

【複合めっき】

物質の表面を改質して違った機能を得る目的で、今日では、各種の界面科学を用いて表面改質処理が研究されている。長い表面処理技術の中で最近になり最も注目されてきている処理技術として「複合めっき」があげられる。

材料そのものが持つ特性と、それと違った特性を持つ材料を組み合わせることにより、それぞれが持つ性質に加え、さらに違った特性をかもしだす材料が複合材料として考えられている。

複合めっきが機能めっきとして作用するには皮膜全体が金属の性質を持っており、特異な性質を付加するために各種の粒子が検討され、それぞれの機能性を求めて、種々の金属マトリックスと粒子の組み合わせが考え出されている。

1. 複合めっき法

この方法は、めっき液の中に含まれている微量の不溶性の不純物の粒子が、析出されるめっき金属の中に分散し、かつ埋め込まれていく現象をうまく利用する方法である。適当な機能粒子をめっき液の中に分散させ、析出金属と共に共析複合化させる試みは、1920年代に行われていた。長い時代の沈黙の後、めっき皮膜への機能性のニーズが高まる中で、急速に材料自体の複合化の波にのり、めっきの分野でも複合めっき皮膜に対する機能性そのものの要求が強くなり、一段と研究開発に拍車がかかるようになった。

複合めっきにとって、重要な事柄のものには、使用する複合材の性質を十分に把握しておかなければならない。複合材そのものが不純物を含まない出来るだけ高純度のものを使用し、めっき液のpHにより分解や反応を起こしたり、また溶解しない化学的に安定なものであることが最も望まれるところである。形成した複合めっき皮膜が目的とする機能性を発揮するには、その影響因子を把握しておく必要がある。まず、第一に、使用する複合材粒子の形状、粒径、表面性状、比重、懸濁濃度、凝集性を検討し、次には、めっき液の検討をしなければならない。その中では液の種類、金属塩の違いなどがあげられる。めっきを行うためのめっき液のpH、温度、攪拌状態、電流密度、電源の波形などが大切な要素としてあげられる。

これらを総括して、複合めっき皮膜は、金属マトリックス中へ必要な粒子が取り込まれ分散した状態で共析が行われていく。形成された複合めっき皮膜の形態はまず、表面は一面に粒子が分散し、断面では一般的に素地から複合めっ

き皮膜の外側まで、表面と同じように分散し共析している形態である。

めっき皮膜に出来るだけ多くの粒子を取り込むには、粒子自身がめっき液中で均一に分散し、かつ懸濁濃度が大きいことが必要である。下記の表にて代表的な金属マトリックスと粒子の組み合わせを示す。

金属マトリックス	複 合 材 粒 子
Ni and Ni-alloy	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ , SiC, B ₄ C, Cr ₃ C ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiC, WC, BN, CBN, Diamond, MoS ₂ , (CF) _n , (C ₂ F) _n , PTFE, PFA
Co	Al ₂ O ₃ , SiC, Cr ₃ C ₂ , WC, TaC ZrB ₂ , BN, Cr ₃ B ₂ , PTFE
Cu	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ , SiC, ZrC, WC, BN, (CF) _n , PTFE
Zn	Al ₂ O ₃ , SiC, (CF) _n , PTFE
Cr	Al ₂ O ₃ , SiC, WC
Fe and Fe-alloy	Al ₂ O ₃ , SiC, ZrO ₂ , WC, (CF) _n , PTFE
Au	Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , TiO ₂ , ThO ₂ , CeO ₂ , TiC, WC, Cr ₃ B ₂
Ag	Al ₂ O ₃ , SiC, (CF) _n , PTFE

形成されるめっき皮膜の容易さ等からニッケルならびにニッケル系の合金が金属マトリックスとして最もよく使用される。複合材の粒子としては、SiC、Al₂O₃、ダイヤモンド、PTFE、BN、CBN といった粒子がもっとも広く利用されている。

2. 析出機構

複合めっきにおける皮膜生成機構は泳動、吸着、機械的など色々な機構が提案されているが、溶液から還元する金属と同時に粒子が共析する非常に複雑な共析過程は今日でも詳細には解明されていない。

ガグリエルミ (Guglielmi) は複合めっき中の粒子の共析反応に対して、弱い吸着と強い吸着という2つの吸着はんおうの考え方を提唱した。

3. 特性と応用

複合めっきの手法は素材の表面改質技術の一つであり、とりわけその表面に機能性を付与する技術として注目されている。

複合めっき皮膜は、共析させる複合材の粒子とそれを固着させる金属マトリックスとの組み合わせにより種々の機能性質を持つ特異な機能を発揮するものである。

(1) 耐食性

このめっき方法はもともと複合めっきの歴史の中で古くから実用化されているものである。形成しためっき皮膜をより耐食性のいい皮膜に改質するには各種のニッケルめっき皮膜と最上部のクロムめっき皮膜の間に、 Al_2O_3 、 BaSO_4 、 TiO_2 などの非電導性の粒子をニッケルめっき液に分散させて、電気めっきの手法でめっき皮膜を処理することにより、最上部のクロムめっきが多孔性のマイクロポーラス面に形成され、局部腐食電流を分散し小さくして耐食性を向上させている。以下の図に各種のニッケル-クロム系のめっき皮膜の耐食性比較を示す。

