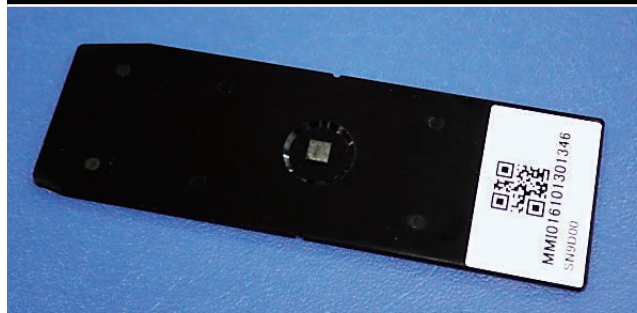
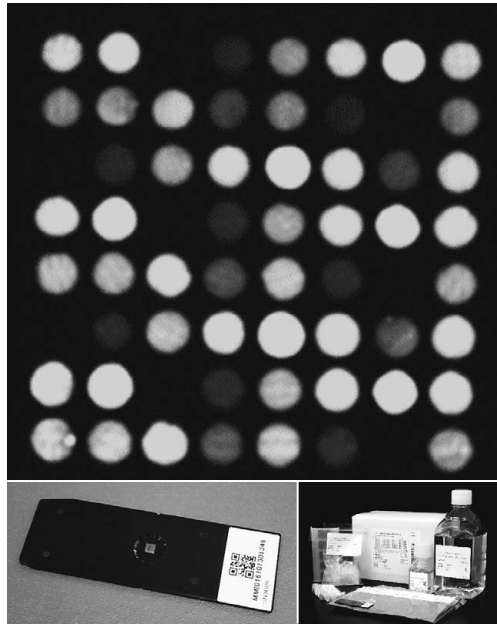


東洋鋼鋳





表紙の説明

右下図は遺伝子解析キットの外観図、左下図はキットに含まれるDNAチップ「ジーンシリコン」です。ジーンシリコンは、シリコン表面にプローブDNAを高密度に固定化したDNAチップであり、サンプルDNAと反応させることで解析対象となる複数のDNA配列を同時に検出することが可能です。また、上図にはサンプルDNAとの反応後にシリコン表面を撮影した蛍光画像の拡大図を示しています。この蛍光画像を解析することで、測定対象のDNA配列を識別できます。

当社が保有している表面処理の技術を応用することで、高精度なDNA解析が可能になりました。

The lower right photograph is an outline of genomic analysis kit, and the lower left one shows a DNA chip named "GENE SILICON" included in the kit. DNA probes are immobilized with high density on the surface of the GENE SILICON. So, it becomes possible to detect multiple target DNA at the same time. The photograph shown above the kit is an enlarged fluorescence image which is detected after a reaction with target DNA. By analyzing the image, it becomes possible to determine the sequence of the target DNA.

By utilizing our original surface treatment technology, we succeeded in analyzing target DNA with high sensitivity.

目 次

1. Al 酸化物皮膜がぶりきの耐硫化黒変性に及ぼす影響に関する……………吉 田 晃 周 … 1
電気化学的検討 田 口 直 美
上 野 美 里
田 屋 慎 一
吉 村 国 浩

2. アルカリマンガン乾電池正極缶用Ni-Co合金めっき材料の開発 ……………吉 岡 興 … 7
堀 江 慎一郎
石 原 和 彦
友 森 龍 夫

3. アルカリマンガン乾電池正極缶用Ni-Co合金めっき鋼板の連続製造技術 ……中 野 雄 二 … 17
岡 松 栄 次
松 重 大 輔

4. ステンレス基材上へのダイレクト高被覆極薄貴金属無電解めっきを……………鶴 田 知 之 … 25
可能とする特殊表面改質技術 迎 展 彰
吉 田 隆 広
嶋 田 和 正

5. 抗がん剤ゲムシタビンの副作用に関連する一塩基多型を判別する……………中 村 憲 章 … 33
DNAチップキットの開発 平 山 幸 一
山 野 博 文

TOYO KOHAN

Technical Reports of Toyo Kohan Company Ltd.
Vol.39

Contents

1. Electrochemical Investigation into Effects of Sulfur-Stain *Akihiro* YOSHIDA ... 1
Resistance by Aluminum Oxide Passivation on Tinplate
Naomi TAGUCHI
Misato UENO
Shinichi TAYA
Kunihiro YOSHIMURA

2. Development of the Nickel-Cobalt Alloy Plating Material *Koh* YOSHIOKA ... 7
for Alkaline Manganese Battery Cathode Case
Shinichiro HORIE
Kazuhiko ISHIHARA
Tatsuo TOMOMORI

3. Continuous Manufacturing Technology of Nickel-Cobalt *Yuji* NAKANO ... 17
Alloy Plating Steel Sheet for Alkaline Manganese Battery
Cathode Case
Eiji OKAMATSU
Daisuke MATSUSHIGE

4. Specific Surface Pretreatment Technology for Direct *Tomoyuki* TSURUDA ... 25
Electroless Precious Metals Plating on Stainless Steel
Substrates with High Coverage and Ultrathinness
Nobuaki MUKAI
Takahiro YOSHIDA
Kazumasa SHIMATA

5. Development of DNA Chip for Detection of SNPs *Noriaki* NAKAMURA ... 33
Involving a Side Effect of Gemcitabine
Koichi HIRAYAMA
Hirofumi YAMANO

A | 酸化物皮膜がぶりきの耐硫化黒変性に及ぼす影響に関する電気化学的検討

吉田晃周*¹・田口直美*¹・上野美里*²・田屋慎一*³・吉村国浩*⁴

Electrochemical Investigation into Effects of Sulfur-Stain Resistance by Aluminum Oxide Passivation on Tinplate

Akihiro YOSHIDA, Naomi TAGUCHI, Misato UENO, Shinichi TAYA, Kunihiro YOSHIMURA

Synopsis : “Tinplate”, a tin-coated steel sheet, has been one of our main products and produced as a traditional container material like a food can for a long time. Because of prevent sulfuration discoloration formed inside of cans, it has with using a passivation (chromium oxide treatment) on surface of tinplate and coating techniques (pigment additive, multiple coating). Toyo Kohan has made an effort to develop a variety of passivation on the tinplate which is advanced sulfur-stain resistance without being influenced by coating techniques.

In this paper, an aluminum oxide passivation that is one of the passivations under development with sulfur-stain resistance was evaluated and studied the mechanism of sulfur-stain resistance by using the electrochemical measurement.

When the aluminum oxide passivation film was coated on the tinplate, it was identified by using electrochemical measurement that stannous oxide, SnO as the start point of sulfurization on the tinplate surface reduced and the reaction of a Sn ion or a Fe ion and a S ion in the model liquid solution were inhibited. In addition, it was identified that the aluminum oxide passivation film coated on the tinplate was more than the chromium oxide passivation film by Auger image observation.

As a whole, the aluminum oxide passivation is considered to be better sulfur-stain resistance than the chromium oxide passivation from the point of view of the datum reciprocally.

Keywords : tin oxide ; passivation ; aluminum oxide ; sulfur-stain resistance ; electrochemical measurement

1. 緒言

ぶりき (Snめっき鋼板) は、これまで伝統的な食品用容器材料として長らく用いられてきた。充填内容物としては、肉・魚・果実等多岐にわたって様々な食品に適用されており、それらの内容物によって、ぶりき上へ塗装を行う仕様と塗装を行わない仕様が存在している。

容器本来の機能として、充填した内容物の品質を保持するだけでなく、容器内外の美観が損なわれないことも重要となる。容器の美観が低下する要因の一つとして、硫化黒変 (硫化変色) と呼ばれる缶内面での変色が挙げられる。

硫化黒変の発生機構は、次のように考えられている。食品充填後の殺菌を目的としたレトルト処理により、食品中のたんぱく質の一部が分解し硫化水素が発生する。この硫化水素が塗膜下のSnやFeと反応することで、褐色または黒色状の変色に至る。この現象を抑制することは、食缶用容器材料に使用されるぶりきにおける重要な特性の一つとして考えられている。

この現象では、ぶりき表層に存在するSn酸化膜が耐硫化黒変性に影響を及ぼすことが知られている。一般的に、Sn酸化膜は、第1酸化錫 (以下、SnO) および第2酸化錫 (以下、SnO₂) に区分される。特に、塗装焼付けのような大気雰囲気下での熱処理においてはSnOの成長が促進され、

*1 技術研究所 研究部 缶用材料グループ

*2 技術研究所 研究部 薄板材料グループ

*3 技術研究所 研究部 薄板材料グループ グループリーダー

*4 技術研究所 調査企画室 室長

このSnOが硫化水素と積極的に反応し硫化錫へ変化する^{1, 2)}。この発生した硫化錫を核として反応がさらに進行し、硫化黒変の拡大につながっていくと考えられている。

通常、ぶりき表面には耐食性の向上、塗料密着性の向上などを目的としてCr酸化物処理が施されており、これにより塗装焼付け時のSnO成長が抑制されるため、耐硫化黒変の向上にもつながっている。また、より耐硫化黒変性を必要とする場合には、顔料(TiO₂)あるいは無機粒子(ZnO)を塗料に添加したり、塗膜を複数塗工したりすることで改善が図られている。このように、現状としてぶりき材を用いた食缶用容器は、化成処理と塗料技術の組み合わせにより要求特性を得ている。今後、ぶりきを含むスチール容器は他製品(プラスチック、アルミ、etc)に対してコストや特性面での競争力を高める必要があり、容器コストおよび特性向上の両立を図ることが、容器材料の技術テーマとして必要であると考えられている。そこで、東洋鋼板では塗料技術を必要とせず耐硫化黒変性に関する要求特性を得ることが可能な食缶用容器材料を提供するため、現行のCr酸化物処理に替わる新規化成処理を検討してきた。

本報においては、これまでに検討してきた化成処理の1つであるAl酸化物処理の耐硫化黒変性を評価し、さらに硫化黒変に及ぼす影響について電気化学的手法を用いて検討した。

2. 実験方法

2.1 化成処理皮膜分析

2.1.1 供試材

Fig.1に、現行のCr酸化物処理およびAl酸化物処理を行ったぶりきの皮膜構成を示す。冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後に、フェロスタン浴を用いて所定量のSnめっきを施し、リフロー処理によりSnめっきを加熱溶融させる。この時に鋼板とSnめっきの界面にFe-Sn合金層が形成される。その後、ぶりき表面に陰極電解による化成処理を施して、Cr酸化物被膜あるいはAl酸化物被膜を形成させた。

2.1.2 分析方法

化成処理皮膜分析として、ぶりき上の化成処理皮膜の分布状態をAuger Image測定により評価した。分析装置には電界放出型オージェ電子分光分析装置(日本電子(株)製 JAMP-9500F)を使用し、加速電圧10kV、照射10nAの条件で所定箇所を分析した。

2.2 耐硫化黒変性評価

2.2.1 供試材

ぶりきに化成処理を行ったサンプルに塗装を施して供試材とした。Table 1に、サンプルへの塗装条件を示す。使用したエポキシフェノール塗料、ポリエステルフェノール

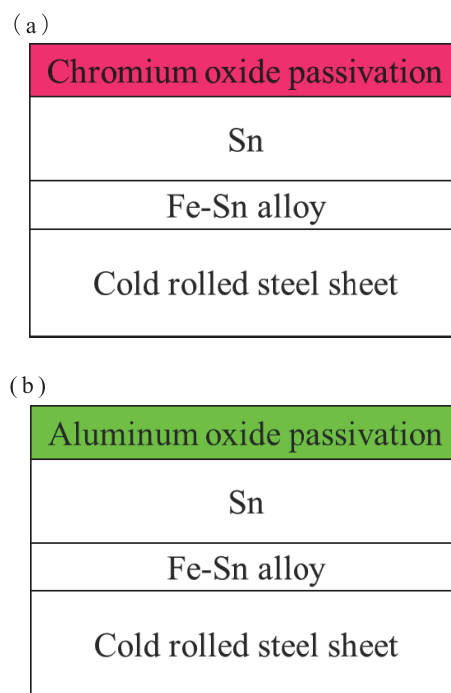


Fig.1 Schematic diagrams of cross sectional composition of tinfoil with a passivation film
(a) Tinplate with a chromium oxide passivation
(b) Tinplate with an aluminum oxide passivation

塗料は、いずれも汎用的な一般塗料である。また、塗装前に190°C×10minの焼付けを行った。この前焼工程は、缶外面での塗装や印刷の影響を考慮したものである。ただし、実際の製缶プロセスでの塗装・印刷工程における缶内外面の工程順については製缶メーカーにより異なる。

2.2.2 評価方法

耐硫化黒変性評価として、モデル液を用いた経時促進評価を行った。Table 2に評価方法(モデル液の仕様、経時条件)、Fig.2に評価時の保存形態を示す。

モデル液は、L-システイン塩酸塩と無機リン酸試薬を用いて作製した。この時、モデル液を所定の組成で作製した後、試薬③のリン酸水素二ナトリウムを用いてpHを7.0に調整した。評価用サンプルは、片面に塗装したぶりき板を4cm×4cmのサイズに切り出し、端面および未塗装面を耐薬品テープで被覆した。そして、モデル液と合わせてステンレス容器内に充填し、シリコンパッキンを蓋で挟み、周辺をネジで締付け固定した。その容器を恒温槽(90°C設定)内へ投入し48時間経時した後、硫化黒変の程度を目視にて評価した。

2.3 電気化学的手法による評価

2.3.1 供試材

Fig.3に、測定サンプルの概要を示す。熱処理有無それぞれのサンプルについて2cm×5cmのサイズに切り出し、モデル液中に浸漬する箇所に耐薬品テープを張付け、

Table 1 Coating conditions in various lacquers

lacquer type	Epoxy phenol lacquer	Polyester phenol lacquer
Pre-baking condition (External print equivalent)	190°C × 10min	
Coating condition	50-60 mg/dm ²	90-100 mg/dm ²
Baking condition	200°C × 10min	190°C × 10min

Table 2 Model liquid condition for dipping solution

Model liquid condition	Reagent concentration		pH
	① L-cysteine hydrochloride	0.6 wt%/L	
	② Sodium dihydrogen phosphate	25 mmol/L	
	③ Disodium hydrogen phosphate	50 mmol/L	
Storage condition	90°C × 48h		

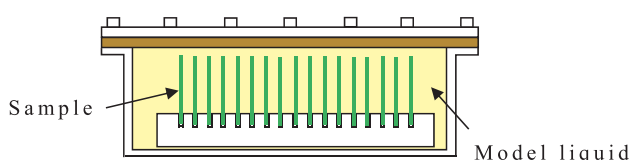


Fig.2 Schematic diagram of container for storage

1cm²の面積分露させることで測定面積を設定した。なお熱処理は、一般的な塗装工程中の塗料焼付け時において、ぶりきが加熱されることを想定したもので、電気オープン中で190°C × 10min実施した。

2.3.2 評価方法

ポテンシオスタット装置（北斗電工製 電気化学測定システムHAG3001）を用いてアノード分極測定を行った。Table 3に測定条件を示す。溶液としてpH 4.7のNa₂S水溶液を用い、測定温度37°C、大気開放雰囲気で行った。また、対極に白金（Pt）、参照電極には銀・塩化銀電極（Ag/AgCl）を用いた。

測定方法としては、最初に自然電位を測定した。この時、50秒の浸漬を行い、サンプルの表面電位が安定した時の値

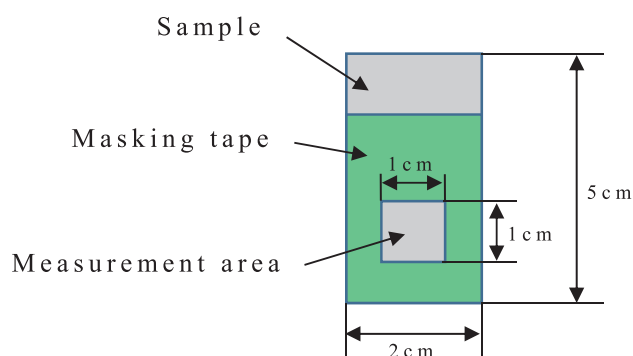


Fig.3 Schematic diagram of samples for anodic polarization tests

を自然電位とした。その後、分極速度50mV/minで貴な電位へ掃引した。

測定した分極曲線は、横軸を電位（V/SHE）、縦軸を対数目盛で電流密度（mA/cm²）として図示した。本評価では、参照電極に銀・塩化銀電極（Ag/AgCl）を用いるため、測定した電位の値に加算値（+0.2V）を加え標準水素電極電位（SHE）に換算した。

Table 3 Measurement conditions of anodic polarization tests

Model liquid condition	Reagent: Na ₂ S · 9H ₂ O Concentration : 2g/L		Model liquid is adjusted pH 4.7 by using glacial acetic acid.
Measurement environment	RT/atmosphere Model liquid: 37°C		
Electric specification	Counter electrode	Pt	
	Reference electrode	Ag/AgCl	

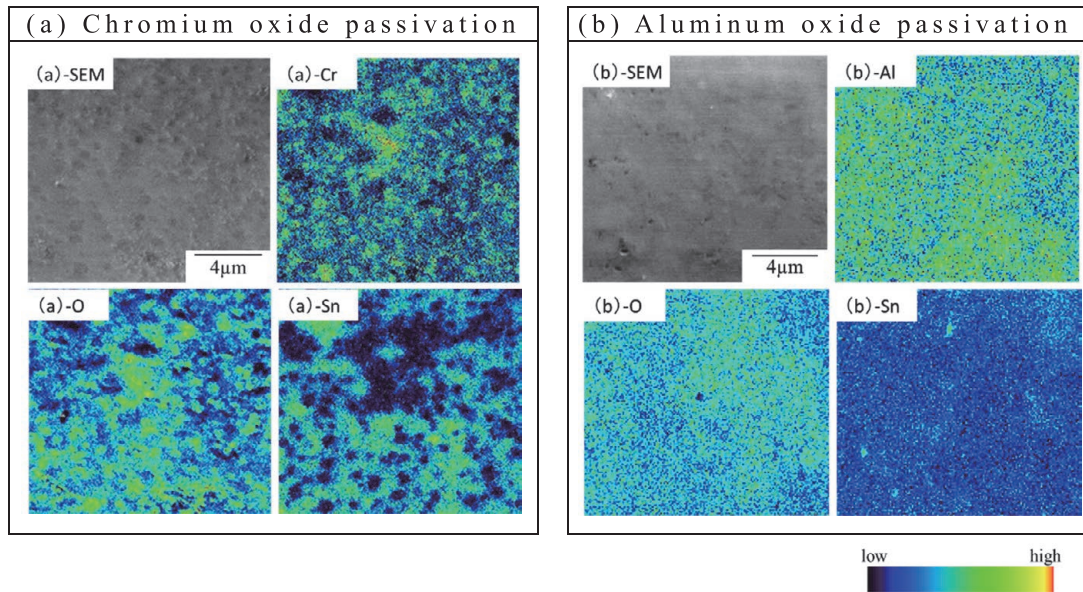


Fig.4 Element mapping on passivated coating surfaces of tinplate by Auger image analyses

3. 評価結果および考察

3.1 化成処理皮膜分析結果

Fig.4に、Cr酸化物処理皮膜 (a) およびAl酸化物処理皮膜 (b) のオージェ電子分析法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) による表面SEM観察, Auger Image分析結果を示す。ここでは、化成処理皮膜の被覆性について比較するため、ぶりき上のSn元素および化成処理皮膜の成分であるCr元素およびAl元素に着目した。

分析結果より、現行Cr酸化物処理材はぶりき上で一部Cr酸化物の皮膜が覆われずにSnが露出した箇所が散見された。一方、Al酸化物処理皮膜はぶりき上を均一に被覆しており、化成処理により被覆状態が大きく異なることが確認された。

3.2 耐硫化黒変性評価結果

Fig.5に、Cr酸化物処理材およびAl酸化物処理材にTable 1に示した2種類の塗装を行った供試材について、90°Cのモデル液に48時間浸漬経時させた後のサンプル外観写真を示す。外観写真において、塗膜下で褐色状または黒色状に変色が発生した箇所が硫化黒変に該当する。

エポキシ塗料およびポリエステル塗料のいずれを用いた供試材でも、現行Cr酸化物処理では評価面全体にわたって変色発生が確認された。一方、Al酸化物処理では微小な変色が確認されたものの、いずれの供試材でも現行Cr酸化物処理と比較して耐硫化黒変性に対する優位性が明確に示された。

3.3 電気化学測定を用いた評価結果

3.3.1 熱処理前後の未処理ぶりき

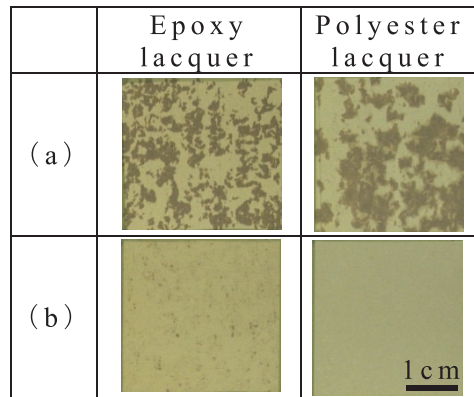


Fig.5 Results of sulfur-stain resistance tests of tinplate with passivation
(a)Chromium oxide passivation
(b)Aluminum oxide passivation

Cr酸化物処理あるいはAl酸化物処理を施していない未処理ぶりきについて、アノード分極測定前に自然電位を測定した結果、熱処理前の自然電位が-0.35V、熱処理後の自然電位が-0.39Vの値を示した。そして、それらの自然電位より貴な電位へ一定速度で掃引し分極曲線を得た。Fig.6に、熱処理前後の未処理ぶりきのアノード分極曲線を示す。

熱処理前の未処理ぶりきでは、約-0.18Vへ電位を掃引することで電流密度の上昇が確認された。(以下、掃引初期の電流密度の最大値を、第1の最大電流密度と称す。) また、この電位における反応式としては、 $\text{SnO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (-0.18V) が示唆される。さらに、電位を掃引すると電流密度が低下し約-0.08Vで再度電流密度が上昇した。

次に、熱処理後の未処理ぶりきでは、約-0.24Vへ電位を掃引すると電流密度の上昇が確認された。この電位における反応式としては、 $\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (-0.24V)

が示唆される。さらに、電位を掃引すると電流密度が低下し約-0.05Vで再度電流密度が増加した。

熱処理前後で自然電位および第1の最大電流密度が得られた電位が異なる要因として、熱処理によるぶりき表面の状態変化が考えられる。一般的に、加熱時には、ぶりき上にSnOが成長することが知られており、本実験で得られた熱処理後の未処理ぶりきにおいて第1の最大電流密度を示す電位が約-0.24Vである結果と一致する。

