超臨界流体を用いる高分子材料のめっき

堀 照 夫*

*福井大学大学院 工学研究科 (〒910-8507 福井県福井市文京 3-9-1)

Metal Plating of Polymer Materials Using Supercritical Fluid

Teruo HORI*

*Fiber Amenity Engineering Course, Graduate School of Engineering, Fukui University (9-1, Bunkyo 3-chome, Fukui-shi, Fukui 910-8507)

Key Words: Supercritical Fluid, Metal Plating, Polymer

1. はじめに

超臨界流体とは、臨界温度および臨界圧力を超えた非凝縮性高密度流体と定義される。大抵の化合物、たとえば水は密閉容器に入れて加熱すると、水(液体)は沸騰を始め、液体が少なくなり、水蒸気(気体)が増えてくる。温度上昇をさらにつづけると液体はますます少なくなっていくが、蒸発した水蒸気も行き先がなくなり容器内の圧力は上昇し、やがて液体と気体の境界線がなくなる。このような状態を超臨界流体と言う。この流体は気体と液体の中間的な性質を示し、さらに温度と圧力の制御だけで密度を大きく変化することができ、溶媒力が変えられる。この特性を利用し、様々な産業分野で、超臨界流体を積極的に利用することが提案されている。

そもそも超臨界流体を用いた既存の表面処理技術は存在した。まず急速膨張(RESS)方法がそれである。超臨界流体の溶剤あるいは溶解力は温度や圧力のような熱力学的なパラメーターを変化させることによって大きく変えられることを利用し、高密度の超臨界流体に溶質を溶解させ、それをノズルを通して大気圧付近まで膨張・低密度化することによって、溶質の溶解度は一万分の一まで急減させることができる。これにより溶質の過飽和度が非常に大きくなり、膨張時の温度が溶質の融点より低い場合では固体が析出されると言うものである。しかも過飽和状態は 10^{-5} 秒以下の短時間に起こり、膨張による温度・圧力などの物理的ゆらぎは音速で伝播する。この方法により高分子薄膜や金属錯体粒子の基板への薄膜での析出が可能となり、この方法を応用した表面処理方法がさまざまに提案されている¹⁾。

ここでは超臨界流体を用いた高分子をはじめとする各種材料の新しいめっき方法について2つの方法を紹介する。一つは超臨界染色の原理を用いた高分子内への金属錯体の注入を利用する無電解めっき、二つ目は超臨界二酸化炭素流体と電解質水溶液の混合系での電気めっきである。

2. 繊維の超臨界染色の原理を応用した高分子めっき

2.1 超臨界染色とは?

1991年にドイツのSchollmeyerらが、染色媒体として水の代わりに超臨界二酸化炭素を利用した染色方法に関する論文を初めて発表した。超臨界二酸化炭素には分散染料などの疎水性の染料が比較的大きな溶解度(モル分率で 10^{-4} ~ 10^{-6} を示す)を有し、この溶液から繊維を染色する方法である。超臨界二酸化炭素には分散染料以外の染料はほとんど溶けない。したがって、現状では実用化もこのような系に限って進められている。この染色法は、①分散剤などの助剤の添加が不要である、②染色廃液がまったく出ない、③繊維に染着しなかった染料は染色後、粉末状態で回収できる、④媒体となる二酸化炭素は約97%回収できる、⑤乾燥工程が不要、など、きわめて優れた染色方法であることが分かってきた。

ドイツのUHDE社が開発した超臨界二酸化炭素流体染色装置の概要を図1に示す。被染物を巻いたビーム、またはポピンを染色槽(C)に設置し、染料を染料溜(D2)に供給し、各容器を密閉する。染料溶解流体が循環される。貯蔵タンク(D1)内の液化二酸化炭素をポンプ(P)で臨界圧以上の設定圧に圧縮させ、ヒーター(E1)で所定の温度に加熱すると超臨界流体となる。超臨界流体二酸化炭素によって染料溜(D2)の染料が溶かされ、染色槽(C)に送られる。染液は循環ポンプによって循環され、染料は繊維に吸着(染色)される。染色終了後、染液は圧力制御器(PC)を通して圧力を下げると、二酸化炭素は気体となるため染料の溶解性は低下し、染着されなかった染料はセパレーター(S)に凝集沈殿する。コンプレッサー(E3)を通して液化された二酸化炭素(染料を含まない)は貯蔵タンク(D1)に戻る。一方、染色槽の二酸化炭素循環を停止し、染色槽を開封し、染色物を取り出す。

