化学的粗面化技術による金属／樹脂・ゴムの接合強度の向上

永 井 太 一^a

^a 日本パーカライジング(株) 加工技術センター(〒254-0012 神奈川県平塚市大神 2784)

Improvement of the Bonding Strength between Metal and Resin or Rubber by the Chemical Roughening Process of Metal Surface

Taichi NAGAI^a

^a Processing Technology Center, Nihon Parkerizing Co., Ltd.(2784, Ohkami, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0012)

Keywords : Chemical Etching, Salt Bath Nitriding, Surface Treatment, Dissimilar Materials Joining

1. はじめに

金属材料と樹脂・ゴムなどの異種材料接合技術の開発が様々な分野で行われている。鉄鋼材料と異種材料との接合技術は、自動車などの輸送機器をはじめ、橋梁・免震ビルなどに使われており、高強度の鋼板と伸縮性に優れたゴムの接合体が防振・制振材料として広く普及している。また、CO₂削減による地球環境保護の観点から自動車業界や電機業界などにおいて軽量化の動きが活発化しており、軽量で加工性に優れたアルミニウム合金と機械的強度に優れた樹脂の接合技術の開発が加速している。

金属－樹脂の接合方法として、ボルトなどを用いる機械的接合、接着剤接合、レーザー接合、射出成形などが挙げられる。中でも、接着剤を用いる場合や射出成形などにより金属－樹脂を直接接合する場合には基材表面の凹凸形状が接合強度向上に対して大きな役割を担う。金属－樹脂の接合力を高めるための前処理として、あらかじめ金属材料の表面に微細な凹凸を形成する粗面化処理が広く用いられている。金属材料の粗面化方法は、機械的、物理的、電気化学的、化学的処理に大別される。機械的方法としてはショットブラストや研磨処理があり、物理的方法としてはプラズマやレーザー処理などがある。これらの方法は、部分的な処理性に優れるがアンカーとしての効果は小さい。電気化学的な方法としてはアルマイト処理があり、微孔のある酸化皮膜を形成するため樹脂との接合力向上に対して効果が得られるが外部電源を必要とする。化学的処理は表面処理液体と接触させる湿式エッチング法が一般的に用いられており、複雑な形状部品に対する均一処理性が高く、外部電源が不要なため加工性に優れるが、部分的な処理は難しい特徴がある。

図1に金属材料の化学的粗面化方法を示す。基本的には、図1(a)のように基材表面を溶解させる湿式エッチングを利用したトップダウン型と図1(b)のように基材表面上に電気めっき等により金属を析出させ、凹凸面を得るボトムアップ型がある。さらに、第三の方法として図1(c)のように金属

図1 金属材料の化学的粗面化方法

(a) トップダウン型, (b) ボトムアップ型, (c) 中間型

基材の溶解反応と処理液中成分との化成反応により表面に凹凸形状を持つ皮膜を形成させる方法などがある。

本稿では、化成反応を利用した鉄鋼材料の粗面化技術、塩浴軟窒化処理を利用した鉄鋼材料の粗面化技術、湿式エッチング法を利用したアルミニウム材料の粗面化技術についての具体例を示し、その原理や適用例、接合強度に及ぼす影響などについて概説する。

2. 化学的手法を用いた金属材料の粗面化技術

図2にショットブラストおよび各種化学的手法を用いて粗面化した金属材料の表面および断面形状を示す。図中には、表面粗さ測定機による表面粗さ測定結果を併せて記載した。図2(a)～(d)はアルミナ粒子(#220)を用いたショットブラスト処理後の形状である。図2(e)～(j)に示した各種化学的手法を用いた粗面化処理の概要および適用例などについて以下に順次示す。

2.1 化成処理による鉄鋼材料の粗面化

めっきや熱処理の適用が難しい建材・輸送機器などの部品

図2 粗面化処理した金属材料の表面および断面 SEM 像

- (a) (b) ショットブラストを利用した粗面化(鉄鋼材料)
- (c) (d) ショットブラストを利用した粗面化(Al 合金)
- (e) (f) 化成処理を利用した粗面化(鉄鋼材料)
- (g) (h) 塩浴軟窒化処理を利用した粗面化(鉄鋼材料)
- (i) (j) 湿式エッチングを利用した粗面化(Al 合金)