電位掃引による電流密度の変化は、モデル液 (Na₂S) 中のS⁻とSn酸化物の反応に起因していると考えられ、熱処理によるSn酸化物の組成変化が生じていると推測される。

3.3.2 熱処理前後のCr酸化物処理ぶりき

Fig.7に、熱処理前後のCr酸化物処理ぶりきのアノード分極曲線を示す。熱処理前のCr酸化物処理ぶりきでは、自然電位より貴な電位へ一定速度で掃引すると、約-0.32VでCrの酸化還元を起因した反応が見られた。この電位における反応式としては、 $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$ (-0.32V) が示唆される。さらに、貴な電位へ掃引を行った際に、未処理ぶりきでみられたNa₂S液中のS⁻とSn酸化物 (SnO, SnO₂) との反応に起因した第1の最大電流密度の発生が抑制された。この要因として、リフロー工程時に形成されたSn酸化物がCr酸化物処理 (陰極電解処理) 時に還元されと考えられる。

一方、熱処理後のCr酸化物処理ぶりきでは、自然電位から貴な電位へ掃引を行った際に、熱処理前と比較して高い電流密度を示した。この時、約-0.1eVおよび約0.38eVで見られた電流密度の変化は、それぞれ酸化還元電位よりFeおよびSnがイオン化した電位であると考えられる。この電位における反応式としては、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ($\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$) (-0.1V), $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$ ($\text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{SnS}$) (0.38V) が示唆される。

これらの結果より、現行Cr酸化物処理を行うことで、ぶりき表面のSn酸化物低減を図ることは可能であるが、塗装焼付け相当の熱処理を行った後のSn酸化物の成長を抑制するまでには至らないことが示唆された。

3.3.3 熱処理前後のAl酸化物処理ぶりき

Fig.8に、熱処理前後のAl酸化物処理ぶりきのアノード分極曲線を示す。熱処理前のAl酸化物処理ぶりきでは、自然電位から貴な電位へ一定速度で掃引すると、Cr酸化物処理ぶりきと同様に、未処理ぶりきでみられたモデル液 (Na₂S) 中のS⁻とSn酸化物 (SnO, SnO₂) との反応に起因した第1の最大電流密度の発生が抑制された。

次に、熱処理後のAl酸化物処理ぶりきでは、自然電位から貴な電位へ掃引するとモデル液 (Na₂S) 中のS⁻とSnO反応に起因する第1の最大電流密度が見られた。しかし、熱処理前と比較してその差は僅かであった。また、SnO₂

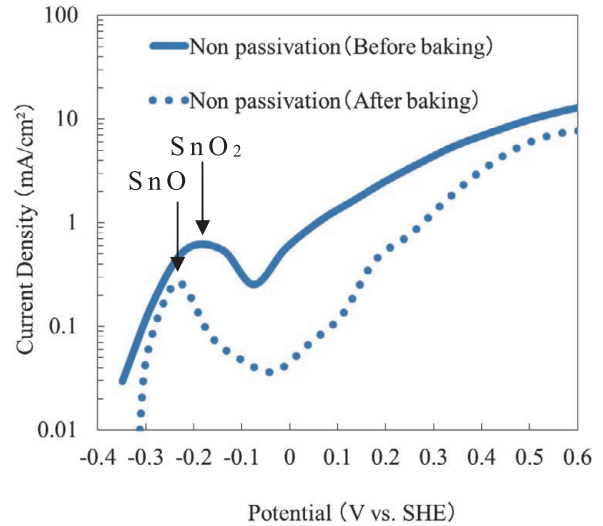


Fig.6 Anodic polarization of tinplate with no passivation treatment

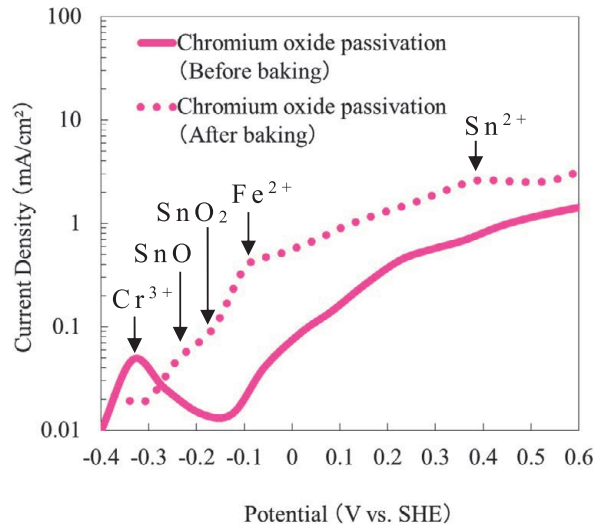


Fig.7 Anodic polarization of tinplate with a chromium oxide passivation

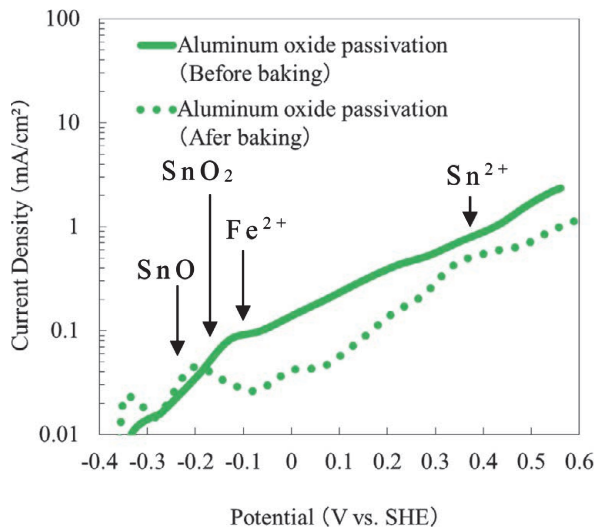


Fig.8 Anodic polarization of tinplate with an aluminum oxide passivation

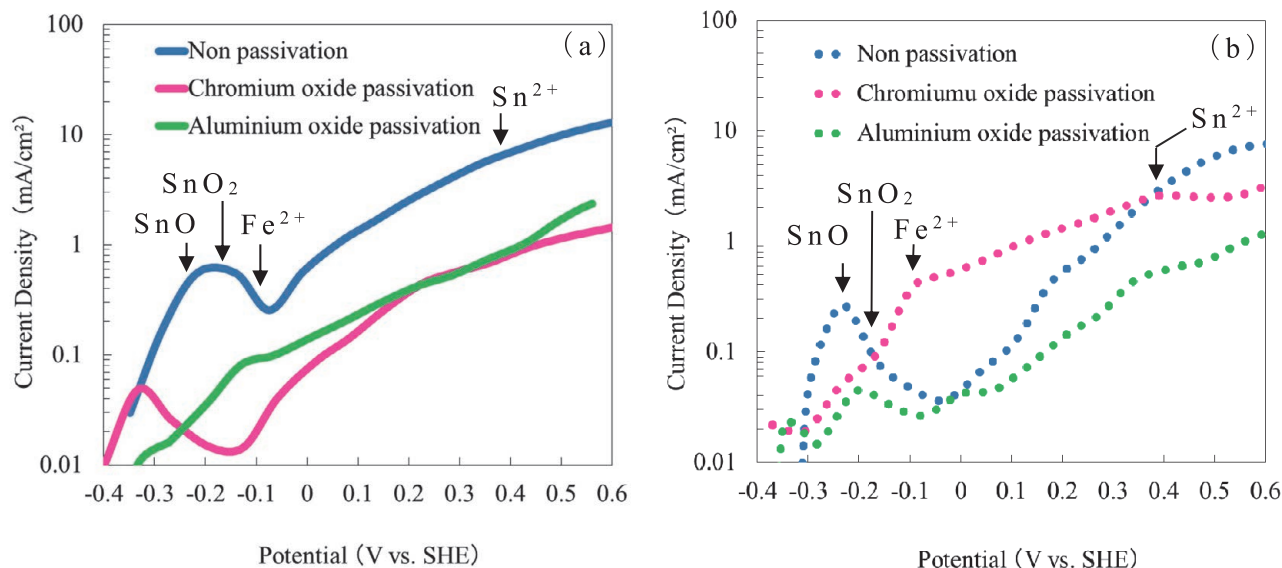


Fig.9 Anodic polarization lines of tinplate with non-passivation, a chromium oxide passivation and an aluminum oxide passivation
(a) Before baking (b) After baking

やFe, Snとの反応に起因する電流密度は抑制されており、この反応抑制が硫化黒変の拡大抑制に起因すると考えられる。

3.3.4 各処理における評価結果の比較

Fig.9に、未処理ぶりき、Cr酸化物処理ぶりき、Al酸化物処理ぶりきのアノード分極曲線の比較を熱処理前後でそれぞれ示す。

熱処理前の図 (a) から、化成処理を行うことにより未処理ぶりきと比較して、モデル液 (Na₂S) 中で自然電位から貴な電位へ掃引した際に得られた電流密度において、-0.18V (SnO+H₂O→SnO₂+2H⁺+2e⁻) および -0.24V (Sn+H₂O→SnO+2H⁺+2e⁻) の電位で低い値が示されたことから、Sn酸化物が減少したと考えられる。

また、熱処理後の図 (b) からCr酸化物処理とAl酸化物処理を比較した場合に、Al酸化物処理の方は-0.1V (Fe → Fe²⁺ + 2e⁻ ((Fe²⁺+S²⁻→FeS))), 0.38V (Sn → Sn²⁺ + 2e⁻ (Sn²⁺+S²⁻→SnS)) の電位においてモデル液 (Na₂S) 中での反応が抑制されることが明らかになった。Al酸化物処理皮膜は、Sn酸化物の減少だけではなくFe, Snとの反応についても抑制されていることから、熱処理前後に関わらず硫化黒変が発生し難く、また発生後においても変色面積が拡大し難いことが示唆された。

4. 結言

現行のCr酸化物処理に替わる新規化成処理の一つとして検討してきたAl酸化物処理の耐硫化黒変性に関する評価、ならびに硫化黒変へ及ぼす影響について、電気化学的

手法を用いて調査を行った。その結果、以下の知見を得ることができた。

- (1) Auger Image測定結果から、ぶりき表面の被覆性は、Al酸化物処理の方が、現行Cr酸化物処理よりも優れていることを確認した。
- (2) モデル液による耐硫化黒変性評価結果から、塗装したぶりき材の耐硫化黒変性は、Al酸化物処理の方が、現行Cr酸化物処理よりも良好となることが確認された。
- (3) アノード分極測定結果から、Snめっき表面上へAl酸化物処理を行うことによって、熱処理前後で硫化黒変の起点となるSnOの成長抑制および溶液中のS成分とSnO, Fe, Snとの反応抑制が確認された。
- (4) Al酸化物処理皮膜がCr酸化物処理皮膜よりも耐硫化黒変性に優れる要因としては、上記(1)と(3)の相互作用が考えられる。

引用文献

- 1) 乾 恒夫, 根本忠志, 西条謹二, 河村宏明: 鉄と鋼, 68 (1982), 850.
- 2) 吉崎鴻造: 日本鉄鋼全書 (10) 新編ブリキ, 鐵鋼と金屬社, (1964), 247.

アルカリマンガン乾電池正極缶用 Ni-Co合金めっき材料の開発

吉岡興*¹・堀江慎一郎*²・石原和彦*³・友森龍夫*⁴

Development of the Nickel-Cobalt Alloy Plating Material for Alkaline Manganese
Battery Cathode Case

Koh YOSHIOKA, Shinichiro HORIE, Kazuhiko ISHIHARA, Tatsuo TOMOMORI

Synopsis : Toyo Kohan has developed nickel plating materials for alkaline manganese batteries and has applied to market demand. Nickel plating steel sheets are used as cathode cases of alkaline manganese batteries. And generally, the materials are shaped to cathode cases by press forming after annealing. The necessary characteristics of the materials are low electric resistance and less elution into electrolyte.

Recently, required characteristic of the batteries is long prevention life. However, nickel-only plating cannot realize such sufficient characteristic. Cobalt plating layer is found to be useful for controlling the increment of internal resistance of the batteries caused after long-term preservation. On the other hand, it was revealed that cobalt is incline to elute into electrolyte.

Therefore, annealed materials of the nickel-cobalt alloy plating is developed, which is superior in the low electric resistance and the solubility-resistance after long-term preservation.

Keywords : nickel-cobalt alloy plating ; alkaline manganese battery ; long-life ; solubility-resistant

1. 緒言

当社のニッケルめっき鋼板（商品名：ニッケルトップ（以下、NTと表記））は1987年に営業生産を開始して以来、一次および二次電池の電池缶や自動車燃料給油管などに広く使用されており、さらに需要拡大が期待されている^{1,2)}。特にアルカリマンガン乾電池（以下、アルカリ電池と表記）用の電池缶（正極缶）に関してNTは市場ニーズに対し常に開発を続け、新しい仕様を世に出しながら拡販を続け現在の地位を確立にするに至っている³⁾。

近年のアルカリ電池の市場では長寿命化（＝長期保管性）が求められるようになってきている。アルカリ電池が、家庭では未使用のまま長期保管されるという使用環境を背景とした品質面の向上に対する市場ニーズによるものであり、長期保管した電池でも初期特性からの低下が少ない事が求められている。電池メーカーが明記する使用推奨期限も5年

以上が一般的となっており、10年を謳う電池メーカーも増えてきている。この電池特性の長寿命化に対して各電池部材の改良が実施されている。その中でアルカリ電池の正極缶として使用されるNTのNiめっき皮膜に必要な特性は、経時後の接触抵抗の上昇が小さく、かつ強アルカリ性である電解液（水酸化カリウム水溶液）に対して金属の耐溶出性に優れることである。Fig.1に示すように正極缶内面のNiめっき皮膜は電解液に湿潤している正極活物質と密着している状態にある。この環境下で経時されるとNiめっき皮膜は強固な酸化皮膜を形成する。これにより正極缶内面の表面抵抗が上昇することで、電池の内部抵抗も上昇し、放電特性は悪化する。つまり、長期間放電特性を維持するためには、経時により酸化しても表面抵抗の上昇が小さい皮膜が必要となる⁴⁾。また、電解液に正極缶から金属が溶出すると、イオンとなり負極へ移行する。移行した金属イオンは負極で析出し、負極活物質の亜鉛を腐食させ水素ガスが発生する。これに伴い電池内圧が上昇し漏液に繋がる

*1 技術研究所 研究部 薄板材料グループ チームリーダー

*2 本社 薄板・建装営業部 マーケティンググループ

*3 下松事業所 冷延鋼板工場 表面処理課 課長

*4 元 技術研究所 研究部 薄板材料グループ グループリーダー

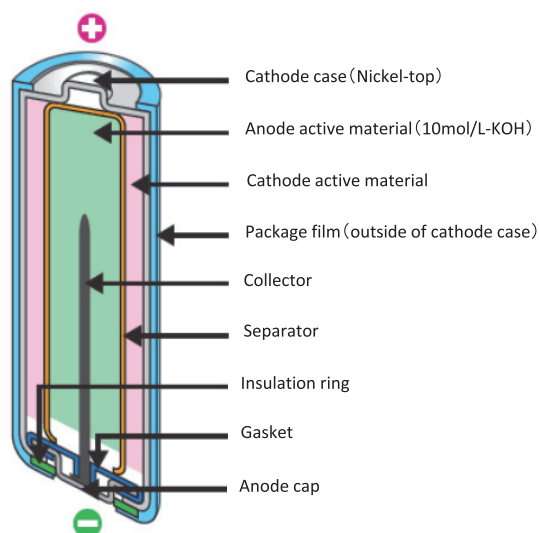


Fig.1 Structure of an alkaline battery

可能性が高く、電解液に対して耐溶出性に優れる皮膜が必要となる。

筆者らは、経時による内部抵抗の上昇を抑制するため、導電性酸化物となるCoに着目し、正極缶内面のめっき皮膜としてCoめっきの検討を開始した。検討を進める中でCoめっき皮膜はNiめっき皮膜と比較して経時後の表面抵抗は低いが、電解液に対して溶出しやすく、水素ガスの発生量が多いことが判明した。そこで、耐溶出性に優れるNiと表面抵抗に優れるCoの両特性を有するNi-Co合金めっきが最適であると判断した。

同時に課題となるのが、正極缶のプレス成形に適しためっき皮膜の選定である。アルカリ電池正極缶用のめっき鋼板は、一般的にトランスファープレスにより成形されるため、プレス成形条件に適しためっき皮膜が求められる。Niめっきはめっき後の熱処理によりFe-Ni拡散層（下層）と軟質再結晶Ni層（上層）の2層構造になり、Fe-Ni拡散

層により鋼基材との密着性が向上し⁵⁻⁷⁾、かつ軟質再結晶Ni層により基材に対する加工追随性が向上することから基材のFe露出が抑制される。この効果として、正極缶内面では水素ガス発生が抑制され、正極缶外面では耐錆性に優れるため、日本、欧米含め熱処理材が現在広く使用されている。

そこで本報では、Niめっきと比較して経時後の電池特性に優れ、かつ電解液に対する耐溶出性が同等であるNi-Co合金めっきの熱処理材（合金めっき後に熱処理を実施）について最適なCoの含有比率の検討を行った。検討ではめっき材の評価と共に模擬的にアルカリ電池を作製し、電池特性についても検証した。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 めっき板

めっき鋼板の基材は低炭素冷延鋼板（以下、冷延鋼板と表記）を用い、Ni-Co合金めっき中のCoの含有比率（以下、Co含有比率と表記）が異なるNi-Co合金めっきを施した。冷延鋼板の化学組成および材料仕様をTable 1に示す。Ni-Co合金めっきは、Table 2に示すワット浴をベースとしためっき液に硫酸コバルトを添加することで種々のCo/Niモル比のめっき液を作製し、各めっき液を用いてTable 3に示すめっき条件にて行った。また、めっき後にアルゴン雰囲気下において700°Cで1分間の熱処理を施した。

Table 3 Plating conditions

Plating bath temperature	60°C
Current density (CD)	10A/dm ²
pH	4.0
Agitation	Air

Table 1 Specification of substrate

Chemical composition/wt%					Mechanical profiles			Thickness /mm
C	Si	Mn	P	S	YP N/mm ²	TS N/mm ²	EL %	
0.03	0.01	0.28	0.009	0.009	235	354	38	0.25

Table 2 Plating bath compositions

No.	g/L						cc/L	Co/Ni mole ratio
	NiSO ₄	NiCl ₂	CoSO ₄	CoCl ₂	H ₃ BO ₃	NaCl	Surfactant	
A	250	40	0	0	30	0	1	0.00
B	241	40	9	0	30	0	1	0.03
C	235	40	15	0	30	0	1	0.05
D	220	40	30	0	30	0	1	0.11
E	190	40	60	0	30	0	1	0.24
F	160	40	90	0	30	0	1	0.41
G	105	40	145	0	30	0	1	0.91
H	50	40	200	0	30	0	1	2.00
I	0	30	170	90	30	0	1	7.38
J	0	0	250	90	30	20	1	(Co plating)

2.1.2 正極缶

LR6型アルカリ電池用のめっき仕様を考慮する場合、緒言で述べたようにNiめっき皮膜の基材との密着性や加工追従性の観点からもFe-Ni拡散層を有する熱処理材が好ましい。そこで、正極缶内面の仕様は下層:Niめっき、上層:Ni-Co合金めっき、正極缶外面はNiめっきとし、めっき後700°Cで1分間の熱処理を施した。評価した正極缶内外面のめっき構成をTable 4に示す。

LR6型正極缶は、板厚0.25mmの冷延鋼板に上述のめっきおよび熱処理を施した後、計6工程の多段絞りしごき加工および4工程の仕上げ工程（PIP部成形など）により作製した。潤滑剤として低粘度鉱物油系のプレス油を使用した。

2.1.3 アルカリ電池

アルカリ電池の電池特性はLR6型の電池を作製することにより評価した。評価したアルカリ電池の正極缶内外面の

めっき構成をTable 5に、電池の作製フローをFig.2に示す。

LR6型にプレス成形した正極缶はアセトン内で超音波洗浄することにより脱脂した。その後、内面側に導電膜として黒鉛を塗布し、更に缶底（PIP部）にPP（ポリプロピレン）シートを挿入した。

次いで市販電池より採取した正極活物質（二酸化マンガ、黒鉛および水酸化カリウムを含む粉末）をリング状に成形したペレットを正極缶内に挿入して加圧充填した。ペレットのリング内面側に不織布であるセパレーターを挿入し、電解液（10mol/Lの水酸化カリウム溶液）を1ml注入した。次いで正極活物質と同様に市販電池より採取した負極活物質（酸化亜鉛、水酸化カリウムを含むゲル状物）を所定量セパレーターの内側に注入した。

かしめ工程では正極缶開口部をネックイン加工し、負極集電棒（負極底板に予めスポット溶接したSnめっき真鍮棒および樹脂封口体）を負極活物質内に装填し、プレス機でかしめることでLR6型のアルカリ電池を作製した。

Table 4 Plating conditions of cathode cases
A:applied annealing after Ni-Co alloy plating

Sample name			Ni100	Co100	Ni-Co50
Inside of a cathode case	Ni-Co layer	Co ratio (wt%)	0	100	50
		Thickness (μm)	0	0.1	0.2
Outside of a cathode case	Ni layer	Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
		Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
Annealing (after plating)			A	A	A

Table 5 Plating conditions of alkaline batteries
N/A:not applied annealing after Ni-Co alloy plating
A:applied annealing after Ni-Co alloy plating

Sample name			Ni100	Co100	Ni-Co50
Inside of a cathode case	Ni-Co layer	Co ratio (wt%)	0	100	50
		Thickness (μm)	0	0.1	0.2
Outside of a cathode case	Ni layer	Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
		Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
Annealing (after plating)			N/A A	N/A A	N/A A

