資 料

文献から見た複合めっき発展の推移

松 本 誠 臣*・秋 山 美智子**

A Review of the Development of Composite Plating

Shigeomi MATSUMOTO* and Michiko AKIYAMA**

1. は じ め に

今日、世界的規模にて省エネルギー、省資源が叫ばれている。このことはめっきの分野においても重要視されてきており、めっきについての一般のイメージおよびその実質を変換させることが必要となってきた。すなわち、例えば装飾用めっきにおいては単にその外観を美化させることではなく、その第一の目的を素地の防食に置くということである。これによって省資源に対するめっきの意義が生ずるのである。しかしこのような装飾用めっきの第一義的目的が装飾ではなく防錆等にあったとしても、この目的はめっき以外のこと、例えば塗装、ステンレス鋼、プラスチック材の使用などによって達せられてしまう場合が多い。それ故、今後電気めっきをより発展させるためには、電気めっきでなくてはその目的を達せられないようなめっきの利用法を開発しなくてはならないと考える。すなわち、めっきの特性ないしは機能を十分に活かす必要がある。近年このような目的を持っためっきは特に機能めっきと呼ばれ注目されてきている。この機能めっきの中で、大きな期待を担って現われてきたものの一つに複合めっきがある。

複合めっきとはめっき金属とめっき浴中に懸濁させた不溶性固体微粒子などを共析させためっきを指すもので、特に最近新しく開発されたものではないが、1960年代マイクロラスクロムめっきの下地めっきとして広く利用されるようになり、またプラスチックのF.R.P., 金属材料のサーメット、分散強化合金、繊維強化金属の出現とその利用に刺激されたかのように、俄かに近年多

くの注目を集めるようになったものである。これに伴い、これに関する研究報告、特許も世界的規模で急増してきている。

そこで、本稿で過去10年にわたって発表された文献、特許などを振り返り、その発展の経緯を辿ると共にこれよりこのめっきの将来の発展を展望してみることとした。

文献、特許などの調査は金属表面技術の分野での文献速報を世界的規模で行っているイギリスFinishing Publications Ltd. 発行の *Metal Finishing Abstracts* をもとにして行い、これより国別、用途別などに文献を分類、集約した。この国別文献数は研究者ないし著者の所属する国籍ではなく、発行国別とした^{注1)}。

また特許においても同様、出願者の所属国籍とせず特許出願国とした。一方、性質、用途別、さらには析出機構の研究論文等については主な研究目的別に、また二つ以上に等分に跨ったものにおいてはいずれの分類にも割り当てた。それ故、国別文献数の合計とその他の合計とは一致していない。また特許も1社より複数の国へ出願した場合にはそれぞれの国の特許を数に算入した。

図1 1969年から1978年までに
発表された国別文献数

注1) 研究の行われた国別ないし著者の国籍別にすべきであるが、入手し得ない文献もあり、とりあえずこのようにした。

* 武蔵工業大学 (〒158 世田谷区玉堤1-28-1)
Musashi Institute of Technology (1-28-1 Setagaya-ku, Tokyo, Japan 158)

**武蔵工業大学大学院 (〒158 世田谷区玉堤1-28-1)
Graduate Course, Musashi Institute of Technology (1-28-1, Setagaya-ku, Tokyo, Japan 158)

図2 1966年から1977年までに
発表された国別特許数

図3 1969年から1978年までに
発表された用途別文献数

図4 1966年から1977年までに
発表された用途別特許数

2. 複合めっきの年代別、国別文献数

図1に1969年より1978年注2)までの10年間に発表された文献数の国別の推移を示した。この図よりわかることは1970年代初期より複合めっきに関する文献数が急激に多くなっていることである。これは1960年代、マイクロポーラスクロムめっきの下地めっきとしてニッケル複合めっきが広く利用されるようになり、この複合めっきについての関心が1970年代に入って急激に高まってきたこと、またドイツ NSU Motorenwerke 社、Neckarsulm und Wankel 社で、ニッケル-SiC 複合めっきをロータリーエンジントロコイド内壁に利用することを発表したこと、さらにソ連で R.S. Saifullin の複合めっきに関する著書が発行され、多くの国でそれが翻訳された注3) ことなどが刺激になったものと考えられる。

注2) 1979 年については 1980 年前半の *Metal Finishing Abstracts* にも掲載されるため 1978 年までとした。

注3) 我が国では 1974 年、日・ソ通信社より発行されている。

一方、特許も図2に示した如く文献数の増加より数年前に増加しており業界における関心の高さが伺える。

国別に見た場合、図1に示した如く文献数においてはソ連が圧倒的に多い。このことはソ連圏においては研究、開発を行う組織、機構やめっきの利用目的に対する考え方が西側諸国と多少異っていることによるためと思われる。しかし図2より、ソ連圏のみならず西側諸国においても、機能めっきに対する関心が高くなってきていることが認められる。

3. 性質および用途別文献数

図3に年代別、用途別の文献数の推移を示した。また図4には特許についてのそれを示した。これらの図よりわかる如く1960年代後半から1970年代初期には、マイクロポーラスクロムめっきの下地めっきとしての複合ニッケルめっきに関する文献、特許が比較的多く見うけられるが、複合めっきの研究の主目的は耐摩耗性、自己潤滑性など機械的部品としてこれを利用することにあることがうかがわれる。このことは冶金学的方法によって得られる粒子分散強化合金と同様、微細粒子等を複合させためっきはその機械的強度が改善されることを期待したもので、この性質と電解条件、粒子複合量との関係が種々検討され、かつ耐摩耗性材料としての使用が提案されている。このような耐摩耗性の目的のために複合される微細粒子は冶金的方法で作られるそれと同様、硬質、耐熱粒子である。過去に文献に現われた粒子の種類とマトリックスめっき金属との組合せを表示すると表1の如くなる。これらのうちで研究および用途の対象として最も多く取り上げられているものは、アルミナ粒子、次いで炭化ケイ素である。これらの粒子はいずれも研削剤や研削材として広く利用され、入手が容易であることによるものと考えられる。またこのような硬質、耐熱粒子を含ませた複合めっきは単に室温における強度が改善されるだけでなく、高温強度も改善されるためそのような目的、例えばジェットエンジン部品などにも用いられている。

