小特集 I. 複合めっきの最新動向

複合めっきの現状と将来

古川 直治*

Composite Plating—Present and Future

Naoji FURUKAWA*

Key Words : Composite Coating, Codeposition, Functional Plating, Electrodeposition, Electroless Coating

複合めっき(分散めっき)法は、電気化学プロセスによる機能めっきの製法として重要な技術である。電気めっきおよび無電解めっき法による複合めっきの生成プロセスに関する現在の考え方や皮膜の応用ならびに今後の課題について概説する。

1. はじめに

電気めっきや無電解めっきの浴から微粒子や繊維物質を金属の析出と同時に金属皮膜中に取り込ませて得られる複合皮膜は、複合めっき(Composite coating)あるいは、分散めっき(Dispersion coating)と呼ばれる^{1),2)}。このような複合めっきは、1950年代末から1960年代に電気めっきのプロセスについて先駆的研究が行われ、続いて無電解法による複合めっきが得られるようになり、これらの技術の工業化に向けた検討、複合皮膜の生成機構の解明ならびに生成因子や皮膜特性の同定が活発に行われた。複合めっきは、今日、合金めっきと並んで電気化学プロセスによる機能性皮膜の一つの製法として重要な技術となっている。

本稿では、複合めっきの生成プロセスに関する現在の考え方や皮膜の応用ならびに今後の課題について概説する。

2. 複合めっきの特徴

複合めっきは、金属皮膜中に微粒子を分散させ

ることによって、皮膜の性質が飛躍的に向上し、金属や微粒子が単独では持ち得ない特性が発現するのが特徴である。このような複合めっきは各種の素材に密着した皮膜であり、その製造や加工、物性や品質の評価、あるいは実際の使用に際し、常に皮膜と素地との関係を考慮する必要がある。

このような複合めっきは、最初、いわゆる溶製法で作られるサーメットなどの金属複合材料と競合的に発展したが、この技術と比べ複合めっきでは、ち密で気孔率の少ない皮膜が比較的低温(100℃以下)および常圧のもとで製造でき、分散粒子として熱処理や機械加工の影響を受け変質しやすい物質(有機物などの軟質粒子)でも用いることができるので、めっき金属と分散粒子との各種の組み合わせが可能であり複合化の範囲が極めて広い。また、複合めっきは、金属、プラスチック、セラミックスなど各種の素材を任意の厚さの皮膜で覆うことができる¹⁾。

3. 複合めっきのプロセス

3.1 分散粒子

複合めっきは、母相金属(マトリックス)と分散粒子(分散相または第2相)を、電気化学的に複合化させた皮膜であり、金属/無機物、金属/有機物、

* 大阪府立大学工学部 (〒599-8531 大阪府堺市学園町 1-1)
College of Eng., Osaka Prefecture Univ. (1-1, Gakuen-cho,
Sakai-shi, Osaka 599-8531)

金属/金属などの系がある。マトリックスになる金属としては、合金を含むほとんどのめっきを用いることができる。分散粒子としても金属や無機物の単体、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、フッ化物、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、ジルコン酸塩、チタン酸塩、硫化物、有機高分子(PTFE、フェノール樹脂、メラミン樹脂、マイクロカプセルなど)など、原理的には、めっき浴の中で安定な粒子(不溶性粒子、難溶性粒子)は、すべて分散粒子として用いることができる。

3. 2 複合化のプロセス

めっき金属と分散粒子の複合化のプロセスには、主に二通りの方法がある²⁾。一つは連続的に成長する垂直なめっき表面に、懸濁させた分散粒子を吸着させ、析出金属によって、連続的にめっき中に取り込ませる最も一般的な複合めっき法で、懸濁共析法(Suspension Codeposition)と呼ばれる。もう一方は、水平で静止した基体の上面に分散粒子を沈降させ、基体と粒子を強制的に接触させておき、めっきを行って複合化させる方法で沈降共析法(Sediment Codeposition)と呼ばれる。この沈降共析法は、懸濁共析法に比べ重力の影響を受けて吸着しにくい重い粒子、浴のかく拌の影響を受けて脱着しやすいサイズの大きな粒子や長径の粒子を取り込ませるのに適用できる。