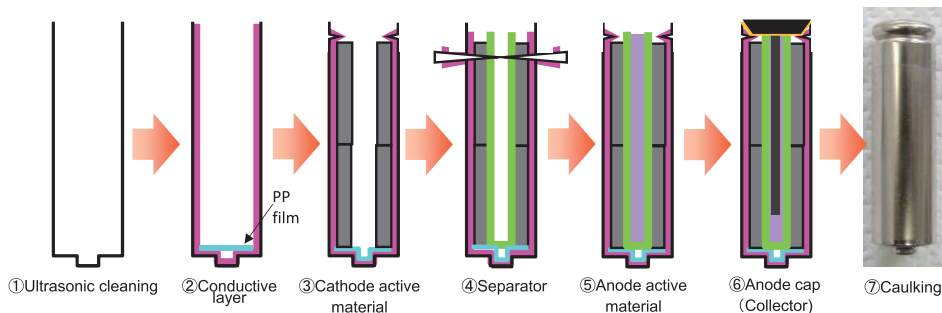


Fig.2 Production flow of an alkaline battery

2.2 各種測定

2.2.1 Co含有比率および表面状態調査

2.1.1で作製しためっき板について、蛍光X線分析(X-ray Fluorescence, ㈱リガク製ZSX100e)にてCo含有比率を定量測定した。Co含有比率は各種めっき条件(浴温、電流密度およびpHなど)でも変化するが^{8,9)}、本報ではめっき条件は同一とし、Co/Niのモル比を変更することにより調整した。また、めっきの表面状態は電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope, 日本電子㈱製JSM-9330F)により観察した。

2.2.2 電解液への耐溶出性評価

Ni-Co合金めっき板の電解液に対する耐溶出性は、アルカリ電池の電解液に浸漬することで評価した。耐溶出性試験においてはFig.3に示すように、25mm角のめっきサンプルの端面および裏面を塩ビ-酢ビ系樹脂接着剤で被覆後、7.5、10および12mol/Lの水酸化カリウム水溶液の中に浸漬したまま、60°Cの恒温槽で20日間経時させた。経時前後におけるNi-Co合金めっき皮膜中のCo量を蛍光X線分析にて定量し、その差を溶出量とした。

正極缶での溶出量評価は、Fig.4に示すように正極缶内に電解液を5ml注入し、シリコン栓で密栓後60°Cの恒温槽にて20日間経時した。経時後の電解液内のCoおよびFeの量を誘導結合プラズマ発光分光分析(㈱島津製作所製

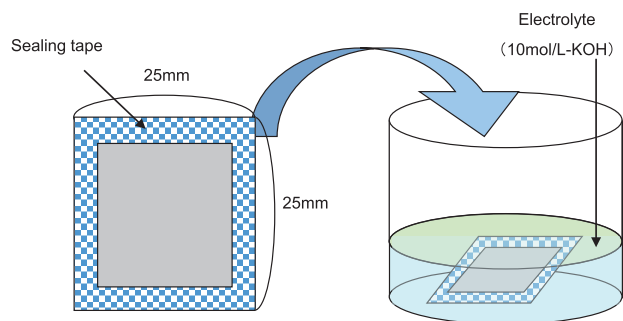


Fig.3 Dissolution test of plating sheets

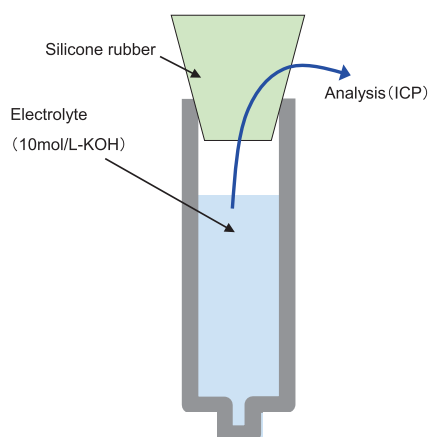


Fig.4 Dissolution test of cathode cases

ICPE-9000)にて定量した。

2.2.3 電池特性評価

(1) 電池特性

電池特性は静特性と動特性でそれぞれ評価した。静特性評価は開路電圧(Open circuit voltage: OV)、内部抵抗(Internal resistance: IR)、短絡電流(Short circuit current: SCC)の3特性で評価した。動特性評価は電池特性試験システム(㈱計測器センター製)を用い、間欠放電およびパルス放電とした。間欠放電の放電条件は3.9Ω-1hr/day、パルス放電の放電条件は29.5s-0.5A⇔0.5w-2Aとし、共にカットオフを0.9Vとした(電圧が0.9Vを下回るまでの放電時間を計測)。

また、長期保管後の電池特性を評価する為に、電池作製1日後の電池特性を初期特性とし、60°Cの恒温槽で20日間保管後を経時特性としてそれぞれ比較した。

(2) ガス量評価

電池内に発生した水素ガス量の評価は電池の破壊試験にて評価した。Fig.5に示すように、電池を水中で破壊し、電池内に発生した水素ガスを収集し定量した。電池作製1日後のガス量を初期特性とし、間欠放電後に60°Cの恒温槽で20日間保管した電池を経時特性として評価した。

2.2.4 電気化学的評価

Ni-Co合金めっきのCoの耐溶出性について、アノード分極測定により電気化学的に評価を行った。Fig.6に示すように測定範囲はφ6mmのサンプルとし、それ以外のめっき面は耐薬テープ(フッ素樹脂系)にてシールした。測定液は電解液である10mol/Lの水酸化カリウムとし、試験温度は60°Cとした。対極はPt板、参照電極はAg/AgCl、塩橋はKCl寒天とした。掃引速度は30mV/minとし、溶液に浸漬後5分間保持後に分極を開始した。

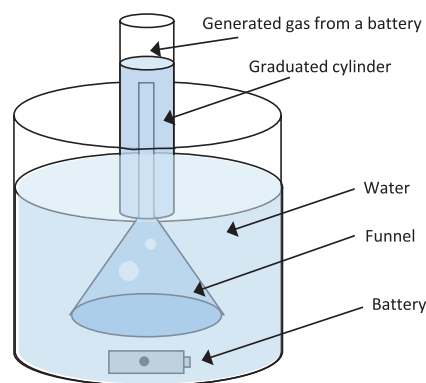


Fig.5 Gas collection method

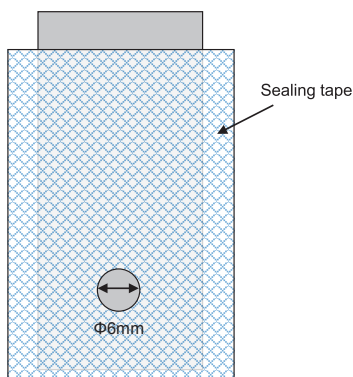


Fig.6 Sample state of the anode polarization curve

3. 実験結果

3.1 めっき板での評価結果

3.1.1 Co/Niモル比とCo含有比率

Fig.7にめっき液中のCo/Niモル比とめっき層中のCo含有比率の関係を示す。なお、比較浴であるめっき浴JはCoめっきであるため、同図中には結果を記載していない。本実験での条件下ではCo/Niモル比とCo含有比率はほぼ同等であり、Co/Niモル比の変更により任意にCo含有比率を制御することが可能であった。鉄族金属に属しているCoやNiは他の合金めっきと異なり、電気化学的に卑な金属が優先的に析出する異常共析であり、電流密度が低いほど、より卑であるCoの方がNiより優先析出しやすいが¹⁰⁾、本条件では電流密度が比較的高いことから、比例関係になったものと考えられる。

3.1.2 Co含有比率と析出状態

Fig.8にCo含有比率別の析出状態を示す。熱処理なし(めっきのまま)の場合、結晶粒は緻密であるが、Co含有比率の上昇に伴い比較的大きい二次粒子が共析する傾向が確認され、Co含有比率が70%を越えると、Coに由来する鱗片状の結晶との混粒状態を呈した。これに対し、熱処理後では一様に再結晶化すると同時に結晶粒が成長すること

により、二次粒子や鱗片状の結晶との混粒状態はなくなった。

3.1.3 電解液への耐溶出性

Fig.9にNi-Co合金めっきにおけるCo含有比率と電解液への溶出量の関係((a)熱処理なし、(b)熱処理あり))を示す。熱処理の有無に関わらず、Co含有比率の上昇に伴い電解液内へのCo溶出量は増加した。また熱処理によりCoの溶出が抑制され、熱処理なしの場合はCo含有比率:40wt%程度から溶出量が急増するのに対し、熱処理ありの場合はCo含有比率:70wt%程度まで溶出が抑制されている。

3.2 正極缶における電解液への耐溶出性

前節で述べためっき板における耐溶出性の結果より、正極缶およびアルカリ電池の電池特性におけるNi-Co合金めっきの評価は、Ni-50wt%Coを一例とした。Fig.10に熱処理を施した100wt%Ni、100wt%CoおよびNi-50wt%Coめっき材(以下、それぞれNi100、Co100およびNi-Co50と表記)の正極缶内面における電解液へのCoおよびFeの溶出量の測定結果を示す。Coの溶出量は、Co含有比率の上昇に伴い増加し、Ni-Co50はCo100と比較してCoの溶出

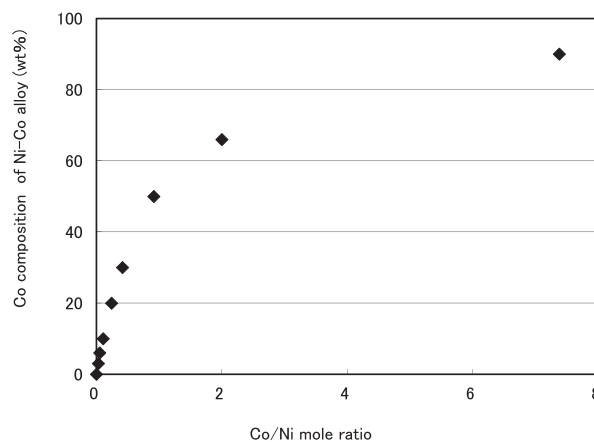


Fig.7 Relation between Co composition of Ni-Co alloy and Co/Ni mole ratio

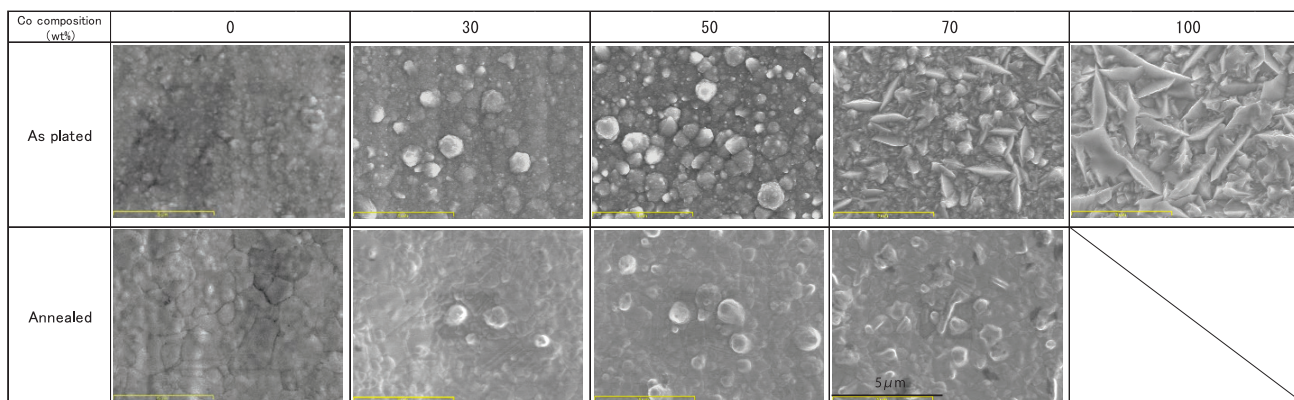


Fig.8 SEM images according to Co composition

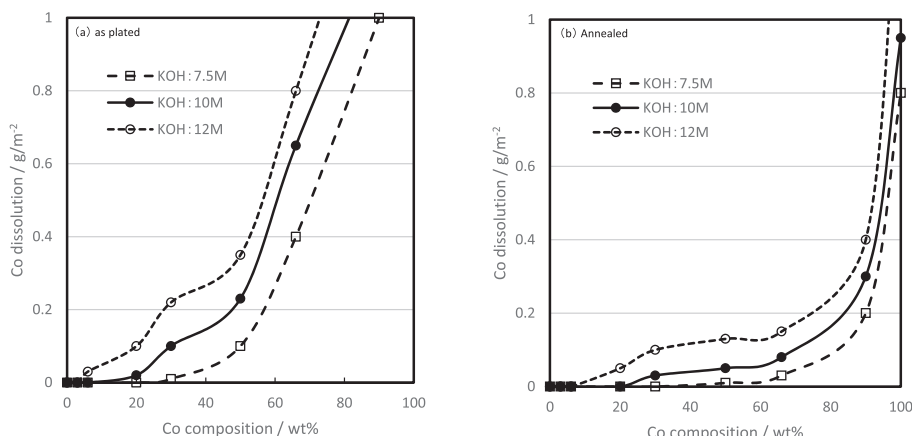


Fig.9 Relation between Co dissolution and Co composition

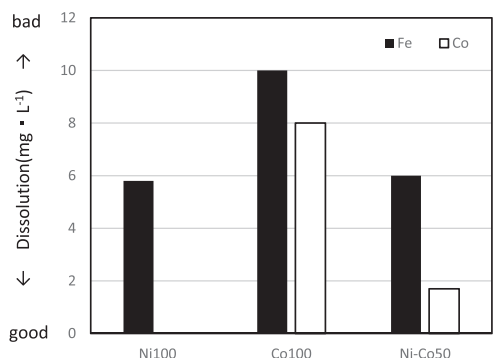


Fig.10 Relation between dissolution inside of cathode can and Co composition

が1/4程度まで抑制されており、めっき板での結果を裏付ける結果であった。ただし、プレス加工によりめっき皮膜に割れが発生し、正極缶内面は基材のFeが露出している状態である。Ni100およびNi-Co50はほぼ同量のFe溶出量であるが、Co100はこれらの1.6倍と高い数値を示している。Co100においてFe溶出が多い理由を断定することは難しいが、Ni-Co50とCo100のめっき皮膜の硬度差による割れの発生状態の違いや基材との電位差の違いなどに伴うミクロ的な腐食の増加によるものと考えられる。

アルカリ電池の長期保管性の指標となる水素ガスの発生量は、金属の溶出により促進されるため、CoおよびFeの総合的な溶出量が重要となる。Ni-Co合金めっきの適用はFe溶出の面においても効果的に寄与していると考えられる。

3.3 電池特性

Fig.11, 12および13に電池特性の静特性の結果をそれぞれ示す。

Fig.11に示す开路電圧において初期特性および経時特性でめっき構成による差異はなく、アルカリ電池としてどの構成も問題ないと判断可能である。Fig.12に示す内部抵抗において、Ni-Co50はNi100やCo100より低く優れており、かつ、Ni100と比較して経時による上昇が少なかった。さ

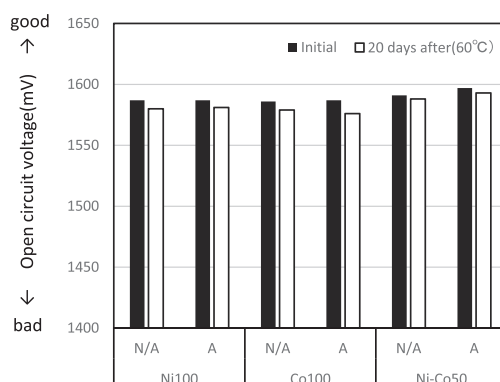


Fig.11 Relation between open circuit voltage and Co composition
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

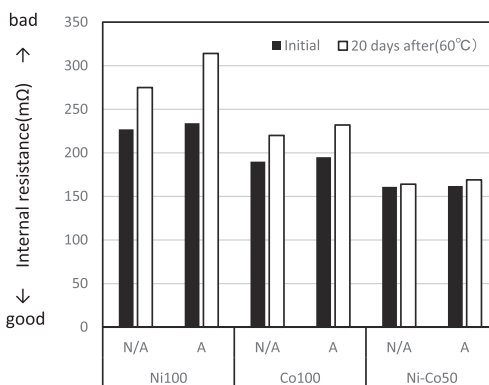


Fig.12 Relation between internal resistance and Co composition
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

らに、Ni100やCo100では熱処理により内部抵抗が上昇する傾向にあるが、Ni-Co50は熱処理の影響が認められなかった。Fig.13に示す短絡電流においてNi-Co50はNi100やCo100より高く優れている。熱処理ありにおいてNi100は経時により60%まで低下するのに対し、Ni-Co50の経時特性は初期特性に対し96%でありほとんど低下がなかった。

Fig.14および15に動特性の結果をそれぞれ示す。

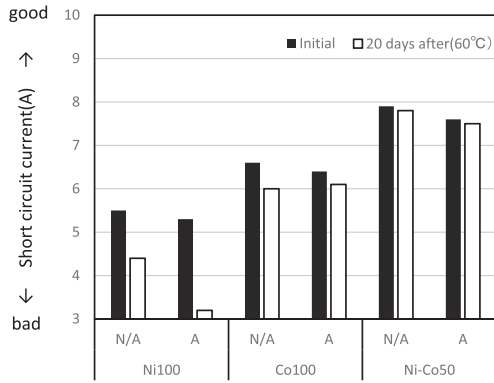


Fig. 13 Relation between short circuit current and Co composition
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

Fig. 14に示す間欠放電においてNi-Co50はNi100やCo100より放電時間が長く、優れている。Ni-Co50の経時特性はNi100の約1.3倍の放電特性を示し、また経時による特性低下量もNi100およびCo100より少なかった。Fig. 15に示すパルス放電においてNi100は初期特性では放電が確認されたが、経時特性は急激に低下し放電はほとんど確認されなかった。これに対しNi-Co50は初期特性から

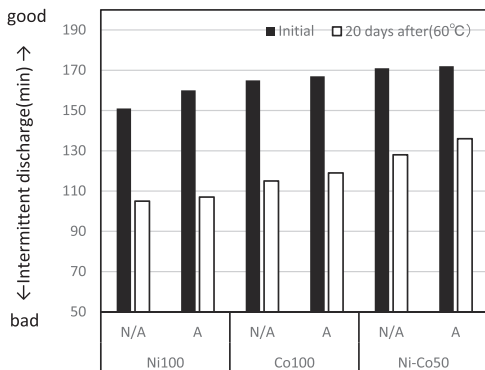


Fig. 14 Relation between intermittent discharge and Co composition
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

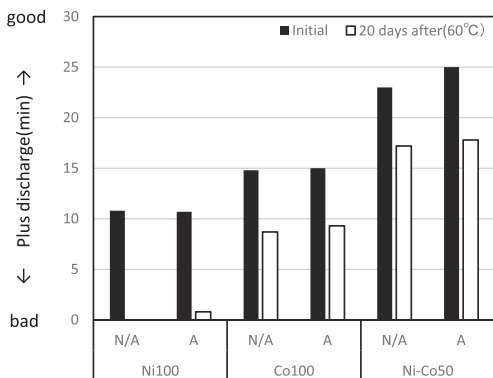


Fig. 15 Relation between plus discharge and Co composition
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

Ni100対比で200%以上を示した。経時による特性の低下も小さく、初期特性の75%程度を示した。Co100は初期特性および経時特性共にNi100よりは優れるが、Ni-Co50より劣る結果であった。

Fig. 16に電池内で発生したガス量を示す。初期のガス量は、めっき種や熱処理有無による差異は認められない。一方、経時後のガス量はCo100およびNi-Co50共に熱処理ありの方が優れており、Ni100と同様の効果が得られていた。ただし、ガス量はCo100が最も多く、正極缶で確認された電解液へのCoおよびFe溶出量の傾向（前掲Fig.10）とガス量が一致した。Ni-Co50の熱処理ありはNi100の熱処理ありと経時特性でもほぼ同等であり、Co100に対してガス発生が抑制されていた。

電池特性（静特性、動特性およびガス量）を総合的に判断し、熱処理ありのNi-Co50はガス発生量が一般的なNi100と同等でありながら、静特性および動特性においてNi100より優れる結果であった。

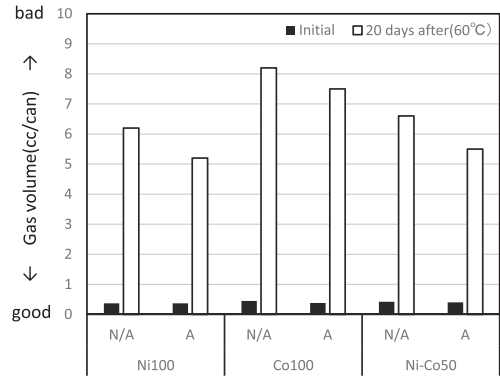


Fig. 16 Relation between gas volume and Co composition
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

4. 考察

4. 1 Ni-Co合金めっきの電解液に対する電気化学的關係

アルカリ電池における正極缶内面のめっき皮膜の環境は前掲Fig.1に示すとおりである。Ni-Co合金めっき皮膜は正極活物質と密着している状態にあることから、「正極活物質の電位=Ni-Co合金めっき皮膜に印加される電位」と推定が可能である。そこで、電解液中における浸漬時および正極活物質の電位時における腐食電流密度をアノード分極曲線にて評価した。2. 1. 3で作製したリング状の正極活物質を電解液に浸漬した場合の自然電位を測定した結果、 $-0.05 \sim 0.1V$ を示した。

Fig. 17は、Ni-Co合金めっきにおいてCo含有比率を変化させた場合の電解液に対するめっき板のアノード分極曲線の測定結果を示しており、(a)が熱処理なし、(b)が熱処理ありの場合である。Zone1のプロットの開始点の電位は電解液に対する自然電位に等しく、Zone2は正極活物質

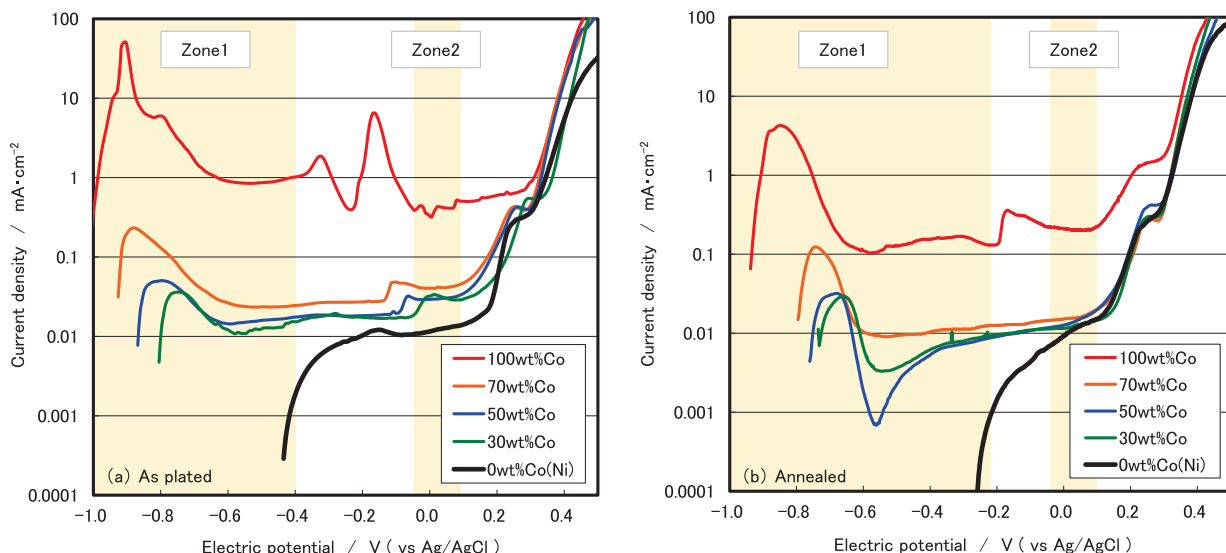


Fig.17 Relation between Current density and electric potential on plates (a polarization curve according to Co composition)

