

報 文

TiO₂-Ni分散めっきの共析機構について

大阪職業訓練短期大学校 山口 文雄

Mechanism of the Codeposited of TiO₂

with Electrolytic Nickel

Fumio Yamaguchi

要 約 機能性複合材料を作る方法の一つとして分散めっきがある。その技術を利用した耐摩耗性⁽¹⁾、自己潤滑性^{(2),(3),(4)}、耐熱性膜などの開発研究が活発になり、一部実用化もされている。

しかし、その形成メカニズムはいまだ明確なものがない。

そこで、本研究ではTiO₂-Ni分散めっき膜中の粒子の共析量から粒子の共析機構の検討を試みた。

その結果、粒子の共析量は、分散粒子濃度一定、電解電流密度一定の条件のもとでは、ある電解時間以後は時間の増加に比例して共析量も増加した。

また、電解時間一定の条件のもとでは電解電流密度が高くなるほど粒子の共析量も増加した。

さらに、TiO₂粒子表面電荷と共析量の関係ではカチオン界面活性剤吸着処理TiO₂粒子は無処理TiO₂粒子に比べ共析量が多いという結果を得た。

以上の結果からTiO₂粒子の共析は陰極に接近した粒子がNi²⁺イオンの還元と同時に取り込まれるかたちで共析するものと考えられる。(Niの析出量に比例してTiO₂粒子の共析量も増加する)

なお、粒子の表面電荷がめっき液のような強電解質中であっても静電的な引力として働き、共析に影響していることを示唆する結果も得られた。

I 緒 言

粒子を分散しためっき液中で、電気めっきあるいは化学めっきを行うと粒子を包含する分散めっき膜が得られることはよく知られている。

著者も以前、自己潤滑性金属面を作製する手段として分散めっきの研究に携わった^{(2),(3),(4)}。

それは、潤滑性と撥水性(注1)を合わせ持つフッ化黒鉛を分散したニッケルめっきあるいは硫酸銅めっき液中で電解を行い、フッ化黒鉛を包含するニッケルあるいは銅の潤滑性膜の作製であった。

その種々の条件で作製された試料膜を各種摩耗試験機により測定行い潤滑機能性を評価した結果その機能性

は分散めっき膜中の粒子の共析量および共析状態に影響される結果を得た^{(4),(5)}。

そのようなことから機能面の作製技術の一つである分散めっき技術を確立するには共析粒子の共析量およびその状態を自由にコントロールできることが必要である。

それには、粒子の析出機構の解明が重要となってくる。

その粒子の共析機構については、(a)化学吸着による共析、(b)静電的引力による共析、(c)機械的(偶発的)な共析などの共析機構が考えられているが、はっきりした結論は得られていない。

それは、分散めっきには関与する因子が多くまとめきれないことによるものと考えられる。

その解決策としてめっき液の液組成を単純化して研究する方法も行われつつあるが、本研究では共析に関与する因子を絞る前段階として通常めっき液組成における分散めっきについて検討を行った。

しかし、共析量の評価は従来の重量%、体積%で表す共析率ではなく、共析の実態をつかみやすい粒子の共析重量で評価を行った。その結果、いままでの共析率評価では見えなかった現象をとらえることができた。

この方法により二酸化チタン（以下TiO₂と記す）－ニッケル（以下Niと記す）分散めっき膜でのTiO₂粒子の共析機構について考察を試みたので報告する。

II 試料および実験方法

1 分散粒子

分散粒子は平均粒径0.330μm（注2）のアナタース型TiO₂を用いた。

なお、表面電荷の測定には平均粒径 0.441μm（注2）純度 99.99% アナタース型TiO₂（レアメタリック製）を用いた。

2 粒子の分散助剤

粒子の表面電荷制御にはフルオロカーボン系カチオン界面活性剤 [C₈F₁₇SO₂NH(C₂H₅)₂R]⁺T⁻（住友スリーエム製 FC-134）を用いた。

3 分散めっき液

硫酸ニッケル (NiSO₄ · 6H₂O) 240g/L、塩化ニッケル (NiCl₂ · 6H₂O) 45g/L、ほう酸 (H₃BO₃) 30g/Lのニッケルワット浴を基本浴にTiO₂粒子を懸濁した液を分散めっき浴とした。

