多孔質電解めっきによる金属・樹脂の接合強度の向上

堀 川 誠^a^a 奥野製薬工業(株) 総合技術研究所 (〒 538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東 1-10-25)

Improvement of the Bonding Strength between the Metal and Resin by Porous Electrolytic Plating

Makoto HORIKAWA^a^a R&D Laboratory, Okuno Chemical Industries Co., Ltd(1-10-25, Hanaten-higashi Tsurumi-ku Osaka 538-0044)**Keywords** : Porous Metal, Electroplating, Share Strength

1. はじめに

自動車などを中心とした輸送機器産業では、CO₂ 排出量削減・低燃費化に対する対策として部品の軽量化に迫られている。それに対応するため軽量で加工性、耐食性に優れたアルミニウム合金の適用が拡大している¹⁾。また、樹脂やゴムなどの高分子材料も軽量で加工性に優れ、比較的安価であることから金属材料の一部をプラスチックに置き換えるなど適用範囲を拡大している。

一方、金属とプラスチックを接合することで、これまでにない新たな機能を付与することができ、特に大幅な軽量化が期待できるアルミニウムとエンジニアリングプラスチック間での接合技術の重要性が増している。

これまで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、生産性が低く、生産コストなど多くの問題点を有しているため、自動車部品の加工・組み立てにおいて一般的に接着剤が用いられている。接着剤による接合において、信頼性を得るため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。金属－高分子間での金属の接着強さは、以下の因子の影響を受けるとされている²⁾。

- ①金属・接着界面の濡れ(界面表面張力)および親和性
- ②機械的結合(金属表面の凹凸形状、アンカー効果)
- ③化学的界面結合(水素結合、ファンデルワールス力、化学結合など)
- ④金属・接着剤間および接着剤に発生する内部ひずみ(熱膨張係数の差、接着剤層の厚さなど)
- ⑤金属・接着剤間での WBL (Weak Boundary Layer の形成)
- ⑥環境(耐水性、力学的耐久性)

従って信頼性の高い強固な接着を得るためには、上記の因子が接着に対して効果的に作用するように金属表面を改質する必要がある。

接合強度を高める考え方として以下に示す二つに大別される。

①化学的界面結合を向上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との関係性について、Arrowsmith は、凹凸を持った酸化物化成皮膜や一定の深さを持った複雑形状の粗面が高い接着力を有する結果を示している³⁾。

2. 多孔質金属皮膜の形成方法

2. 1 多孔質金属の製造方法

多孔質金属、とりわけ発泡アルミニウムの製造方法は、出発材料の違いから、固相法、液相法、気相法に大別される⁴⁾。今日までに非常に多くのプロセスが提案されており、製造される多孔質金属の種別によっても大きく異なる。ここでは固相法、液相法、気相法に代表される製造方法について説明する。

2. 1. 1 固相法

固相法による多孔質金属の製造方法として、粉末冶金法(Powder Metallurgy Process)がある。粉末冶金法は金属粉末と発泡剤(主に TiH₂, ZrH₂, CaCO₃)の混合粉末を圧縮、固化し、液相線温度まで加熱することで発泡させ、独立気泡型発泡アルミニウムを作製する方法である。

原料となる金属は Al のほかに Fe, Cu, Ni, Cr などがありステンレスのような合金鋼も素材として使われる⁵⁾。

2. 1. 2 液相法

液相法による多孔質金属の製造方法として溶融金属発泡法(Alporas Process)がある⁶⁾。

溶融金属発泡法は神鋼鋼線工業(株)で開発された製造法であり、商品名(アルポラス)、製造法(アルポラス法)として世界的に知られている。溶融金属発泡法の製造方法は、増粘(Thickening)→発泡(Foaming)→冷却(Cooling)の工程に分かれており、増粘では、アルミニウム溶湯にカルシウムを添加し、大気中で攪拌を行うことで、カルシウムの高い酸素親和性により CaO や CaAl₂O₄ などが生成し、溶湯粘度を増加させる。

その後、増粘した溶湯に TiH_2 のような発泡剤を添加し、熱分解により発生したガスが溶湯を発泡させ、これを冷却することで独立気泡型発泡アルミニウムを得るというものである。