の電位帯である。

(a) に示す熱処理なしの場合、自然電位においてはNiの-0.42Vに対しCoは-1.0Vであり、CoがNiより電解液中において卑であることを示している。Zone1において自然電位でのCoの腐食電流密度は0.5mA/cm²に対し、Ni-Co合金めっきはCo含有比率が低いほど腐食電流密度が低く、自然電位も貴側にシフトしており、Co : 100wt%より電解液に対する耐食性 (=耐溶出性) に優れると考えられる。ここで注目すべき点がZone2の傾向である。電池内環境に近似する電位においても、Coの腐食電流密度はNiより高い (Coの腐食速度が速い)。同様に、Ni-Co合金めっきのCo含有比率が低い程、腐食電流密度の低下が確認された。

(b) に示す熱処理ありは熱処理なしと比較し、Zone1の自然電位が貴側へシフトし、さらにZone2の腐食電流密度は低下し、Niめっきのみとほぼ同等となっており、熱処理なしよりさらに良好な耐食性を示している。これらは3.1.3で述べたCo含有比率が低いほど電解液に対する耐食性に優れることを裏付けている。

次に正極缶内面側のNi-Co合金めっきの腐食電流密度をアノード分極曲線にて評価した結果をFig.18に示す。正極缶胴中央部を形状変形がない状態で切り出し、めっき板同様にφ6mmにて評価した。アノード分極曲線の測定条件としてはめっき板の測定条件と同じとした。

めっき板での調査と同様にZone1および2の電位帯に着目すると、Ni-Co50はNi100とほぼ同様の分極挙動を示している。めっき板と自然電位が異なる理由は、プレス加工における基材のFe露出の影響と推察が可能であり、表層にあるNi, CoおよびFeの3元素の混成電位として表われていると考えられる。同様に、Zone2においてもNi-Co50はNi100とほぼ同等であり、正極缶内面においてNi100と近い表面状態にあると言え、めっき板同様3.2で述べた

結果を裏付けている。

4.2 Ni-Co合金めっきの熱処理におけるCo溶出抑制効果

Fig.19にNi-Co合金の状態図を示す¹¹⁾。NiとCoの合金は成分が均一に混じり合った全率固溶体として存在していると言える。3.1.2で述べたように熱処理によりNi-Co合金めっきもNiめっきと同様に再結晶化し、結晶粒間でのCo含有比率が均一化することによりCoの溶出の原因となる粒子レベルでの電位差の起点が低減していると推察可能である。

また、Fig.20にNi-Co50の熱処理の有無における高周波GDS (グロー放電発光分析, ㈱リガク製3860型) によるめっき皮膜の深さ方向への元素分布の分析結果を示す。(b) に示す熱処理ありは、(a) に示す熱処理なしと比較してNi-Co層とNi層、Ni層とFe (基材) との間でそれぞれ相互拡散の状態を呈していることが確認される。熱処理ありのCoの最大ピーク強度は熱処理なしより低くなり、かつ、下層のNi層内へ分布が広がっている。熱処理によりNi-Co層のCo量はそのままに、より深さ方向に拡散し、Co濃度が傾斜している状態を呈している。

さらに、正極缶内面はプレス成形により皮膜に割れを生じ、表面には上層: Ni-Co合金めっきの中に下層: Niめっきが局所的に現れている状態となっているため、Ni-Co層とNi層の電位差によりCoの溶出が促進される状態にある。これに対し、上述のとおり熱処理によりCoが拡散することにより上下層の間に中間的な層として上層よりCo含有比率の低いNi-Co層が形成されることにより、熱処理なしと比較すると電位差が低減され、正極缶におけるCoの溶出が抑制されていると考えられる。また、軟質化することにより、プレス成形による皮膜の割れ自体も熱処理なしと比較すると少ないこともCoの溶出量が少ない大きな要因

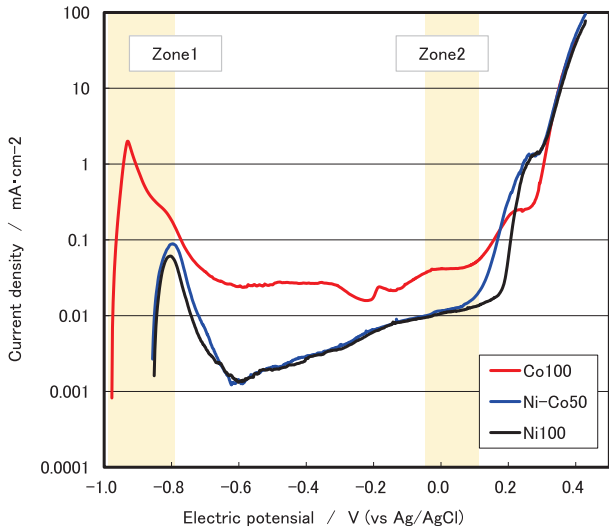


Fig.18 Relation between Current density and electric potential on cathode cases(a polarization curve according to Co composition)

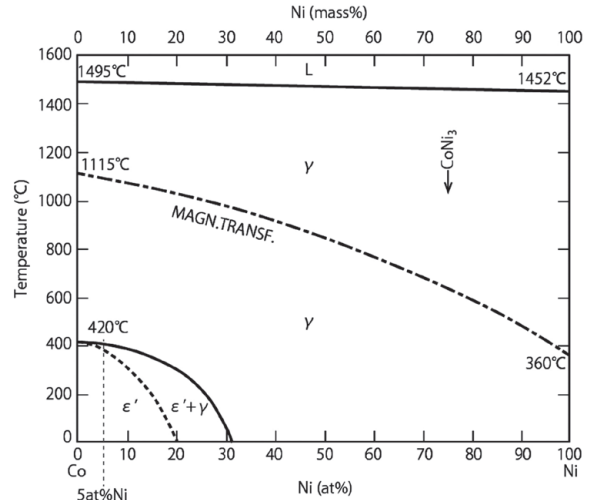


Fig.19 Phase diagram of Ni-Co alloy¹¹⁾

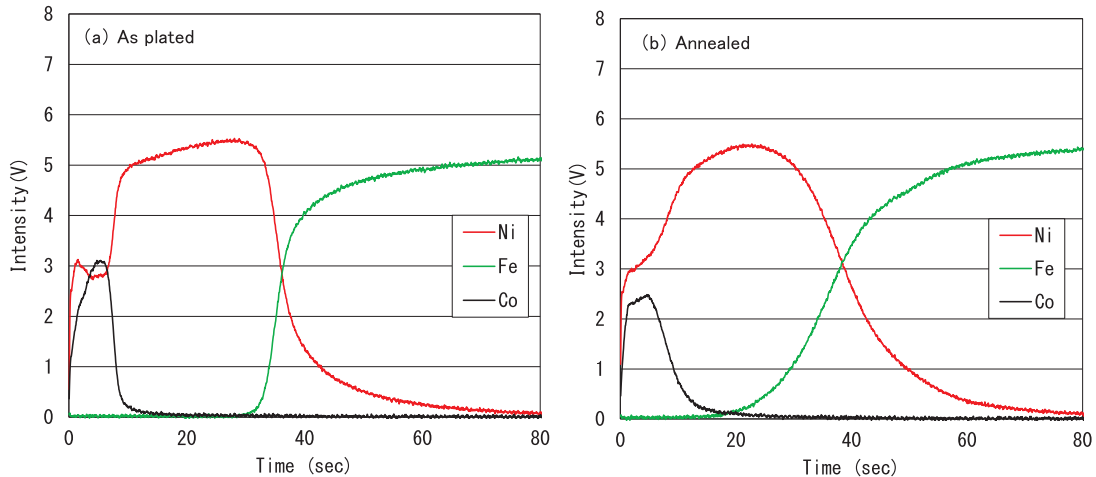


Fig.20 Chemical profiles of Ni-Co50 in thickness direction

である。

熱処理によりNi-Co合金めっき層が再結晶化し、結晶粒間でのCo含有比率の均一化および軟質化によるめっき皮膜の割れに起因する電位差が低減されることにより腐食起点が減少しCoの耐溶出性が改善されたと考えられる。

5. 結言

長期保管性に優れたアルカリ電池用Niめっき材の開発を目的として、Ni-Co合金めっきのCo含有比率別の電解液への溶出挙動および電池特性を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) Ni-Co合金めっき材はCo含有比率が高いとCoが溶出するが、熱処理により抑制可能であった。めっき後の熱処理なしではCo含有比率：40wt%以下、熱処理ありではCo含有比率：70wt%以下において漏液（水素

ガス発生）に繋がる電解液へのCoの溶出が抑制可能であった。

- (2) 電池特性においてもNi-Co合金めっき材はNiめっき材やCoめっき材より優れ、特に経時特性に優れていた。本材料は長期保管性が求められるアルカリ電池の正極缶材料として適していると考えられる。
- (3) 長期保管性の課題であったCoの耐溶出性は、Ni-Co合金めっきを熱処理することにより大幅に改善された。熱処理によりNi-Co合金めっき層は再結晶化し、結晶間でCo含有比率が均一化し、さらに軟質化によるめっき皮膜の割れに起因する電位差が低減されたことが大きな要因と推定される。

引用文献

- 1) 大村等, 大村英雄: 東洋鋼鉄, 29 (1991), 43.
- 2) 今居武士: 新日鉄住金技報, 398 (2014), 10.

- 3) 大村等, 友森龍夫, 大村英雄, 山根啓二: 東洋鋼鋳, 32 (1994), 19.
- 4) 村上秀二: 電子材料, 4 (2001), 44.
- 5) 石塚清和, 山田輝昭, 濃野通博: 特開2003-277981.
- 6) 高橋武寛, 石塚清和, 川西孝二: 新日鉄住金技報, 398 (2014), 70.
- 7) 三奈木秀幸, 岡松栄次: WO201124443 A1.
- 8) 渡辺徹: 日本金属学会誌, 66 (2002), 350.
- 9) S. Nigam, S. K. Patel, S. S. Mahapatra, N. Sharma and K. S. Ghosh: Materials Science and Engineering, 75 (2015), 012024.
- 10) 石原祥江, 加瀬敬年, 齋藤いほえ, 鈴木昭一, 矢部賢: めっきの基礎, 槇書店, 東京, (1994), 217.
- 11) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2006), 530.

アルカリマンガン乾電池正極缶用 Ni-Co合金めっき鋼板の連続製造技術

中野 雄二*¹・岡松 栄次*¹・松重 大輔*²

Continuous Manufacturing Technology of Nickel-Cobalt Alloy Plating Steel Sheet
for Alkaline Manganese Battery Cathode Case

Yuji NAKANO, Eiji OKAMATSU, Daisuke MATSUSHIGE

Synopsis : The nickel-cobalt alloy plating material has battery characteristics comparable to the pure cobalt plating material at an initial stage and after a long-term preservation. In addition, the material has function to reduce the elution amount of metal ions to a strong alkaline electrolyte by controlling the composition ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating layer. However, the ratio is influenced by a processing conditions of the nickel-cobalt alloy plating such as plating bath composition, current density, pH, plating bath temperature and stirring rate. Also, it is estimated that the concentration ratio of nickel ion and cobalt ion in the nickel-cobalt alloy plating bath is varied depending on the balance between consumption on the cathode and supplement on the anode.

Therefore, we investigated the suitable processing conditions to obtain the target composition ratio of cobalt in the plating layer and developed the manufacturing method to control the supplement balance of each ion from the anode at laboratory. Furthermore, we executed an examination on a continuous manufacturing line to evaluate the stability of the composition ratio of cobalt in the plating layer and the concentration ratio of nickel ion and cobalt ion in the plating bath.

Keywords : nickel-cobalt alloy plating ; processing condition ; anode ; continuous manufacturing ; ion supply balance

1. 緒言

当社は、アルカリマンガン乾電池正極缶用表面処理鋼板として、Ni-Co合金めっき鋼板を開発した。Ni-Co合金めっき鋼板は、初期および経時後において、NiめっきやCoめっきを施した鋼板と比較しても遜色ない電池特性を有しており、また、強アルカリ性の電解液に対する金属イオンの溶出量についても、Ni-Co合金めっき皮膜中の金属（Ni, Co）の合計重量に対するCoの重量比率（以下、Co含有比率）を制御することによって抑制が可能である¹⁾。当社のNi-Co合金めっき鋼板は、基材である冷延鋼板の両面にNiめっきを施した後、正極缶内面側に相当する面にNi-Co合金めっきを施し、更に必要に応じて熱処理を行うことでFe-Ni拡散層を形成させた皮膜構成となっている。

Ni-Co合金めっきは、各金属の標準電極電位がNi=-0.248V, Co=-0.278Vと比較的近い二元合金であるため、めっき浴に錯化剤やキレート剤を添加する必要が無く、ワット浴やスルファミン酸浴等の比較的単純な組成のNiめっき浴にCoイオンを添加して電解処理することによって、Ni-Co合金めっき皮膜を形成させることができる²⁾。このNi-Co合金めっき浴中にはNiイオンとCoイオンが存在しているが、これら金属イオン（Ni, Co）の合計モル濃度に対するCoのモル濃度比率（以下、Coモル濃度比率）は形成されるNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率に大きく影響する。また、その他の処理条件（電流密度、pH、浴温度、攪拌状態）もCo含有比率に影響を与える因子である³⁾。上述のとおり、Co含有比率は電池特性に影響を与えるため、適正なCo含有比率が得られる条件で電解処理する必要がある。

*1 下松事業所 生産技術部 めっき技術グループ

*2 下松事業所 生産技術部 めっき技術グループ グループリーダー

また、実機連続ラインでの量産化を考慮した場合、Ni-Co合金めっき鋼板の電池特性を安定化するためにはCo含有比率に影響を与える因子をロングランで安定化させることが重要となってくる。上述した因子の内、電流密度は電解電流値と処理面積を調整することで一定に制御できる。pHと浴温度についても、それぞれpH自動調整装置とめっき浴クーラーの使用により従来のNiめっき同様に安定して処理することが可能である。その一方で、Ni-Co合金めっき浴中のNiイオンとCoイオンの濃度バランスは、カソード側での消費とアノード側での供給のバランスによって変化することが想定される。よって、製品のCo含有比率に応じてアノードからのNiイオンとCoイオンの供給バランスを制御する製造プロセスの確立が必要である。

そこで本報では、目標とするCo含有比率を得るための適正な処理条件およびNi-Co合金めっき浴中へのNiイオンとCoイオンの供給バランスの制御方法について、実験室レベルで検討した。また、それらの検討結果をもって、実機連続ラインで連続的に電解処理を行い、Ni-Co合金めっき浴中の金属イオン濃度およびNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率について連続操業での安定性を検証した。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 実験室でのNi-Co合金めっき鋼板の作製

めっき鋼板の基材には板厚0.2mmの冷延鋼板を用いた。供試冷延鋼板の化学成分をTable 1に示す。基材をアルカリ電解脱脂して水洗した後に、浸漬による硫酸酸洗を行って更に水洗することで前処理とした。次にワット浴にCoイオンを添加したNi-Co合金めっき浴を用いて、種々の条

Table 1 Chemical compositions for plated materials

Chemical compositions [wt.%]				
C	Si	Mn	P	S
≤0.045	≤0.030	≤0.220	≤0.020	≤0.012

件で電解処理することにより、Ni-Co合金めっきを施した。めっき後に水洗し、ドライヤーで乾燥させることにより、供試材を作製した。

2.1.2 実機連続ラインでのNi-Co合金めっき鋼板の作製

めっき鋼板の基材には、板厚0.2mmの冷延鋼板を用いた。この供試冷延鋼板の化学成分は、実験室でのNi-Co合金めっき鋼板の作製に使用したものと同様である。縦型処理タンクを有した連続電気めっきラインにおいて、基材コイルをアルカリ電解脱脂して水スプレーで水洗した後に、浸漬による硫酸酸洗を行ってさらに同様のスプレーで水洗することで前処理とした。その後、ワット浴を用いてその両面にNiめっきを施し、さらにその片面にNi-Co合金めっきを施した。なお、電解処理時のカソードの電流密度を一定とするために電解電流値と処理面積を調整した。Niめっき浴およびNi-Co合金めっき浴はそれぞれpHと浴温度が所定の管理範囲内となるように制御し、さらにめっき浴を攪拌するためにエアバブリングを使用し連続的に処理した。めっき後は水スプレーで水洗した後にホットエアドライヤーで乾燥させてから、コイル状に巻き取った。

2.2 検討方法および処理条件

2.2.1 実験室でのNi-Co合金めっきの処理条件の検討

前処理を施した基材について、Ni-Co合金めっき浴中のCoモル濃度比率およびカソード側の電流密度をそれぞれ変更した条件で電解処理を行い、形成されたNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率への影響を調査することで適正な処理条件を検討した。種々の処理条件をTable 2に示す。なお、電解処理時には箱型セルを用いて、カソード側の処理面積を1.2dm²とした。また、エアバブリングを常時使用すると共に、pHは4.0±0.2、浴温は60°Cとなるように調整しながら処理を行った。

2.2.2 実験室での金属イオンの供給方法の検討

金属イオンの供給バランスを制御する方法として、一部に不溶性アノードを使用し、金属塩化合物を適量添加する

Table 2 Processing conditions

No.	Ni-Co alloy plating bath compositions						Current density	pH	Bath temperature	Air flow rate
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	CoSO ₄ ·7H ₂ O	H ₃ BO ₃	Surfactant	Mole concentration ratio of Co				
	g/dm ³	g/dm ³	g/dm ³	g/dm ³	vol.%	%	A/dm ²	—	°C	dm ³ /sec
1	250	40	0	30	0.1	0.0	5~30	4.0±0.2	60	0.14
2	233		16			5.1				
3	218		32			10.2				
4	200		50			16.1				
5	188		64			20.5				
6	174		79			25.0				
7	157		96			30.8				
8	105		153			48.9				

ことで金属イオンを供給する方法がある。しかし、この方法は使用する薬剤量が多く、また不溶性アノードを使用するために可溶性アノードのみのプロセスに対して製造コストが高くなることが懸念される。

また、「金属成分をそれぞれ分離したアノード」や「合金そのものを使用したアノード」といった可溶性アノードを用いて金属イオンの供給バランスを制御する方法もある⁴⁾。しかし、Ni-Co合金めっき処理でNiアノードとCoアノードのそれぞれから金属イオンを供給する場合、目標とするCo含有比率に対応して、アノードの枚数やサイズを調整する必要があるために設備的な制限を受けることや設備改造に高額な投資が必要となる可能性があり、またCo含有比率に応じた設備の変更が必要となる。

そこで今回は、ペレット状のNiアノードとCoアノードを混合してチタン製バスケットに充填し、その混合する割合を調整することにより、金属イオンの供給バランスを制御することを検討した⁵⁾。ここで、NiアノードとCoアノードを混合する割合は、それぞれの総表面積の割合として決める必要がある。しかし、連続生産時における製造現場での管理を考慮して、それぞれ決まった形状のアノードを使用することで重量あたりの表面積がほぼ一定となることに着目し、NiアノードとCoアノードの合計重量に対するCoアノードの重量割合（以下、Coアノード混合比率）を調整することとした。

アノードには、ポリプロピレン製アノードバッグが装着されたチタン製バスケット内に種々のCoアノード混合比率でNiアノードとCoアノードを充填したものを使用し、箱型セル内で一定時間の電解処理を行った。当社実験室レベルで検討した場合、Ni-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率は電池性能および品質保証の観点からすると50wt.%程度にすることが望ましい¹⁾ので、処理条件はCo含有比率が50wt.%となるような条件に調整した。また、カソード側の電流密度は実機連続ラインでの操業を想定して10A/dm²とした。カソード側の処理面積は1.2dm²、チタン製バスケットのサイズは対極側の面で170mm×90mm、厚みは30mmである。一定時間の電解処理中には必要に応じて基材を交換すると共に、pHは4.0±0.2、浴温度は60℃となるように調整し、エアバブリングを常時使用した。定期的めっき浴を少量採取し、NiとCoのイオン濃度を測定してその推移を確認すると共に、Co含有比率の推移についても調査した。また、電解処理前後でNiアノードとCoアノードの重量を測定することで、それぞれの溶解量とそのバランスを調査した。

2.2.3 実機連続ラインでの混合アノードの効果の検証

Coアノード混合比率を調整した混合アノードを実機連続ラインで使用し、金属イオンの供給バランスを制御することでめっき浴中の金属イオン濃度を安定化する効果を検

証した。アノードには、ポリプロピレン製アノードバッグが装着された実機連続ライン用のチタン製バスケット内に所定のCoアノード混合比率でNiアノードとCoアノードを充填したものを使用し、縦型処理タンクの両パスに設置して電解処理を行った。目標とするCo含有比率の皮膜が得られるように、ライン運転開始前にめっき浴濃度と処理条件を調整した。連続運転中は、定期的めっき浴を少量採取し、NiとCoのイオン濃度を測定してその推移を確認すると共に、Co含有比率の推移についても調査した。更に、各金属イオン濃度とCo含有比率の工程能力指数を調査した。

2.3 評価方法

2.3.1 めっき量

実験室で作製した供試材は、蛍光X線分析装置（XRF、(株)リガク製 Simultix 12）と湿式分析によりNi-Co合金めっき皮膜中のNiとCoのめっき量を定量した。XRFではNi-K α 線とCo-K α 線を使用した。また、湿式分析では測定対象の裏面側をポリエステル製シールで被覆した後に、10vol.% HNO₃水溶液中に浸漬してNi-Co合金めっき皮膜を溶解させて測定溶液を作製した。この測定溶液について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES、(株)島津製作所製 ICPE-9000）によりNiとCoのイオン濃度を定量し、その結果からめっき量を算出した。測定波長には、Ni=231.604 nm、Co=228.616 nmを使用した。なお、XRFによる測定結果と湿式分析による算出結果は、両元素共に同程度の結果が得られることを確認した。この結果より、実機ラインで作製した供試材は、XRFのみでのめっき量を測定した。