この方法でのポリエステル繊維の染色は25 MPa, 120°Cで行われるが、染色速度は水系での染色に比べ非常に速く、4分の1程度の染色時間で平衡染色される。染料の繊維内拡散係数は水系より1~2桁大きくなることも明らかにされている。この理由はポリエステルやポリプロピレン繊維などの

疎水性繊維が二酸化炭素中で大きく膨潤し、ガラス転位温度も低下することに基づく。これにともない繊維の結晶化度、分子配向性も変化することに注意すべきで、被染物を予め熱処理するなどの前処理を施すことが重要である。

染料の溶解度は小さいが、繊維への染料染着量は浴濃度に比例して増加し、分配型に従う。分配係数は2～4桁にもおよび、水系でのオーダーとほぼ同じである。この事実、染料は超臨界二酸化炭素流体にあまりよく溶けないが、溶けたものの数百倍から数万倍の量が繊維に吸着し、高濃度が得られることを意味し、興味深い。これはまた超臨界二酸化炭素流体を用いた染色がいわゆる“溶剤染色”とはまったく異なる機構であることを示すものである²⁾。

ポリエステル繊維は大抵の分散染料を用いてこの方法で容易に染色できることが解った。また、染料を選択すればポリプロピレンの染色も可能であり、また他の溶媒(モディファイア)を少量添加することで、アラミドなどの難染色性繊維の染色も可能となった。最近では天然繊維の染色もできるような工夫が進んでいる。

この方法には高圧装置が必要であり、初期投資は大きい、省資源・省エネルギー染色の一例であり、また環境への負荷がほとんどないことから実用化への期待が非常に大きい。

我々は経済産業省から研究助成を得、実用機の開発に取り組んでいる。

2. 2 超臨界流体を用いる繊維・高分子のめっき法

超臨界染色の原理を利用すると、繊維や高分子材料の無電解めっき加工が行える。

かつて、コンピュータが普及してきたころ、モニター画面に掛けることのできる電磁波シールド材が市販され出した。現在のブラウン管テレビには、必ず表面に電磁波シールド材がはめ込まれている。福井県には、その電磁波シールド材の生産で世界シェアの60%を占めるセーレン株式会社がある。セーレン(株)では繊維の染色加工を行っているが、この技術に応用して、電磁波シールド材を繊維を無電解めっきすることで生産している。方法は、従来のプラスチックのめっき法と同様である。まず、表面を脱脂して洗浄し、エッチングし、化学処理で表面を粗化した後、中和して触媒を付着させ、めっきを施す(図2参照)。しかし、この工程では多くの薬剤を使用するため、めっき工場では廃液処理が大きな問題になっている。我々はこの煩雑な工程の簡略化と廃液処理の低減を目的に、めっきの前処理工程として超臨界CO₂を使用する方法を開発した³⁾。

原理は染色の場合の染料の代わりに、超臨界二酸化炭素流

図1 UHDE社の超臨界染色装置

図2 研究背景

体に溶解できる有機金属錯体を用いることにある。当初試した金属錯体では良好な結果は得られなかった。ポリプロピレン(PP)やナイロンなど色々な高分子プレートに金属錯体を注入した結果、ニッケル錯体など、さまざまな金属錯体をポリマープレートに注入することはできた(図3)が、その後のめっきにはムラが発生し良好な結果は得られなかった。しかし、継続して実験を行った結果、ある白金錯体 Dimethyl(cyclooctadiene)platinum II ($C_{10}H_{18}Pt$)を用いて、注入を行い、その後、温度を上げることで錯体を分解するとムラの無いめっきができることがわかった。これには明確な理由があった。これは次のような理由による。

図3 各種有機金属錯体注入結果

2. 3 注入した金属錯体の活性処理

上述の白金錯体の分子量は約333で、先述の分散染料と同程度である。白金錯体は超臨界CO₂にある程度溶ける。溶けた状態のときにポリマープレートを入れておくと、ポリマー中に拡散し、吸着・固定化できる(図4)。このとき、注入したときよりも温度を20~30℃上げると、錯体は熱分解してリガンドが外れ、白金そのものが析出する。すると、白金が触媒的に機能して反応がさらに進み、ポリマー内で高濃度の白金が析出して来る。白金はプレートの中で非常に不安定なため、白金同士が集まってクラスターを作る。これをめっきの核として利用することで、無電解めっきができる。