ニッケル-クロムめっきの種類	耐食性 (レイティングナンバー)		ばく露期間 (月)
	内部平面 (7.5~12.5 μm)	外輪部 (25 μm)	
光沢ニッケル+クロム	0	0	5
二層ニッケル+クロム	0	8	11
光沢ニッケル+複合ニッケル(2分)+クロム	7	10	11
光沢ニッケル+複合ニッケル(5分)+クロム	9	10	11
三層ニッケル+クロム	9	10	11
二層ニッケル+複合ニッケル(5分)+クロム	9.5	10	11
三層ニッケル+複合ニッケル(5分)+クロム	10	10	11

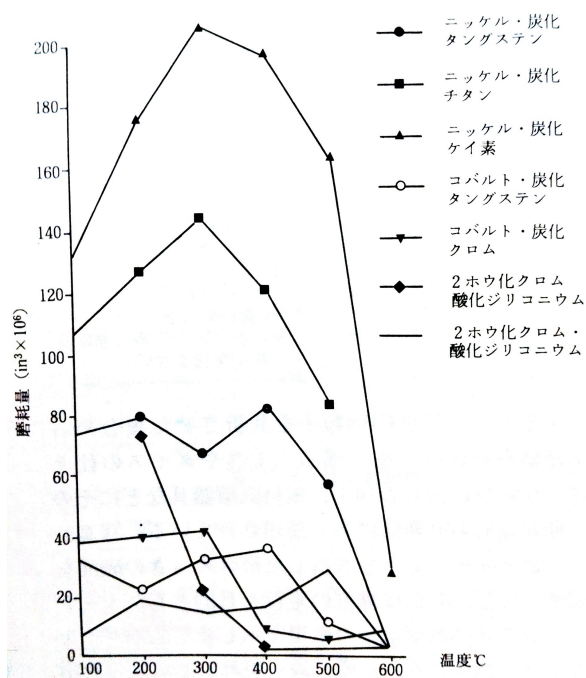
各種のニッケル層の次に複合めっき皮膜を入れることにより耐食性が一段と向上していることがわかる。

この複合めっきを形成するには、ニッケルめっき液の組成、電解条件、そして共析させる粒子の種類、大きさ、分散量によりかなり異なった仕上がり状態を形成するもので防食機能以外に半光沢ナシジとして装飾用にも使用することができる。室内装飾品、音響機器や自動車の外装品などに古くから使用されている。

(2) 耐摩耗・低摩擦性

物同士が接触するところでは必ず磨耗という現象が生じる。物理的な運動の中で樹脂や金属の素材を磨耗から守ったり、あるいは相手材を守る自己犠牲磨耗など、摩擦、磨耗に対する複合めっき皮膜の選び方である。

- ① 硬い粒子を共析させて硬質の複合めっき皮膜を形成させる方法。
- ② 自己潤滑性を有する粒子を共析させて潤滑性に富んだ皮膜を形成させる方法がある。
- ③ 低い摩擦係数を有する粒子を共析させて低い摩擦係数を有する皮膜を形成させる方法。耐摩耗性を向上させる目的から、使用される硬い粒子として、SiC、Al₂O₃、WC、TiC、Cr₃C₂、CBN、ダイヤモンドなどが最も適した材料である。また、自己潤滑性を有する目的として、PTFE、PFA、TFE-O、(CF)_x等が材料として使われている。



上の図には各種の電気複合めっきに対する皮膜の温度とその磨耗量に対する関係を示したものである。300℃を超える高い温度においては、いずれの粒子を使っても耐磨耗性が

優れていることを示している。金属マトリックスとしては全体的にコバルト金属が良好な結果を示している。高温での耐磨耗性の向上は航空機部品への応用として機能が期待されている。

ダイヤモンドや CBN 粒子を共析させた複合めっきは精密な金属や電子部品、工具やダイスの仕上げ、ならびに宝石の加工、歯科医療器具などにその特性が認められ非常に多く使用されている。