とゴムを接着する場合、加硫接着剤を用いて接着する方法が一般的である。これらの部品に接着される免震・防振ゴムは、従来、溶剤洗浄後にショットブラスト処理を行い、接着剤を塗布する場合が多かった。しかし、近年では地球オゾン層保護のために塩素系溶剤の使用が廃止され、アルカリ水系洗浄とその後の化学的粗面化処理を組み合わせたウエットプロセスが採用されている。鉄鋼材料の化学エッチングは、酸性溶液を使用するのが一般的であるが、エッチング時間を長くしても満足な表面粗さが得られない場合が多い。最少のエッチング量で十分な表面粗さを得るには、マイクロアノード／カソード分極の作用を利用し、エッチングされる部分と保護される部分を規則的に生成させる機構が必要となる。

金属とゴムの接着に適した金属材料表面の化学的粗面化処理として、耐食性にも優れたリン酸塩系の化成処理が使用される¹⁾²⁾。化成処理工程では、マイクロカソード部に3～20 μm程度の粒子径を持つリン酸塩結晶粒子が成長し、リン酸塩が析出した部分が保護されることにより凸部として残る。一方、隣り合うリン酸塩結晶粒子の隙間部分はマイクロアノードとなり、基材のエッチング反応が進行するため、結晶粒子サイズに見合った間隔でエッチング孔が形成される。化成処理後にリン酸塩結晶皮膜を選択的に溶解除去することにより、図2 (e) (f)に示したような粗面形状が得られる。このような粗面化面に対して異材を接合した場合、エッチング孔内に入り込んだ接着剤や樹脂などが容易に抜けにくい構造となっている。化成反応を利用した粗面化処理により、実表面積は処理前と比較して数倍以上に拡大することから接着の信頼性を高めることができる。

鋼板とゴムを接着する製品の適用例としては、角形の橋梁用ゴム支承、丸型の建築用免震ゴム、車両用防振ゴムなどがある。

2. 2 塩浴軟窒化処理による鉄鋼材料の粗面化

鉄鋼材料表面に対する粗面化の方法として、リン酸塩処理のほかに塩浴軟窒化技術を利用した溶融塩処理がある。この処理は、500～600℃の溶融塩に鉄鋼材料を浸漬して表面から窒素や炭素を拡散浸透させ、表面に硬質な窒化鉄からなる化合物層を形成させる方法である。この方法を最適化して得られる化合物層は、図2 (g) (h)に示したような多孔質構造を形成する。さらに、この化合物層はリン酸塩処理よりも機械的強度や化学的安定性が高いため、耐熱性・耐久性を併せ持つ優れた接着下地層となる。塩浴軟窒化処理による金属表面の粗面化方法は、鉄の溶出と窒素および炭素の拡散浸透を伴うことから図1 (c)に示した中間型に分類されると考えられる。

適用例としては、自動車ディスクブレーキ用摩擦材を接合して使用するバックプレート用表面処理があり、高度な安全性・耐久性が要求される自動車分野において長期の市場実績がある。

2. 3 湿式エッチングによるアルミニウム材料の粗面化

アルミニウム材料は、鉄鋼材料と同様に化成処理を施すことにより接着性や耐食性を付与することができるが、塩酸による孔食および異種金属接触腐食を利用した湿式エッチングによりさらに強固な接着性を得ることができる。塩酸酸性浴中にアルミニウムよりも酸化還元電位が貴な金属イオンを添加し、その処理液中にアルミニウム材を浸漬することによって基材表面の粗面化が進行する³⁾⁴⁾。このようにして得られたアルミニウムの表面外観は、未処理材と比較して表面の光沢が失われて梨地状の白色外観となる。その表面は、図2 (i)に示したようなアルミニウムの結晶方位に沿った角のある複雑な凹凸形状であり、図2 (j)に示したように縦と横の孔が混在する入り組んだ断面構造となっている。粗面化処理後の実表面積は、処理前と比較して大幅に拡大しており、接着下地として使用した場合に接合力の向上が期待できることがわかる。この湿式エッチングによる粗面化は、PPS (ポリフェニレンサルファイド)、PEEK (ポリエーテルエーテルケトン)、

PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)などの化学結合性の低いエンジニアリングプラスチックに対しても良好な接着性を示す。

2. 4 粗面化処理が金属-樹脂の接合強度に及ぼす影響

塩浴軟空化処理および湿式エッチング処理した各金属試験片に対して、PPS樹脂を射出成形してせん断引張試験を実施した。比較としてショットブラスト処理品についても併せて評価した。試験片概要および引張試験後の外観を図3に示す。図3の写真からは、比較材のショットブラスト品(a)および(c)は樹脂-金属接合面が剥離したのに対し、塩浴軟空化処理した鋼材(b)および湿式エッチング処理したAl材(d)では

