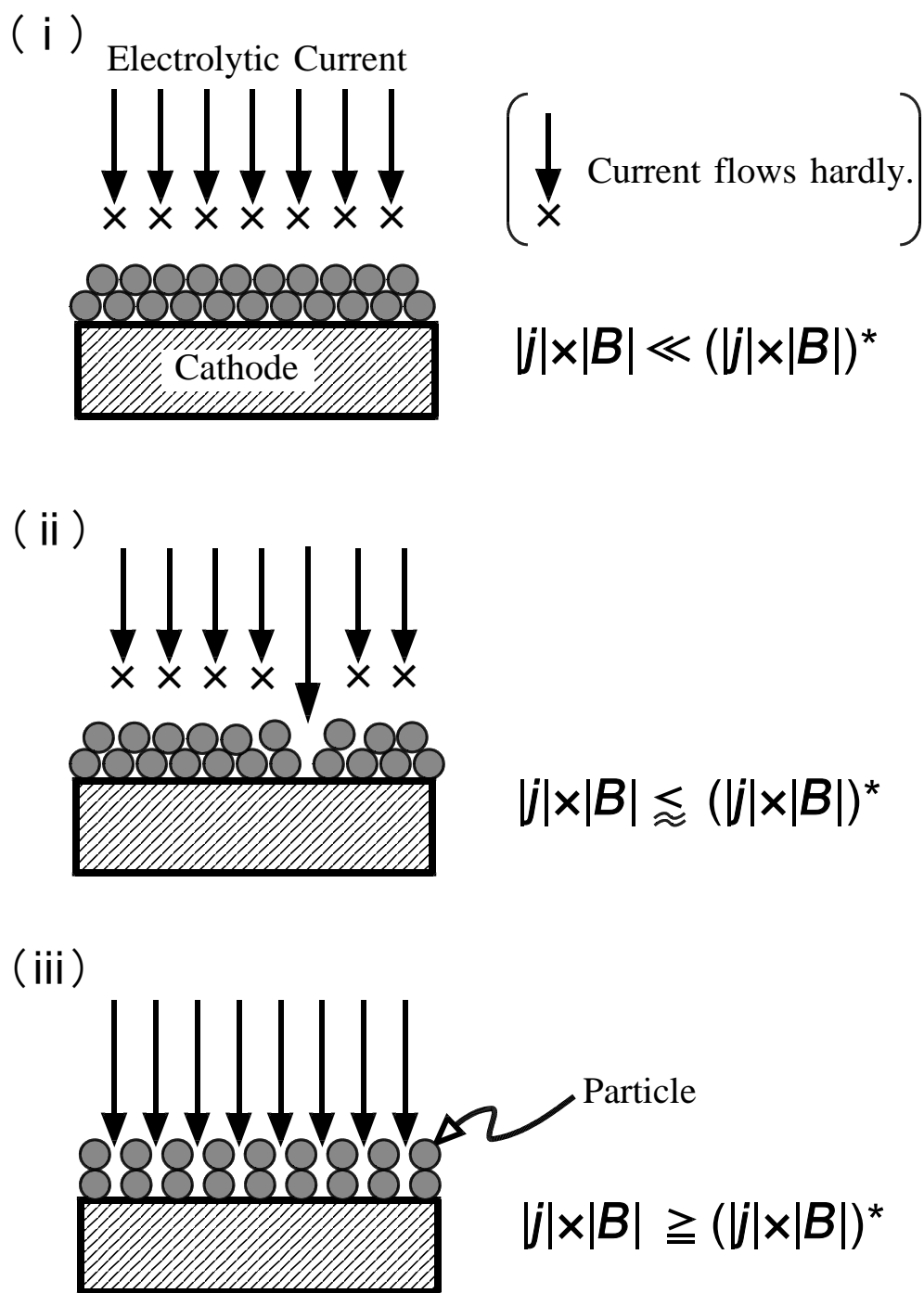


Fig.3.20 A schematic diagram of particles alignment depending on a value of $|j| \times |B|$.

陰極上で局所的あるいは散発的に粒子に乱れが生じ、その箇所でのみ電流が流れる。さらに $|j| \times |B|$ が増加して $(|j| \times |B|)^*$ に達するかそれ以上になると、同図(iii)のように陰極面全体にわたって継続的な粒子の攪乱が生じ、電解電流はその粒子の間隙を流れて、陰極へのニッケル・イオンの移動は円滑に行われる。こうして Al_2O_3 粒子を取り込みながら電析が進行することで複合めっき皮膜が形成されると考えられる。

ところで Fig.3.7 の印加磁場強度および電解電流密度とめっき表面性状との関係において、高電流密度側（約 $500Am^{-2}$ 以上）では表面性状の良否は、図中の破線で示す $|j| \times |B| = 1.7 \times 10^3 Nm^{-3}$ の直線で整理された。しかしながら、電流密度を小さくするに従い直線から外れてくるといふ実験結果について、もう少し詳細な考察を加える。Fig.3.21 に示すように $|j| \times |B|$ を横軸に、陰極でのニッケル・イオンの移動速度を縦軸にとる。その時の $|j| \times |B|$ の値に対応するニッケル・イオンの移動速度は同図に示された曲線となろう。すなわち、 $|j| \times |B|$ が $(|j| \times |B|)^*$ を大きく下回る場合（Fig.3.20(i)に対応）は、移動速度はほぼゼロで推移する。 $|j| \times |B|$ が増加するに従い、移動速度は $(|j| \times |B|)^*$ の手前、図中 a 点で立ち上がり増大していく（Fig.3.20(ii)に対応）。さらに、 $(|j| \times |B|)^*$ に達すると急激に移動速度は増大してその後はほぼ一定の値で推移する（Fig.3.20(iii)に対応）と考えられる。ところで、同図の縦軸にニッケル・イオンの還元反応速度をとると、電流密度を一定に固定し磁場強度を増大させることは、図中に示す横軸に平行な直線 $j = j_1$ あるいは $j = j_2$ の上を左から右に移動することになる。 $j = j_1$ の高電流密度で電解を行った場合を考えると、図に示す直線上の c 点より左側の比較的印加磁場強度が小さい範囲では、ニッケル・イオンの移動速度は反応速度を下回っており、還元により消費される量を賄うことができない。そのため、定電流電源により設定された電解電流を通電しようと過剰電圧が加わり、めっき不良となる。磁場強度を増加させ、しきい値 $(|j| \times |B|)^*$ に相当する磁場が印加されると

