

特殊構造めっき膜を用いた新規接合技術の開発

群馬大学 大学院理工学府 知能機械創製部門

助教 小林 竜也

(2019年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2019035-C2)

キーワード: めっき, 接合, 強度

1. 研究の目的と背景

地球環境保護のために省エネルギー化や温室効果ガス排出削減に関する取組みが進められており、自動車業界においては世界各国で厳しい燃費規制が導入されている¹⁾。この規制に対応するためには自動車の軽量化が必須であり、軽量かつ高強度な部材の需要が高まっている²⁾。単一材料による軽量・高強度化は困難であるため、異なる複数の材料を適材適所に用いることで解決を図るマルチマテリアル化技術が進められており³⁾、これに関連して異種材料接合技術が不可欠となっている。従来の異種材料接合技術では、鉄鋼とアルミニウム合金といった異種金属同士の接合に関する開発が主であったが、近年では金属とプラスチックとの接合に関する技術が注目を集めている⁴⁾。金属とプラスチックの接合は、一般にボルトや接着剤が用いられるが、重量増加や Volatile organic compounds (VOC, 揮発性有機化合物) による環境負荷への問題があるため、これらに替わる新たな金属-プラスチック異種材料接合技術が要求されている。

これに対して筆者は、微細な凹凸を持つ特殊構造めっき膜に着目し、これを用いた金属と熱可塑性プラスチックの接合技術を発案した。その方法は、金属表面に特殊構造めっき膜を生成した後、その金属を加熱し上部から熱可塑性プラスチックを搭載し加圧する。これにより、変形した熱可塑性プラスチックと特殊構造めっき膜はアンカー効果によって接合がなされる。本接合技術は、大掛かりかつ高価な装置が不要であること、様々な金属と熱可塑性プラスチックが接合可能であること、凸形状のめっき膜を生成した金属を熱可塑性プラスチック内部に埋め込む構造であるため接合時の加圧力が小さく、接合部材の形状や厚さの制限がないことに利点を持つ。

本研究では、特殊構造めっき膜の生成が可能な Ni-Cu 合金めっきを対象として、電気化学測定によりスルファミン酸ニッケルと硫酸銅を混合させた Ni-Cu 合金浴の電析挙動を評価するとともに、特殊構造めっき膜の生成に及ぼす電位の影響を調査した。さらに、Ni-Cu 合金浴中のスルファミン酸ニッケル濃度とめっき時の電流密度を変化させたときのめっき膜形状が金属/熱可塑性プラスチックの接合性に与える影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 めっき浴の電気化学測定

特殊構造めっき膜を生成する Ni-Cu 合金浴の電析挙動

を調査するため、電気化学測定装置を用いて、リニアスイープボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry: LSV) 法によるカソード分極測定を行った。表 1 に LSV 試験に使用しためっき浴組成を示す。No. 1 は硫酸銅浴、No. 2 はスルファミン酸ニッケル浴、No. 3 および No. 4 はスルファミン酸ニッケルと硫酸銅を混合させた Ni-Cu 合金浴である。電極系について、作用極を Ni めっき板、対極を Pt 線、参照極を Ag/AgCl 電極とした。電気化学測定装置を用いて、掃引速度 10 mV/s、電位範囲 0~-1.5 V の条件で測定を行った。

次に、電位を一定にして Ni-Cu めっき膜の生成を行った。条件は、電位を-0.5、-1.0 V にそれぞれ固定した。めっき膜の生成後、SEM を用いてめっき膜の表面および断面観察を実施した。

2.2 接合試験片作製と引張せん断試験

特殊構造めっきを用いた金属と熱可塑性プラスチックの接合性を調査するため、引張せん断試験による接合強度評価を実施した。供試材として、SUS304 (10×45×1.5 mm³, 1000 番研磨) とポリアミド 6 (PA6, 10×45×3.0 mm³) の板材を用意した。はじめに、塩化ニッケル 200 g/L、硫酸 100 ml/L のウッド浴を用いて、電流密度 50 mA/cm²、時間 3 min の条件で SUS304 板上に Ni めっき膜を生成した。ここで、めっき部位の開口面積を 10×5 mm² とした。次に、Ni-Cu 合金浴を用いて特殊構造めっき膜を生成した。表 2 に使用した Ni-Cu 合金浴の組成を示す。浴中のスルファミン酸ニッケル濃度を 150, 300, 450 g/L とし、電流密度 10 mA/cm²、時間 20 min および 100 mA/cm²、2 min の 2 条件で実施した。Ni-Cu めっき膜の生成後、FE-SEM と EPMA を用いてめっき膜の表面および断面観察、定量分析を行った。