これら複合めっきに用いられているマトリックス金属は表1にも示されている如くニッケル、銅(無電解めっきの利用を含み)などで一般にめっきに用いられている金属であり、そのめっき浴も多くは一般のめっきのものであるようである。また耐摩耗用としてコバルト、クロムなども用いられているようである。

硬質粒子による分散強化複合めっきとは別に、固体潤滑剤粉末粒子を分散させた自己潤滑めっきも種々検討されている。これに用いられる複合固体潤滑粒子はグラファイト、二硫化モリブデン、フッ化グラファイトなどである。

冶金的方法による複合材料の製造とめっき法によるそれとの根本的な相異は、めっき法では高温処理を必要と

しないことであり、かつ冶金的方法よりも極めて薄い皮膜状ないし箔状に複合材料を作ることができることである。これらの特性を生かした複合めっき、すなわち硬質、耐熱粒子のみならず有機高分子化合物などの軟質でしかも熱に弱い粒子を複合させた複合めっきについての研究も近年いくつか見られており、この特性を有効に活かした広い分野での用途の開発が期待される。

一方、繊維強化合金と同様、短繊維や長繊維を複合させた複合めっきについても検討されており、電鍍による金型等の製造に利用し得るとされている。

また金属粒子を共析させた複合めっきについても検討がなされ、めっき後、熱処理を施すことによって均一組織の合金皮膜を得ることが可能とされている。

4. 固体微粒子の複合機構などについて

粒子分散複合めっきはめっき液に不活性な固体粒子を懸濁させ、それとめっき金属とを同時に共析させて得られるのであるが、それらが共析される機構については完全には解明されておらず、種々の観点よりこれを解明する試みが図5に示す如く数多くなされている。すなわち、陰極めっき皮膜中に液中に懸濁している粒子を共析させるためには陰極と粒子の間に何らかの引力が作用し、めっきに埋め込まれるまで粒子を陰極面に留まらせることが必要であると考えられる。この力は粒子表面に存在する表面電荷によるものと考え、流動電位法による電位の測定やめっき金属イオンなどの固体粒子表面への吸着量の測定などより、その表面電荷の符号、量を知ることが行われている。

また複合量に関して速度論的解析も行われており、これらの基礎となっているのは Langmuir の等温吸着式である。

めっき浴は一般のめっきに使用されているもので、上記表面電荷や粒子のめっき浴に対する湿潤、分散性を改善するための添加剤に関する文献、特許が見受けられる。

まためっき浴中にめっき液と比重の異なる固体粒子を懸濁させかつ陰極表面へ移動させるために、めっき装置、特にかくはん方法に種々の工夫がなされ図6にも示した如く、いくつかの文献、特許が見られる。

5. お わ り に

以上、過去10年あまりの間の複合めっきについて *Metal Finishing Abstracts* を中心に、文献の発表数と特許の出願数の年代による推移とその内容について簡単に振り返り整理してみた。

初期においては、複合めっきの目的はマイクロポーラ

表1. 文献に現われた粒子の種類とマトリックス金属の組合せ

マトリックス金属 複合材	Ni	化学Ni	Cu	化学Cu	Co	Zn	Cr	Fe	Pb	Pb Sn	合金	他の化学	主な用途
Al ₂ O ₃	16	6	5	3	3	1	3	1	1	1	1	1	硬さ・耐食性
ZrO ₂	5	1	—	—	—	1	1	1	—	—	2	3	硬さ・耐食性
他の酸化物	8	2	1	—	—	—	—	—	3	4	1	3	
SiC	13	6	2	—	1	—	1	—	—	—	—	—	硬さ・耐熱性
WC	6	2	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	硬さ
TiC	8	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	硬さ
Cr ₃ C ₂	5	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	硬さ
他の炭化物	4	—	—	—	—	—	2	—	1	—	1	1	
BN	3	1	1	—	—	—	1	—	—	—	1	—	潤滑
MoS ₂	6	—	2	—	—	—	—	2	—	—	1	—	潤滑
ほう化物	1	1	—	—	1	—	2	1	—	—	—	—	硬さ
他の無機化合物	14	2	1	—	—	—	—	—	1	2	—	2	
金 属	2	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	—	
炭 素	2	3	2	—	—	—	1	1	—	—	—	—	硬さ・潤滑
樹 脂	—	—	—	—	—	7	1	—	—	—	1	—	耐食性
2 種 以上	2	—	1	—	—	—	—	3	—	—	—	—

図5 複合めっきの総説および析出機構に関する文献数

図6 複合めっきの装置・製法などについての文献および特許数

スクロームめっきおよび冶金的方法によって製造された複合材料の用途を追従したようなものであった。しかし近年では、めっき法によってしか得られない独特の複合めっきとその特徴を利用した用途へと、研究および利用の目的が質的に変化してきているように思われる。

今後さらに、種々の組合せの複合めっきの作成とその性質の測定およびその用途の開発が行われることを期待するものである。