アルポラスは主に建設物の吸音材として実用化されている。

2. 1. 3 気相法

気相を利用した製法として、固体-気体共晶凝固法 (Gasars Process)⁷⁾、精密鑄造法 (Investment Casting Process)⁸⁾ などがある。

固体-気体共晶凝固法は熔融金属と水素ガスの共晶反応を利用したものである。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⁹⁾。この方法で得られた多孔質金属は、気孔の分布形態が蓮根に似ていることから「ロータス型ポーラス金属」という名称で呼ばれている。この用途例としてヒートシンクやゴルフパターなどへの応用が検討されている。

精密鑄造法はポリウレタンフォームをムライトや CaCO_3 の耐火物、石膏中に埋没させ、これを加熱することでポリウレタンを分解除去したものを鑄型とし、この型に熔融金属を加圧鑄造することで、ポリウレタンフォームと同じ形状の連続気泡型発泡金属が得られる。ポリウレタンフォームの径や大きさを変えることにより、任意の気泡径を有する発泡金属の製造が可能である。

金属蒸気 (Ni, Cu) をポリマーフォーム上に蒸着させた後に、ポリマーフォームを加熱除去することにより連続気泡型発泡金属が得られる。応用例として住友電工(株)から「Celmet」¹⁰⁾、Inco から「Incofoam」¹¹⁾ として製造販売されている。これらは主に二次電池の極板材料に利用されている。

2. 2 めっきによる多孔質皮膜の形成方法

めっきによる多孔質金属の形成方法として、移動度の高い陽イオンと陰イオンと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¹²⁾、アセチレン基含有化合物を含む無電解めっき法から多孔質銅皮

図1 多孔質皮膜の表面と断面 SEM 像

表面 SEM 像 a) 多孔質ニッケルめっき, b) 多孔質銅めっき
断面 SEM 像 c) 多孔質ニッケルめっき, d) 多孔質銅めっき

膜を得る方法も報告されている¹³⁾。

著者は電解めっきによる多孔質皮膜の形成方法を検討した結果、特定の物質(以下添加剤と表記)をめっき浴中に添加することで、多孔質構造が形成されることを見出した¹⁴⁾。ワット浴およびピロリン酸銅浴に対して添加剤を使用することで多孔質ニッケル、および多孔質銅皮膜が得られることが確認された。

ワット浴およびピロリン酸銅浴に添加剤を添加し、 3 A/dm^2 、2分めっきを施した多孔質皮膜を観察した表面 SEM 像が図1のa)およびb)である。この皮膜表面は直径 $1 \mu\text{m}$ 前後の微細孔を有しており、その個数は 1 cm^2 あたり約 3000 万個であった。また、ワット浴で 0.5 A/dm^2 、50分めっきを施した多孔質ニッケル皮膜、およびピロリン酸銅浴で 3 A/dm^2 、20分めっきを施した多孔質銅皮膜の破断面を観察した SEM 像が図1のc)およびd)である。破断面観察より、素材とめっき皮膜の界面から微細孔が形成しており、柱状組織であることが分かる。

図2 電流密度による表面形態変化

多孔質ニッケルめっき a) 1 A/dm^2 5分, b) 3 A/dm^2 1分40秒, c) 5 A/dm^2 1分
多孔質銅めっき d) 1 A/dm^2 5分, e) 3 A/dm^2 1分40秒, f) 5 A/dm^2 1分

図4 多孔質皮膜の形成メカニズム

図3 電流効率測定結果(上段:ニッケルめっき, 下段:銅めっき)

2. 3. 多孔質電解皮膜が形成される諸因子の影響

電解めっきで得られる多孔質皮膜の形状は電解条件により変化することが分かっている。通電量を一定とし、電流密度を 1 A/dm^2 , 3 A/dm^2 , 5 A/dm^2 と変化させた多孔質ニッケル皮膜の表面観察結果を図2のa)~c)に示す。多孔質ニッケルは電流密度の増加に伴い、孔の直径は小さくなった。一方、同じ条件で電流密度を変化させた場合の多孔質銅皮膜の表面観察結果を図2のd)~f)に示す。多孔質銅は低電流密度において多孔質皮膜は形成されないが、 3 A/dm^2 以上から多孔質皮膜が形成され、電流密度が増加することで孔直径が大きくなった。