PPに白金錯体を注入して銅めっきを行う場合、PPに白金錯体を注入すると、真っ黒になり、この変化で、白金錯体がポリマーの中に入ったことがわかる。これに熱をかけて白金を析出させた後、めっき処理をすると、わずか5分間めっき液に浸けるだけで、非常に金属光沢のあるめっきができる(図5)。

図6には、PPプレートに白金錯体を注入した後、熱処理してリガンドを外し、プレートの断面について蛍光X線分析により、白金の分布状態を測定したものであり、0.1~0.2 nmの白金クラスターを示す点が見られ、その数は表面ほど多い。リガンドが外された後、生成した白金は高分子に囲まれた状態では不安定であり、互いに集まってクラスターを形成したものと考えられる。このクラスターがめっきの核になる。

図4 有機白金錯体($C_{10}H_{18}Pt$)注入実験

図6 Pt 錯体注入 PA 6 の XPS 測定

図5 Pt 錯体注入 PA 6 の銅めっき

図7 有機 Ni 錯体($C_{10}H_{10}Ni$)注入

ナイロン6やその他の高分子プレートの場合に白金錯体を注入して銅めっきを行った結果、同様に容易にめっきができた。

従来の高分子のめっきにはエッチングが行われるため、表面は粗くなるが本方法でめっき前の表面の粗さとほとんど変わらず、平滑なめっきに仕上がることができ、また金属クラスターは高分子内に入り込んでいるため接着強度も高いのが特徴である。

白金の錯体は非常に高価なので、より安価な錯体の検索も行った。その結果、パラジウム錯体 Bis(acetylacetonato) palladium II ($C_{10}H_{14}O_4Pd$) が有効であることを見出した。パラジウムは分子量が約300で、超臨界によく溶け、ポリマーとの親和性も良好で、PP、ポリカーボネート(PC)、ポリブチルテレフタレート(PBT)などのポリマーに対していずれも処理ができ、めっきも簡単にできた。しかし、パラジウムも高価なので、色々探した結果、さらに安価なものとしてニッケル錯体($C_{10}H_{10}Ni$, ニッケロセン)を見出した(図7)。

ポリマーにニッケル錯体を注入すると、白金やパラジウムほど黒くならず透明性のある褐色になる。しかしニッケル錯体の場合、白金やパラジウムのように加熱するだけでは配位子との結合を切ることはできず、還元剤 $NaBH_4$ の使用が必要であった。薬品を使用する工程が一つ増えるが、それでも簡単にめっきができ、仕上がりが良いので、ニッケロセンはこの方法に適した金属錯体であると言える。

2.4 テフロン、ポリイミド、アラミドなどのめっき

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE, テフロン)のめっきには一工夫が必要となる。誘電特性から見て、PTFEにめっきができれば極めて優秀な材料になることはわかっていたが、直接超臨界 CO_2 で処理してめっきを行っても、めっきは困難であった。そこで、超臨界処理前に酸素プラズマ処理を行って、表面に少し極性を付与した。この処理を行った後、超臨界流体中で金属錯体を作用させるとめっきができることが分かった。ここでは詳細については省略する。

芳香族ポリアミド(ケブラーなど)やPBO繊維などは、従

来の方法では加工が難しい材料であり、めっきもほとんど行うことができなかった。しかし、超臨界 CO_2 を使うことで、ニッケル錯体や白金錯体を注入することができ、容易に金属めっきができる(図8)。銅めっきしたケブラー繊維の表面抵抗は $0.02 \Omega/cm$ と低く、導電ワイヤーとしての十分な導電性を有することが分かった⁴⁾。これらの繊維は金属などに比べ、軽量で、耐候性や強度に優れ、将来はめっきした繊維で送電線が引ける時代が来るかも知れない！