表 1 LSV 試験用めっき浴組成

組成	濃度 [g/L]			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Ni (NH ₂ SO ₃) ₂ · 4H ₂ O	0	150	150	450
CuSO ₄ · 5H ₂ O	15	0	15	15
H ₃ BO ₃	30	30	30	30
C ₇ H ₄ NNaO ₃ S · 2H ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2

表2 SUS304/PA6 接合用 Ni-Cu 合金浴組成

組成	濃度 [g/L]		
	No. 5	No. 6	No. 7
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	150	300	450
CuSO ₄ ·5H ₂ O	15	15	15
H ₃ BO ₃	30	30 </td <td>30</td>	30
C ₇ H ₄ NNaO ₃ S·2H ₂ O	0.2	0.2	0.2

次に、特殊構造めっき膜が付与された SUS304 板をホットプレート上で 200℃に加熱し、その上に PA6 板を載せて荷重をかけることで接合を行った。接合条件は、荷重を 5.0 N、接合時間を 5 min とした。図 1 に引張せん断試験片の形状および寸法を示す。試験片作製後、万能材料試験機を用いて、ISO19095 に基づいて引張せん断試験を実施した。引張速度は 10 mm/min、試験温度は室温とした。また、試験数を 1 条件あたり 5 本とした。引張せん断試験後、光学顕微鏡を用いて SUS304 板および PA6 板の破断面を観察し破断位置を推定した。

3. 実験結果

3・1 電気化学測定結果

図 2 に電気化学測定によって得られた各浴組成における LSV 曲線を示す。グラフの横軸は電位、縦軸は電流密度である。浴組成 No. 1 の硫酸銅浴について、0 V から負電位が大きくなるにつれて電流密度が増加し、-0.3 V 以降では緩やかな増加で推移した。これは、浴中に含まれる Cu イオン濃度が低く拡散限界が生じたからである。No. 2 のスルファミン酸ニッケル浴について、Ni イオンの還元開始点は約 -0.8 V であり、それ以降の電位で電流密度は急激に増加した。これより、Ni の生成は電荷移動によって制御されていることがわかる。No. 3 のスルファミン酸ニッケル濃度 150 g/L の Ni-Cu 合金浴では、-0.13 V でピークが見られるが、これは Cu²⁺が金属 Cu に還元されたことに相当する⁵⁾。また、Ni-Cu めっき膜は -0.8 V 以降の電位で形成され、負電位の上昇に伴い Ni の生成速度が増加した。No. 4 のスルファミン酸ニッケル濃度 450 g/L の Ni-Cu 合金浴では、No. 3 と同様に -0.8 V 以降の電位で電流密度が急激に上昇しているが、傾きは No. 4 の方が大きい。したがって、-0.8 V 以降では、No. 4 は No. 3 より Ni の生成速度が大きいことが考えられる。

図 3 に浴組成 No. 3 の Ni-Cu 合金浴における電位 -0.5 V、-1.0 V で生成しためっき膜の表面および断面 SEM 像を示す。これより、電位 -0.5 V では平滑なめっき膜が、-1.0 V では樹状の三次元構造体を持つめっき膜が生成することを確認した。このことから、特殊構造めっき膜の形成は、電位に依存していることがわかる。Ni-Cu 合金浴で三次元構造体が形成されるメカニズムは以下の通りである。Cu の電極電位は Ni よりも貴であるため、通電初期は Cu 結晶