以上の沈降共析法に類似した方法で比較的大きな粒子の沈降層の中へ基体を挿入したり、あるいは繊維を基体に巻き付けながら、めっきを行って複合化する技術もある¹⁾。懸濁共析法と沈降共析法による複合めっきの粒子含有率は、一般に後者の方が高い。また、懸濁共析では、基体と分散粒子が相対的に運動するのに対し、沈降共析では粒子が基体にトラップされるまでは、両者は静止状態を保たなければならない。なお、バレル複合めっきでは、めっきされる面が種々の角度をもつので、複合皮膜の粒子含有率は上記2法の間の中間の値になる。

3. 3 機能の発現

めっき皮膜の中に取り込まれた微粒子は均一な分散相を形成し、また、めっき表面の粒子は、おのおのの一部がマトリックスの中に埋め込まれ、残りが露出した状態にある。このように、マト

リックス中に完全に埋め込まれた粒子ならびにめっき表面に一部露出した粒子のいずれもが複合めっきの特性に重要な役割を果たす。たとえば、分散強化合金皮膜ではめっき層全体の粒子が、また、潤滑性皮膜、電極触媒皮膜、カラーめっきなどでは皮膜表面に一部露出した粒子がそれぞれの皮膜特性に関与する。

めっきしたままの複合皮膜では、一般に、めっき金属と分散粒子の性質が加成的に現れる。したがって、複数の特性を兼ね備えた機能めっきを作製するのに複合めっき法は適している。複合めっきの作製にあたっては、最初に、めっきの使用目的により、マトリックスになる金属の性質ならびに分散相になる粉体粒子の固有の性質、たとえば、機械的性質(硬さ、強度)、電気磁氣的性質(イオン・電子伝導性、誘電性、軟硬磁性、電磁波吸収性)、光学的性質(光反射吸収性、透光性、蛍光性)、熱的性質(耐熱性、伝熱性)、化学的性質(触媒活性、耐食性、分子吸着性、殺菌性)などの諸特性を考慮することが必要である。

3. 4 皮膜の生成条件

分散性が優れた懸濁めっき浴を調製するためには、分散粒子がめっき液でぬれることが必要である。そのためには、析出する水和金属イオンが粒子表面に吸着しなければならない。この水和金属イオンの粒子表面への吸着が共析過程で重要なステップになると考えられている。

電気伝導性の分散粒子は、電気めっきの表面に吸着すると陰極の一部となるので、粒子表面に直接金属の析出が起こる。このため、導電性粒子はめっき中に取り込まれやすいが、比較的大きな粒子や凝集粒子がめっきの成長面に吸着すると、金属が粒子表面に優先的に析出するので粗いめっき表面が生ずる。

複合めっきにおける浴のかくはんは、次の点で重要である。

- 1) めっき浴の均一な懸濁状態を維持すること。
- 2) 粒子の凝集を防ぐこと。
- 3) 分散粒子をめっき表面まで、一定速度で輸送すること。
- 4) マトリックス金属の正常な析出状態を保つこと。

複合めっき液は、強電解質であり、その中では

コロイド次元(約 1 nm から約 100 nm の大きさ)の粒子でも、粒子同士の相互作用によって凝集し沈降する。このような粒子の凝集と沈降を防ぎ、均一な懸濁液を作るために、浴を絶えずかくはんする必要があります。このために、プロペラかくはん、液循環、プレートポンプ、超音波、空気噴射などのかくはん技術がある。