3. 超臨界二酸化炭素に電解液を分散させた系での電解めっき

3.1 本方法の背景

この方法は東京農工大のグループが提案している方法で、講演要旨⁵⁾を参考にこの技術と原理を紹介するが、その前に超臨界二酸化炭素を用いた金属表面処理方法の研究についてまとめておく。1990年 Siever らが報告した Supercritical Fluid Transported Chemical Deposition (SFT-CD) は⁶⁾。前述の RESS 法と同様に超臨界二酸化炭素に溶ける有機金属錯体を表面に担持させ、還元処理により表面を金属で被覆することを特徴とする。Watkins らはこの方法を Chemical Fluid Deposition (CFD と短縮して呼び、ナノスケールの皮膜の析出を可能としている⁷⁾。日本では、豊田中研の若山、福嶋らが Nano-scale Casting with Supercritical Fluid (NC-SCF) 法を用いて活性炭の微細構造を転写した表面積が著しく大きい多孔白金触媒の作製に成功している⁸⁾。これらの方法は、極めて微細な構造を転写できるという点で独自性を有しているが、一方で超臨界二酸化炭素への有機金属錯体の溶解度が約1 mg/リットルと大変低いことおよび有機金属錯体の価格が高いことなどの問題点を有している。

超臨界二酸化炭素は洗浄や乾燥に用いることで優位性があることが報告されており、超臨界二酸化炭素中で電気めっき反応を行えばさまざまな利点があることは明らかである。しかし二酸化炭素は基本的に極性が小さいためイオンを溶解しない。Silvestri や Wightman らが先駆的な研究を発表しているが、彼らは基本的に超臨界二酸化炭素は電解合成の媒体

図8 Ni と Pt 錯体注入ケブラー繊維および銅めっき

としては不適であると結論づけられている⁹⁾。

溶解性の問題を解決する一手段として、導電性を付与する支持電解質を添加する方法が挙げられる。この手法により、McHugh らが超臨界二酸化炭素中での炭酸ジメチル合成¹⁰⁾に成功しており、日本では北海道大学の徳田らが芳香族ハロゲン化物の電解カルボキシル化を報告している¹¹⁾。しかし、支持電解質はプロピレンカーボネートやメタノールなどに限られる。効率よく金属塩を溶解する水は二酸化炭素と相溶性が悪い。具体的には 50°C、8.0 MPa では二酸化炭素の水への溶解度は 0.07 g-CO₂/g-H₂O であり、水の二酸化炭素への溶解度上限は 20 MPa の 0.002 g-H₂O/g-CO₂ である。

宮田らは、超臨界二酸化炭素は電解質溶液と混合しないが界面活性剤を添加することにより乳濁化が可能であることに着目し、超臨界二酸化炭素/電解質溶液の乳濁状態を電気化学反応の反応場に応用することを提案した。図 9 に示したように、この乳濁化により液面が上昇し、系全体が通電し、めっきが均一に行われ、高価な乾燥工程用の装置を必要とせずにより高品位の金属皮膜が形成できることを見出した。電解質溶液は通常めっき液を用いることにより、金属イオン濃度を 350 g/l にすることが可能である。この濃度は、上述の SFT-CD と比較すると 40 万倍の濃度となる。仮に超臨界二酸化炭素/電解質溶液の組成が 1 : 1 程度であったとしても、全容積に対する金属イオン濃度は 20 万倍である。このように新規かつ魅力的な電気化学反応の報告例はいまだになかった。

宮田らは超臨界二酸化炭素を電気化学反応に応用する以外にも、めっきの前処理および後処理にも応用することを考えた。超臨界二酸化炭素を用いたプロセスでは、超臨界乾燥や超臨界脱脂などの方法が知られているが、彼らの方法では、電気化学反応前に被処理物を脱脂することもできる。さらに、電解質溶液を他の貯液槽に送液した後、超臨界二酸化炭素を送ることにより被処理物についた電解質溶液を洗浄し且つ乾燥させることができる。洗浄や乾燥に用いた二酸化炭素は圧力を調整して気体状態に戻すと溶解力を失うので、油脂や電解溶液をすべて回収できる。回収して二酸化炭素と電解質溶液を再利用すれば、廃液処理工程をなくし、廃液に消費される多大なエネルギーをなくすることができる。すなわち、廃液処理負担のない省エネルギー型クローズドシステムにすることが可能である。