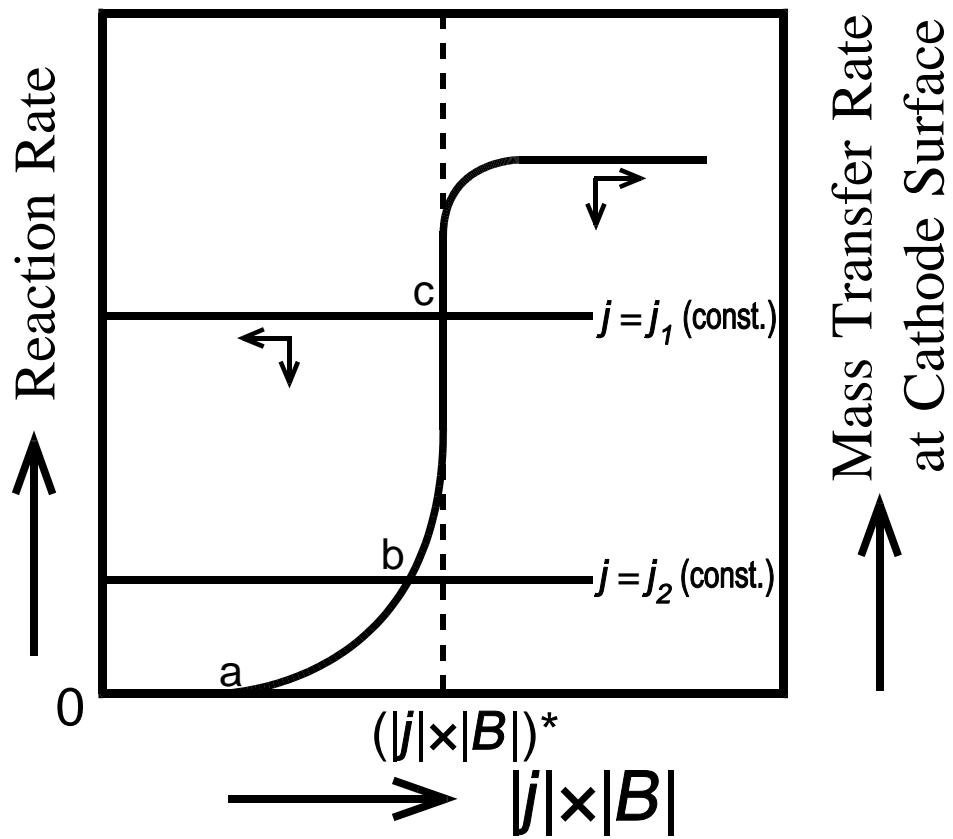


Fig.3.21 Relationships between $|j| \times |B|$ and mass transfer rate and between $|j| \times |B|$ and reaction rate.

両者の速度曲線は交わる（図中 c 点）．この時点で供給および反応速度とがバランスし，さらにそれ以上の強度の磁場を印加すればニッケル・イオンの供給は十分であるので良好なめっきが得られる．一方，低電流密度側に相当する $j = j_2$ で電解を行った場合には，図に示すように $(|j| \times |B|)^*$ の手前の移動速度の立ち上がり区間の b 点で両者はバランスし，これがめっき良否の境界となる． Fig.3.7 において高電流密度側と低電流密度側とでめっき良否の条件が異なったのは，上述の理由と推察される．

さて，陰極上に存在する絶縁粒子によって生じた電解電流の乱れが，微小渦を引き起こすことは上述した通りであるが，それ以外の場合であっても磁場印加の下で，何らかの原因で電解電流が乱され電流の半径方向成分が生じた時には，微小渦が形成されると考えられる．その一例として， Fig.3.22 に示す複合めっき表面の SEM 写真を取り上げる． $8\mu\text{m}$ の Al_2O_3 分散粒子を用い，電解電流密度，印加磁束密度がそれぞれ 200Am^{-2} ， 7T の条件で得られたものである．めっき表面の大部分において Al_2O_3 粒子はランダムに分布しているが，一部に小さな円を囲むかたちでマトリックスのニッケル中に Al_2O_3 粒子が取り込まれ，その円の中央において凸状にニッケルが析出している箇所が見つかった．このように析出した場合， Fig.3.23 に示すように凸部先端に電解電流が集中する．その結果， z 軸に平行に流れてきた電流に凸部近傍で半径方向の成分が現れ，この箇所で微小渦が発生すると考えられる．その発生機構は，粒子近傍に渦が生ずる際に説明したメカニズムと同様である．ところで，このとき現れる半径方向の電流成分の向きは， Fig.3.23 に示されるように粒子近傍の場合とは逆に内向き（ z 軸に向かう方向）であり，発生する渦は逆回転になると考えられる．渦の回転方向の違いにより現れる影響については後述するが，このめっき表面の観察結果より，陰極上の凸部近傍に生じた微小渦によりめっき表面における円環状の Al_2O_3 粒子の分布がもたらされたと考えられる．青柿⁽⁸⁾は白金円板表面に垂直に強磁場を印加しつつ銅の