なお、Ni-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率は(1)式により算出した。

$$Q = Q_{Co} / (Q_{Ni} + Q_{Co}) \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 Q はCo含有比率 [wt.%]、 Q_{Ni} はNiめっき量 [g/m²]、 Q_{Co} はCoめっき量 [g/m²]を示す。

2.3.2 めっき浴濃度

Ni-Co合金めっき浴中のNiとCoのイオン濃度は、ICP-AESにより定量した。測定装置は、実験室での検討には、(株)島津製作所製ICPE-9000を使用し、実機連続ラインでの検証試験ではセイコーインスツル(株)製 SPS7800を使用した。なお、測定波長はいずれの場合もNi=231.604 nm、Co=228.616 nmを使用した。

なお、Ni-Co合金めっき浴中のCoモル濃度比率は(2)式より算出した。

$$C = C_{Co} / (C_{Ni} + C_{Co}) \times 100 \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 C はCoモル濃度比率 [%]、 C_{Ni} はNiモル濃度 [mol/L]、 C_{Co} はCoモル濃度 [mol/L]を示す。

3. 結果および考察

3.1 実験室でのNi-Co合金めっきの処理条件の検討

3.1.1 Coモル濃度比率の影響

Ni-Co合金めっき浴中のCoモル濃度比率を変更して電解処理した時に得られたNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率の結果をFig.1に示す。この時、カソード側の電流密度は5,10および20A/dm²とした。この結果から、いずれの電流密度においても、Coモル濃度比率の上昇に応じてCo含有比率も上昇する傾向が確認でき、特にCoモル濃度比率が低い方が、Coモル濃度比率の変化に対するCo含有比率への影響が大きいことがわかる。このことから、Coモル濃度比率が低いめっき浴を使用して操業する場合、その管理はより厳密に行う必要があるといえる。なお、得られたNi-Co合金めっき皮膜の析出量の理論値に対する実績値の比率（以下、析出効率）を算出したところ、析出率はいずれも95～100%となっていた。

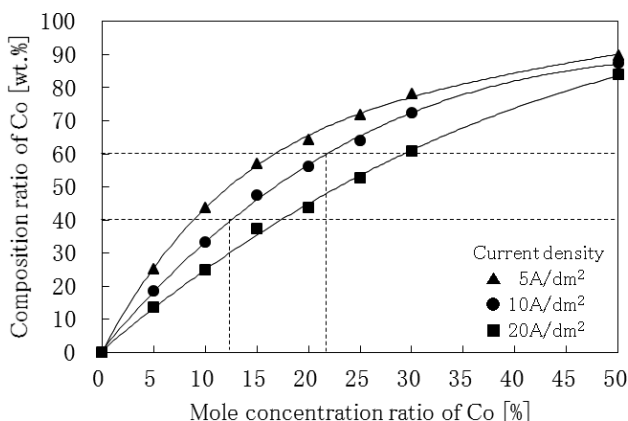


Fig.1 Relationship between composition ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating layer and mole concentration ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating bath

実機連続ラインでの操業条件を想定した場合、将来的な生産性向上は検討の余地があるが、現状ではカソード側の電流密度は10A/dm²程度が妥当であると考えている。実際には電池の構造やプレス方式により最適値は異なるため、仕様ごとに電池性能の評価を重ねてCo含有比率を決定する必要がある。例えば、Co含有比率50wt.%を中心として管理範囲40～60wt.%で品質管理を行う場合、実機連続ラインでは液流速等の違いによる影響から全く同じ条件とはならないが、Coモル濃度比率は12.6～22.3% (Δ9.7%)での厳密な管理が求められる。

また、Ni-Co合金めっきは異常共析系の合金めっきであり、Niより電気化学的に卑な金属であるCoが優先的に析出することが知られている^{4,6-11)}。よって、仮にCo含有比率50wt.%のめっき皮膜を形成させる場合、めっき浴の組成としてはNiよりもCoのイオン濃度を低くする必要があ

り、必然的にCoのイオン濃度をより厳密に制御する必要がある。

3.1.2 カソード側における電流密度の影響

カソード側の電流密度を変更して電解処理した時に得られたNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率の結果をFig.2に示す。この時、Coモル濃度比率5.1, 16.1および30.8%のNi-Co合金めっき浴を使用した。この結果から、いずれのCoモル濃度比率においても、電流密度が高いほど得られためっき皮膜中のCo含有比率は低くなり、また高電流密度になるほど、電流密度の変化に対するCo含有比率の変化量が少なくなることが確認できる。なお、得られためっき皮膜の析出率はいずれも94～100%となっていた。

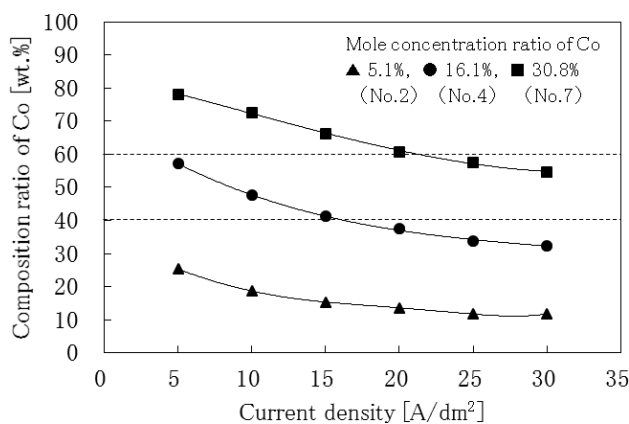


Fig.2 Relationship between composition ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating layer and current density

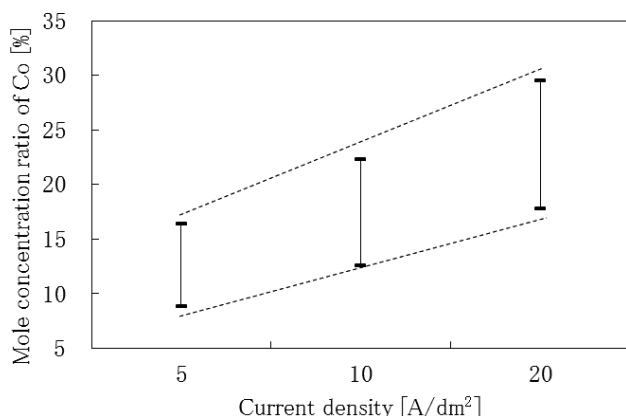
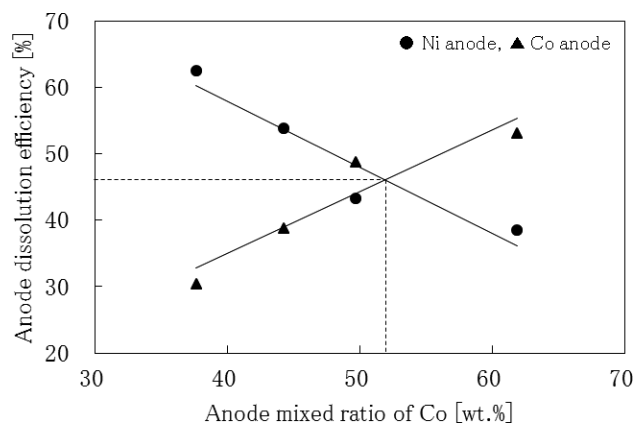
ただし、実機連続ラインでの操業では、カソード側の電流密度は電解電流値と処理面積により任意に調整でき、かつ一定に保つことが可能であるため、上述のCoのイオン濃度を管理範囲内でいかに安定化させることができるかが品質安定化のために重要である。

その一方で、Fig.1において、電流密度ごとのCoモル濃度比率とCo含有比率の関係を改めて比較してみると、仮にCo含有比率の管理範囲を40～60wt.%とする場合、Coモル濃度比率の変化に対するCo含有比率の変化量は高電流密度側の方が緩やかであることがわかる。このことは、Table 3およびFig.3に示すように電流密度5～20A/dm²では、電流密度を高く設定する方が、目標のCo含有比率に対するCoモル濃度比率の管理範囲を広くできることを示唆している。

これらの結果より、Coモル濃度比率およびカソード側の電流密度がCo含有比率に与える影響の傾向とそれぞれ適切な値として電解処理することで任意のCo含有比率のめっき皮膜を得ることができる条件を把握できた。ただし、実際に生産する製品の仕様や液流速の違い等の影響も考慮して、実機連続ラインで確認し、適切な操業条件を決定する必要がある。

Table 3 Difference in mole concentration ratio of cobalt with composition ratio of cobalt in range of 40-60 wt.%

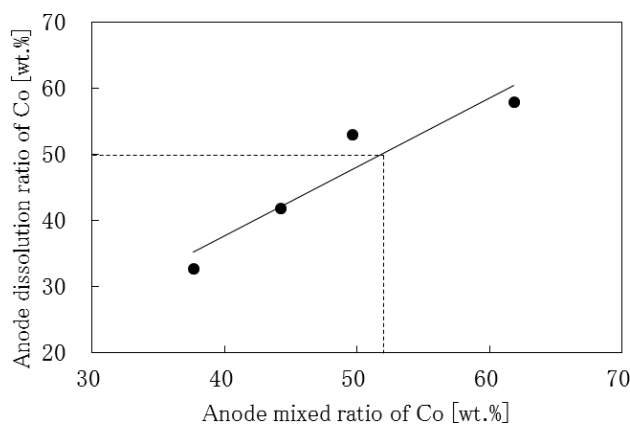
Current density [A/dm ²]	Mole concentration ratio of Co [%]		
	40 wt.% (①)	60 wt.% (②)	Difference (②-①)
5	8.9	16.4	7.5
10	12.6	22.3	9.7
20	17.8	29.5	11.7

**Fig.3** Difference in mole concentration ratio of cobalt with composition ratio of cobalt in range of 40-60 wt.%**Fig.4** Relationship between anode dissolution efficiency and anode mixed ratio of cobalt in the nickel-cobalt mixed anode

3.2 実験室での金属イオンの供給方法の検討

目標とする金属含有比率で合金めっき皮膜を析出させた場合、めっき浴中からは金属含有比率に応じた金属イオンが消費される。そのため、めっき浴中の金属イオンの濃度バランスを一定に保つためには、析出によって消費された金属イオンと同量の金属イオンの供給が必要となる。ここでは、実機連続ラインでの操業を想定して、混合アノードによる安定した金属イオンの供給方法を実験室レベルで検討した。

カソード側の電流密度を10 A/dm²としてNi-Co合金めっき処理した時のCoアノード混合比率に対するNiアノードとCoアノードの溶解効率の関係をFig.4に、それぞれのアノード溶解効率の合計と得られたNi-Co合金めっき皮膜の析出効率の合計をTable 4に示す。また、Coアノード混合比率に対するCoアノード溶解比率の関係をFig.5に示す。ここで、Fig.4のアノード溶解効率はアノードの溶解量の理論値に対する実績値の比率を表し、Fig.5のCoアノード溶解比率は混合アノード中に含まれるアノード

**Fig.5** Relationship between anode dissolution ratio of cobalt and anode mixed ratio of cobalt in the nickel-cobalt mixed anode

(Ni,Co) の合計溶解量に対するCoアノードの溶解量比率のことである。

種々のCoアノード混合比率に調整した混合アノードを使用して電解処理したところ、Coアノード混合比率が上

Table 4 Total anode dissolution efficiency and Total plating efficiency

	Anode mixed ratio of Co [wt.%]					
	0.0	37.6	44.3	49.7	61.9	100.0
Total anode dissolution efficiency [%]	96.5	93.0	92.8	92.1	91.6	94.9
Total plating efficiency [%]	94.6	97.2	99.8	96.6	96.0	92.8

昇するに従ってNiアノード溶解効率が低下し、その一方でCoアノード溶解効率は増加する傾向を示した。そして、Coアノード混合比率を調整することでCoアノード溶解比率を制御できる可能性が示唆された。このとき、いずれのCoアノード混合比率においても、アノード溶解効率の合計は91～97%、また析出効率の合計も94～100%であったことから、溶解効率と析出効率の著しい低下は見られなかった。

ここで、Co含有比率50wt.%となるようにNi-Co合金めっきを行う場合、めっき浴中からNiイオンとCoイオンが50%の割合で消費されるため、めっき浴中の金属イオンの濃度バランスを安定化するには、混合アノードからCoアノード溶解比率が50wt.%となるようにそれぞれのイオンを供給する必要がある。よって、Fig.5の結果を考慮するとCoアノード混合比率を52wt.%に調整する必要があると読み取れる。なお、このときFig.4の結果を見てみると、NiアノードとCoアノードのアノード溶解効率はいずれも48%程度となっており、Ni-Co合金めっき皮膜中のNiとCoの析出効率を算出したところ、共に48%程度であった。この結果から、目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率に調整することで、NiイオンとCoイオン

の消費と供給のバランスを制御でき、かつめっき浴中の金属イオン濃度を安定化できることが示された。

そこで、実験室レベルで一定時間の電解処理を行い、Ni-Co合金めっき浴中の金属イオン濃度およびNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率の推移を確認した。このとき、Co含有比率の目標値は50wt.%とし、処理条件はTable 2のNo.4とした。また、実機連続ラインでの操業を想定して、カソード側の電流密度は10A/dm²とした。

Fig.6に処理面積に対するNiイオン濃度 (a)、Coイオン濃度 (b)、Coモル濃度比率 (c) およびCo含有比率 (d) の推移を示す。Coアノード混合比率を50wt.%とした場合、Niイオン濃度とCoイオン濃度はほぼ一定に推移しており、電解処理前後でのそれぞれのイオン濃度の変化量はΔ1.2g/dm³とΔ2.8g/dm³であった。また、Coモル濃度比率については各イオン濃度の変動が小さかったため緩やかに推移し、その変化量はΔ3.4%程度であった。その一方で、Coアノード混合比率60wt.%の場合では、各イオン濃度は混合比率50wt.%の結果よりも大きく増減しており、それぞれのイオン濃度の変化量はΔ4.2g/dm³とΔ5.8g/dm³であった。それに伴いCoモル濃度比率もΔ8.3%と大きく変動した。このことから、Co含有比率50wt.%で連続的に電

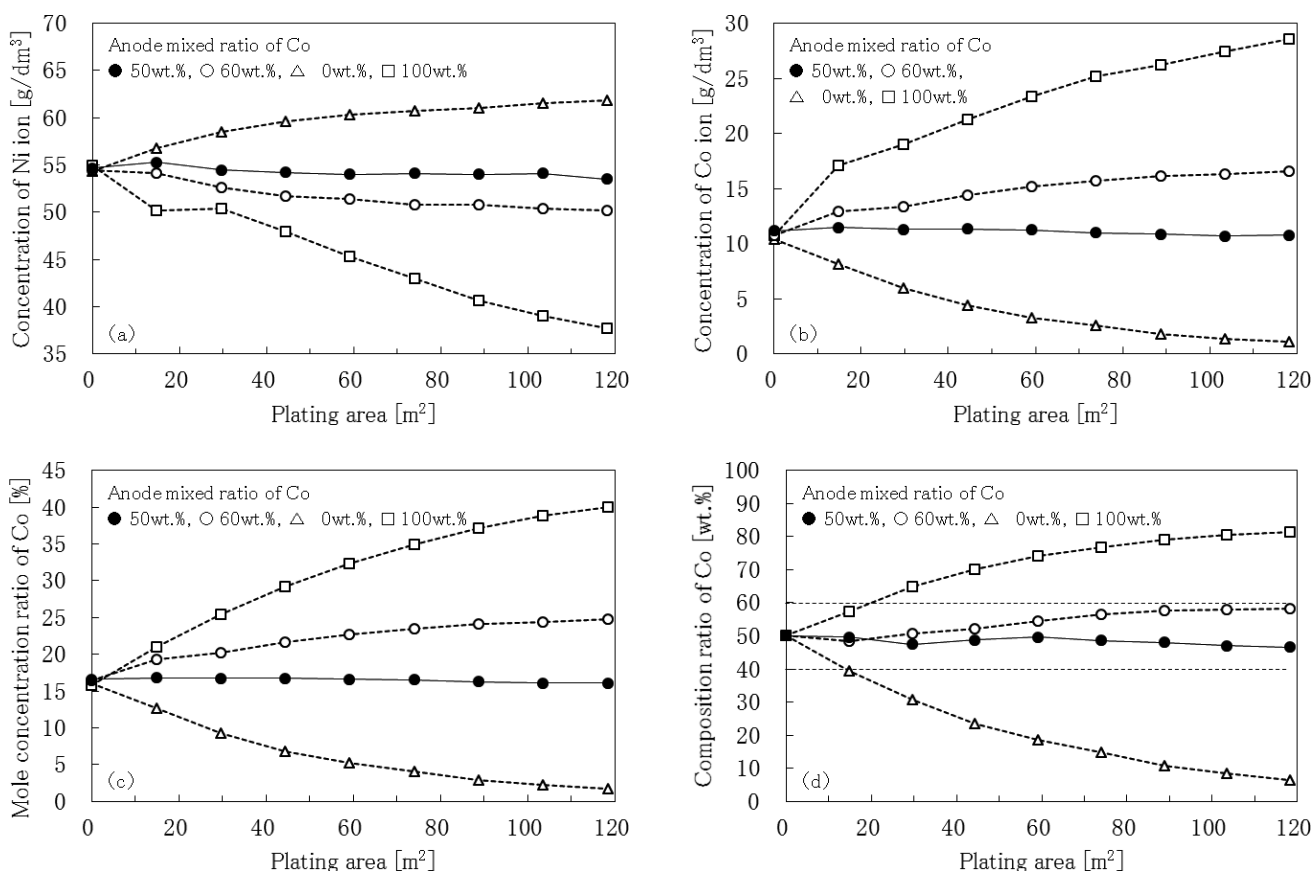


Fig.6 Variation of (a), (b), (c) and (d) as a function of plating area in the laboratory
 (a) Concentration of nickel ion in the plating bath
 (b) Concentration of cobalt ion in the plating bath
 (c) Mole concentration ratio of cobalt in the plating bath
 (d) Composition ratio of cobalt in the plating layer

解処理する場合、適正な混合比率は50wt.%程度であると推察される。

また、Co含有比率の結果を見てみると、混合比率50wt.%では中心値の50wt.%付近でほぼ安定して推移しており、処理面積120m²に対して Δ 2.6wt.%程度しか減少していない。その一方で、混合比率60wt.%では Δ 8.3wt.%増加しており、仮にCo含有比率50wt.%を中心として管理範囲40～60wt.%で品質管理を行う場合、Co含有比率は上限値である60wt.%付近まで到達し、さらに処理面積が増えると混合比率50wt.%よりも早い段階で管理範囲を超えることが予想される。

以上の結果から、目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率の混合アノードを使用することで、Ni-Co合金めっきの析出とアノードの溶解すなわちめっき浴中へのイオン供給のバランスを連続的、かつ一定に制御できることを実験室レベルで確認した。

3.3 実機連続ラインでの混合アノードの効果の検証

これまで、Ni-Co合金めっきの適正な処理条件および安定した金属イオンの供給方法について実験室レベルで検討した。そこで、上述の検討結果をもって、実機連続ライン

で連続的に電解処理を行い、Ni-Co合金めっき浴中の金属イオン濃度およびNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率について連続操業での安定性を検証した。

当社実験室や客先での電池性能の評価結果をもとにCo含有比率の目標値と管理範囲を設定し、その管理範囲内のNi-Co合金めっき皮膜が得られるようにあらかじめ条件出し等を行って処理条件を調整した。また、混合アノードについても、Co含有比率の目標値に対して適正なCoアノード混合比率を選択し、実機連続ラインの縦型処理タンクに設置した。

Fig.7に処理面積に対するNiイオン濃度 (a), Coイオン濃度 (b), Coモル濃度比率 (c) およびCo含有比率 (d) の推移を示す。Niイオン濃度とCoイオン濃度はいずれも管理範囲を外れることなく推移しており、その結果、Coモル濃度比率についても管理範囲の中心値付近で安定した推移を示した。また、Coモル濃度比率の工程能力指数(Cpk)を算出したところ、Cpk=3.63の結果が得られた。一般的に、工程能力指数はCpk \geq 1.33であることが望ましいとされているが、今回得られた結果は、Cpk \geq 1.33に対して非常に高い値を示していることから、混合アノードによる金属イオンの供給は十分に安定して制御できているこ

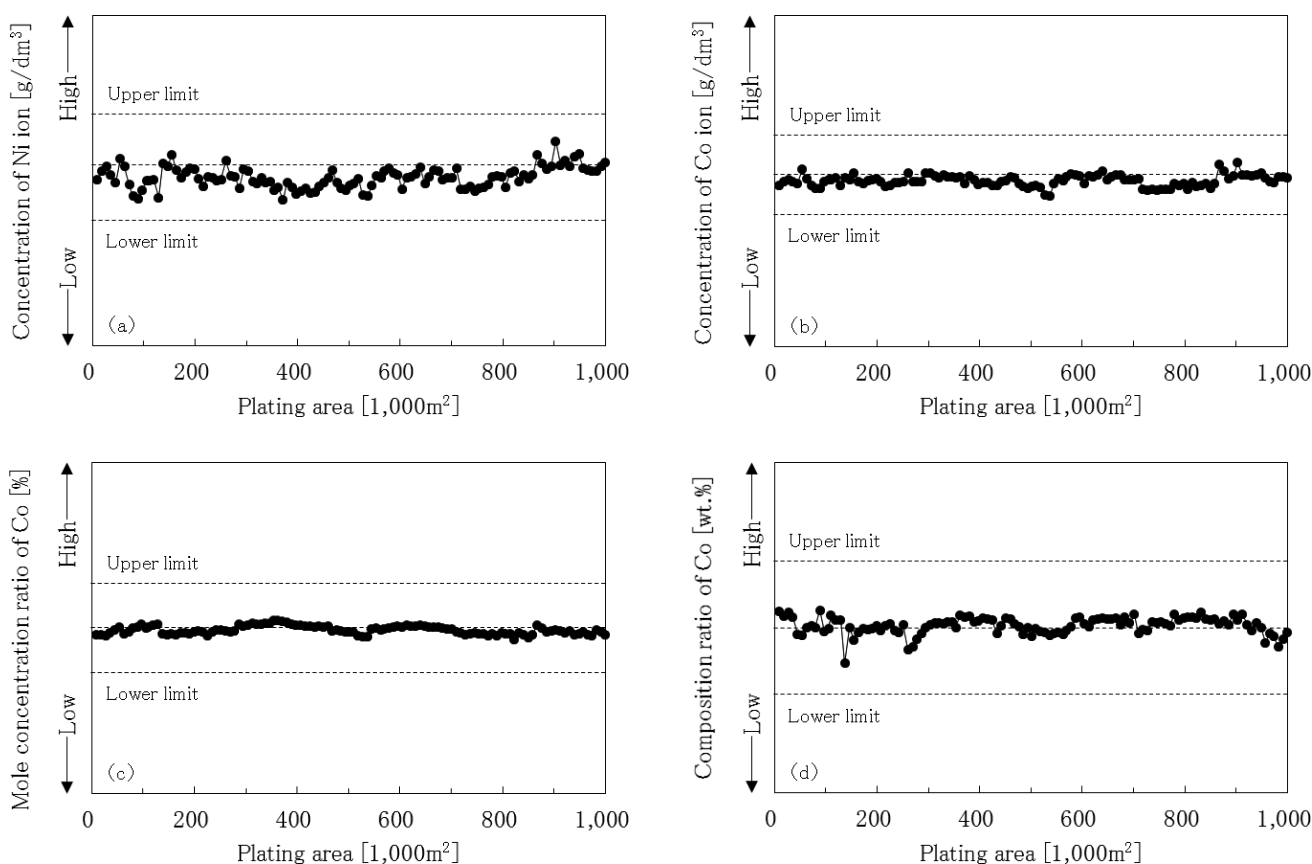


Fig.7 Variation of (a), (b), (c) and (d) as a function of plating area in the continuous manufacturing line
 (a) Concentration of nickel ion in the plating bath
 (b) Concentration of cobalt ion in the plating bath
 (c) Mole concentration ratio of cobalt in the plating bath
 (d) Composition ratio of cobalt in the plating layer