以上のように宮田らの提案したプロセスは、電気化学的

応場としても新規であり、廃液処理負担のない省エネルギー型クローズドシステムとしても画期的である。この新規電気化学的表面処理システムを、超臨界ナノプレATING (SNP) システムと命名した。SNP は、新規な電気化学反応方法であるとともに、無排水化を達成しうる省エネルギーかつ環境調和型めっきシステムとして画期的であると言える。以下にその詳細について述べる。

3. 2 装置

宮田らは実験装置として図 10 に示す日本分光製超臨界二酸化炭素反応装置を用いた。構成は、超臨界二酸化炭素用ポンプを SCF-Get、反応槽をマグネチックスターラー付恒温槽 R 0969、背圧調整弁 SCF-Bpg からなっている。反応容器は、絶縁性レイデント処理された通電可能な 6 穴式 50 ml 容器を用いた。電源は山本鍍金試験器製 YPP 15030 を用いた。陽極は 20 mm×10 mm 純ニッケル(99.9%)板を、陰極は 20 mm×10 mm 真鍮板を用いた。可視セルは、日本分光製 2 窓タイプ超臨界二酸化炭素観測用セル VCI を用いた。

3. 3 めっき媒体としての二酸化炭素/水/界面活性剤系エマルジョン

超臨界二酸化炭素/電解質溶液/界面活性剤によりなる系で電気化学反応が行われるか否かを確認する前に、超臨界二酸化炭素/水/界面活性剤系でエマルジョンが形成されるかどうかを確認している。その結果、ポリエチレンオキシド(PEO)ーポリプロピレンオキシド(PPO)ブロックコポリマーではかく拌によりエマルジョンが形成されることがわかった。この界面活性剤は、電気めっき反応で均一電着性の向上を目的に用いられる界面活性剤の中から、二酸化炭素とめっき液の乳濁化を促す目的で選択した。33°C、10 MPa では、水と二酸化炭素、界面活性剤は二相分離した状態となっている。かく拌を始めると、超臨界二酸化炭素/水/界面活性剤系でエマルジョンが形成され、均一分散状態が形成される。また、33°C、6 MPa の気体二酸化炭素/水/界面活性剤の場合には、かく拌しても超臨界二酸化炭素相とエマルジョン相の二相分離が観察され、系全体としてはエマルジョンにならなかった。このことから、超臨界二酸化炭素/水/界面活性剤系はかく拌の下でエマルジョン形成し、電気化学反応の反応場として有効であることが期待できる。Beckmann らは、PEO、PPO、プチレンオキシド(PBO)の二酸化炭素への溶解度を研究しており、溶解性の高い順から、PPO>PEO>PBOであることを報告している¹³⁾。PEO は水と親和性が高

図 9 SNP システムのモデル図

図 10 SNP の反応容器の概略図

図 11 めっき液/超臨界二酸化炭素の体積分率に対する抵抗値の変化

いことから、PEO-PPO ブロックポリマーは超臨界二酸化炭素/水系の乳濁化に有効であることがわかる。

また、この系のエマルジョンの特徴は、かく拌することによって速やかにエマルジョンが形成され、かく拌を停止することにより速やかに二相分離することが特徴であると述べている。Johnston, Tumas らの研究グループはフッ素系界面活性剤である PFPE(アンモニウム カルボキシレート パーフルオロポリエーテル)、ポリエチレンオキシド(PEO)ーポリブチレンオキシド(PBO)ブロックコポリマーや、ロダイン 106 A($C_6F_{13}(CH_2)_2SCH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$)などを用いて水と超臨界二酸化炭素がエマルジョンを形成することを報告している¹⁴⁾。この場合、ロダイン 106 A と PEO-PBO は二酸化炭素/水エマルジョン(CO_2/w)(CO_2/w は水マトリックスのエマルジョンを意味する)を形成し、PFPE は分子量に依存して、Mw 740 では CO_2/w エマルジョン、Mw 2500 では w/CO_2 エマルジョンが形成されることを報告している。宮田らの界面活性剤は PEO-PPO ブロック系であるが、PEO-PBO ブロック系と同様にかく拌時に CO_2/w エマルジョンを形成すると考えている。