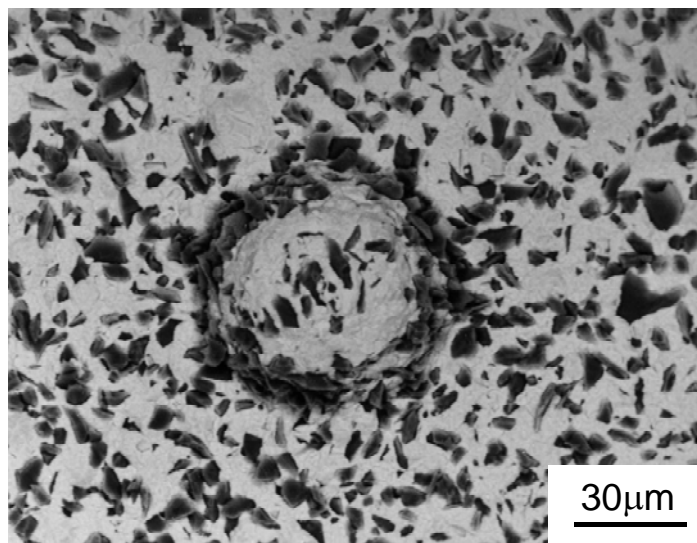


Fig. 3.22 Surface aspect of a composite plating obtained under the condition of particle diameter : $8\mu\text{m}$, electrolytic current density : 200Am^{-2} , and applied magnetic flux density : 7T .

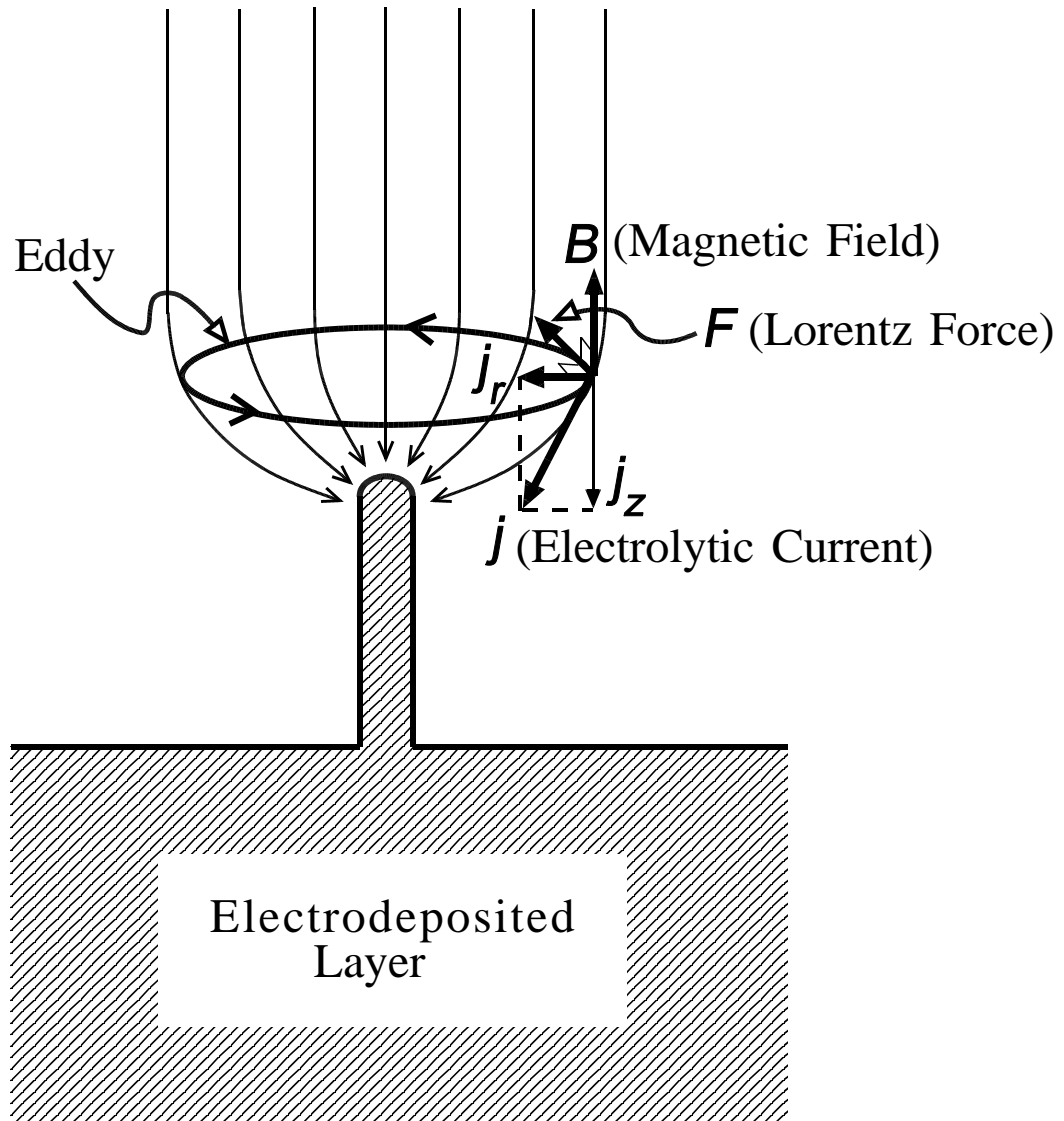


Fig.3.23 A schematic view showing a principle to generate eddy motion in the vicinity of protrusion on the surface of an electrodeposit.