図3 試験片概要および引張試験後の外観

- (a) ショットブラスト(鉄鋼材料),
- (b) 塩浴軟空化処理(鉄鋼材料),
- (c) ショットブラスト(Al合金),
- (d) 湿式エッチング(Al合金)

図4 せん断引張試験結果

- (a) ショットブラスト(鉄鋼材料),
- (b) 塩浴軟空化処理(鉄鋼材料),
- (c) ショットブラスト(Al合金),
- (d) 湿式エッチング(Al合金)

界面剥離せずに樹脂部で破断していることがわかる。

図4にせん断引張試験結果を示す。図4より、ショットブラスト品(a)および(c)では接合強度が低く、3~6 MPa程度の引張力で接合面が剥離したのに対し、塩浴軟空化処理した鋼材では約13.5 MPa、湿式エッチング処理したAl材では約11.5 MPaの引張力でPPS樹脂部が破断し、接合面の正確なせん断強度が得られなかった。したがって、化学的手法により粗面化した基材の接合強度はショットブラスト処理品と比較して鋼材では2倍、Al材では3倍よりも高い引張強度を有することが明らかとなった。この結果は、図2に示したように表面粗さが接合強度に直接関与しないことを示唆しており、化学的に粗面化した基材表面がショットブラスト表面よりも複雑な表面形状を有することに起因して強力なアンカー効果が発現したものと考えられる。引張強度は、樹脂の種類、接合温度、試験環境などの影響を大きく受けることから、実用環境に近い条件で評価することが必要である。

3. 接合面の剥離防止および耐久性向上

金属と樹脂・ゴム接合材の長期間の使用や水環境での使用が想定される場合、接合面の剥離防止や耐久性向上のための表面処理が必要である。図5(a)に示したように金属と樹脂・ゴムの界面のエッジ部分から腐食が進行すると、この部位がアノードとなって金属が溶出し、隣接する接合面がカソードとなって局部電池を形成する。カソードとなった接合部分は界面がアルカリ性となるため、基材金属の溶解や樹脂・ゴムの劣化が起きて界面剥離が生じやすい⁵⁾。剥離部は腐食の進行とともに次第に内部へ拡大していく。

化成処理や塩浴軟空化処理では接着中間層となる皮膜に保護作用や防錆効果が期待できるが、粗面化だけの処理で長期間の耐久性を保持することは難しい。したがって、図5(b)に示したように粗面化処理後に化成処理やプライマー塗布を行うことが望ましい。特に、化成処理法は中間層の効果により接着性だけでなく耐食性・耐久性も同時に付与できることから簡便で実用性の高い方法であり、自動車、機械部品、建材など長期の耐食性が必要な部材に適している。また、粗面化処理後の防錆処理は、接合する樹脂やゴムのアンカー効果

図5 金属樹脂・ゴム接合面の耐久性

- (a) 粗面化処理のみ, (b) 粗面化処理+化成処理

を阻害しないように、表面粗さよりも小さい膜厚を形成させる処理が適している。近年では6価クロムフリーでも、薄膜で良好な耐食性・耐アルカリ性を持つ金属酸化物系化成処理剤や塗布型防錆剤が開発されており、化学的粗面化との組み合わせにより、さらに長期の接着信頼性が期待できると考えられる。

4. おわりに

金属と樹脂・ゴムの接合技術は、スマートフォン、モバイル機器など軽量で小型のものから、今後はさらに自動車や産業機械など大型で高強度と長期信頼性が要求される分野へ適用が広がっていくものと予想される。その場合に重要なことは、接合強度の安定性と様々な使用環境での耐食性・耐久性の確保であり、複合体の設計技術の進展とともにより多くの

データの蓄積が必要である。今回紹介した化学的手法による粗面化接着下地処理は、量産性にすぐれた実績のあるコア技術のひとつであり、異種材料接合技術に対してより一層の貢献がなされることを期待したい。

(Received August 26, 2016)

文 献

- 1) 藤井政明, 林 洋樹; 日本パーカライジング技報, **13**, 91 (2001).
- 2) 川口 純; 日本パーカライジング技報, **16**, 28 (2004).
- 3) 渡辺充広, 石田卓也, 杉本将治, 小岩一郎, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, **10**, 135 (2007).
- 4) 萬 隆行, 加藤真吾, 山下昌利, 森 和彦; 日本パーカライジング技報, **24**, 77 (2012).
- 5) 飯泉信吾; 日本ゴム協会誌, **65**, 96 (1992).

~~~~~