3. 4 超臨界二酸化炭素/めっき液/界面活性剤系エマルジョンでの電導性

めっき液は標準で用いられる光沢ニッケル浴を用いた。組成は硫酸ニッケル 372 g/l、塩化ニッケル 88 g/l、ホウ酸 95 g/l である。界面活性剤は、 CO_2/w エマルジョンを形成する PEO-PPO ブロックコポリマーを用いた。

まず、サファイアガラス窓付超臨界流体用セル VCI を用いて、二酸化炭素/光沢ニッケルめっき液/界面活性剤系において 10 MPa、50°C でかく拌することにより乳濁化することを確認している。さらに、宮田らが独自に設計した超臨界二酸化炭素用電気化学反応セルの中に 10~50 ml のめっき液およびめっき液に対して 6 wt% の界面活性剤 A を入れた。陽極に 10 mm×20 mm ニッケル板、陰極に同形の真鍮板、極板間距離を 20 mm に固定し、温度 50°C、圧力 10 MPa でかく拌しそれぞれ 2 V 電圧を印加し 15 min 保持した。このときの極板間の抵抗値を示したのが図 11 である。この図より、まず、超臨界二酸化炭素/めっき液/界面活性剤系エマルジョン中に明らかに電流が流れている。特に、二酸化炭素/めっき液の組成比が 3 : 1 と二酸化炭素が半分以上を占めても、

電流が流れることは興味深い、理由は不明である。

3. 5 超臨界二酸化炭素/めっき液/界面活性剤系エマルジョンでのめっき反応

超臨界状態になり二酸化炭素の密度が急激に上昇すると、界面活性剤の効果が顕著になって、図 9 に示したように相全体が乳濁状態になり、導電性を有するエマルジョン状態の反応場で電気化学反応が起こると考えられる。通常光沢ニッケルめっきの電流効率は 94% 程度である。本方法では、二酸化炭素の体積分率に依存はしており、二酸化炭素分率 11%、22% で電流効率はそれぞれ 90%、89% である。すなわち電導性のない二酸化炭素の導入にもかかわらず電流効率の大きな減少は見られない。この理由についても現段階では明らかにされていない。また、SNP でめっきしたものは表裏ともに、従来以上の光沢の良い均一な表面を示していた。両面にめっきされるということから、「つきまわりの良さ」が SNP の大きな特徴であるといえる。低粘度の超臨界二酸化炭素が乳濁状態になることにより、系全体の粘性が降下し、裏面までつきまわり性が向上したのではないかと考えられる。めっきは 8 MPa 以上で可能であるが、8 MPa では完全に乳濁状態にならず、被めっき体の下部がわずかにめっきされているのにすぎなかった。また、複雑な形状をしたねじでも均一にめっきできることは、SNP の大きな利点であり、実用性の高さを示している。

また、膜厚 15 μm でめっきされた試験片の反射型光学顕微鏡写真からも、従来法によるめっきと SNP により得られためっきの違いは明らかであるとしている。従来法によるめっきでは、水素発生に由来すると考えられる 5 μm 前後のピンホールや粒状析出物が見られるのに対し、SNP では平滑な表面となっている。このことから SNP 法は、均一電着性およびレベリング効果が高いことが明らかになった。粒状析出物やピンホールは、めっき浴中の陰極板表面に発生した水素ガスが原因であることが知られている。一方、超臨界二酸化炭素は水素と非常に良く相溶することが知られている。SNP では、電気化学反応場は超臨界二酸化炭素とめっき液のエマルジョンであることから、金属の析出反応と同時に発生する水素が超臨界二酸化炭素に相溶することが考えられる。この析出反応とはほぼ同時に行われる基板上的水素気泡の洗浄により、ピンホールおよびクラックの発生が抑えられたものと考えられる。水素気泡の発生はめっき表面粗さの最大の原因であり、これを抑制できることから、SNP は革新的技術と言える。また、水素ガスの発生に起因するピンホールおよびクラックが発生するために、従来めっきは金属皮膜の膜厚をより大きくする必要があったが、本方法ではその問題を解決することにより薄膜化が達成できると考えられる。