無電解めっきを行うと、 $50\sim 100\mu\text{m}$ 程度の渦が形成されると報告している。一方、Fig.3.22 の Al_2O_3 粒子によって形成される円環の直径は $70\mu\text{m}$ 程であり、青柿が見出した渦に類似するものであると思われる。上述した陰極上に存在する絶縁粒子あるいはめっき表面の凹凸による電解電流の乱れ以外にも、Fig.3.24 に示すように、めっきの副反応として発生する気泡によっても電解電流の乱れは生ずると考えられる。

このように種々の原因によって陰極近傍に微小渦が発生すると考えられるが、このような微小渦の発生に基づいて、Fig.3.12 に示した皮膜内での粒子分布マップに関して考察を加える。(3-5)式より、ローレンツ力は jBR^3 に依存することから、その力は粒子径 R の減少と共に小さくなる。従って、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気泡などが原因となって形成される渦の強さの方が勝ると考えられる。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る結果、Fig.3.12 の領域⑧に対応する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 $3\mu\text{m}$ 以上になると、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。その際、 $|j|\times|B|$ の値がしきい値 $(|j|\times|B|)^*$ を僅かに上回る場合、すなわち、Fig.3.12 の⑨の領域では、陰極上の Al_2O_3 粒子を移動させる程の強い渦は形成されず、 Al_2O_3 粒子は最初のランダムな分布のまま存在する。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るため、電解電流は陰極に到達することができ電析が進行する。このようにして粒子は ニッケル・マトリックスに取り込まれる結果、粒子が均一分散した皮膜が得られたと考えられる。これに対し、 $|j|\times|B|$ の値が $(|j|\times|B|)^*$ を大幅に上回る場合、すなわち、Fig.3.12 の⑩の領域では強い渦が形成される。

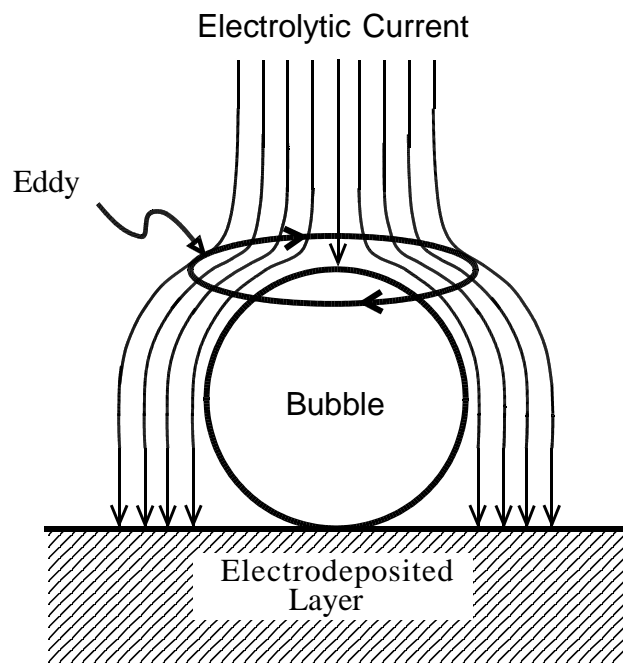


Fig.3.24 Distorted current around a bubble.

その場合には Fig.3.25 に示すように、陰極に固定された粒子周りに生じる渦の流れにより、その周囲に存在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ニッケル・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⁽⁹⁾。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のローレンツ力が作用し (Fig.3.25 を参照)、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.3.10 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 粒子の分布はネットワーク状となった。電析時においても陰極近傍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.3.26 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。その際、粒子はネットワーク状に分布していることから時計回転の渦もネットワーク状の分布となる。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、網の目の内側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.3.10 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.3.11 に示した網目サイズと粒子径との相

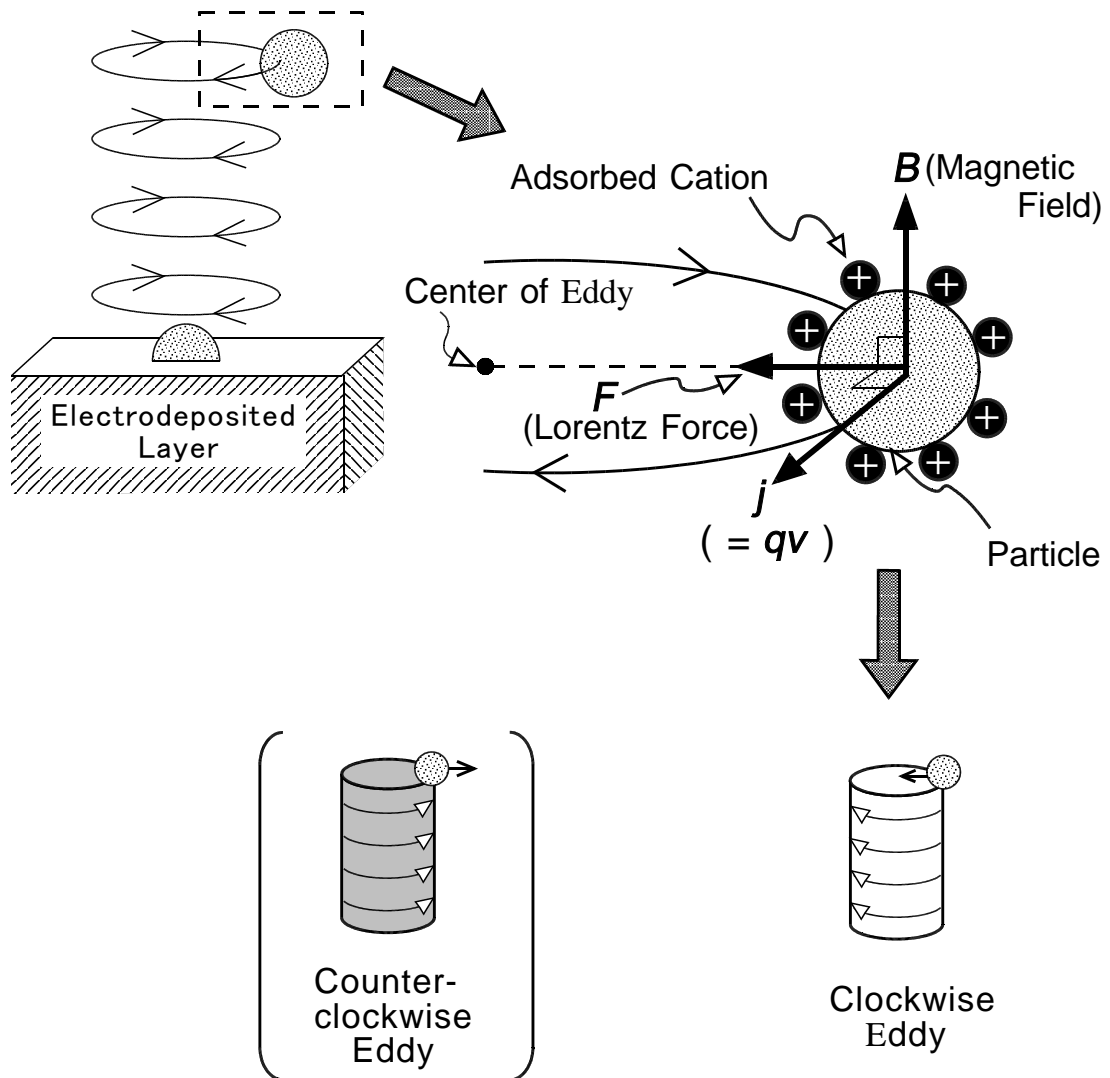


Fig.3.25 Lorentz force acting on a moving particle accompanied with eddy.