また、それに界面活性剤を添加した液も用いた。

4 電解方法および共析粒子量の測定

粒子を懸濁した液温45℃の分散めっき液中で電解を行い、直径8mmのステンレス棒の側面10cm²に分散めっき膜を得た。

その膜中TiO₂共析粒子量の測定はステンレス棒より剥離した分散めっき膜を1:1の硝酸液中で溶解し、その溶解溶液中に存在するTiO₂粒子を孔径0.2μmのメンブ

ランフィルターで吸引濾過を行い、フィルター上に残ったTiO₂粒子をデシケーター中で乾燥した後、重量の測定を行った。

なお0.2μm以下のフィルターを通過する共析粒子については補正を行い共析量とした。

5 粒子の表面電荷の測定

本研究では粉体や繊維の表面電荷の測定に利用されている流動電位法によりTiO₂粒子の表面電荷の測定を行った。

流動電位は流動電位測定装置ZP-10B（株）島津製作所製）により測定し、（1）式からζ電位を求めた。

$$\zeta = (4\pi\eta/\epsilon) \times (\lambda E/P) \quad (1)$$

ここでE：流動電位 P：液体を流すために加えた圧力 η：液体の粘性係数 λ：液体の導電率 ε：液体の誘電率である。

III 実験結果および考察

1 電解時間と粒子の共析量

ニッケルワット浴を基本浴とするめっき液1L中に

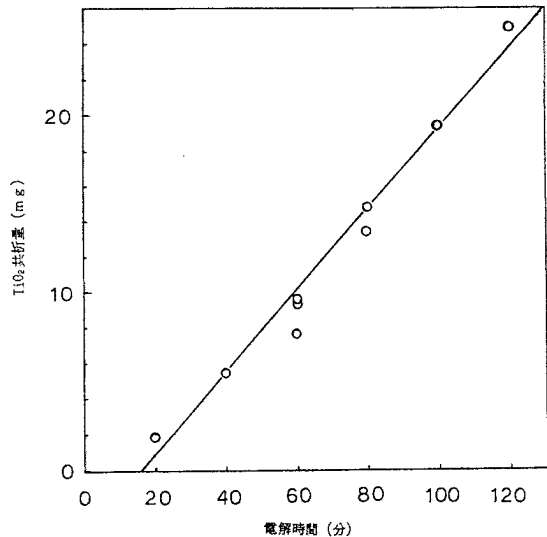


図1 電解時間とTiO₂共析量の関係

TiO₂粒子10gを分散した分散めっき液中で、電解電流密度4A/dm²で20分から120分の各種時間の電解を行った。電解時間とTiO₂-Ni分散めっき膜中のTiO₂粒子の共析量の関係を図1に示す。

図1の実線は実験値を最小二乗法によりまとめた結果である。

その電解時間とTiO₂粒子析出量の関係は(2)式で示される。

$$y_1 = 0.231X - 3.65 \quad (2)$$

ここでy₁:共析粒子量(mg) X:時間(分)である。

この結果から本試料においては電解時間が15分までは、TiO₂粒子の共析が認められない。

これは、電析初期においてはNi²⁺イオンの還元が主反応で、陰極近傍のTiO₂粒子濃度がある濃度以上になったときNi²⁺イオンの還元反応により取り込まれるかたちで共析するものか、またNi²⁺イオンの還元反応による陰極近傍のPH変化によりTiO₂粒子の表面電荷が共析がし易くなるような条件になったことによるものかははっきりしない。これは今後の研究課題としたい。