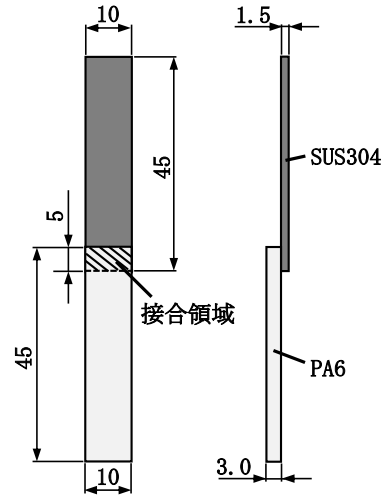


図 1 引張せん断試験片の形状および寸法(単位:mm)

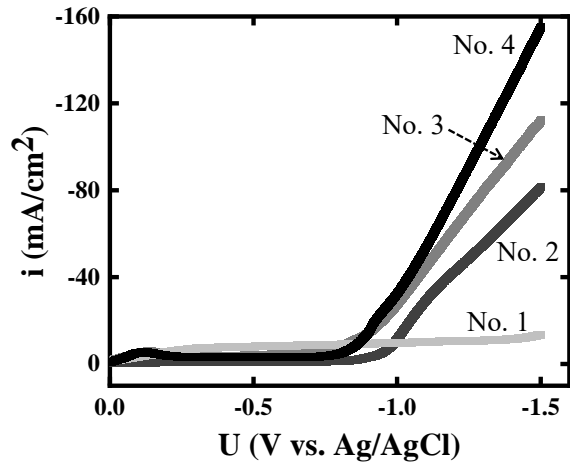


図 2 浴組成 No. 1~4 における LSV 曲線

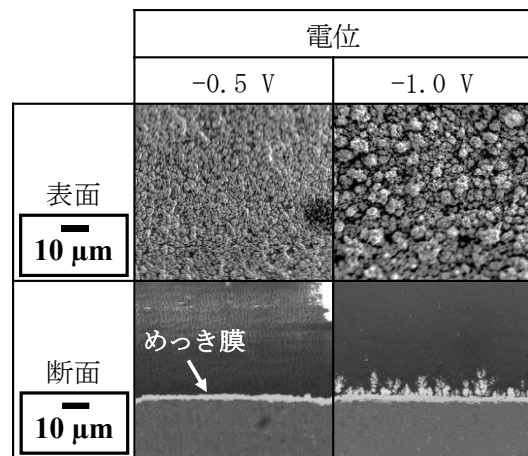
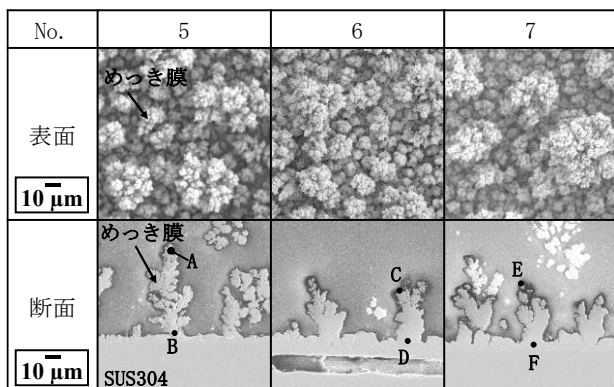


図 3 めっき膜の表面および断面 SEM 像

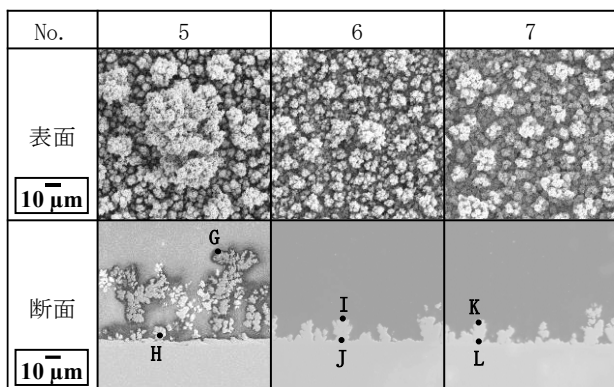
の核が板上に生成される。その後、板近傍では Cu の生成により Cu イオンが枯渇し、Cu イオンはバルク溶液から最短拡散距離である Cu 結晶核上部で還元される。これにより、高さ方向にめっきが成長していく。一方 Ni は、浴中の Ni イオンは豊富に存在するために板全面に生成し、また、横方向への Cu の成長を抑制する。これらの現象によって、めっき膜に三次元構造体が形成される。以上より、スルファミン酸ニッケルと硫酸銅を混合させた Ni-Cu 合金浴において、高負電位を印加することで三次元構造体を有するめっき膜が生成されることがわかった。