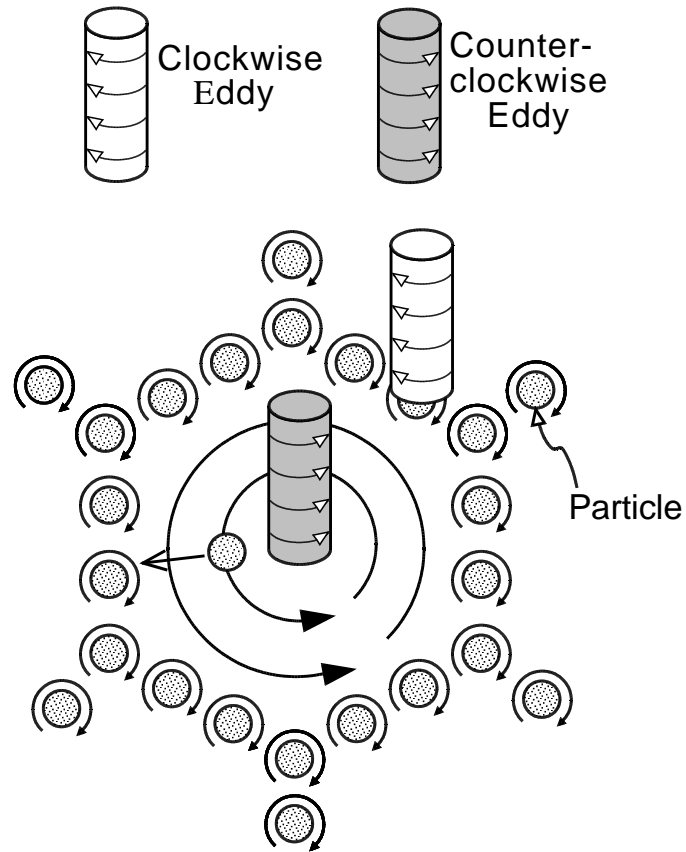


Fig.3.26 A schematic view illustrating a principle to form network distribution of particles on a smooth cathode.

関を考えるには、(3-5)式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。

次に、陰極表面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.3.27 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.3.2 に示したように、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溝状箇所の上に形成され、それが各溝に対応して列ぶと考えられる。他方、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.3.28 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。これらの微小渦群は Fig.3.29 に示すような、溝に沿って往復する流れが交互に並んだパターンと等価となる。Fig.3.28 において生じた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.3.30 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 粒子はそこでニッケル・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、引き続きその場所に粒子が集まり皮膜中に積層していく。Fig.3.13 および Fig.3.14 に示し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ことが確認されたことから、

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た複合皮膜を得ることができ，めっき皮膜中の分散粒子の
分布を制御した，いわばテラーメイドの複合皮膜の作製が可能となる．

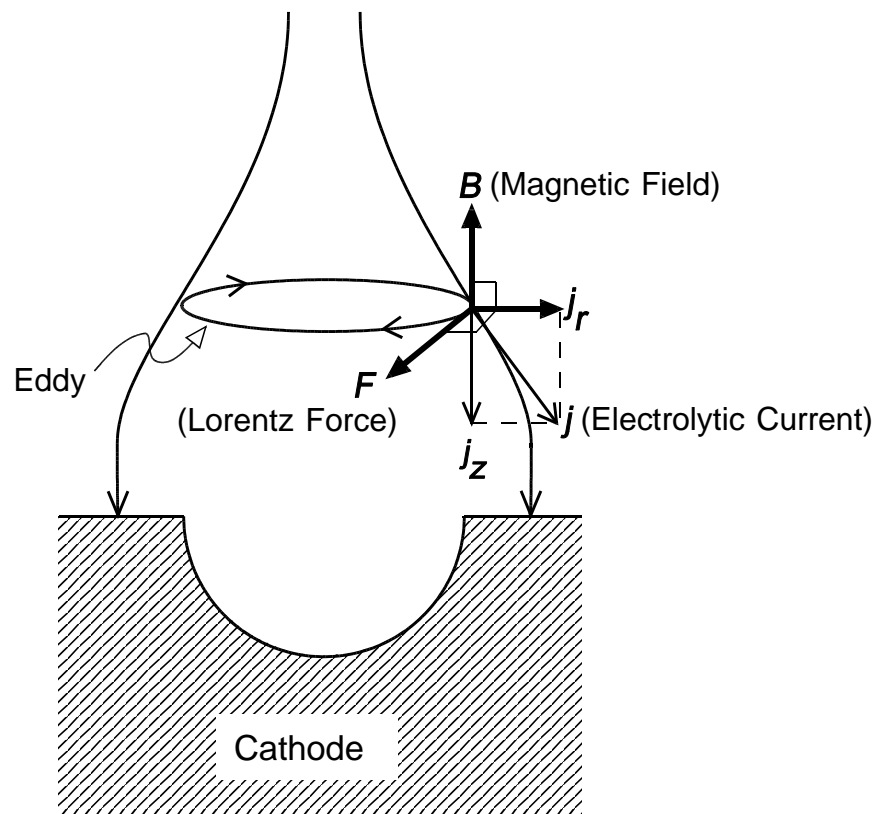


Fig.3.27 A schematic view illustrating a principle of eddy generation in the vicinity of a scratched groove.