その後の共析量の直線的な増加は陰極への粒子の衝突回数つまり電解時間が長くなるほど衝突回数も増加する。すなわち衝突回数と共析量は比例すると考えられる結果を得た。

電解時間の増加は陰極近傍のTiO₂粒子濃度(=瞬間濃度×時間)の増加を意味し、粒子濃度に共析量は比例する。(今までの分散濃度と粒子の共析量の報告では共析率で示しているためある分散濃度で飽和する傾向を示しているこの関係については後で考察を行う)

2 電解電流密度と粒子の共析量

陰極近傍の粒子濃度を一定にして電解電流密度とTiO₂粒子共析量の関係を検討した結果を図2に示す。

電解電流密度の増加につれてTiO₂粒子の共析量も比例して増加している。つまりNi²⁺イオンの還元量が多くなるほど粒子の共析量も多くなっている。

なお、カチオン界面活性剤を吸着したTiO₂粒子についても同様の傾向を示した。

これらのことから、Ni²⁺イオンの還元がTiO₂粒子が取

り込みに関係していると考えられる。

また、電解電流密度の増加は(3)式から濃度過電圧の増加をもたらす。このことから粒子の泳動効果(静電的引力)も考える必要がある。

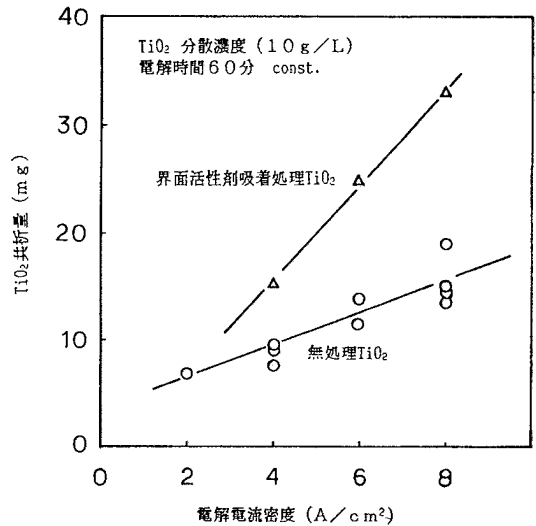


図2 電解電流密度とTiO₂共析量の関係

$$\eta_d = E_{eq} - E = (RT/(ZF)) \times \ln(C_0/C) \quad (3)$$

ここでC₀:電流零のときの界面の金属イオン濃度
C:電流を流したときの界面の金属イオン濃度である。

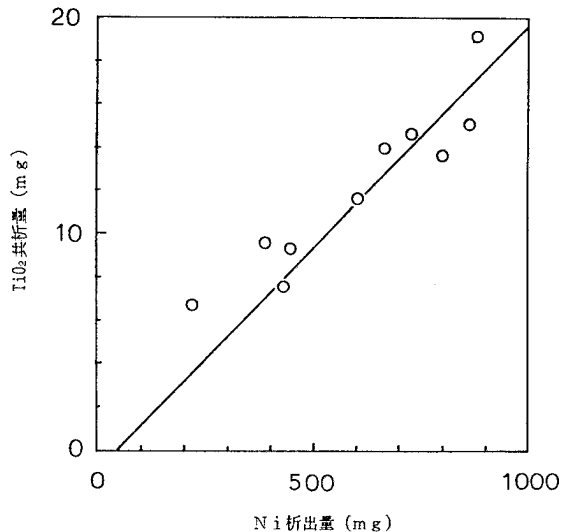


図3 Ni析出量とTiO₂共析量の関係

3 Ni析出量と粒子の共析量

図1、2の結果をNi²⁺イオンの還元時に取り込まれるかたちで共析するという考えからNi析出量と粒子の共析量の関係をまとめると図3のようになる。

これは、TiO₂粒子の分散濃度10g/L、電解時間60分一定、つまり陰極への粒子の衝突回数を一定とした場合のNiの析出量と粒子の共析量の関係である。

なお、同一電解時間内のNiの析出量の変動は電解電流密度で調整した(これには上記濃度過電圧の影響が含まれるが今回は無視する)。

図1、2と同様、実験値はプロットでそれより求めた最小二乗法の結果は実線で示した。その関係式は(4)式に示す。

Niの析出量が約50mg以上ではNiの析出量の増加に比例してTiO₂粒子の共析量も増加している。Niの共析量が50mg(本試料では膜厚5.6μm)まではTiO₂粒子の共析が認められない。