浴のかくはんは、分散粒子のめっき面への輸送とともに吸着粒子に対して脱着のせん断力を与えることにもなり、皮膜中の含有率や分布状態に大きな影響を及ぼす。

以上のような機械的かくはんを行っても単分散しない粒子がある。このような場合、界面活性剤による分散が必要となる。

複合めっきの生成過程については、現在、次のように考えられている。分散粒子には、めっき浴中において、その表面に溶媒、水和金属イオンその他のイオン種が吸着し、電気二重層を形成して表面電荷を帯びている。このような荷電粒子が、電場の力を受けて溶液内部からめっき表面へ移動する距離はごくわずかで、一般には、分散粒子はめっき浴の機械的かくはん力によってめっき表面のごく近傍まで輸送される。このような強制対流によってめっき表面に接した粒子は、静電的相互作用によってめっき面に吸着する。吸着した粒子の一部は重力や浴のかくはん力の影響を受けて脱着するので、めっき表面で一種の吸着平衡が存在するとみなすことができる。この状態で吸着粒子の間でマトリックス金属の結晶核の発生と成長が進んで、めっき表面と吸着粒子との間に析出金属による一種の物理的結合が生じると粒子はトラップされ、次いでめっき中に取り込まれる。なお、めっき表面と吸着粒子間の物理的結合は、分散粒子の表面に吸着している水和金属イオンが還元され、その結果、粒子とめっき面との間に析出金属により生ずる結合に起因するものと考えられている。

複合めっきの生成モデルを構築するためには、各種のめっき系で皮膜の生成条件を明らかにしておく必要があり、検討が続けられている^{3)~6)}。

最近、Hovestad ら⁷⁾は、Zn/ポリスチレン複合めっき系で回転円筒電極を用い、界面活性剤を

含む硫酸亜鉛浴からの複合皮膜の生成プロセスについて研究し、亜鉛とポリスチレンとの共析は、陰極表面での分散粒子の吸着と粒子に対する斥力のバランスが重要であることを示している。また、Podlaha ら⁸⁾は、Cu/Al₂O₃(γ 型、ナノオーダー)複合めっき系について回転円筒電極を用い、粒子共析に及ぼす PR 電流の影響を検討している。

3. 5 複合化のモデル

複合めっき皮膜の生成は、電気化学的過程によるもので、その理論式は、最初 Guglielmi⁹⁾ によって提出された。この理論のモデルでは、二つの連続的な吸着過程が仮定されている。このモデルは種々の複合めっき系にあてはまることが確かめられてきた。実際の複合めっき過程では、分散粒子と金属の共析出過程を支配する因子、すなわち、かくはん、分散粒子の大きさとめっき浴の成分、電解条件、浴温などの影響を考慮する必要があるが、これらの因子は上式には含まれていない。

Celis ら^{10),11)}は、共析過程における分散粒子について五つの連続的なステップを仮定している。すなわち、1) 分散粒子表面でのイオン雲の形成、2) 強制対流による陰極近傍への分散粒子の移動、3) 流体力学的境界層における分散粒子の通過(拡散)、4) 濃度境界層での分散粒子の拡散、5) 陰極表面への吸着とそこでの還元ステップである。彼等は、添加剤を含まないめっき浴を用い Cu や Ni とアルミナ粒子との共析について理論的研究を行い、特に、モデルから予測された分散粒子の共析量と電流密度との関係が実験結果によく対応することを示した。また、分散粒子の共析に対し、金属の析出反応が電荷移動律速から物質移動律速に変わる遷移電流密度が重要な因子であると述べている。

林ら^{12),13)}は、分散粒子の表面に吸着するイオン種の同定を行い、その表面電荷が金属との共析過程に及ぼす影響を詳細に検討している。

Helle^{14),15)}は、PTFE 粒子のぬれ性と懸濁液の安定性を向上させるために添加される界面活性剤が、分散粒子に吸着してその表面電荷と粒子の共析量に大きな影響を及ぼすことを見出し、界面活性剤を含む複合めっき浴について検討を続けている。特にカチオン界面活性剤は分散粒子に正の

電荷を付与し陰極面への吸着を促すこと、カチオン界面活性剤と非イオン界面活性剤を組み合わせると粒子の表面電荷と分散性の制御ができることを明らかにしている。彼は、このような複合めっき系を「化学的分散浴」、上述の Celis らの複合めっき系を「物理的分散浴」と呼んでいる。