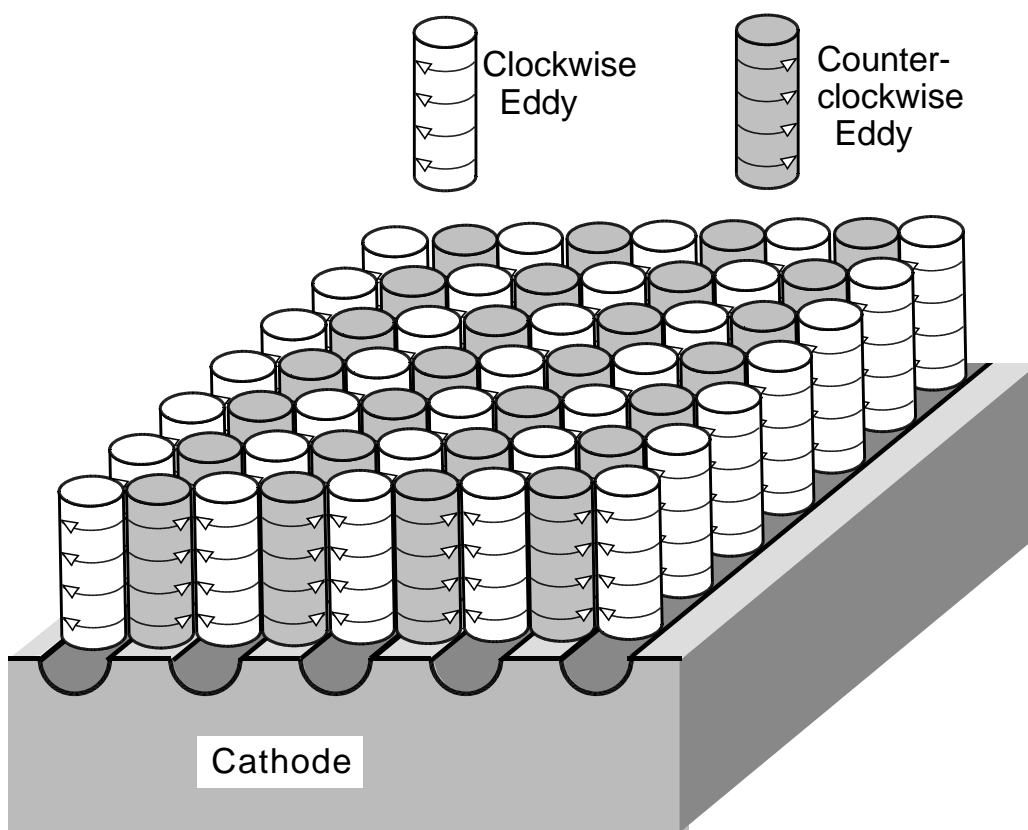


Fig.3.28 A schematic view illustrating a principle to form linear network of particles on a scratched cathode plane.

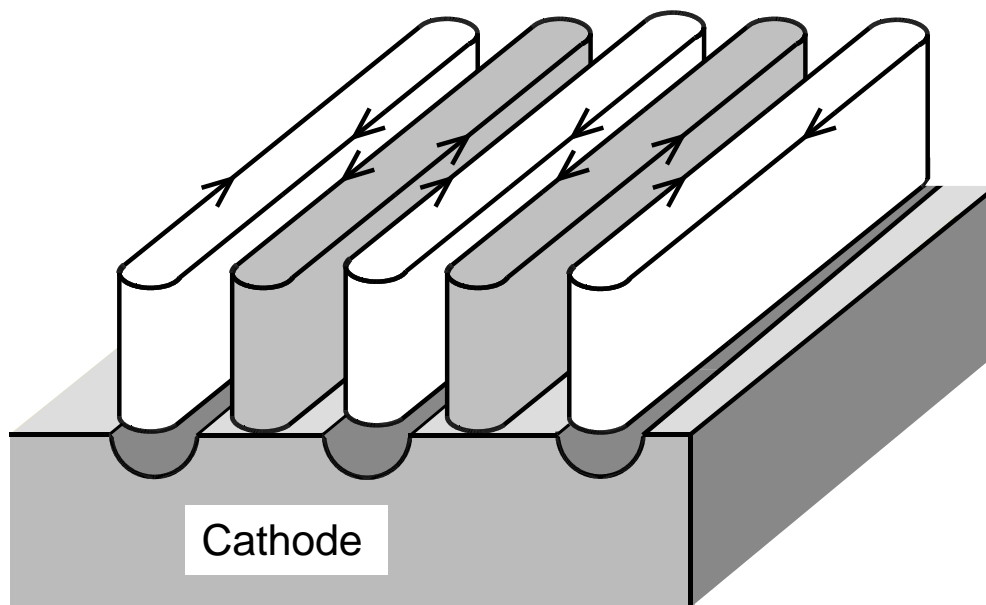


Fig.3.29 Flow pattern of elongated eddy in rows, which is equivalent to that illustrated in Fig.3.28 .