3・2 SUS304 上の特殊構造めっき膜の観察結果⁶⁾

図 4 に SUS304 板上に生成した Ni-Cu めっき膜の表面および断面 SEM 像を示す。ここで、(a) は電流密度 10 mA/cm² (電位換算で約-0.84 V)、(b) は 100 mA/cm² (約-1.4 V) である。図より、全ての条件で樹状の三次元構造体が形成されていた。また、(a) より、浴組成 No. 6 や No. 7 といったスルファミン酸ニッケル濃度が高い Ni-Cu 合金浴では樹状構造体の幹枝部が太く形成されることを確認した。(b) より、No. 5 では (a) と同じ樹状構造体が生成されていた。しかしながら、No. 6 と No. 7 では、背低な樹状構造体が形成されていた。これは、高電流密度による Ni 生



(a) 電流密度 10 mA/cm²



(b) 電流密度 100 mA/cm²

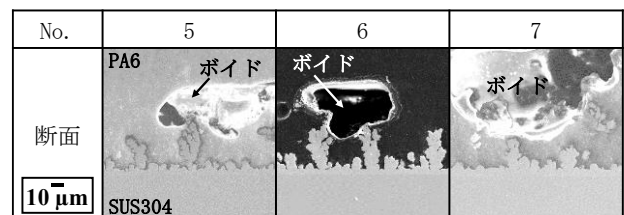
図 4 特殊構造めっき膜の表面および断面 SEM 像⁶⁾

成速度の上昇により、板全面が Ni めっきに覆われ、樹状構造体の高さ方向の生成が阻害されたためと考える。表 3 に、図 4 の各断面 SEM 像に示した点 A~L における Ni および Cu の組成の定量分析結果を示す。図 4(a) の No. 5 より、樹状構造体の先端部に示す点 A の Ni と Cu の組成はそれぞれ 9.9% と 90.1% であった。また、樹状構造体の根元部に示す点 B の Ni と Cu の組成は、それぞれ 97.5% と 2.5% であった。これより、樹状構造体の先端部では Cu の組成が高く、根元部では Ni の組成が高いことがわかった。これは上述の通り、Cu は高さ方向に、Ni は板全面に生成したことが要因と考える。図 4(a) において、浴中のスルファミン酸ニッケル濃度が高くなるにつれて、先端部の Ni 組成が高くなることを確認した。また、図 4(b) では、めっき膜全体において Ni 組成が高い傾向を示した。これは、電流密度が増加することで Ni の生成速度が増加し、樹状構造体と板全面に Ni めっきが生成されたからである。

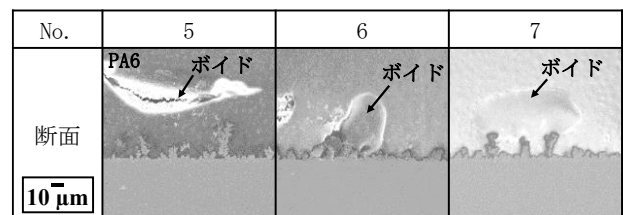
図 5 に特殊構造めっき膜を介して接合した SUS304/PA6 の接合界面の断面 SEM 像を示す。図より、全ての条件で樹状構造体が PA6 に覆われていることを確認した。一方、PA6 内部では、樹状構造体直上に 30~200 μm サイズのボイドが形成されていた。このボイドは、接合時の加熱による樹脂の熱分解が要因と考える⁷⁾。

表 3 定量分析結果⁶⁾

Position	Ni [at. %]	Cu [at. %]	Position	Ni [at. %]	Cu [at. %]
A	9.9	90.1	G	6.9	93.1
B	97.5	2.5	H	93.2	6.8
C	46.1	53.9	I	66.9	33.1
D	90.1	9.9	J	86.9	13.1
E	56.3	43.7	K	73.3	26.7
F	96.5	3.5	L	90.7	9.3