複合めっきにおいて、皮膜の粒子含有率は皮膜特性に及ぼす最も重要な因子であるが、分散粒子の浴濃度を増大させても共析しにくい粒子やめっき浴がある。粒子の共析量や分布を精密に制御するためには、今後、以上のような原因や複合めっきの生成機構の解明が必要である。

4. 複合めっき皮膜の応用

4. 1 分散強化皮膜

Ni, Fe, Co, Cr, Cu, Pb などの通常のめっきを強化するために、硬く、機械的強度の優れた硬質粒子を分散させた複合めっきが古くから作製されてきたが、現在でも検討が続けられている^{16),17)}。分散強化合金皮膜は、特に苛酷な雰囲気で使用されるため、皮膜の強度、硬さ、柔軟性以外に耐摩耗性、耐熱性、耐食性などを兼ね備えた複合特性が要求される。

近年、無電解めっきや合金めっき技術の発達にともなって強度や柔軟性をさらに向上させる目的で Ni-P, Ni-B, Ni-Fe, Ni-Co-P, Ni-Sn などの合金マトリックスが注目されるようになった。また、分散粒子としても酸化物以外に炭化物、窒化物、ホウ化物、ダイヤモンドなどの硬質粒子が用いられている。

最近、無電解めっき法による Ni-P/ダイヤモンド複合めっきの自動管理装置や電気めっきによる Ni/ダイヤモンド複合めっきの製法が紹介されており、実用化も進んでいる^{18),19)}。

4. 2 軟質粒子を用いた複合めっき

最近、Hong ら²⁰⁾は、摩擦係数の小さい固体潤滑剤である MoS₂ 粒子と Fe, Fe-Ni, Fe-Zn などの複合めっきを作製し摩擦特性の優れた皮膜を得ている。一方、Yang ら²¹⁾は、Cr めっき中に粒子径が 1~5 μm の黒鉛の粒子を共析させ、粒子含有率は低い(1.5 wt%)、耐摩耗性が向上す

ることを明らかにしている。高温において耐酸化性を発揮する BN(六方晶)を用いた Ni-Co-P/BN 複合めっきも耐摩耗性が優れている²²⁾。

PTFE(四フッ化エチレン)を分散相に用いた複合めっきは、潤滑性、非粘着性、はっ水性などの複合機能を備えた金属/有機物系のユニークな機能性皮膜である^{23),24)}。無電解めっき法による Ni-P/PTFE 複合めっきについては、自動液管理装置が開発されている²⁵⁾。

固体潤滑剤を含むユニークな複合めっきとして、松本ら²⁶⁾は、潤滑剤として流動パラフィンや塩素化パラフィンを含むポリアミドやポリエステルなどのマイクロカプセルを界面重合法で合成し、固体粒子並みに扱えるこの微粒子をニッケルめっきの中に分散させることに成功した。マイクロカプセルは、条件により 10 から 40 vol% の範囲でニッケル中に取り込まれ、複合皮膜は低い摩擦係数を有し、また摩耗速度も微粒子を分散させることによって著しく低くなることが実証され、新しい自己潤滑性皮膜が得られている。

4. 3 耐食性皮膜

Cu-Ni-Cr 系の光沢ニッケルめっき層に複合皮膜を導入してマイクロポーラス Cr めっき層を形成させためっきは、複合めっき開発の初期(1950 年代末)に得られており、このめっきの耐食性はマイクロクラック Cr めっき系と並んで 15 年間で保証されている。

近年、自動車鋼板やその部品に対して高度な耐食性が要求され、耐食性とともな塗装性や加工性などの特性も兼ね備えた Zn めっき鋼板の開発が進められた。まず亜鉛の合金めっき技術が確立され、次いで次世代の防錆鋼板として複合めっきが注目され、シリカ、アルミナ、クロム酸塩、有機ポリマー、塩基性塩化亜鉛などの分散めっきが検討されてきた²⁷⁾。