$$y_2 = 0.021W - 1.1 \quad (4)$$

ここでy₂:粒子の共析量(mg) W:Niの析出量(mg)である。

つぎに、電解時間とNiの析出量およびTiO₂粒子の共析量の関係から粒子の分散濃度と共析率が飽和関係を示すことを考えてみる。

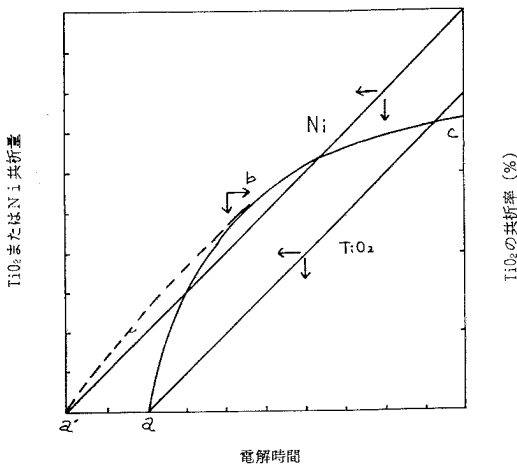


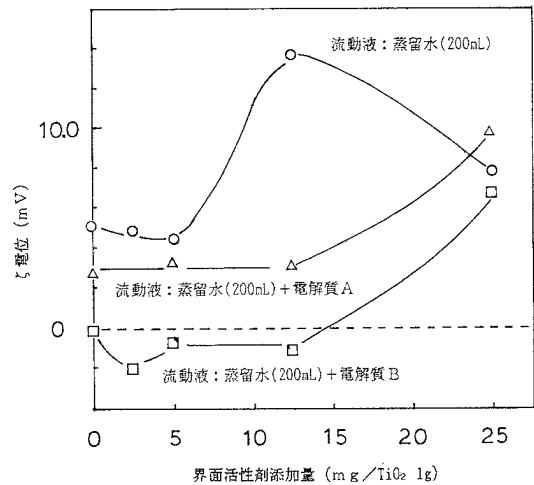
図4 TiO₂共析率推測図

図4に示すようにNiの析出量は原点を通過するが、TiO₂粒子の共析量は原点からずれている。

この2つの直線Ni、TiO₂の直線からTiO₂ / (TiO₂ + Ni)の重量%の共析率で示すとa-b-cの様になる。既報^{(2),(3)}では粒子の共析は電解の初期から始まると考えていたため粒子の共析率はa'-b-cと飽和すると考えてきた。

