―機能性を探究する―

めっき技術

曲げても割れないしなやかな硬質めっき

メッキは各種材料の上に種々の機能性表面を付加させるプロセスとして用いられている。その中で、硬質メッキは金型、部品などを摩擦・摩耗・傷などから守ることを目的としたメッキである。一般的な硬質メッキ膜は、非常に硬くて強いが、もろく、曲げると割れが生じてしまう。近年、メッキプロセスの最適化により、曲げても割れない、延性を有するしなやかな硬質メッキ膜の開発が進められている。

大阪府立大学
大学院工学研究科
教授　瀧川　順庸

延性有する硬質めっき膜開発

金属材料において、高強度と高延性の両立は重要な課題であり、さまざまな合金において多くの研究がなされている。著者のグループでは、硬質メッキ厚膜の高延性化に取り組んできた。このような延性を有するしなやかな硬質メッキ厚膜は、表面処理のみならず、高強度・高延性金属材料としての応用も可能である。

金属材料において、高強度・高延性を得る方法として結晶粒の微細化が知られている。一般的な金属材料は、数十マイクロメートル（マイクロは100万分の1）程度の大きさの結晶粒から構成されている。この結晶粒を微細にすることにより、伸びや粘り強さをあまり損なうことなく金属材料を強化することができる。

メッキプロセスを用いることにより、結晶粒径が一般的な金属材料の1000分の1程度である数十ナノメートル（ナノは10億分の1）の金属膜を作製することが可能である。このような微細な結晶粒により、メッキ膜は非常に高い強度や硬度を示す。しかしながら、多くのメッキ膜は、非常に硬くて強いが、もろく、曲げると割れが生じてしまう。著者らは、メッキ膜がもろい理由を明らかにし、これを改善することにより曲げても割れない、延性を有するしなやかな硬質メッキ膜を開発している。

膜のもろさ改善
重要な結晶成長モードの制御

一般的なメッキ膜がもろい理由として、いくつかの因子が考えられる。一つは膜厚方向の組成あるいは微細組織の不均一性である。このような不均一性は、強度や伸びが大きくばらつく因子となる。均一なバルク体を得るためにはメッキ浴の成分を常に一定にすること、柱状ではなく等軸で均一な結晶粒を得るためには添加剤とメッキ条件を工夫することが重要である。

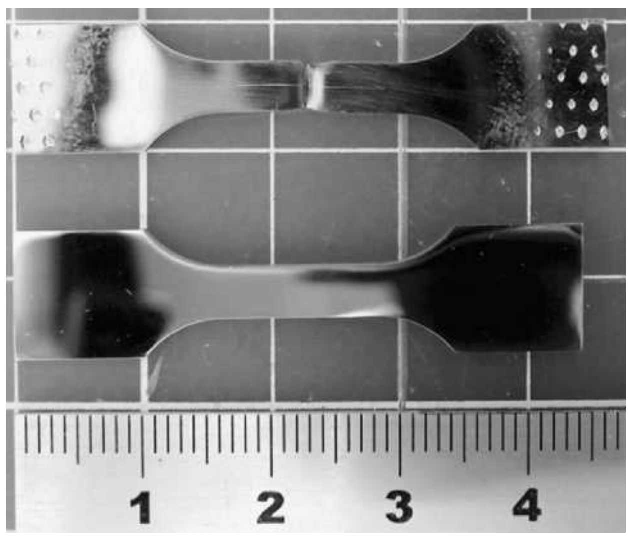
均一な組成および組織を有するメッキ膜において、延性に大きく影響する因子は内部応力である。例えば、一般的なニッケル（Ni）―タングステン（W）合金メッキの電流効率（流した電流がメッキ反応に使われた割合）は30―40%程度と低く、メッキ中に副反応として水素ガスが大量に発生する。

発生した水素ガスの巻き込みや離脱により欠陥や内部応力が生じることが知られており、電流効率の向上が重要であることが指摘されている。高電流効率を示すメッキ浴を用いて作製した、内部応力を低減した均一な組成および組織を有するメッキ膜においても、メッキ条件によって伸びは大きく変化する。

このような違いの一つの要因は試料中の不純物元素である。例えば、硫黄は鉄（Fe）やニッケルの結晶と結晶の界面に存在し、界面の結合力を低下させることが報告されている。このような不純物元素の混入をできる限り防ぐことも重要である。

さらに著者らは、延性の発現には結晶成長モードの制御が重要であることを見いだした。メッキの条件により、結晶成長モードが変化する。

例えば、水素イオンにより基板平行方向への結晶成長が著しく制限された場合、メッキ膜は水素イオンを巻き込みながら成長するため、試料中に多量の水素を含有する。この水素が高い内部応力をもたらし、試料には多数のき裂が観察される。メッキ膜の成長が水素ガスにより阻害された場合、メッキ膜は水素ガスの巻き込み・離脱を繰り返しながら成長し、メッキ膜中に数ナノメートルの微細な欠陥を形成する。