シリカは亜鉛めっき中に取り込まれにくい粒子で添加剤を含まない浴から 1 wt% 以上共析した例は報告されていない。しかし、Zn(OH)₂ が生成する条件下で約 6 wt% まで共析したという報告がある²⁸⁾。Kondo ら²⁹⁾は、最近、亜鉛の電析結晶面に SiO₂ の微粒子が吸着し取り込まれて行く過程を SEM および AFM で観測し共析過程を検

討している。

腐食反応は、材料表面のケミカルな現象であり、今後、分散相に用いる微粒子とめっき金属の組み合わせによって、腐食抑制機能を有する複合めっきの実現が期待される。

4. 4 電極用皮膜

工業電解用の大面積の電極は、平板状の比較的单純な形状のものが多く、めっき法による作製が有利である。その例として、イオン交換法食塩電解における活性陰極としてNi/活性炭、Ni/ラネーニッケル、Ni/RuO₂などの複合めっき電極の開発があげられる。これらの電極は、いずれも表面積が大で、汎用電極に比べて水素過電圧を著しく低減させることができ、また、耐久性も優れている^{30),31)}。これらの電極は、将来の水素製造用の活性陰極としても応用が期待される。

以上のほか、燃料電池用のガス拡散型電極を作製するためにNi/ラネーニッケル系の複合めっきが利用されている。水素吸蔵合金の微粒子を含むNiの複合めっきを用いて水素電極反応の研究も行われている^{31),32)}。

Kunugi ら³³⁾は、PTFEの微粒子を用いた複合めっきを有機化合物の電解用電極に適用し、電流効率や反応の選択制が向上することを明らかにした。このような電極は、Zn, Pb, PbO₂などをマトリックスとする電極にも適用された。

Musiani ら³⁴⁾は、最近、酸素発生用電極としてCr₃O₄の微粒子とNiやPbとの複合皮膜を用い、電極反応を検討している。

4. 5 その他の複合皮膜

電気接点材料についても、優れた電気的特性とともに耐摩耗性、低摩擦係数、耐食性、柔軟性などの特性を兼ね備えた表面が要求される。そのような材料としてAu-Ni/Al₂O₃、Au-Co/Al₂O₃、Au/Al₂O₃、Au/ZrB₂、Ag/ZrB₂、Ag/黒鉛、Ag/Al₂O₃などの複合めっきの応用が試みられている。

蛍光体の微粒子をNiやZnと共析させたカラーめっきや蛍光(発光)性皮膜の作製についても検討が行われた^{35),36)}。

ポリピロールやポリアニリンは、電解重合によって得られる導電性高分子であるがこの皮膜中にセラミックスの微粒子を取り込ませ複合皮膜や

薄膜を作製することができる³⁷⁾。このような複合皮膜は、有機/無機物系の新しいタイプの複合“めっき”と見なすことができる、その応用が期待される。

5. おわりに

現在までに検討されてきた複合めっきのプロセスや皮膜の応用について概観すると、金属に限らずいろいろな成膜媒体中に微粒子を分散させれば、種々のマトリックス/分散相の組み合わせにより新しい複合皮膜の作製が可能になると思われる。

機能めっきとして種々の環境で使用される複合めっきには、たえず特性の向上と長寿命化が要求される。これに応えるために、マトリックスと分散粒子の巧妙な組み合わせによって新しい機能が見い出され、さらに複合めっきのより高度な技術と理論が構築されることが望まれる。

(2000-11-10 受理)

文 献

- 1) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 複合めっき(日刊工業新聞社, 1989)
- 2) 古川直治; (株)表面技術協会編, 表面技術便覧, p. 275 (日刊工業新聞社, 1998)
- 3) A. Hovestad, L. J. J. Jannssen; *J. Applied Electrochem.*, **25**, 519 (1995)
- 4) P. M. Vereecken, I. Shao, P. C. Seaton; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2572 (2000)
- 5) P. Novak, P. P. Socha, M. Kaisheva, J. Fransaer, J. P. Celis, Z. Stoinov; *J. Applied Electrochem.*, **30**, 429 (2000)
- 6) A. Bozzini, B. Brevaglieri, P. L. Cavallotti, G. Giovannelli, S. Natali; *Electrochim. Acta*, **45**, 3431 (2000)
- 7) H. Hovestad, R. J. C. H. L. Heesen, L. J. J. Janssen; *J. Applied Electrochem.*, **29**, 331 (1999)
- 8) E. J. Podlaha, D. Landolt; *Proc. AESF SUR/FIN '98*, 761 (1998)
- 9) N. Guglielmi; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972)
- 10) J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987)
- 11) J. P. Celis, J. R. Roos, J. Franser, C. Buelens; *Metal Finishing*, **42**(11), 60 (1990)