とがわかった。

さらに、金属イオンの供給バランスが安定化され、かつCo含有比率に影響を与える因子を一定にして連続電解処理したことでCo含有比率についても管理範囲を超えることなく、ほぼ中心値付近で制御することができた。なお、Co含有比率の工程能力指数についても、Cpk=2.44の非常に高い値が得られている。

以上の結果から、Co含有比率に影響を与える因子（電流密度、pH、浴温度、攪拌状態）を一定となるように調整し、かつ目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率の混合アノードを使用することでNi-Co合金めっき浴中の各金属イオン濃度の推移を安定化できることを実機連続ラインで検証することができた。これによって、Co含有比率すなわち製品の品質を安定して連続的に生産できることが示された。

4. 結言

本報では、アルカリマンガン乾電池正極缶用Ni-Co合金めっき処理鋼板の連続製造技術を確立するために、目標とするCo含有比率を得るための適正な処理条件およびNi-Co合金めっき浴中へのNiイオンとCoイオンの供給バランスの制御方法を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Coモル濃度比率が上昇するに従ってCo含有比率も上昇する傾向を示し、特にCoモル濃度比率が低い方が、Coモル濃度比率の変化によるCo含有比率への影響が大きい。
- (2) 電流密度が高いほどCo含有比率は低くなる傾向を示し、また高電流密度になるほど、電流密度の変化に対するCo含有比率の変化量が少なくなる。さらに、高電流密度ほど目標のCo含有比率に対するCoモル濃度比率の管理範囲を広くできる。

- (3) 目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率の混合アノードを使用することで、Ni-Co合金めっきの析出とアノードの溶解すなわちめっき浴中へのイオン供給のバランスを連続的、かつ一定に制御できる。これによって、Ni-Co合金めっき浴中のNiイオン濃度、Coイオン濃度およびCoモル濃度比率をほぼ一定に維持することができ、それに伴いNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率を安定して生産することが可能となった。

引用文献

- 1) 吉岡興, 堀江慎一郎, 石原和彦, 友森龍夫: 東洋鋼鋳, **39** (2017), 7.
- 2) 榎本英彦, 小見崇: 合金めっき, 日刊工業新聞社, 東京, (1987), 122.
- 3) 表面技術協会編: 表面処理工学, 日刊工業新聞社, 東京, (2000), 51.
- 4) 榎本英彦, 小見崇: 合金めっき, 日刊工業新聞社, 東京, (1987), 167.
- 5) 國廣考史, 松重大輔, 岡松栄次: WO2014061352 A1.
- 6) A.Brenner: Electrodeposition of Alloys, **2** (1963), 222.
- 7) H.Dahms and I.M.Croll: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), 771.
- 8) 青谷薫: 合金めっき I, 槇書店, 東京, (1999), 3.
- 9) 東敬, 福島久哲: 金属表面技術, **27** (1976), 162.
- 10) 倉知光夫, 迫田章人: 金属表面技術, **31** (1980), 512.
- 11) 秋山徹也, 福島久哲, 東敬: 鉄と鋼, **72** (1986), 918.

ステンレス基材上へのダイレクト高被覆極薄貴金属 無電解めっきを可能とする特殊表面改質技術*

鶴田知之*¹・迎展彰*²・吉田隆広*³・嶋田和正*⁴

Specific Surface Pretreatment Technology for Direct Electroless Precious Metals Plating
on Stainless Steel Substrates with High Coverage and Ultrathinness

Tomoyuki TSURUDA, Nobuaki MUKAI, Takahiro YOSHIDA, Kazumasa SHIMATA

Synopsis : Various internal materials have been used as components of Polymer Electrolyte Fuel Cell because of having high electrical conductivity and high corrosion resistance. For example, a stainless steel substrate as a separator, on which a precious metal such as Au and Pd is coated, are well-known. When Au is plated on such a stainless steel substrate, an underlying Ni plating layer is usually formed on the surface in order to improve adhesion between the Au layer and the substrate. Under corrosive environment, however, when pinholes on the Au layer occur frequently, the Ni dissolves from the base Ni plating layer and the Au layer might be peeled off finally. Furthermore a large amount of metal dissolves from the stainless steel base material by galvanic corrosion. Generally the increment in Au layer thickness is effective for preventing pinholes. However in cost performance, it is unreasonable for the Au layer thickness to be thinner than that in present state.

By adjusting the thickness of oxide film on the stainless steel surface and by special modification treatment without using original underlying Ni plating process, Toyo Kohan has developed a thin precious metal plated stainless steel with good coverage and adhesion, which is excellent in corrosion resistance and conductivity. In this paper, we discuss the performance of this plating material and the deposition mechanism of Au plating by analyzing the structure.

Keywords : electroless plating ; precious metals ; stainless steel ; pretreatment ; corrosion resistance

1. 緒言

Auを中心とした貴金属は耐食性、導電性の観点で優れた性能を有していることから、コネクタ、スイッチ、もしくはプリント配線板などに使用されている。また、2020年の東京オリンピックやエネルギー源の多様化に向けて水素社会の実現が叫ばれており、固体高分子型燃料電池が再び脚光を浴び、ガス会社や自動車会社からこの燃料電池が市販されるような時代に変化してきている。特に固体高分子型燃料電池の内部材料には、高導電性だけでなく高耐酸性も必要であるため、基材にはステンレスを用いることもあり、近年ではチタンも用いられている。高導電性ととも

に高耐食性を確保するためには、基材にカーボンコーティングだけでなく、AuやPt、Pd等の貴金属を成膜することも多いが、Auに関しては、新たな可能性を見出す新しいAuめっき技術として硬質めっきの研究¹⁾や、高価なAuの薄膜化の研究^{2,3)}も盛んに行われている。一方、基材となるステンレスについても、耐食性を向上させるために合金元素を添加する研究⁴⁾等が行われている。このようなステンレス表面にAuめっき層が形成されたAu被覆ステンレス材においては、通常、ステンレス表面とAuめっき層の密着性を向上させるため、Auめっき層を形成させる前にステンレス基材上に下地Niめっき層が形成される。この下地Niめっき層上にAuめっき層を形成した際、Auめっき層にピンホールが多く発生すると、腐食環境下においては

* 「表面技術, Vol.66(2015), 514 - 517」に加筆し掲載

*1 技術研究所 研究部 電子材料グループ チームリーダー

*2 技術研究所 研究部 電子材料グループ グループリーダー

*3 技術研究所 研究部 電子材料グループ

*4 技術研究所 研究部 電子材料グループ 主事

下地Niめっき層からNiが溶出し、Auめっき層の剥離が発生するだけでなく、ガルバニック腐食により腐食が加速し、ステンレス基材からも多量の金属が溶出する問題がある。一般的にピンホールを低減するためにはAuめっき層を厚膜化させるが、一方では高価なAuの使用量を削減するためにAuの厚みを薄くすることが実用上必要となり、Auめっき層の被覆率が著しく低下することに伴って、前述のようにAuめっき層の密着性が低下するとともに、下地Ni層の溶出およびステンレス基材からの金属が溶出するという不可避的な側面がある。さらに、貴金属をめっき液中でイオンとして保持するためにはシアンが多く用いられているが、このめっき液は毒性が高く、環境への影響が大きいという側面もある。

本研究は、これらの実状に鑑みてなされたものであり、下地Niめっき層を形成することなくAuを中心とした貴金属めっき層を薄膜化させた場合においても、被覆率および密着性を向上させることができ、これにより、耐食性かつ導電性に優れ、同時にコスト的にも有利な貴金属めっき被覆ステンレス材を主に固体高分子型燃料電池分野に提供することが目的であり、また、環境調和および作業環境の安全性の観点からノーシアン系浴を用いることを研究指針とした。これらのめっき被覆ステンレス材を提供するためには、ステンレス表面のめっき前処理工程における酸化膜厚みの調整および特殊改質による特異的組成変質がキーテクノロジーであり、本報では、この特異的変質の発現条件、化学構造の解析によるAuめっきの析出機構と本めっき材料の性能について述べる。

2. 実験方法

2.1 サンプル作製方法

供試材には一般的に高い耐食性を有するSUS316L板(厚み:0.2mm)を用いた。

無電解めっきにおいては、めっき前の表面状態(酸化膜厚み、清浄度など)が重要な因子であり、本実験では、無電解めっきの前処理として酸化膜厚みを調整後、表面改質処理を施し、無電解めっきを行った。

2.1.1 基材表面の前処理

SUS316Lの表面を洗浄後、非酸化性の酸を用いて、濃度、温度、浸漬時間を変化させ、表面のエッチングを行った。その後、酸化性の酸を用いて表面調整を行った。

2.1.2 表面改質処理および無電解めっき

前項の前処理により基材表面の酸化膜厚みを調整後、非酸化性の単独の酸、あるいは混酸、A、B、およびCを用いて、濃度、温度、浸漬時間を変化させ、SUS316Lの表面改質を行った。

各表面改質後、水洗を行い、置換型無電解Auめっき処理を行った。置換型ノーシアン系無電解Auめっき液には奥野製薬工業(株)製フラッシュゴールドNCを用い、めっき温度を70°Cとし、5分間めっきを行った。また、他貴金属のノーシアン系の無電解めっき処理の試みも行い、Pdめっき液には奥野製薬工業(株)製パラトップを用い、めっき温度を60°Cとし、40秒間めっきを行った。Ptめっき液には日本高純度化学(株)製IM-Ptを用い、めっき温度を55°Cとし、3分間めっきを行った。

2.2 各種評価方法

2.2.1 無電解貴金属めっきのめっき性確認

各貴金属の析出有無の評価は蛍光X線分析装置(株)リガク製 ZSX-100e)により行い、析出金属が検出された場合を○、検出されなかった場合を×とした。

また、密着性の評価は、粘着テープ(ニチバン(株)製 ナイスタック強力タイプ)をめっき表面に貼り付け、テープを剥離させ、テープへのめっき膜残りを観察することにより行い、剥離が無かった場合を○、一部剥離した場合を△、全面剥離した場合を×、めっき膜が形成されず評価不能であった場合をN.D.(No Data)とした。めっき厚みの評価は、めっき材を4cm²に切り出し、めっき皮膜を王水6mlに溶解させた後、純水を加えて100mlに調整した溶液中の貴金属量をICP-AES(株)島津製作所製 ICPE-9000)で測定し、その質量をめっき厚みに換算した。めっき被覆率の評価は、めっき表面を走査型電子顕微鏡SEM(株)日立ハイテクノロジー製 S-4800)にて観察し、SEM写真を明度閾値で2元化することで画像処理した後、めっき層が形成された面積の割合を測定することにより行った。

2.2.2 めっき材の性能評価

(1) 耐食性

Auめっき層が形成されためっき材について、縦35mm、横20mmの面積が露出するようにポリイミドテープでマスキングし、pH=1.0、温度90°Cの硫酸水溶液に100時間浸漬した後、めっき材を取り出し、硫酸水溶液中に溶出した金属イオン(Fe、Cr、Mo、Ni)の質量濃度(g/L)をICP-AES(株)島津製作所製 ICPE-9000)で測定することにより耐食性評価を行った。なお、比較には、めっきを行っていない無垢のSUS316Lを用いた。

(2) 導電性

Auめっき層が形成されためっき材について、接触抵抗の測定を行った。接触抵抗の測定は、固体高分子型燃料電池で一般的に行われている測定方法とした。まず、めっき材を縦20mm×横20mmにカットし、めっき材の表面および裏面にカーボクロス(東レ(株)製 TGP-H-090)を介して銅製の電極をサンドイッチし固定した。次いで、銅電極に一定の荷重を加えながら、抵抗計(日置電機(株)製 ミリ

オームハイテスタハイテスタ3504)を用いて、めっき材をサンドイッチした上下のカーボンクロス間の抵抗を測定した。なお、比較には、めっきを行っていない無垢のSUS316Lを用いた。

2.2.3 SUS316L基材の表面状態の解析

前処理あるいは表面改質処理前後におけるSUS316L表面の表面状態を、組成変化に対して走査型オージェ電子分光分析装置(日本電子(株)製 JAMP-9500F)、化学結合変化に対してX線光電子分光装置(アルバックファイ(株)製 Versa Probe II)、断面変化に対して透過型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製 HF-2700)、化学構造変化に対して透過型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製 HF-2000)を用いて解析した。また、表面の酸化膜の厚みは、走査型オージェ電子分光分析装置を用いて各種元素の分布状態を深さ方向に分析し、表面から酸素の強度が下点で一定になる部分とした。

3. 実験結果

3.1 前処理による酸化膜厚み調整

前処理前のSUS316Lの表面状態をFig.1に示す。酸化膜厚みは、同一基材表面においても分析点によって4nmから20nm程度であり、不均一であった。無電解めっきにおいては、表面状態がめっき密着性、被覆性に大きく影響することから、この状態では均一なめっきを行うことが困難であると推測される。

そこで、前処理により酸化膜厚みの調整を行った。Fig.2に各処理工程後の酸化膜厚みを示す。酸化膜厚みの異なるSUS316Lを非酸化性の酸によるエッチング処理により各表面の酸化膜は大幅に除去できたことを確認した。確認された酸化膜は、サンプル作製後の大気中での酸化によるものであると考える。なお、その他の酸化性の酸あるいは混酸においても、濃度、温度、浸漬時間を調整することで同様の効果を確認している。さらに、このような表面状

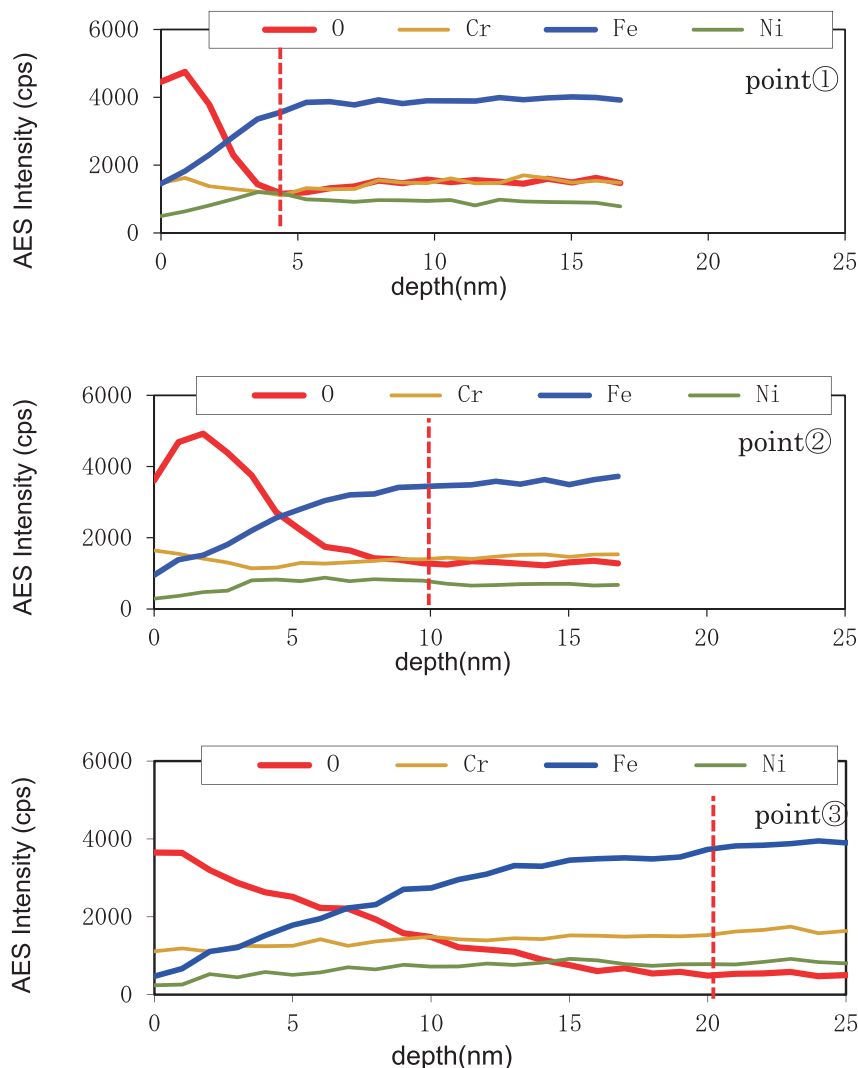


Fig.1 Oxidation film thickness of the stainless steel surface

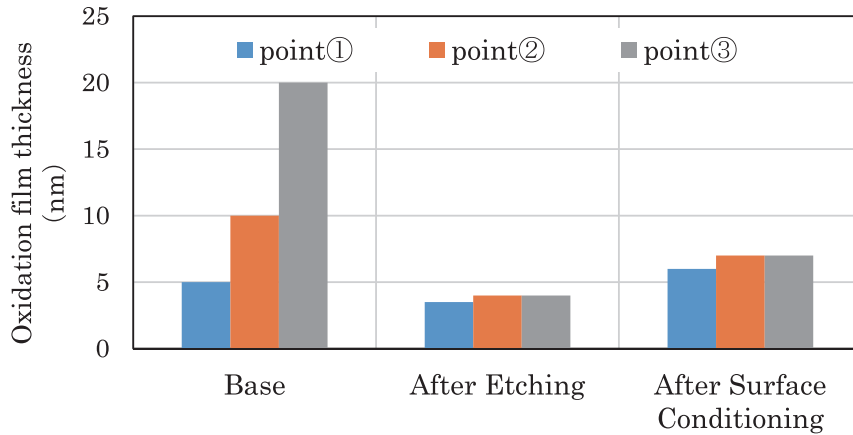


Fig.2 Oxidation film thickness of the stainless steel surface after the preprocessing

態を有するSUS316Lを酸化性の酸による表面調整処理を行うことによって各表面の酸化膜厚みが薄く均一に形成できることが分かった。なお、薄い酸化膜を形成しない表面では、後に示す表面改質処理による効果が得られない場合があった。

3.2 表面改質とめっき性および密着性の関係

Table 1に表面改質条件とめっき性および密着性の調査結果を示す。酸BおよびCで表面改質を行った場合は、いずれの条件下においても、めっきが全く進行しなかった。一方、酸Aで表面改質を行った場合において、特定の条件下では、めっき性も良好、かつ密着性も良好なAuめっき膜が得られることがわかった。この酸Aの、濃度、温度、浸漬時間の相関を取ると、濃度をx [体積%] (ただし、 $20 \leq x \leq 25$)、温度をy [°C]、浸漬時間をz [秒]とした場合、前述のようにめっき性、密着性を満たす相関式は、

$$0.6 \times 10^6 \leq x^2 \cdot (y-40)^2 \cdot \sqrt{z} \leq 3.0 \times 10^6 \quad \dots \dots (式1)$$

であることがわかった。すなわち、酸Aにより、この相関式を満たす表面改質を行えば、SUS316L基材上に下地層を挿入せず、ダイレクトにめっき性、密着性が良好なAuめっきが可能となる。また、この相関式を満たす条件下でSUS316L基材表面を改質すれば、他貴金属として無電解Pdめっき、無電解Ptめっきも同様の現象が発現することも見出された。

Fig.3にSUS316L基材上にダイレクトに無電解めっきしたAuめっき膜、Pdめっき膜、およびPtめっき膜の表面のSEM画像を示す。各めっき膜のめっき厚みは、ICP-AESによる分析から、各々3nm、10nm、20nmであった。これらのめっき膜の被覆率を算出すると、極めて薄いめっき膜にも関わらず、Auめっき膜では98.2%、PdおよびPtめっき膜では100%であった。

3.3 めっき膜の性能

Fig.4にAuめっき材の性能として、耐食性および接触抵

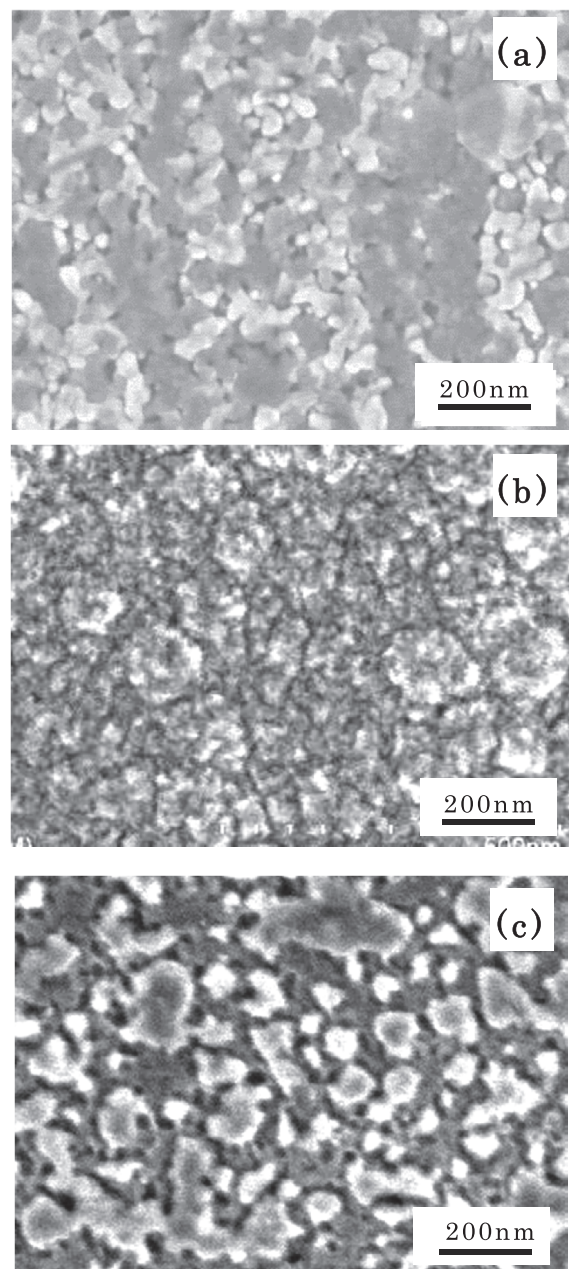


Fig.3 SEM image of Au (a), Pd (b) and Pt (c) plating film surface

Table 1 Surface modification and plating properties (N.D.:No Data)

Kind of acid	Cncentration (vol%)	Temp. (°C)	Immersion time (sec.)	Au plated layer		
				Plating Property	Interfacial Adhesion Property	
A	25	70	5	○	○	
			10	○	○	
			15	○	○	
			20	○	○	
		50	60	120	○	○
			180	300	○	○
				600	○	○
	20	70	20	○	○	
			40	○	○	
			60	○	○	
		60	60	○	○	
	50	300	○	△		
	25	70	30	○	×	
			60	○	×	
			300	○	×	
	10	70	30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
	5	70	30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
B	25	60	10	×	N.D.	
			30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			120	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
	10	60	30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
	5	60	30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
C	10	70	30	×	N.D.	
			60	×	N.D.	
			300	×	N.D.	
No treatment				×	N.D.	