(a) 電流密度 10 mA/cm²



(b) 電流密度 100 mA/cm²

図 5 SUS304/PA6 接合界面の断面 SEM 像⁶⁾

3・3 SUS304/PA6 接合強度評価結果

図6に引張せん断試験で得られた SUS304/PA6 の接合強度の評価結果を示す⁶⁾。左右のグラフは、それぞれ電流密度 10 mA/cm²、100 mA/cm² の条件で生成した特殊構造めっき膜を用いたときの接合強度を示している。図より、全ての条件において平均接合強度が 10 MPa 以上を示した。この接合強度は、エポキシ系接着剤で接合した場合とほぼ同等である⁸⁾。また、10 mA/cm² においては、浴中のスルファミン酸ニッケル濃度が高いほど接合強度は高い傾向を示した。さらに、10 mA/cm² で生成した特殊構造めっき膜を有する引張せん断試験片の接合強度は、100 mA/cm² で生成したものよりも高い傾向にあった。特に、浴組成 No. 7、10 mA/cm² で作製された試験片は、得られた平均接合強度が 17 MPa であり、今回実施した条件の中で最も高い強度を示した。

図7に引張せん断試験後の試験片断面の光学顕微鏡像を示す。(a)は電流密度 10 mA/cm²⁶⁾、(b)は 100 mA/cm² である。全ての条件において、PA6 板側でめっき膜である樹状構造体の一部が観察された。また、SUS304 板側では、PA6 残渣と樹状構造体の根元部分が観察された。したがって、これらの破壊モードは、PA6 およびめっき膜(樹状構造体)の混合破壊である。

図8に各条件における試験片の破断経路の模式図を示す。(a)より、スルファミン酸ニッケルと硫酸銅の濃度比 150:15 (g/L)、電流密度 10 mA/cm² では、試験片は樹状構造体、PA6、ポイドを伝って破断する。このとき、形成された樹状構造体は細く破断しやすいため、接合強度は低い。一方、(b)より、スルファミン酸ニッケルと硫酸銅の濃度比 300~450:15 (g/L)、電流密度 10 mA/cm² では、(a)と同様に混合破壊であるが、樹状構造体は太いため、破断しにくく接合強度は高い。(c)より、スルファミン酸ニッケルと硫酸銅の濃度比 300~450:15 (g/L)、電流密度 100 mA/cm² では、低背な樹状構造体、PA6、ポイドを伝って破断するが接合強度は低い。

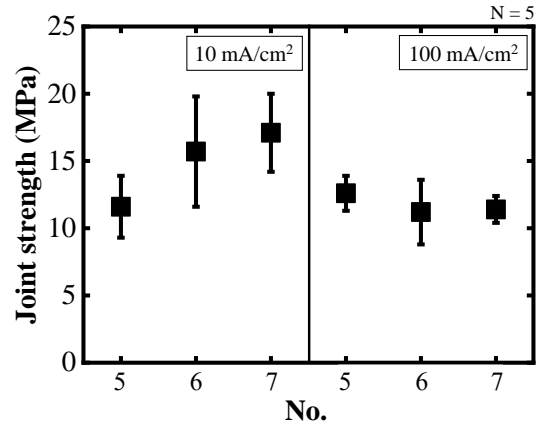
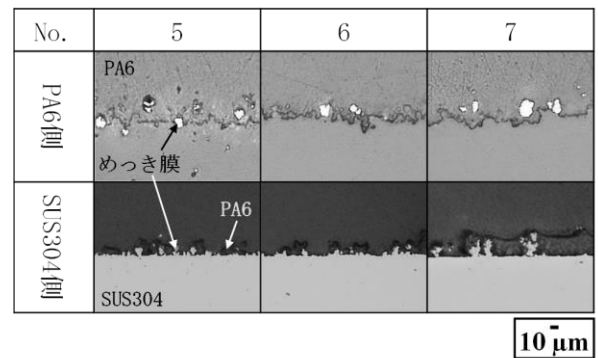
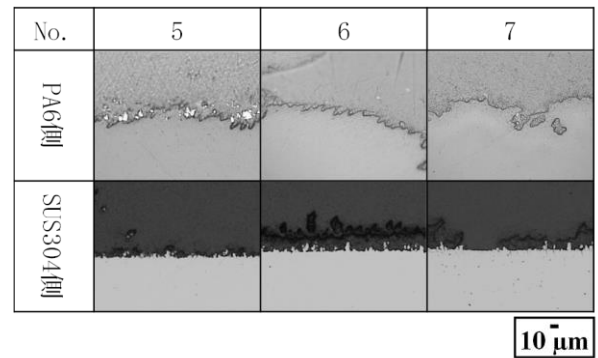