4 粒子の表面電荷と共析量

界面活性剤添加濃度と粒子の表面電荷の関係を図5に示す。



電解質A: NiSO₄ 240g/Lの溶液を2mL添加

電解質B: NiSO₄ 240g/Lの溶液を4mL添加

図5 界面活性剤添加量とψ電位の関係

添加したフルオロカーボン系カチオン界面活性剤が粒子に吸着することによるのか添加濃度の増加と共に粒子の表面電荷は増加する傾向を示した。

TiO₂粒子1gに25mgの割合で活性剤を添加した場合約+10mVの表面電荷を示している。

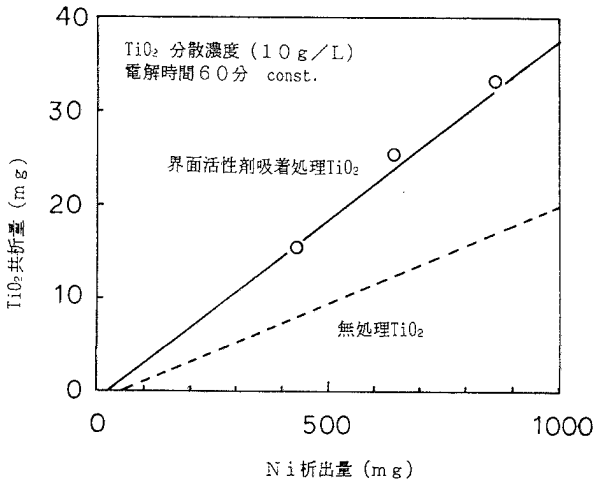


図6 Ni析出量とTiO₂共析量の関係

この、粒子の表面電荷の効果は図6に示すとおり無添加に比べ添加した場合は明らかに共析量の増加がみられ、粒子の表面電荷が静電的引力により陰極近傍への存在確率を高くするように働くのか確認はされていないが共析になんらかの影響をおよぼしているものと考えられる。

IV 結論

TiO₂-Niの分散めっき膜中のTiO₂粒子の共析量からTiO₂粒子の共析機構の検討を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) TiO₂粒子の分散濃度、電解電流密度を一定にして分散めっきを行った場合、電解時間とTiO₂粒子の共析量はある時間以後は比例関係を示す。
- (2) TiO₂粒子の分散濃度、電解時間一定つまり陰極近傍でのTiO₂粒子の存在量が同じ場合Niの析出量とTiO₂粒子の共析量は本試料上のNiの析出量が50mg(膜厚5.6μm)以上では比例関係を示す。
- (3) フルオロカーボン系カチオン界面活性剤を吸着処理したTiO₂粒子の表面電荷は希薄な電解液では処理液濃度が増加するに従い+側に増加する。
- (4) カチオン界面活性剤による粒子の表面電荷付与処理の有無による共析量を比較すると明らかに正の表面電荷を持つ粒子共析量が多いことから、陰極近傍での粒子の存在濃度に粒子の静電的引力が影

響していることが考えられる。

- (5) Niの析出は電解の初期から始まるが、TiO₂粒子の共析はある時間経過後から始まる。

これらの現象をTiO₂粒子/(TiO₂粒子+Ni)Wt%の共析率で示すとTiO₂粒子の共析量は飽和現象を示す結果となる。

以上のことから、陰極近傍の分散TiO₂粒子はNi²⁺イオンの還元反応により取り込まれるかたちで共析すると考えられ、粒子の共析量はNiの析出量に比例する。

終わりに、本研究に協力いただいた本校産業化学科卒業研究生、池原雅代氏、高瀬祐后氏に感謝致します。

[参考文献]

- (1) A.E.Grazen:Plating Process Codeposits Oxides or Carbides,Iron Age,183,(5),94 (1959)
- (2) 山口文雄、黒崎重彦、渡辺信淳：ニッケルとフッ化黒鉛の共析について、電気化学 43、57 (1975)
- (3) 山口文雄、岡本陽一郎、黒崎重彦、渡辺信淳：フッ化黒鉛と銅の共析、ibid、43、106、(1975)
- (4) 黒崎重彦、岡本陽一郎、山口文雄：固体潤滑剤包含複合めっき、潤滑、19、67、(1974)
- (5) Y.Tsuya,H.Uemura,Y.Okamoto & S.Kurosa ki,Preprint No.73 LC-4 b-205 the ASLE/ASME Lubrication conference,oct,17 (1973)

(注1)：撥水性を有するフッ化黒鉛粒子に界面活性剤を吸着することによりめっき液への分散を可能にした。

(注2)：遠心沈降式粒度分布測定装置SA-C P 4 L (株)島津製作所製)による分散粒子の実測値