(3) 非粘着性

接着エネルギーが非常に小さく、撥水性に優れたフッ素系高分子粒子を共析させた複合めっき皮膜は非粘着離型性の特徴を表している。離型性をよくするには、成形材料が成形時に金型内部の表面に付着しにくく流れやすいということが重要である。最もこの機能に適した粒子としては、フッ素系粒子の一つである PTFE 粒子を共析させた複合めっき皮膜が一般的である。下記の表に示すようにフッ化黒鉛粒子を共析させた複合めっき皮膜のウレタンゴムに対する試験の結果、わずかの離型剤の使用量の減少は作業環境の改善、成形工程の自動化と時代の要求に対応出来る表面改質技術の一つである。

(ウレタンゴムとの離型効果)

ショット数	電鍍ニッケル面		15vol%(CF)x 含有 ニッケル複合めっき	
	離型剤なし (g/cm)	初回のみ離型 剤使用(g/cm)	離型剤なし (g/cm)	初回のみ離型 剤使用(g/cm)
1	340	44	30	40
2	550	78	94	40
3	780	100	115	40
10	剥離不能	180	220	44
20	剥離不能	292	340	100
30	剥離不能	540	480	140

また、PTFE 粒子を共析させた複合めっき皮膜での剥離性の試験結果を以下の表にて示す。通常の PTFE コーティングより低い値で離型をすることが解る。

(剥離試験)

試料名	剥離強さ (g/2cm)
PTFE コーティング	570
Ni/PTFE(35vol%)複合めっき	480
Ni/PTFE(10vol%)複合めっき	490
PTFE ブロック	290
*使用布粘着テープは、幅 2cm	

(4) 接着性

金属との高分子との接着は今日では一般化した材料形成のひとつであるが、金属と高分子材との接着は互いに異なった物質であり、かつ異なった物性でもあるので強い接着を得ることは非常に難しい。一般に接着性を向上させるために広く利用されている手段としては、リン酸塩皮膜処理やクロメート処理によることが多い。しかし問題も多く、更に高い接着性が望まれている。接着性を有するための複合めっき皮膜として、たとえば金属と高分子材との間の中間皮膜あるいは中間層としての役割を意味している。

塗料の有機樹脂と非常に強い化学結合をもたらす物質をめっき層中に析出させ、塗膜との密着性と向上させるという考え方で行われる方法としてシランカップリング剤を用いる方法がある。共析させる材料にはケイ素原子を有するSiO₂の粒子を用い、そのケイ素原子に有機物と反応する官能基（アミノ基、ビニール基、エポキシ基、メルカプト基、クロル基など）と加水分解してシラノール基を生じる官能基であるアルコキシ基を持つシランカップリング剤を作用させる方法である。これは分子内に異なった2種の官能基を有しているために有機樹脂と無機物の仲立ちの中間層の役割をもち、強い塗料の密着性を向上させることができる。

粒径 0.1 μm以下のSiO₂、TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅の内から1種類以上の無機物粒子表面をナフトール誘導体でコーティングしたものと、これにシランカップリング剤を少し添加し、加水分解したシランカップリング剤をその粒子の表面に固定化したものも密着性および耐食性について下記の表にて示す。その顕著な優位性をみる事が出来る。

めっき材 No	めっき層組成 (wt%)						シラカップ リング剤	赤錆発生まで の時間 (時)	塗装密着 性
	Zn	Fe	Ni	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂			
試料 1	82	15	—	3	—	—	有	110	◎
比較試料	82	15	—	3	—	—	無	70	○
比較試料	85	15	—	—	—	—	無	40	○
試料 2	83	15	—	—	2	—	有	100	◎
比較試料	83	15	—	—	2	—	無	60	○

塗装皮膜の密着性の向上のために高分子粒子を共析させた複合めっきの一つにスチレン・ブタジエン共重合体を共析させた亜鉛めっきの結果を以下に示す。

試験	塗料密着性 ゴバン目 エリクセン(9mm 押出)	ナチュラル・ポリエチレンとの密着性
試料 亜鉛めっき	0/100	3~4kg/5cm
スチレン・ブタジエン共 重合体含有亜鉛めっき	90/100	18~20

その他にはエポキシ樹脂粒子を共析させたものなど多くの研究がなされているが塗膜の密着性を向上させるためのトータルコストに占める、これらの複合めっきのコストは現在でもかなりの割合で高いことから実用化には、かなり先の先進技術とすることができる。

湿式めっきという手法で粒子を共析させ、色々な性質としての機能性をもった薄膜形成技術として複合めっきが各方面から注目されてきている。

種々の粒子を各種の金属マトリックスに組み合わせ、目的にあった性質を得るためには、それぞれの単体での特性、特徴などを詳細に調べておくことも大切なことである。

これからは単体では得難い高分子粒子と無機粒子の定まった割合で共析させ、いろいろな特性を持ち合わせる相互分散型複合めっきが開発され、実用化へ進もうとしている。

(引用文献 実用表面改質技術総覧 材料技術研究協会)