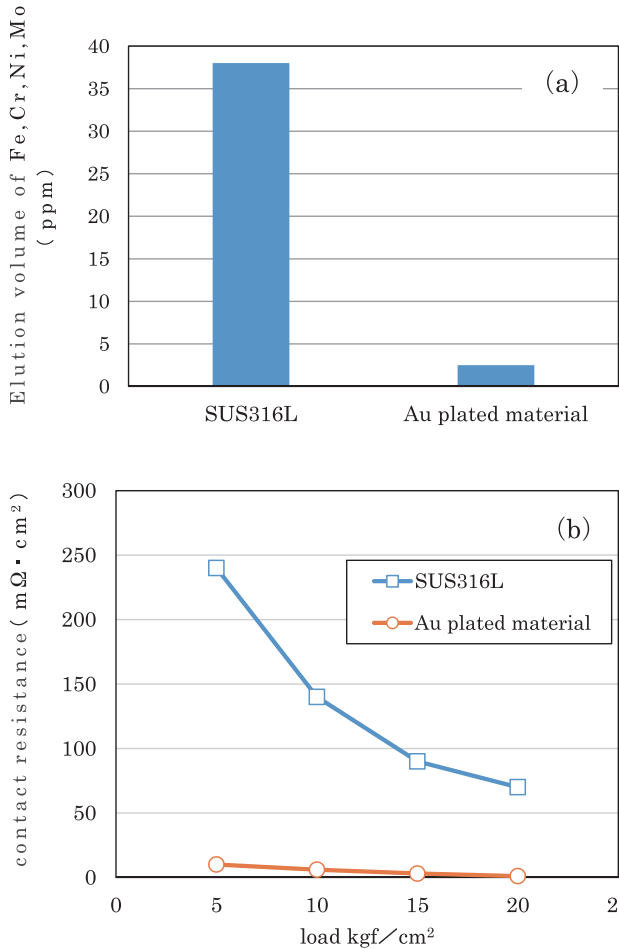


Fig.4 Corrosion resistance (a) and contact resistance (b) of Au plated material

抗を示す。耐食性については、無垢のSUS316L基材がFe, Cr, Mo, Niの総溶出量が38ppmであるのに対して、Auめっき材ではピンホール起因のガルバニック腐食が進行することが無く、総溶出量は3ppmであり、無垢のSUS316Lよりも高耐食性となることがわかった。また、固体高分子型燃料電池の内部材料において重要な性能である接触抵抗についても、荷重によらず、SUS316L基材よりも著しく低いことがわかった。これらの結果は被覆率が如何に高いかを裏付ける結果とも言える。

3.4 SUS316Lの表面状態の解析

Fig.5にSUS316L表面の改質後表面のAESにより検出されたCr/O強度比およびCr/Fe強度比をプロットした結果を示す。Table 1に示しためっき性および密着性が良好となる条件と各強度比を照合すると、Cr/O=0.05 ~ 0.20, Cr/Fe=0.50 ~ 0.80となる表面組成の場合においてのみ、めっき性および密着性が良好なめっきが可能となることがわかった。さらに、Fig.6に(式1)を満たす酸Aの濃度25体積%, 温度70°C, 浸漬時間10秒と(式1)を満たさない浸漬時間60秒および表面改質無しのSUS316L基材表面のFe 2p軌道, Ni 2p軌道, およびCr 2p軌道のXPSによる化学

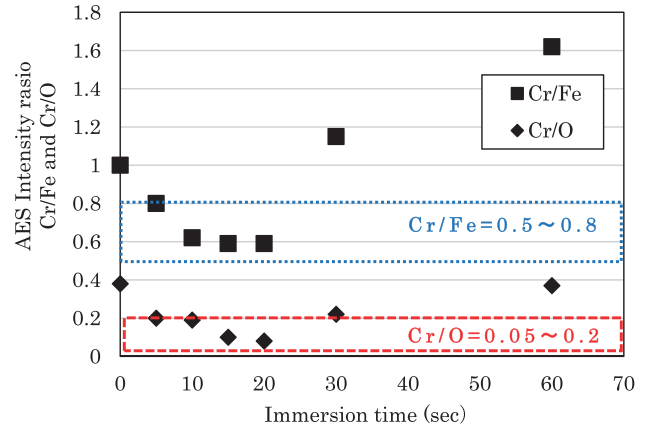


Fig.5 AES intensity ratio of Cu / Fe and Cu / O according to pickling immersion time

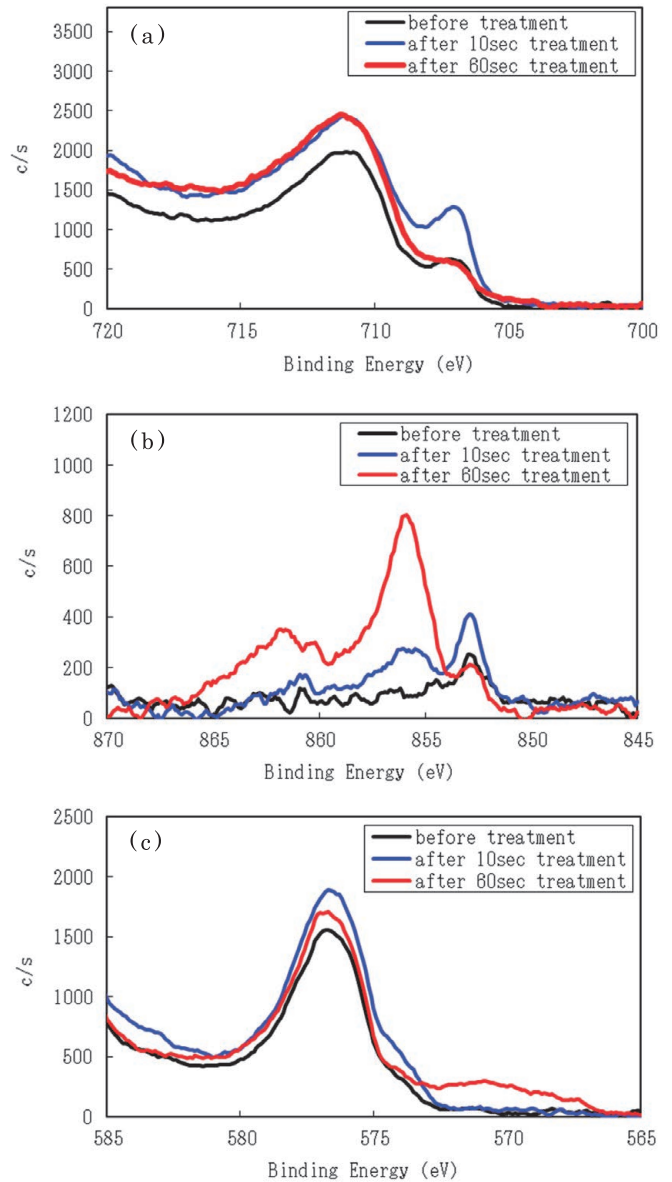


Fig.6 XPS peak shift of Fe 2p (a), Ni 2p (b) and Cr 2p (c) by pickling treatment time

結合変化を示す。(式1)を満たす表面には、Fe 2p軌道において707eV付近にFe (metal) ピークが強く発現しており、なおかつ、Ni 2p軌道において853eV付近にNi (metal) ピークが強く発現した。一方、浸漬時間60秒および表面改質無しの表面には、このような強いFe (metal)、Ni (metal) のピークは無く、また、浸漬時間60秒に限っては、857eV付近にNiの酸化物形成を示唆するNi-Oのピークが顕著に発現した。また、Fig.7に(式1)を満たす酸Aの濃度25体積%、温度70°C、浸漬時間10秒と(式1)を満たさない浸漬時間60秒および表面改質無しのSUS316L基材表面の断面TEM写真および電子線回折パターンを示す。未処理のSUS316L表面は平滑であり、Crを主成分とした $MnCr_2O_4$ の酸化膜が存在していた。また、(式1)を満たす浸漬時間10秒後ではXPSの結果と類似し、Feを主成分とした酸化膜に変質し、かつ、表面がやや荒れていることがわかった。一方、浸漬時間60秒後では、これもXPSの結果と類似して、非晶質のNi酸化物あるいは微結晶のNi酸化物に変質するとともに、その層が約100nm程度の蟻の巣状の層となっていることがわかった。なお、Cr 2p軌道

については、大きな変化は確認できなかった。

4. 考察

SUS316L基材表面に、めっき厚が極めて薄いにも関わらず、被覆率が高く、かつ、密着性が良好となるめっきが可能となる成長機構は、後述のように考えられる。(式1)を満たさない表面改質が無い条件下では、SUS316L基材表面の極表層のCr酸化物が不活性なため、めっき反応が起こらない。また、酸Aの(式1)を満たす条件下では、SUS316L基材表面のCr酸化物が一部除去されると同時に、活性な金属結合状態を有するFe基、Ni基が濃化した層が表層に発現することにより、置換めっき反応の駆動力となる下地溶解が容易に進行し、高密度なサイトにて置換めっきが終了する。そのため、結果的に、めっきが容易に進行するとともに、膜厚が極めて薄い領域においても被覆率の高いめっきが可能となると考えられる。一方、(式1)を満たさない表面改質条件下では、SUS316L基材表層が脆弱なNi酸化物を主体とした層を形成しており、蟻の巣状腐

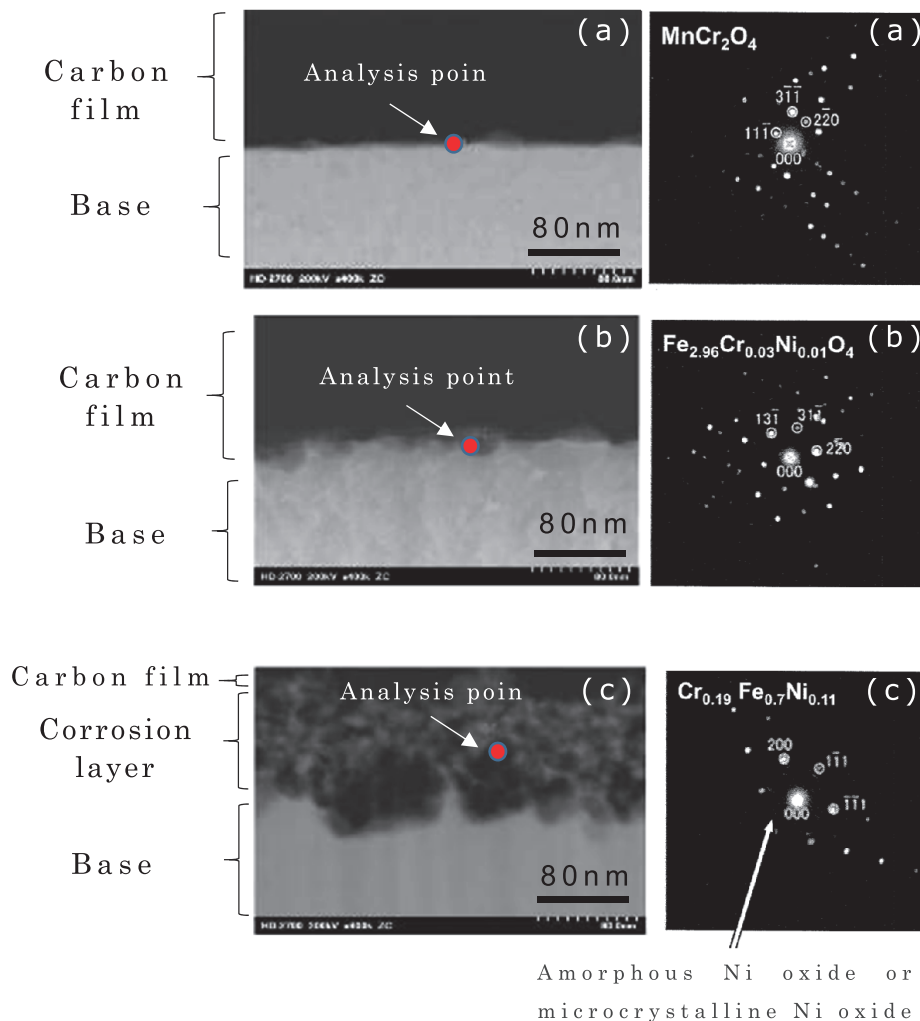


Fig.7 Cross-sectional TEM image and diffraction pattern of the surface layer of SUS316L before treatment (a), after 10 seconds treatment (b) and after 60 seconds treatment (c)

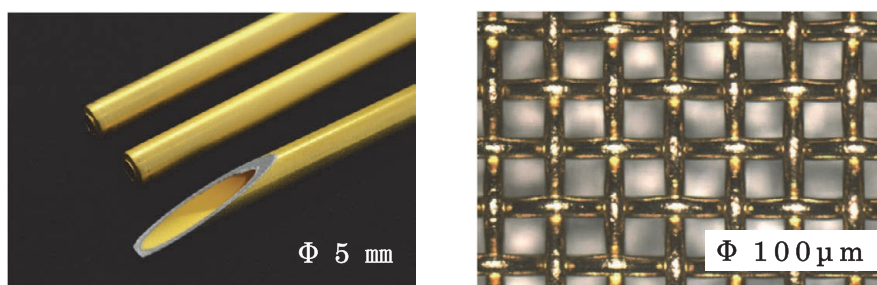


Fig.8 Plating-related confirmation to the materials of various shapes

食を発生させていることからわかるように、めっきは可能であるが、基材表面とNi酸化物層の密着が悪いため、結果的に密着の悪いめっきとなると考えられる。

5. 各種形状材料へ展開

本表面改質技術を用いた無電解めっきは細パイプあるいは金網などの複雑形状物品に対しても適用可能であり、またSUS316L以外の素材にも対応可能である。一例として、ステンレス細パイプ（ $\phi 5\text{mm}$ SUS304）およびステンレス金網（ $\phi 100\mu\text{m}$, 100メッシュ SUS316）へのAuめっきを行った結果をFig.8に示す。ステンレスパイプの内部およびステンレス網の重なり部分まで、被覆されており、密着性も良好であることを確認した。

6. 結言

特殊な表面改質により、一般的にダイレクト無電解めっきが困難なSUS316L基材上へのめっきが可能となるが、これは、特定の表面改質条件下でSUS316L基材表面そのものの特異的な変質を適正にコントロールすることにより発現するものと考えられる。従って、極めて薄いめっき厚におい

ても高被覆率を有する貴金属無電解めっきには、この前処理としての特殊な表面改質が必須であることがわかった。従って、このような表面改質技術の適用により、SUS316L基材に高価な貴金属を最小限の使用量で薄めっきをすることができ、低接触抵抗化や高耐食性をも付与できるめっき材料を提供できると考える。更に本報での特殊表面改質を深化させた表面処理により、一般的にSUS316Lよりも更に高耐食性を有する純チタンよりも高耐食性を有するめっき材料が得られるようになってきているため、表面の変質に拘った本表面処理技術の今後の様々な分野への用途展開が期待できる。

引用文献

- 1) 岩田良太, 千田一敬: THE CHEMICAL TIMES, 212-2 (2009), 13.
- 2) 中村俊博, 山本貴代, 永山富男, 縄舟秀美: 京都市産業技術研究所 研究報告, No.2 (2012).
- 3) 加藤勝: THE CHEMICAL TIMES, 189-3 (2003), 10.
- 4) 梶村治彦: Journal of Society of Materials Science, Japan, 9 (2011), 862.

抗がん剤ゲムシタビンの副作用に関連する一塩基多型を判別するDNAチップキットの開発

中村憲章*¹・平山幸一*²・山野博文*³

Development of DNA Chip for Detection of SNPs Involving a Side Effect of Gemcitabine

Noriaki NAKAMURA, Koichi HIRAYAMA, Hirofumi YAMANO

Synopsis : The toxicities of Gemcitabine, which is one of anti-cancer drugs, have been reported to correlate with the 4 polymorphisms (rs11141915, rs1901440, rs11719165, rs12046844). We have developed a DNA chip to detect these polymorphisms using the GENE SILICON. In order to improve the DNA chip detection accuracy, we examined PCR conditions, hybridization conditions and washing conditions. In addition, the threshold to judge the allele type was established using 171 DNA samples. Using this threshold, we evaluated the correlation with the invader assay. As a result, all alleles were consistent. We were able to develop the good precision DNA chip to analyze 4 polymorphisms.

Keywords : GENE SILICON ; DNA chip ; gene polymorphism ; Gemcitabine

1. 緒言

近年、生活習慣の欧米化によりがんの罹患数は増加しており、1980年から現在に至るまで死亡率はあらゆる疾患の中で最も高い。一方で、がんに対する治療法は日々進歩しており、治療ガイドランスにより、発がん部位や進行度に応じて治療法が細かく設定されている。

がんの治療法は3種に大別することができ、「外科的療法」、「放射線療法」、「化学療法」がある。中でも化学療法は、抗がん剤の投与によりがん細胞を破壊する手法であり、外科的療法による摘出が困難な場合や、放射線治療では効力が弱い場合に有効である。

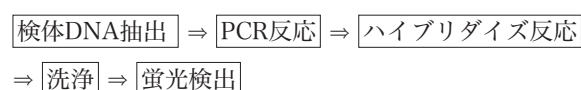
化学療法に用いられる抗がん剤は、性質の違いから発がん部位による使い分けが必要であり、膵臓がんであれば第1選択薬に代謝拮抗剤のゲムシタビンが用いられる。ゲムシタビンは、DNAの構成要素である核酸構造に近似しているため、DNA複製を過剰に行うがん細胞内に取り込ませることで、がん細胞の異常増殖を阻害する作用を有する。しかしながら、その作用機構により、健康な細胞の増殖も

阻害するため副作用が懸念される。代表的な副作用としては、倦怠感、脱毛、悪心、血管障害などが挙げられ、時には重篤な骨髄抑制により死亡する例も報告されている。

これら副作用は患者により程度の差が見られ、最近の研究からゲノム塩基配列に存在する4種類のSNP (Single Nucleotide Polymorphism) が関連することが明らかになりつつある¹⁾。SNPとは塩基配列中の特定の1塩基が母集団内でおおよそ1%以上の頻度で変異することを指し、対象となる塩基が変異していれば薬剤への反応性に影響を及ぼす場合がある。そこで我々は、抗がん剤ゲムシタビンの副作用を投薬前に予測するため、4種類のSNPを同時に解析することが可能なDNAチップの開発を行った。

2. 方法

DNAチップを用いた遺伝子型の検査フローを下記に示す。



*1 技術研究所 研究部 ライフサイエンス技術グループ

*2 技術研究所 研究部 ライフサイエンス技術グループ チームリーダー

*3 技術研究所 研究部 ライフサイエンス技術グループ グループリーダー

患者から抽出した検体DNAを用いて、検査に必要な遺伝子部分を選択的に増幅する（PCR: Polymerase Chain Reaction）。この増幅産物を一定の環境下でDNAチップと接触させて反応させる（ハイブリダイズ反応）。DNAチップには、それぞれの遺伝子型に対応したプローブが予め固定化されており、増幅産物中に該当するDNAが存在すればハイブリダイズ反応により2本鎖を形成する。反応後は未反応DNAを洗浄し、蛍光検出機にて測定する。増幅産物には蛍光を標識しているため、DNAチップに励起光を照射するとハイブリダイズ反応量に応じて蛍光を発する。以下に詳細な試験方法を示す。なお、対象である4種類のSNPの識別番号はTable 1に示す。

Table 1 Reference SNP ID numbers of Target SNP

Target SNP	ID number
SNP1	rs11141915
SNP2	rs1901440
SNP3	rs11719165
SNP4	rs12046844

2.1 DNAチップの作製と試験方法

2.1.1 DNAチップの作製

3mm角のシリコン基板にDLC (Diamond Like Carbon) 膜をイオン化蒸着法により成膜（膜厚 約40nm）した。その後、反応溶液中での浸漬処理により、DLC表面にアミノ基およびカルボキシル基を順次導入し、カルボキシル基をN-ヒドロキシスクシンイミド (NHS (N-Hydroxysuccinimide)) でエステル化し、活性エステルが表面修飾された基板（製品名「ジーンシリコン」）を作製した²⁾。活性エステルは、DNAの末端に修飾されたアミノ基とアミド結合を形成する。ジーンシリコンにプローブをDNAスポット装置（高電工業(株)製、SPBIO2000）によりスポット（φ150μmの液滴）し、共有結合によって4種類のSNPを検出するためのプローブを基板に固定化した。プローブの詳細をTable 2に示す。また、DNAチップの外観をFig.1に示す。

2.1.2 検体DNAからのDNA増幅および蛍光標識

検証試験には匿名化された検体DNAを用いた。プライマーは最近接塩基対法³⁾を用いて設計した。各プライマーセットをTable 3に示す。PCRはサーマルサイクラー（Applied Biosystems®製、GeneAmp® PCR System 9700）を用いて行った。PCRの組成をTable 4に示す。PCR条件をTable 5に示す。