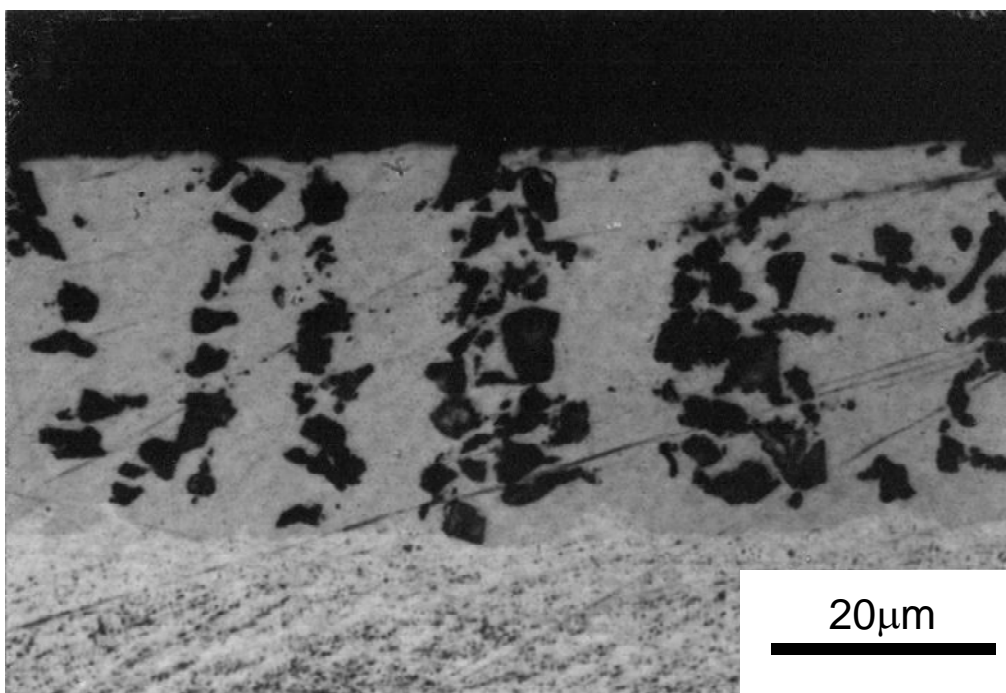


Fig.3.30 Aspect in a cross - section normal to a composite film deposited on a cathode plane having scratched lines of groove pattern.

3.4 結 言

従来の機械攪拌に代わる，新たな複合めっき法を開発した．その特徴は以下のようにまとめられる．

- (1)分散粒子を添加した複合めっき浴において電解電流と平行に十分に強い磁場を印加することで，機械攪拌を行うことなく複合めっきが達成できる．
- (2)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 $|j| \times |B|$ の値によって決まる．
- (3)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．
- (4)陰極上の粒子あるいは条痕などの存在により発生した電解電流の乱れと，印加された強磁場との相互作用よりローレンツ力が発生する．皮膜内で粒子が種々の分布をとるメカニズムは，このローレンツ力が電解液に作用して形成される微小渦によって説明できる．

本複合めっき法は，めっき皮膜中に存在する分散粒子の分布制御が可能となることから，従来から得られていた機能のさらなる向上に加え，従来法では不可能であった特殊機能の付与が実現され，電析関連技術における革新的プロセス確立に貢献するものと期待できる．この特長を活かした有望な応用例として電気接点めっきが挙げられる．適切なめっき金属と粒子を選択し，これに本複合めっき法を適用してめっきの厚み方向に分散粒子を配列させることで，高い導電性を保持しつつ優れた耐摩耗性を有する皮膜の形成が実現されよう．

記号

- B : 印加磁場強度 [T]
 E : 電場 [Vm^{-1}]
 E_0 : 無限遠での電場 [Vm^{-1}]
 j : 電解電流密度 [Am^{-2}]
 j_0 : 無限遠での電解電流密度 [Am^{-2}]
 q : 帯電粒子の電荷 [C]
 r : 原点からの半径方向の距離 [m]
 R : 分散粒子半径 [m]
 z : 原点からの垂直上向きの距離 [m]
 v : 粒子の速度 [ms^{-1}]
- θ : z 軸からの角度 [rad]
 σ : 電気伝導度 [Sm^{-1}]

参考文献

- (1) R. Aogaki : Proc. of Symposium on New Magneto-Science, 2000, (NRLM, JST, Omiya, 2000) 27
- (2) R. Aogaki : J. Surface Science Society of Japan, **20** (1999) 752
- (3) N.Furukawa : J. Surface Finishing Society of Japan, **51** (2000) 1056
- (4) S.Ishimori,M.Shimizu,S.Honda,S.Otsuka,M.Toyoda : J. Metal Finishing Society of Japan, **28** (1977) 508
- (5) T.Yamashita, N.Haga : J. Metal Finishing Society of Japan, **39** (1988) 94
- (6) A.Chiba, K.Ogura, T.Ogawa, Y.Yamashita : J. Metal Finishing Society of Japan, **39** (1988) 724
- (7) M. Zahn : *Electromagnetic Field Theory*, (Krieger Publishing, Florida, 1979) 288
- (8) R.Aogaki : J. Surface Science Society of Japan, **20** (1999) 752
- (9) H. Hayashi, K. Nakamura and I. Tari : *Electrochemistry*, **67** (1999) 344

第4章 総括

電析プロセスへの磁場印加の適用を試み、得られた磁場印加の有用性をもとに新たな電析プロセスの確立を目指して本研究を実施した。熔融塩からの電析、および、 Al_2O_3 粒子を添加したワット浴の複合めっきに対して磁場印加を試みた結果、新たな磁場効果が明らかとなり、これを用いて従来法では実現不可能であった電析手法を提案した。その内容の要約は以下の通りである。

先ず第1章では、磁場応用技術に関する歴史的流れを概観するとともに、電析への磁場応用技術の従来研究の概要を述べた。さらに、本研究に関連して電析技術の現状と本研究の目的について言及した。

第2章では熔融塩からの磁場中電析の研究について述べた。熔融塩には AlCl_3 , NaCl および MnCl_2 を混合した浴を用い、陰極に対して平行な方向(電解電流に対しては垂直な方向)に強度 $0\sim 0.3\text{T}$ の磁場を印加しつつ電析を行った。電析物としては極めて耐食性に優れた Al-Mn の共析めっき皮膜が得られた。比較的大電流を通ずることが可能な熔融塩電析では磁場印加により強いローレンツ力が液に作用して電解液に大きな流動を誘導することができる。その結果、良好な電析表面が形成される電解電流密度の範囲が増大するという実験結果を得た。すなわち、表面に光沢のある良好な電析層を得るための電流密度には上限があり、磁場を印加することによってその上限電流密度を高めることができる。一方、ローレンツ力を考慮に入れた境界層モデルにより電解液の流動の解析的シミュレーションを行った。得られた解を用いて電析に関与する金属イオンの陰極表面への物質移動速度を導出し、実験結果と比較することで本モデルの妥当性を検討した。その結果、弱い磁場のもとでは自然対流が物質移動の支配的要因になっており、磁場の影響は現れないが、約 0.25T 以上でローレンツ力による強制対流が支配的となり、磁場印加の影響が現れる。また、ローレンツ力に基づく強制対流領域では、光沢のある良好な電析を得るための上限電流密度は磁束密度の $1/3$ 乗に比例すること

