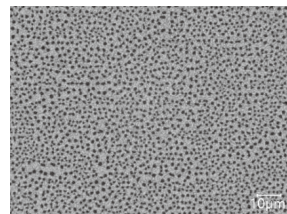


電気ニッケルめっきによる 多孔質皮膜の形成

奥野製薬工業(株) 総合技術研究部 第七研究室 広岡 あずさ、岩崎 保紀、片山 順一



1. はじめに

自動車や航空機などの輸送機器には温室効果ガスであるCO₂の排出削減が求められており、燃費改善につながる軽量化は、その有効な手段の一つである。自動車においては車体の抜本的な軽量化を狙い、従来の鋼板製車体のような単一材料ではなく、各種構造材料の特徴を生かした適材適所の材料配置（マルチマテリアル車体）の研究が進められている。その実現には材料の高性能化と低コスト化を両立するための研究開発と、異種材料からなる複数の部材を接合する技術が不可欠である¹⁾。

金属材料と異なる材料との接合方法として、古くはボルト・ナットなどの機械的締結法が適用されてきたが、生産コストが高いなど多くの問題点を有しているため、自動車部品の加工・組立てには接着剤が用いられている。接着剤による接合で信頼性を得るには、金属表面を接着に適するように調整することが重要である²⁾。接合強度を高めるための手法は、以下の二つに大別される。

- ①接合界面の面積を増加させることを目的とした表面形状の凹凸化。
- ②有機吸着物などの表面汚染物を除去する洗浄力。

とりわけ表面形状の凹凸化と接着性の関係性について、Arrowsmithは、凹凸を持った酸化物である化成処理皮膜や一定の深さを持った複雑形状が高い接着力を有するという結果を示している³⁾。

本稿では、軽量で様々な性質を有する多孔質（ポラス）構造に着目し、電気ニッケルめっきにより得られた多孔質皮膜の特徴や接合強度について報告する。

2. 多孔質（ポラス）材料とは

多孔質材料とは小さい空孔（数nm～数mm）を有する材料のことであり、自然界には、樹木、葉や茎、動物の骨をはじめとする実に多くの多孔質材料が存在している。さらに、食品、衣料品から建築物に至るまで多くの人工物は多孔質である。木材、葉、茎などは気孔が縦に貫通した多孔質材料で、気孔は水分や栄養素を補給する導管としての役目を果たしている。骨は密度の高い外殻と網目の繊維質状の多孔質海綿骨よりなる。それらの骨では多孔質構造により軽量化が図られ、荷重のかかる関節部では負荷断面積を大きくして応力の緩和を図っている⁴⁾。

多孔質材料は、低比重、高比剛性（まげ、ねじり）、衝撃吸収性、制振性、流体透過性（連通気孔の場合）など、緻密な材料では得ることのできないユニークな性質を示す。従来から、ウレタンフォームのように多孔質構造を持つ有機系素材は広く利用されているが、2000年ごろを境にして、多孔質金属に関する研究報告が急速に増加した。多孔質金属の魅力は、単に「気孔が存在するから軽量である」という単純なものではなく、気孔の形により機能が大きく変化する、多様な機能を素材に付与することができる点にある⁵⁾。

多孔質金属は、その気孔形態から大きく2種類に分類される。独立気孔（クローズドセル）型多孔質金属は軽量構造材料としての利用の他に、剛性・強度・衝撃吸収性・制振性・断熱性などの付加価値が期待できる。一方、連通気孔（オープンセル）型多孔質金属の多くは、金属内部の連通気孔の大きな比面積を有効利用した機能材料として用いられる。金属

の良好な熱伝導性を利用した熱交換器、高い伝導率を利用した電池の電極、高い振動吸収性を利用した吸音材などがすでに実用化されている⁶⁾。

3. 多孔質金属の製造方法

発泡金属、セル構造体、焼結金属などの多くの多孔質材料の気孔は、球状あるいは多面体形の等方的構造を持つが、一方向性気孔を持つ多孔質材料は異方的構造を有し、蓮根の構造に似ていることからロータス型材料と呼ばれる⁴⁾。