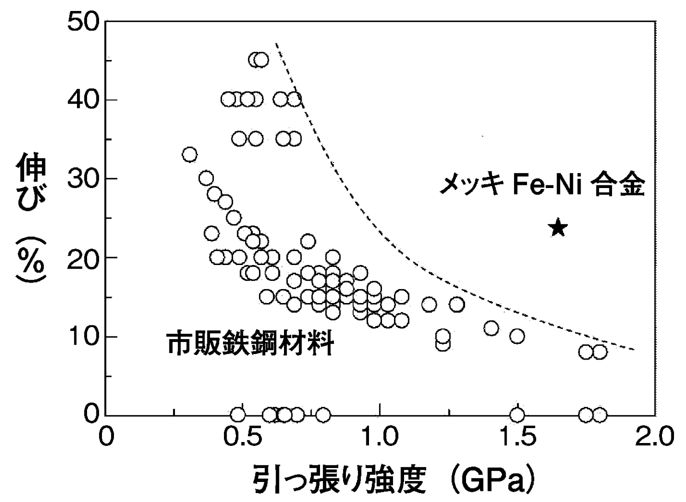


Ni―W合金メッキ膜の引っ張り試験前後の試料　㊤引っ張り試験後㊦引っ張り試験前

この欠陥により延性は小さくなる。水素ガスや吸着水素イオンといった阻害物の影響を受けることなくメッキ膜が基板方向に自由に成長した場合、阻害物に起因した欠陥を形成することがないため、大きな伸びを示す。

Ni―W合金メッキ膜の引っ張り試験前後の試料を写真に示す。試料は1ミリメートル程度の厚みのメッキ膜から切り出したものである。水素ガスや吸着水素イオンといった阻害物の影響を受けることなく成長したメッキ膜において、10%を超える大きな伸びが得られている。

優れた強度・延性バランス示す



メッキにより作製されたFe―Ni合金と市販鉄鋼材料の強度と延性の関係比較

以上の結果から、結晶成長モードの制御により水素ガスや吸着水素イオンによって導入される微小欠陥を低減することが延性発現において重要であることを示した。メッキ条件を最適化し、基板方向に自由な成長が生じる条件においてメッキ膜を作製することにより延性を有する試料の作製が可能となる。

このような基板方向に自由な成長が生じる条件は、X線回折試験によって得られる結晶配向性と相関があることもわかっている。銅、金、ニッケルなどの面心立方構造を有する金属メッキの場合、X線回折パターンから得られる（220）面のピークが強くなるため、X線回折により延性が発現する試料かどうかを知ることも可能となる。

これまでに、上述したNi―W合金の他に、Ni―Fe合金、Fe―Ni合金においても高い強度と延性が得られている。図にメッキにより作製されたFe―Ni合金の強度と延性の関係を市販の鉄鋼材料を比較したものを示す。メッキにおいて作製されたFe―Ni合金は、既存の鉄鋼材料と比較してより優れた強度・延性バランスを示していることがわかる。

金属材料において延性を示すことは普通のことである。しかしながら、メッキ膜においてはその普通のことが実現されてこなかった。このような延性を有するメッキ厚膜の作製は、表面処理分野において曲げても割れないしなやかなメッキ膜として有用であるとともに、小型の構造材料あるいは薄板としての応用も期待できる。近い将来、メッキ膜が塑性変形能を有するのが当たり前の時代が来ることを期待したい。

TOP OKUNO
To the next innovation
無電解めっき処理薬品
プリント配線板用処理薬品
プラスチックめっき用処理薬品
アルミニウム合金用処理薬品
自動車用ガラスカラー
装飾用ガラスカラー
電子デバイス用ガラス
ハードコーティング剤
表面処理の未来をカタチに
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://mf.okuno.co.jp/

新たな光を注ぐ、
無限 の可能性―
株式会社ユニゾーン
unizone
http://www.unizone.co.jp
本社　富山市綾田町１丁目9-38　TEL 076-441-4421　FAX 076-431-8021

ついに実現 次世代全自動めっき装置 完成!
創業よりめっき装置一筋、KIDAの歴史と技術の結晶です。
20種類以上のめっきを1ラインで処理可能
ステンめっき系
HiNi 合金めっき系
ZECコート系
亜鉛めっき系
ノンクロム系
YCZ系
ステンめっき系、ハイニッケル合金めっき系、亜鉛めっき系、ノンクロム系、
ZECコート系、YCZ系の各種めっきをロット切り替え有で処理可能です。
KIDAはトータルで考えます。
連続式ベーキング装置
ICP薬品自動分析装置
蛍光X線膜厚測定装置（左）
デジタルマイクロスコープ（右）
めっき薬品自動分析装置
本社第3工場にモデルラインを設置!　10月より加工業務を開始しています。
KIDA　木田精工株式會社
〒579-8025　大阪府東大阪市宝町13−26　TEL:072-982-4636　FAX:072-982-4637
http://www.kidaseiko.co.jp/　MAIL info@kidaseiko.co.jp

工業用クロム 最大4300L×2700W×1300H 高硬度
☎ 048-281-4182　FAX 048-282-2860
Cr
プレス　C-FRP　塩ビ　鋳物　大型部品　シリンダー
ロッド　樹脂
耐食性　埼玉県　親切丁寧　めっき
鏡面仕上げ　川口市　金型
Ni-P　新硬クロム工業　手作業
密着性　「ばね」部品
耐摩耗性
凛腕　南鳩ケ谷 3-18-18　全国めっき技術コンクール優勝　機械部品
治具合わせ　製缶部品　即対応可　硬質
創業57年　バフ研磨　クロム　I-Cr
無電解ニッケル　押出成形　自社電極製作