が明らかとなり，その比例定数は実験結果から得られるものとよい対応を示したことから，本モデルの妥当性が検証できた．

第3章では磁場を利用した新たな複合めっき法について述べた． Al_2O_3 粒子を添加したワット浴を用い，数 T 程度の強力な磁場を印加しつつ，これと平行に電解電流を流すことで Ni/ Al_2O_3 複合めっきの成膜が可能となった．陰極上の絶縁体粒子あるいは条痕などの存在により電解電流の流れの乱れと印加した強磁場の作用によりローレンツ力が生成する．めっき皮膜内での粒子分布のメカニズムは，このローレンツ力が電解液に作用して形成される微小渦によって説明できる．その分布の状況は，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に分布する．一方，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，皮膜の厚さ方向へ整列することが明らかとなった．このように，めっき皮膜中の複合粒子の分布を制御することで，機能性材料としての特性のさらなる向上，あるいは，従来法では不可能であった機能の付与の可能性について述べた．

ところで，本研究で用いた超電導マグネットはボア径が 50mm で実験室的規模の皮膜作製にとどまっている．本手法を用いた複合めっき皮膜作製の実用化を目指す際には，さらに大口径の超電導マグネットの導入が不可欠となる．現在，同程度の磁場強度を有する超電導マグネットでボア径が数百 mm ほどのものが開発され利用可能となっており，この程度の規模になれば十分に実用材料を供給するに足るものとなろう．その際，スケールアップのためには磁場空間の均一性や電極端部でのフリンジング効果による電流の乱れの影響など，種々の問題を考慮して装置を設計する必要が生ずると考えられるが，これらについては今後の研究に委ねることとする．

本研究を通して，電析時に磁場を印加することで電析プロセスの高速化に寄与する，あるいは，従来法では実現不可能な複合めっき皮膜の作製を可能にするな

ど、種々の有用な磁場効果が明らかになった。殊に、磁場を利用した複合めっき法については、皮膜中の分散粒子の含有率に関する従来法との比較、あるいは、従来法では適用不可能とされるめっき金属と分散粒子とを組み合わせた複合めっき製膜の可否などに関する研究は未着手であり、今後の研究の進展により新たな有用性が見いだされる可能性もある。

最後に、緒言で述べたようにエレクトロニクス部品や各種機械部品の高機能化・小型化へのニーズが強まっている中、本研究成果が革新的なめっきプロセスの開発の一助となれば幸いである。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，指導教官として終始懇切丁寧なご指導と適切なご教示を賜りました 名古屋大学大学院工学部工学研究科 教授 浅井 滋生 博士に深甚なる謝意を表します．

また，論文審査委員を快くお引き受け下さるとともに，本論文を作成するにあたり有益なご助言とご鞭撻を賜りました 名古屋大学大学院工学部工学研究科 教授 興戸 正純 博士，名古屋大学大学院工学部工学研究科 教授 松田 仁樹 博士，名古屋大学大学院工学部工学研究科 助教授 岩井 一彦 博士に深く感謝を申し上げます．また，実験を行うに際しては，名古屋大学大学院工学部工学研究科 元助教授 佐々 健介 博士の並々ならぬご協力のあったことを申し添え，感謝の意を表します．

さらに，本研究を進めるにあたりご協力いただきました名古屋市工業研究所電子情報部長 筒井 光範 博士を始め，名古屋市工業研究所の皆さまに対し，お礼申し上げます．

最後に，深い理解のもとで本研究を続ける上で様々な面から支援してくれた家族に感謝します．

本研究に関する研究実績

1) 学会誌

No.	論文題目	発表雑誌等の名称	著者	関連する章
1	直流磁場印加の下での 熔融塩電析	日本金属学会誌, 58 (1994), 1044-1049	山田隆志 筒井光範 井谷圭志 浅井滋生	第2章
2	強磁場を利用した分散 材配向複合めっき法の 開発	日本金属学会誌, 65 (2001), 910-915	山田隆志 浅井滋生	第3章
3	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	日本金属学会誌, 69 (2005), 257-262	山田隆志 浅井滋生	第3章

2) 国際会議

No.	論文題目	発表雑誌等の名称	著者	関連する章
1	Effect of Applying Magnetic Field on Electrodeposition from Molten Salt	Proceedings of 1st West Pacific Electrochemistry International Conference Symposium, Tokyo Japan (1992), 229	Takashi Yamada, Keishi Itani, Mitsunori Tsutsui, Shigeo Asai	第2章
2	Electrodeposition from Molten Salt Bath under Direct Magnetic Field	Proceedings of 2nd International Conference on Energy Transfer in Magnetohydrodynamic Flows, Aussois France, (1994), 127	Takashi Yamada, Mitsunori Tsutsui, Shigeo Asai	第2章

3) 学会発表

No.	講演題目	発表雑誌等の名称	著者	関連する章
1	分散めっきにおける磁場を利用した分散材配向法の開発	材料とプロセス, 13 (2000) ,926	山田隆志 浅井滋生	第3章
2	磁場利用複合めっき皮膜における分散粒子の分布	材料とプロセス, 14 (2001) ,182	山田隆志 浅井滋生	第3章
3	分散材の配向を可能にする強磁場利用複合めっき法の開発	材料とプロセス, 16 (2003) 32	山田隆志 浅井滋生	第3章