ロータス型の多孔質金属（ロータス金属）は、熔融金属と水素ガスの共晶反応を利用した方法で製造される。高圧下で水素ガスを熔融金属に溶解させ、これを一方向に凝固させることで、固体と液体の溶解度差により水素のガス気泡が一方向に揃って生成し、金属とガスの2相混合組織となることで多孔質金属が得られる。最近では中嶋らの研究により、気孔の径や長さ、方向の制御を可能にしている⁷⁾。この方法で得られた多孔質金属は、従来の発泡金属や焼結金属に比べて強度に優れ、内部摩擦が大きく、制振性に優れていることなどが挙げられる。

このようにロータス金属は、強さに加えて吸音性やエネルギー吸収性にも優れていることから、ゴルフバター、人工骨、人工歯根などへの適用が進められている。また、ロータス金属はバルクの金属に比べて数百倍の表面積を有するため、冷却装置やヒートシンクの小型化が可能になる。パソコンのCPU（中央演算装置）の冷却や、自動車のエンジンやモーターの回転制御装置（インバーター）のヒートシンクへの適応も期待できる。また、航空機エンジンの燃焼器の冷却パ

ネルにこのロータス金属を用いる試みが行われている⁸⁾。

めっきによる多孔質皮膜の形成方法については、移動度の高い陽イオンと陰イオンを組み合わせた電解質からなる添加剤を添加した電解液を用いて、金属を電着させる方法や⁹⁾、アセチレン基含有化合物を含む無電解めっきから多孔質銅皮膜を得る方法が報告されている¹⁰⁾。

4. 皮膜の構造および析出メカニズム

多孔質の形成に関与する物質を添加した電気ニッケルめっきで得られる多孔質皮膜の孔形状は電解条件や使用する素材により変化する。真鍮板を用いて電流密度 1A/dm²、3A/dm²、5A/dm² で、5分間通電することで得られた多孔質電気ニッケルめっき皮膜の表面および断面 SEM 像を図 1 に示す。

表面の SEM 像から、数μm の微細孔が形成されていることが確認できた。孔の直径は電流密度の上昇にともなって小さくなっており、1A/dm² では孔の形成が不十分であるのに対して、3A/dm² 以上では直径 1μm 前後の孔が緻密に形成された。また、断面 SEM 像から、これらの孔が表面から素材まで到達する貫通

孔であることが分かる。

貫通孔であることから、多孔質皮膜は図 2 に示す析出メカニズムが推察される。多孔質皮膜の形成に不可欠な添加剤はカチオン性を示し、めっき液中に完全に溶解した状態で存在する。通電を始めると陰極界面に添加剤が引き寄せられて、添加剤が陰極界面で還元分解を受け、疎水性を示す分解物を生成する。この分解生成物が容易に拡散せず、陰極界面に残留して金属の析出を阻害することで、皮膜全体に貫通孔が形成すると考えられる¹¹⁾。

5. その他特徴と物性

真鍮の他に、銅、鉄、アルミニウムに対してめっき皮膜を形成した際の表面写真を図 3 に示す。下地の金属種によって孔径が変化しており、鉄やアルミニウムでは直径が 2 ~ 3μm 程度の比較的大きな孔が確認できた。一方、真鍮や銅では 0.5 ~ 1μm 程度の小さな孔を示した。このことから、使用する金属種により多孔質皮膜の形成に関与している添加剤の吸着状態が異なると考えられる。

また、多孔質電気ニッケルめっきで得られる孔形状が電解条件により変化的ことから、連続使用時の影響を真鍮板で確認した。図 4 にめっき開始時と

500Ah/L まで連続通電した際の表面写真を示す。この観察から、500Ah/L 後においてもめっき開始時と同等の皮膜構造が維持されており、連続使用時にも安定して微細孔が得られることを確認した。