図6 SUS304/PA6 の接合強度測定結果⁶⁾



(a) 電流密度 10 mA/cm²⁶⁾



(b) 電流密度 100 mA/cm²

図7 引張せん断試験片の破断面観察結果

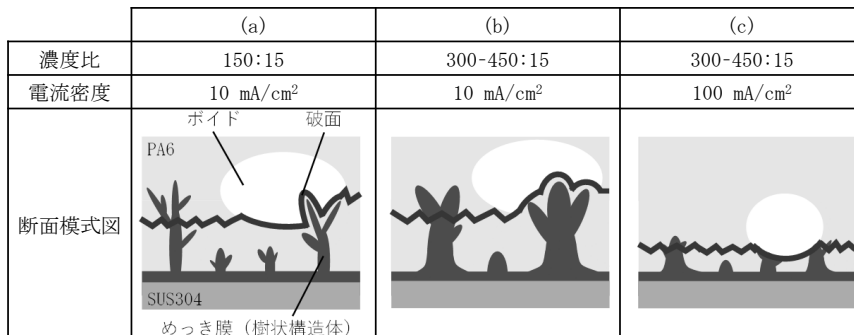


図8 各条件における破断経路の模式図

4. 結言

本研究では、電気化学測定によりスルファミン酸ニッケルと硫酸銅を混合させた Ni-Cu 合金浴の電析挙動を調査し、さらに、浴中のスルファミン酸ニッケル濃度および電流密度を変化させたときのめっき膜形状が SUS304/PA6 の接合性に与える影響を評価した。浴中のスルファミン酸ニッケルと硫酸銅の濃度比を 150 : 15 (g/L)、電位を-1.0 V にしたとき、三次元構造体を有する Ni-Cu めっき膜が生成されることがわかった。また、Ni-Cu めっき膜が付与された SUS304 板と PA6 板を加熱加圧によって接合すると、PA6 内部にはボイドが形成された。浴中のスルファミン酸ニッケルと硫酸銅の濃度比 450 : 15 (g/L)、電流密度 10 mA/cm² の条件で生成された Ni-Cu めっき膜を用いて接合した SUS304/PA6 せん断引張試験片の平均接合強度は 17 MPa であり、今回実施した条件の中で最も高い強度を示した。

謝 辞

「特殊構造めっき膜を用いた新規接合技術の開発」に対して研究費を助成して頂いた天田財団には心よりお礼申し上げます。特殊構造めっき膜の生成メカニズムを明らかにするためには本研究費がなければ成し遂げられませんでした。一方で、特殊構造めっき膜を用いた低温接合については接合強度が実用性に至っていないため、今後も引き続き研究を進めて参ります。

参考文献

- 1) D. Kodjak, B. Sharpe, and O. Delgado: Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 20 (2015), 755–775.
- 2) T. Lee, J. Lee, D. Lee, I. Jo, S.K. Lee, and H. J. Ryu: Journal of Alloys and Compounds, 831 (2020), 154647.
- 3) J. Korta, A. Mlyniec, and T. Uhl: Composites Part B, 79 (2015), 621–630.
- 4) F. Lionetto, F. Balle, and A. Maffezzoli: Journal of Materials Processing Technology, 247 (2017), 289–295.
- 5) J.K. Chang, S.H. Hsu, I.W. Sun, and W.T. Tsai: Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008), 1371–1376.
- 6) T. Kobayashi and I. Shohji: Materials and Manufacturing Processes, 36 (2021), 1076–1083.
- 7) J. Jiao, Q. Wang, F. Wang, S. Zan, and W. Zhang: Journal of Materials Processing Technology, 240 (2017), 362–369.
- 8) P. Jojibabu, M. Jagannatham, P. Haridoss, G.D. Janaki Ram, A.P. Deshpande, and S.R. Bakshi: Composites Part A, 82 (2016), 53–64.