- 12) H. Hayashi, S. Izumi, I. Tari ; *J. Electrochem. Soc.*, 140, 362 (1993)
- 13) H. Hayashi, T. Matsunaga, I. Tari ; *Denki Kagaku*, 66, 844 (1998)
- 14) K. Helle ; *Proc. INTERFINISH '80* p. 12 (1980)
- 15) K. Helle ; *Proc. INTERFINISH '96*, I, p. 291 (1996)
- 16) C. Dedeloudis, M. K. Kaisheva, N. Muleshkov, P. Nowak, J. Fransaer, J. P. Celis ; *Plating and Surface Finishing*, 86(8), 57 (1999)
- 17) A. Grahl, K. Jobst, H. Warlimont ; *Plating and Surface Finishing*, 86(6), 98 (1999)
- 18) M. D. Feldstein ; *Proc. AESF SUR/FIN'98*, 233, (1998)
- 19) R. Hauser ; *Oberflächen Polysurfaces*, 41(4), 20 (2000)
- 20) Q. Hong, G. Yao, S. Chen ; *Metal Finishing*, 96(10), 16 (1998)
- 21) D. Yang, C. Jiang ; *Metal Finishing*, 97(1), 24 (1999)
- 22) N. Furukawa, K. Uchiyama, I. Nakayama, T. Hayashi ; *Proc. AESF SUR/SIN'95*, p. 211 (1995)
- 23) 西羅正芳, 山岸憲史, 鷹野 修 ; 表面技術, 44, 140 (1993)
- 24) H. Matsuda, M. Nishira, Y. Kiyono, O. Takano ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 73, 16 (1995)
- 25) 千葉 格, 前田俊之 ; 表面技術, 47, 584 (1996)
- 26) S. Matsumoto, S. Jomjunyong, M. Fujita ; *Proc. INTERFINISH'96*, I, p. 309 (1996)
- 27) M. Hiramatsu, H. Kawasaki ; *Hyoumen-gijutu*, 40, 406 (1989)
- 28) Y. Shiohara, A. Okado, M. Abe, M. Sagiya ; *Tetsu-To-Hagane*, 77, 878 (1991)
- 29) K. Kondo, A. Ohgishi, Z. Tanaka ; *J. Electrochemical Soc.*, 147, 2611 (2000)
- 30) C. Iwakura, N. Furukawa, M. Tanaka ; *Electrochim. Acta*, 37, 757 (1992)
- 31) M. Tanaka, S. Nakamatsu, S. Matsuoka, N. Furukawa, C. Iwakura ; *Denki Kagaku*, 61, 790 (1993)
- 32) R. Bocutti, M. J. Saeki, A. O. Florentino, C. L. F. Oliveira, A. C. D. Angelo ; *Int. J. Hydrogen Energy*, 25, 1051 (2000)
- 33) Y. Kunugi, T. Fuchigami, T. Nonaka ; *J. Electroanal. Chem.*, 287, 385 (1990) ; 313, 215 (1991)
- 34) M. Musiani, P. Guerriero ; *Electrochim. Acta*, 44, 1499 (1998)
- 35) N. Furukawa, T. Hayashi ; *Galvanotechnik*, 81, 3117 (1990)
- 36) M. D. Feldstein ; *Metal Finishing*, 97(2), 87 (1999)
- 37) M. Musiani ; *Electrochim. Acta*, 45, 3397 (2000)