6. 多孔質皮膜の接合強度

直径が 3mm と 10mm の銅円板にそれぞれ多孔質電気ニッケルめっきを行い、片面に接着剤を塗布して接合し、せん断強度を評価した際の試験方法と接合

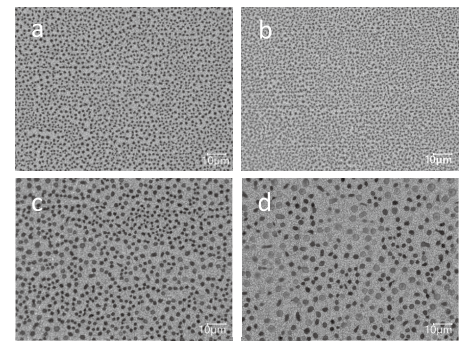


図 3 各種金属上への多孔質電気ニッケルめっき皮膜の表面写真 (5A/dm²) (a) 真鍮 (b) 銅 (c) 鉄 (d) アルミニウム

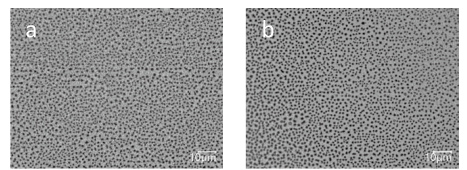


図 4 多孔質電気ニッケルめっき連続使用時の表面写真 (a) めっき開始時 (0Ah/L) (b) 連続通電後 (500Ah/L)