さらに SNP 法により得られためっき皮膜の断面を走査型電子顕微鏡により観察した。通常、電気めっきで得られる金属皮膜の結晶粒径は膜厚とともに粗大化し、3 μm の膜厚では結晶は膜厚方向に約 3 μm であり直径約 200 nm の柱状型結晶であることが知られている。SNP 法により得られるめっき皮膜は析出金属の粒径が約 100 nm とより微細な結晶が析出していることが確認された。一般に多結晶体である金属皮膜の強度 σ と結晶粒径 d の間には、 $d \geq 10$ nm の場合、

ホール・ペッチの関係式(1)が成り立つことが知られている。

$$\sigma = \sigma_0 + k/d - 2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

この式(1)から、析出金属粒径が微細化するほど、皮膜強度が増大することを表す。したがって、SNP 法による皮膜硬度の上昇が予測される。

そこで SNP 法により得られた金属皮膜のピッカース硬度測定を行った結果、常圧めっきおよび加圧めっき (10 MPa) の 550 Hv の値と比べ、700 Hv という非常に高硬度の皮膜が得られた。金属皮膜の硬度は膜厚に依存せず、ほぼ一定の値を示すことが明らかになった。これは、通常の電気めっきの析出機構とは異なり、SNP 法が、電解質溶液/超臨界二酸化炭素の乳濁効果によって断続的な電気化学反応が起き、結晶成長が阻害されることで均一な粒径の金属が析出していると考えられる。

3. 6 将来展望

超臨界流体技術と電解めっき技術の融合は、ドライプロセスとウェットプロセスの利点を併せ持つ省エネルギー・環境調和型めっき法として期待できる。この方法は超臨界二酸化炭素と電解質溶液をかく拌により乳濁状態を形成させ、めっき反応をすることを基本とし、めっきの密着性を向上させることができる。また、めっき反応で不可避な水の電気分解に由来する水素の気泡を、超臨界二酸化炭素で溶解することで、均一電着性の高いクラックレス金属皮膜を作製する新規表面処理方法として期待できる。

4. おわりに

本稿では超臨界二酸化炭素流体を用いるめっき方法について全く異なる 2 つの提案について解説した。両方法ともまだ実用化は始まっていないが、両方法とも従来にない優れたメリットを有し、1, 2 年の間には必ずこの方法によるめっきが実現されると期待できる。二酸化炭素の臨界条件は他の化合物に比べ温和であるが、それでも圧力は 70 気圧を超える。

このような条件をつくり出すことは困難ではないが、装置としては高価なものとなる。2 つの提案は国の大型プロジェクトとして助成を受けており、開発段階はほぼ終了している。錯体注入による高分子めっき技術では 75 l の中間プラントが完成し、今年には 350 l の大型実機が完成する。これらの装置は繊維の染色や機能加工にも応用できるよう設計されており、実用化が多いに期待されている。初期投資に見合うメリットを明確にし、新しい産業おこしに展開できればと願っている。

(2005-2-22 受理)

文 献

- 1) 齊藤正三郎監修；超臨界流体の科学と技術，(三共ビジネス社, 1996)
- 2) 田畑 功, 宮川しのぶ, 柳 鎮夏, 趙 盛美, 堀 照夫；高分子論文集, 58 (10), 521 (2001)
- 3) 特許公開 2001-316832
- 4) 学生発ふくいビジネスプランコンテスト資料 (2005.1.17)
- 5) 曾根正人, 市原祥次, 宮田清蔵；(独)繊維学会超臨界流体研究委員会 第 5 回研究会講演要旨 (2002)
- 6) R. E. Sievers and B. N. Hansen；US Patent, 4970093 (1990)
- 7) J. M. Blackburn, D. P. Long, A. Cabanas and J. J. Watkins；Science 294, 141 (2001)
- 8) 若山博昭, 福嶋喜章；触媒, 42(4), 259 (2000)
- 9) M. E. Philips, M. R. Deakin, M. V. Novotony and R. M. Wightman；J. Phys. Chem., 91, 3934 (1987)
- 10) R. A. Dombro, Jr., G. A. Prentice and M. A. McHugh；J. Electrochem. Soc., 135, 2219 (1988)
- 11) M. Tokuda；Electrochemistry, 67, 993 (1999)
- 12) C. Drohmann and E. J. Beckman；J. Supercritical Fluid, 22(2), 103 (2002)
- 13) G. B. Jacobson, C. Ted Lee, Jr., K. P. Jhonston and W. Tumas；J. Am. Chem. Soc., 121, 11902 (1999)