Table 2 probe of initial examination

Polymorphisms	Allele type	Probe name	Number of bases	Tm (°C)
SNP1	wild	SNP1W-25	25	64.9
	variant	SNP1V-25	25	58.8
SNP2	wild	SNP2W-29	29	56.7
	variant	SNP2V-29	29	58.7
SNP3	wild	SNP3W-29	29	62.5
	variant	SNP3V-29	29	64.9
SNP4	wild	SNP4W-29	29	54.3
	variant	SNP4V-29	29	59.1

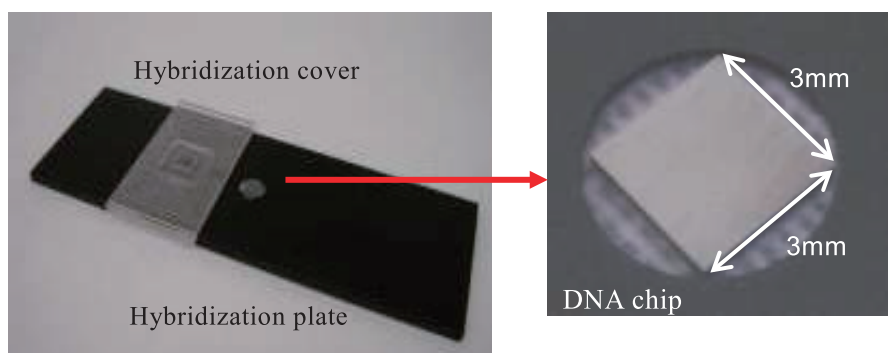


Fig.1 Gene silicon DNA chip

Table 3 Primer sequences

Polymorphisms	Primer	Sequences (5'→3')
SNP1	SNP1 forward	CATGCCAAGTCTCTGGTTGC
	SNP1 reverse	CATGCAGCCTGGTCCAATC
SNP2	SNP2 forward	TTTATACGATGTCAACAACCTCC
	SNP2 reverse	GAGTCACTTCCTTCCTTCCTGA
SNP3	SNP3 forward	GCTCTCCCTGCTTGGTTTAC
	SNP3 reverse	TGTCACAGCCAGAAATTGAC
SNP4	SNP4 forward	TCTGGTTCCTGCTGGACAG
	SNP4 reverse	AGATAATAGCAGGCCATTGGTTAAT

Table 4 PCR components

component	volume(μL)	final conc.
Primer mixture	4.0	variable
dNTP mixture	1.0	200 μmol/L each
10×PCR buffer	2.0	1×
Taq DNA polymerase	0.2	0.5 U/μL
Water	8.4	-

Table 5 PCR cycles

Temp.	time	Cycles
95 °C	5 min	1
95 °C	30 sec	37
58 °C	30 sec	
72 °C	30 sec	
72 °C	30 sec	1

2.1.3 ハイブリダイズおよび蛍光検出

得られた増幅産物とハイブリダイズ緩衝液 (2.25×SSC/0.23%SDS) とを3:1で混合した。この混合液をDNAチップに滴下し、ハイブリダイズカバーを被せて、一定温度で1時間ハイブリダイズ反応を行った。ハイブリダイズ反応にはハイブリダイズインキュベーター (タイテック(株)製, HB-100) を用いた。ハイブリダイズ反応後に、ハイブリダイズカバーを外し、DNAチップを洗浄液 (0.1×SSC/0.1 w/v% SDS溶液) に5分間浸漬した後、リンス液 (1×SSC) 中で10回上下に振とうした。

DNAチップをリンス液から取り出し、余分なリンス液を拭き取り、専用蛍光検出器 (東洋鋼板(株)製, BIOSHOT) にて蛍光検出画像を撮影した。

2.1.4 蛍光強度値および判定値の算出

蛍光検出画像からそれぞれのスポットの輝度の中央値を算出し蛍光強度とした。さらに、遺伝子型を判別する指標として、(1) 式を用いて判定値 (index) を算出した。

$$\text{判定値} = \frac{2 \times \text{変異プローブ蛍光強度}}{\text{野生プローブ蛍光強度} + \text{変異プローブ蛍光強度}} \dots (1)$$

高い特異性を有したプローブを用いた場合、判定値は検体DNAの遺伝子型ごとに収束する。そのため、判定値が分離するプローブの組み合わせを選択することで、検体DNAの遺伝子型の判別が可能となる。ヒトの遺伝子型は3種類あり、両親から受け継いだ2セットのゲノムから決定

される。両親から野生遺伝子のみを引き継いだ状態を野生型 (wild)、変異遺伝子のみを引き継いだ状態を変異型 (variant)、また両方の遺伝子を引き継いだ状態をヘテロ型 (hetero) と呼ぶ。

2.2 実験内容

2.2.1 ハイブリダイズ条件の検討

遺伝子型の判別には、ハイブリダイズ後の野生プローブと変異プローブから検出できる蛍光強度を用いる。判別の精度を向上させるためには、プローブが相補的なターゲットDNAと特異的に反応する必要性があり、プローブの特異性はハイブリダイズ温度の上昇に伴い増加する (Fig.2 の実線)。しかしながら、プローブには2本鎖DNAを維持できる上限温度が存在しており、上限温度へ接近するにつ

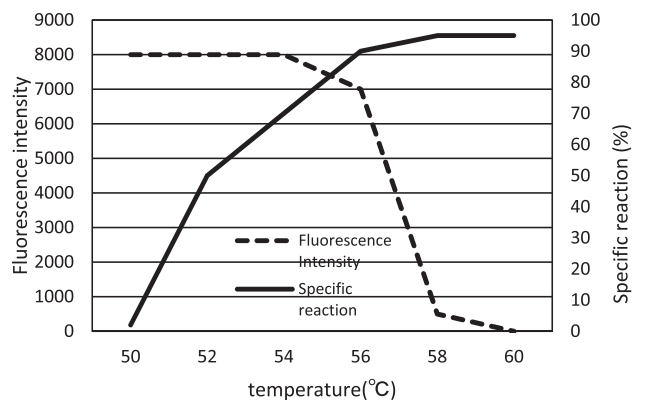


Fig.2 The relationship between Fluorescence intensity and Specific reaction

Table 6 probes of secondary examination

Polymorphisms	Allele type	probe name	Number of bases	Tm (°C)
SNP3	wild	SNP3W-25	25	48.2
		SNP3W-26	26	53.6
		SNP3W-27	27	58.2
	variant	SNP3V-25	25	51.4
		SNP3V-26	26	56.4
		SNP3V-27	27	60.8
SNP4	wild	SNP4W-27	27	49.0
	variant	SNP4V-23	23	41.8
		SNP4V-24	24	47.6
		SNP4V-25	25	50.2
		SNP4V-26	26	52.1
		SNP4V-27	27	54.3

れて反応量は減少するため蛍光強度が低下する (Fig.2の破線)。このことから、遺伝子型の正確な判別には、プローブが高い特異性を以てターゲットDNAと反応し、かつ2本鎖DNAを保持することが可能なハイブリダイズ温度を決定しなければならない。

そこで、初期設計したプローブに最適なハイブリダイズの温度域を決定するため条件検討を行った。検討試験では増幅産物とDNAチップを、ハイブリダイズインキュベーターを用いて50, 52, 54, 56または58°Cで1時間反応させ、判定値を算出することでハイブリダイズ温度を評価した。

2.2.2 プローブの塩基数の最適化

2.2.1で決定した最適なハイブリダイズ条件において特異性の高い反応を実現するため、プローブの最適な塩基数を評価した。検討したプローブをTable 6に示す。プローブをシリコン基板に固定化し、遺伝子型が既知の検体を用いて反応させることで、算出した判定値の分離と 3σ ($3\times$ 標準偏差)からプローブの最適な塩基数を評価した。

2.2.3 遺伝子型判定の閾値設定

試作したDNAチップの精度を検証するため、遺伝子型が未知の検体171例に対して遺伝子型の判別試験を実施した。また、判別の結果が合致した試験データを用いて、判定値の平均 $\pm 3\sigma$ により閾値を設定した。

3. 結果と考察

3.1 ハイブリダイズ条件の検討

ハイブリダイズ温度を50, 52, 54, 56または58°Cとし、それぞれ1時間ハイブリダイズを行い、算出した判定値から評価を行った。Table 2に示したSNP1～4について得

られた判定値をFig.3～6に示す。

SNP1 (Fig.3) は、52, 54, および56°Cにおいてヘテロ型の判定値は0.8程度であったが、58°Cでは0.5程度に低下した。これはSNP1W-25よりSNP1V-25のTm値⁴⁾が低いことから、ハイブリダイズが可能な上限温度にSNP1V-25の方が先に達すると想定されるため、58°CではSNP1V-25の蛍光強度の大幅な減少に伴い判定値が低下したと考えられる。また、ヘテロ型の判定値は1.0付近が理想的であることから、ハイブリダイズ温度は50, 52, 54, および56°Cにおいて遺伝子型を判別することが可能であると考えられる。

SNP2 (Fig.4) は、ハイブリダイズ温度の上昇に伴いヘテロ型の判定値が緩やかに増加した。これはSNP2V-29よりSNP2W-29のTm値⁴⁾が低いことから、ハイブリダイズが可能な上限温度にSNP2W-29の方が先に達すると想定されるため、SNP2W-29の蛍光強度の減少に伴い判定値が上昇したと考えられる。このことから、ハイブリダイズ温度は50, 52, および54°Cにおいて遺伝子型を判別することが可能であると考えられる。

SNP3 (Fig.5) は、野生型とヘテロ型の判定値が56および58°Cの条件で分離したが、一方でヘテロ型と変異型はいずれの温度においても近接していた。これは用いたプローブのTm値が高かったため、50～58°Cのハイブリダイズ温度では十分な特異性を得られなかったと推測される。そのため、SNP3においてはプローブの塩基数の短縮が必要であると考えられる。

SNP4 (Fig.6) は、ヘテロ型と変異型の判定値が56°Cおよび58°Cの条件で近接したが、54°C以下では判定値は分離しており、特に50°Cで良好な分離を確認した。

以上の結果から、4種類のSNPにおいて同時に判定値を分離することが可能なハイブリダイズ温度を確認すること

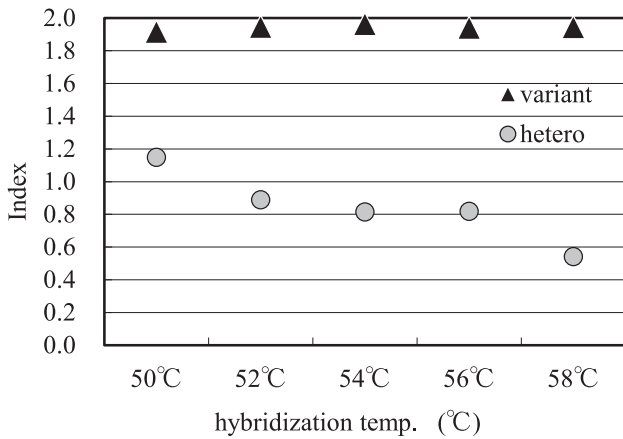


Fig. 3 The relationship between hybridization temperature and SNP1 index

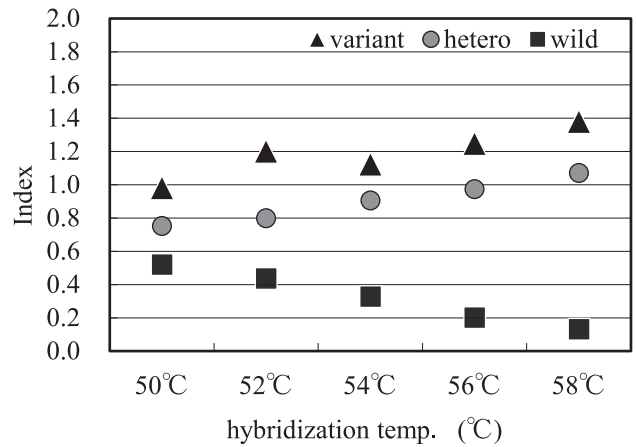


Fig. 5 The relationship between hybridization temperature and SNP3 index

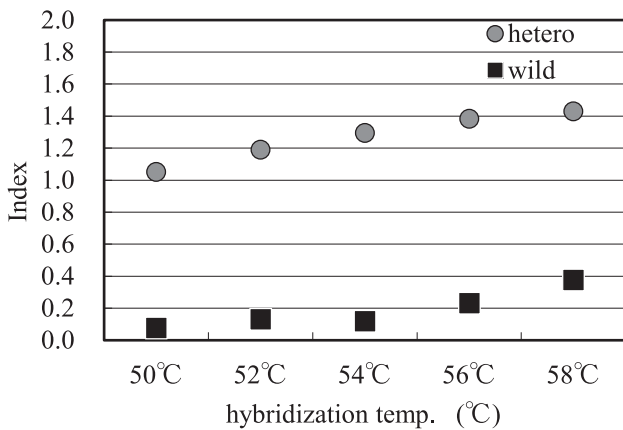


Fig. 4 The relationship between hybridization temperature and SNP2 index

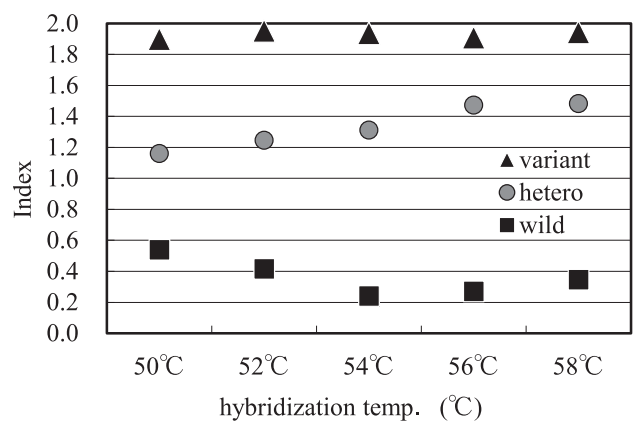


Fig. 6 The relationship between hybridization temperature and SNP4 index

はできなかったが、高いハイブリダイズ温度では一般的に蛍光強度のばらつきが大きくなるため、安定した結果を得るためには52および54°Cでの反応が適していると考えられる。

また、ハイブリダイズ後にDNAチップ上の反応液を除去する洗浄作業までに、DNAチップ表面の温度が低下することでプローブの非特異的な反応が進行して判定値が変動する恐れがある。そこで、今回は遺伝子型の判別ができるハイブリダイズ温度範囲52～54°Cのうち、DNAチップ表面の温度低下による影響を軽減するために54°Cを採用することにした。

3.2 プローブの最適化に向けた検討

前節の結果より、SNP3における各遺伝子型の判定値は近接し、またSNP4は野生型とヘテロ型の分離と比較して、ヘテロ型と変異型が近接しており、判定値の分離に改善の余地がある。そこで、SNP3とSNP4に対して最適なプローブの塩基数の検討を行った。判定値の平均の導出には3試行の試験データを用いた。SNP3とSNP4の結果をFig. 7お

よびFig. 8にそれぞれ示す。なお、図中の「W」と「V」は、それぞれ野生プローブと変異プローブを表し、ハイフン以降の数字は塩基数を示す。

SNP3 (Fig. 7) の判定値の分離を初期条件 (initial condition) と比較したところ、W-26とV-26の組み合わせから得られる判定値の分離が最も良好であり、3種類の遺伝子型はヘテロ型を中心に均等に分離した。これは、プローブの塩基数を短くすることで、特異性が向上したと考えられる。

SNP4 (Fig. 8) では、W-27とV-26の組み合わせから得られる判定値の分離が最も良好であり、判定値の平均はそれぞれヘテロ型を中心に均等に分離した。また、変異プローブの塩基数の減少に伴いヘテロ型と変異型の判定値が低下した。

以上の結果から、SNP3とSNP4において判定値の分離を改善できるプローブをそれぞれで確認することができた。最適化したプローブの塩基数をTable 7に示す。

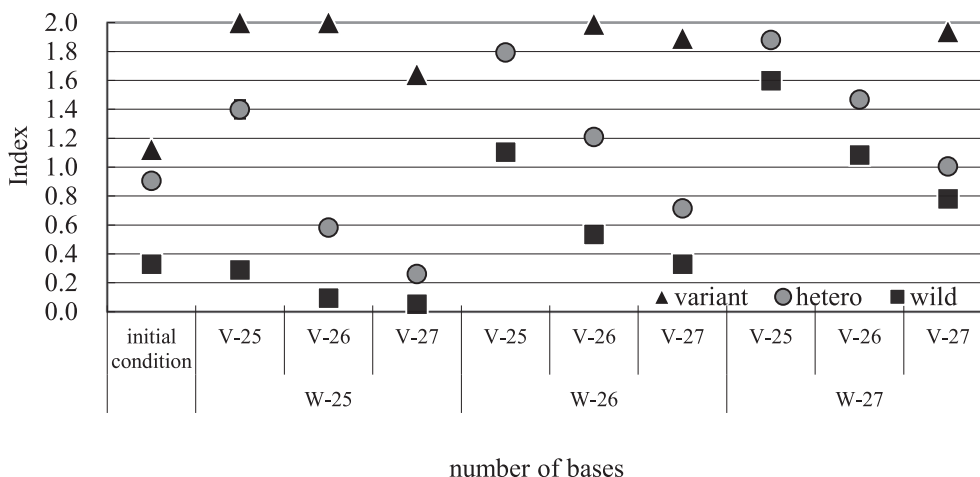


Fig.7 The relationship between number of bases and SNP3 index

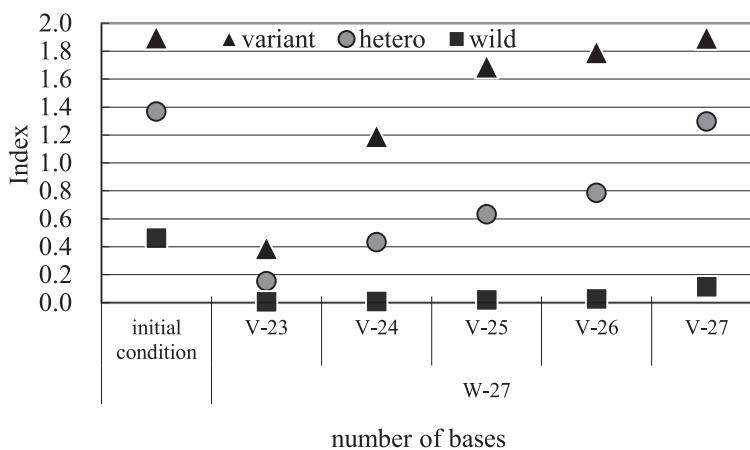


Fig.8 The relationship between number of bases and SNP4 index

Table 7 Optimized probe

Polymorphisms	Allele type	Probe name	Number of bases
SNP1	wild	SNP1W-25	25
	variant	SNP1V-25	25
SNP2	wild	SNP2W-29	29
	variant	SNP2V-29	29
SNP3	wild	SNP3W-26	26
	variant	SNP3V-26	26
SNP4	wild	SNP4W-27	27
	variant	SNP4V-26	26

Table 8 The number of genotyped sample

genotype	SNP1	SNP2	SNP3	SNP4
Variant type	71	4	20	58
Hetero type	79	61	83	88
Wild type	21	106	68	25

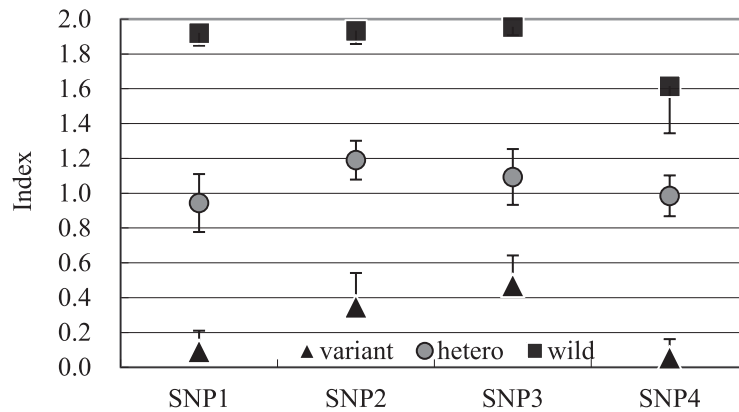


Fig.9 The determined thresholds of 4SNPs index

3.3 遺伝子型判定の閾値設定

遺伝子型が未知の検体171例における遺伝子型の例数をTable 8に示す。また、得られた各遺伝子型の判定値から算出した平均値および閾値をFig.9に示す。

検体171例に対してDNAチップ法を用いた試験を実施したところ、得られた判定値は3群に分離した。また、異なる遺伝子解析方法であるインバーダー法により得られた遺伝子型と比較したところ、全ての検体において遺伝子型が一致した。このことから、試作したDNAチップキットは既存の遺伝子型判定法と同等の性能を有することを確認できた。

4. 結言

試作したDNAチップキットにおいてDNAチップとのハイブリダイズの反応条件とプローブの塩基数の検討を行い、最適な条件を得ることができた。また未知の171例の検体を用いて試験したところ、判定値は3群に分離した。既存の遺伝子型判定キットと判定結果を比較したところ、遺伝子型が全て一致したため、この試験データを用いて遺伝子型の判定を決定するための閾値を設定した。

対象SNPの選定とDNAサンプルの提供においては、国立がん研究センター研究所遺伝医学研究分野（現がん研究会がんプレシジョン医療研究センターリキッドバイオプシー診断開発プロジェクト部長）の前佛均先生にご協力頂きました。感謝とともに御礼申し上げます。

引用文献

- 1) K. Kiyotani, S. Uno, T. Mushiroda, A. Takahashi, M. Kubo, N. Mitsuata, S. Ina, C. Kihara, Y. Kimura, H. Yamaue, K. Hirata, Y. Nakamura and H. Zembutsu : Pharmacogenetics and Genomics., 22-4 (2012) : 229.
- 2) 岡村 浩, 山野 博文 : New Diamond, 29-2 (2013), 17.
- 3) W. Rychlik, RyChlik, W. J. Spencer and R. E. Rhoads : Nucleic Acids Res., 18-21 (1990), 6409.
- 4) J. Meinkoth and G. wahl : Anal Biochem., 38-2 (1984), 267.

東 洋 鋼 鋌

Vol.39

2017 年 3 月印刷
2017 年 3 月発行

〔非売品〕 〔禁無断転載〕

発行責任者	山口県下松市東豊井 1296 の 1 森 賀 俊 典
発 行 人	山口県下松市東豊井 1296 の 1 東 洋 鋼 鋌 株 式 会 社 技 術 研 究 所
印 刷 人	山口県下松市東柳 1 丁目 2 の 8 佃 印 刷 所