多孔質めっきの析出効率を重量法で求めた結果を図3に示す。ワット浴では測定した電流密度全域で100%以下を示し、電流密度の増加に伴い析出効率が上昇する傾向が見られた。一方、ピロリン酸銅浴は 1 A/dm^2 以下の低電流密度域では100%を示し、電流密度が増加することで次第に析出効率が低下することが分かった。この測定結果とSEM像から考え

図5 多孔質皮膜の有無によるせん断強度への影響

ると、析出効率と孔直径に相関関係があることが分かった。

この皮膜は短時間のめっきでも多孔質皮膜が形成されていることから、図4のようなメカニズムで多孔質皮膜が形成されていると推察される。

多孔質皮膜の形成に不可欠な添加剤はめっき液中ではカチオン性を示すため、めっき液中に完全に溶解した状態で存在する。電解が開始されると陰極界面に添加剤が引き寄せられ、金属の析出と同時に還元分解を受け、添加剤は疎水性を示す分解物を生成する。この分解生成物は容易に拡散せず、陰極界面に残留して金属の析出を阻害する。この反応が皮膜の成長点で繰り返されるため、皮膜全体に多孔質形状が得られると考えられる。

2. 4 多孔質皮膜の接合強度への影響

大きさの異なる試験片に接着剤を塗布して接合した後、せん断強度試験から求めた接合強度を図5に示す。接着剤を塗布する前に多孔質皮膜を形成させることで未処理品と比べて接合強度は増加した。特に多孔質銅皮膜を形成した場合には2.5倍以上の接合強度が得られた。また、せん断試験後の破面のSEM写真を図6に示す。せん断試験により破断した部分には評価用の接着剤成分が付着しているものの、多孔質皮膜自体の破壊は認められなかった。つまり、接着剤から破断したと考えられ、これは図1の微細孔が接着剤に対してアンカー効果をもたらした結果と考えられる。

3. おわりに

本稿では、著者が開発した電気めっきで得られる多孔質金属皮膜の形成条件およびそれをバインダー層にした接着剤のせん断強度測定の結果を紹介した。電気めっきは適切な前処

図6 セン断試験後の破断部分の表面観察

理を施せば素材を選ばずに行うことができるため、自動車分野のみならず他分野への新たな応用が期待される。また、めっきの条件と接着剤の種類を最適化することでさらなる接合強度の向上も期待される。

(Received June 16, 2015)

文 献

- 1) 堀川 宏; 軽金属, **58**, 259 (2008).
- 2) 日本接着学会; 表面解析・改質の化学, p.85, (日刊工業新聞社, 2003).
- 3) D. J. Arrowsmith; *Trans. Inst. Metal Finish.*, **48**, 88 (1970).
- 4) J. Banhart; *Progress in Mater.Sci.*, **46**, 559 (2001).
- 5) M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, H. N. G. Wadley; *Metal Foams, a design guite*, (Butterworth-Heinemann Ltd., 2000).
- 6) 日本粉末冶金工業会HP: <http://www.jpma.gr.jp>
- 7) 伊藤雅夫, 西河 徹, 森本一男, 秋山 茂, 上野英俊; 日本金属学会会報, **26**, 311 (1987).
- 8) V. I. Shapovalov, J. C. Withers; *Mat. Res. Symp. Proc.*, **521**, 281 (1998).
- 9) 北川 進; ナノサイエンスが作る多孔性材料, p.3 (シーエムシー出版, 2004).
- 10) 水野 修, 松浦貴宏, 中山茂吉, 原田敬三, 山川 晃; SEIテクニカルレビュー, **161**, 112 (2002).
- 11) NOVAMET HP; <http://www.novametcoap.com>
- 12) 牧野洋一; 特開平06-65779 (1994).
- 13) 本間英夫; 特開平10-237664 (1998).
- 14) 堀川 誠; トップテクノフォーカス, No.43, p.21 (2011).