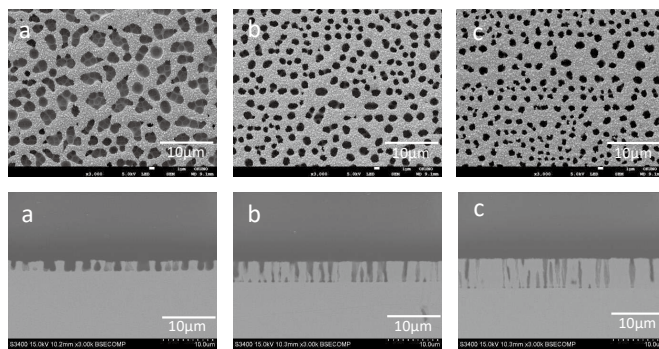


図 1 多孔質電気ニッケルめっき皮膜の表面 (上段) および断面 (下段) SEM 像 (a) 1A/dm² (b) 3A/dm² (c) 5A/dm²

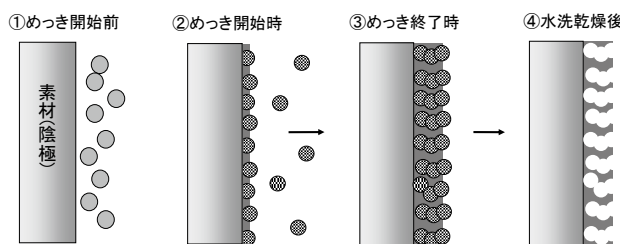


図 2 多孔質電気ニッケルめっき皮膜の析出メカニズム

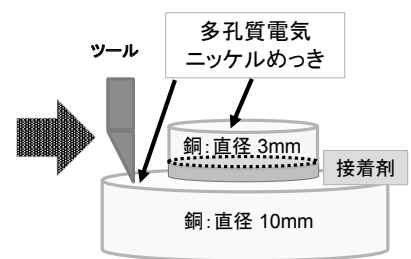


図 5 せん断強度の測定方法

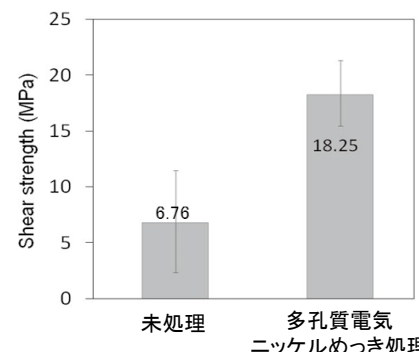


図 6 多孔質電気ニッケルめっき皮膜の有無と接合強度

強度を図5、図6に示す。図6から、未処理品と比較して、多孔質めっき処理品の接合強度が2.5倍以上に向上したことが分かる。さらに、せん断強度試験後の多孔質電気ニッケルめっき皮膜表面を図7に示す。せん断試験による破断部において多孔質皮膜自体の破壊は認められず、微細孔には接着剤成分の残存が観察される。破断強度の向上は、微細孔中に接着剤が入り込みアンカー効果が得られたためと考えられる。

多孔質金属は、ハニカムや焼結金属に比べ開発の歴史が浅く、今なお成長段階にあり、利用例はそれほど多くない⁹⁾。しかしながら、電気伝導性や熱伝導性が大きいといった金属特有の性能に、多孔質というユニークな構造が加わることで、セラミックや多孔性樹脂では実現できない耐衝撃性、耐熱性などの新機能が期待できる。

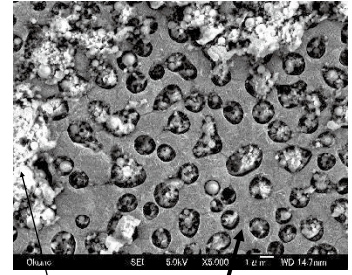


図7 せん断強度試験後の多孔質電気ニッケルめっき皮膜表面

7. おわりに

本稿では、多孔質電気ニッケルめっきで得られた皮膜の特徴や構造について紹介した。ニッケルめっき皮膜に数μmの孔が形成されることで、アンカー効果により接合強度が増加する。さらに、さまざまな金属材料に電気めっきで多孔質なニッケルめっき皮膜を形成できることが分かった。

参考文献

- 1) 杉本幸弘、田中耕二郎、西口勝也：軽金属 第69巻 第2号 (2019), 74.
- 2) 日本接着学会：表面解析・改質の化学 (2003), 85.
- 3) D.J.Arrowsmith：Trans.Inst.Metal Finish., 48(1970), 88.
- 4) 中嶋英雄：まてりあ, 第58巻 第5号 (2019), 252.
- 5) Makoto Kobashi：J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy Vol. 64, No.2, (2017), 61.
- 6) 金武直幸：日本機械学会 機械材料・材料加工部門ニュースレター No.52, (2016), 1-2.
- 7) 北川進：ナノサイエンスが作る多孔性材料, (シーエムシー出版, 2004), 3.
- 8) 中嶋英雄、多根正和、中田一博、藤本慎司、市坪哲、田中徹、山田康雄：ふえらむ, Vol.13, No.6 (2008), 27.
- 9) 牧野洋一：特開平 06-65779 (1994) .
- 10) 本間英夫：特開平 10-237664 (1998) .
- 11) 堀川誠：表面技術 Vol. 66, No.8 (2015) 350.



表面処理の 未来をカタチに

To the next innovation

無電解めっき処理薬品	自動車用ガラスカラー
プリント配線板用処理薬品	装飾用ガラスカラー
プラスチックめっき用処理薬品	電子デバイス用ガラス
アルミニウム合金用処理薬品	ハードコーティング剤

奥野製薬工業は1905年の創業以来、お客様に愛されるモノづくりを第一に考えながら未来を見据えたさまざまな表面処理技術にチャレンジし続けています。

奥野製薬工業株式会社 OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

本社 / 〒541-0045 大阪市中央区道修町4-7-10

表面処理営業部

大阪 TEL (06) 6968-6931
東京 TEL (03) 3912-9244
名古屋 TEL (052) 871-1601

国際部 TEL (06) 6961-7802
■営業所 / 東北・信州・京浜・浜松・九州
■研究所 / 総合技術研究所



<https://www.okuno.co.jp/>