

メッキによるアルミニウムの高強度接合と CFRP異種接合への応用

High-strength electrodeposition joining of aluminum
and its application to dissimilar joining with carbon
fiber-reinforced plastics

京 都 大 学
豊橋技術科学大学
産業技術総合研究所

袴田 昌高
中野 裕美
千野 靖正

2024 年 12 月

目次

研究組織	119
研究経費	121
研究成果の公表、その他.....	122
1-1 アルミニウム合金の同材メッキ接合	124
1-2 アルミニウム合金／炭素繊維強化プラスチックの異材メッキ接合	170
1-3 アルミニウム合金のジェットメッキ接合.....	195
1-4 総括と今後の課題（メッキ接合と接合強度）	201
2-1 Al/Cu メッキ接合材の腐食特性評価.....	204
2-2 Al/Cu メッキ接合材の腐食特性に及ぼす銅メッキ面積の影響.....	217
2-3 Al/Cu メッキ接合材の腐食特性に及ぼすアルミニウム合金の影響	223
2-4 Al/CFRP の銅メッキ接合材の腐食特性.....	233
2-5 総括と今後の課題（接合試料の腐食特性）	240
謝辞.....	244

研究組織

研究代表者

袴田昌高（京都大学大学院エネルギー科学研究科准教授）

共同研究者

中野裕美（豊橋技術科学大学教育研究基盤センター教授）

（現 同大学シニア研究員・長岡技術科学大学客員教授）

千野靖正（国立研究開発法人産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門研究グループ長）

（現 同研究所材料・化学領域研究企画室企画室長）

京都大学グループ

主な分担内容：

研究全体の総括

アルミニウム合金の同材メッキ接合

アルミニウム合金／炭素繊維強化プラスチックの異材メッキ接合

接合の機械的強度評価

メンバー：

袴田昌高

馬渕守（京都大学大学院エネルギー科学研究科教授）

大学院生（京都大学大学院エネルギー科学研究科）・学部生（京都大学工学部）

豊橋技術科学大学グループ

主な分担内容：

透過電子顕微鏡観察・関連分析

メンバー：

中野裕美

産業技術総合研究所グループ

主な分担内容：

接合試料の腐食特性評価

接合試料の微視組織観察

炭素繊維強化プラスチック試料作製・評価

メンバー：

千野靖正

今井祐介（産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門研究グループ長）

黄新ショウ（産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門主任研究員）

杉本慶喜（産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門主任研究員）

中津川勲（産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門招聘研究員）

研究経費

2021 年度 12,000,000 円

京都大学グループ 9,500,000 円

産業技術総合研究所グループ 1,500,000 円

豊橋技術科学大学グループ 1,000,000 円

2022 年度 12,000,000 円

京都大学グループ 8,950,000 円

産業技術総合研究所グループ 3,000,000 円

豊橋技術科学大学グループ 50,000 円

2022 年度追加交付分 6,000,000 円

京都大学グループ 3,000,000 円

産業技術総合研究所グループ 3,000,000 円

豊橋技術科学大学グループ 0 円

総計 30,000,000 円

研究成果の公表、その他

【学術雑誌】

- Masataka Hakamada, Soya Hirose, Yuki Yamamoto, Xinsheng Huang, Isao Nakatsugawa, Yasumasa Chino, Hiromi Nakano and Mamoru Mabuchi, “Edge Joining of A6061 Aluminum Alloy Sheets by Electrodeposition of Copper”, *Materials Transactions* **64**(9), 2328–2332, 2023.
(doi: 10.2320/matertrans.MT-M2023034)
- 袴田昌高、微細孔ポーラス金属とメッキ接合の研究(解説)、*ふえらむ* **28**(1), 25–27, 2023.
- Masataka Hakamada, Koji Naito and Mamoru Mabuchi, “Surface physics and chemistry of carbon fibers enhance dissimilar sheet joining of carbon fiber-reinforced plastic by copper electrodeposition”, 投稿中

【学会発表】

- 袴田昌高、ナノポーラス金属の開拓／めっきによる接合、2021 年度日本鉄鋼協会創形創質工学部会若手交流フォーラム交流会、2021 年 11 月、オンライン
- 袴田昌高、めっき接合への挑戦、日本鉄鋼協会創形創質工学部会若手フォーラム・日本塑性加工学会東京南関東支部共催オンライン交流発表会、2022 年 2 月、オンライン
- 袴田昌高、廣瀬蒼矢、山本雄紀、中津川勲、黄新ショウ、千野靖正、中野裕美、馬渕守、陽極酸化アルミニウム合金板材のめっき接合、軽金属学会第 143 回秋期大会、2022 年 11 月、東京
- 内藤江児、廣瀬蒼矢、袴田昌高、馬渕守、アルミニウム合金と炭素繊維強化プラスチックのめっき接合、軽金属学会第 144 回春季大会、2023 年 5 月、香川
- 立入稜也、袴田昌高、馬渕守、ジェットめっきによるアルミニウム合金 A6061-T6 の高速めっき接合、日本金属学会 2023 年秋期（第 173 回）講演大会、2023 年 9 月、富山（優秀ポスター賞受賞）
- 袴田昌高、立入稜也、杉本慶喜、黄新ショウ、中津川勲、今井祐介、千野靖正、中野裕

美、馬渕守、繊維配向の異なる炭素繊維強化樹脂とアルミニウム合金のめっき接合、軽金属学会第 155 回秋期大会、2023 年 11 月、東京

- 中津川勲、黄新ショウ、千野靖正、袴田昌高、立入稜也、馬渕守、中野裕美、銅めっき接合した A6061 アルミニウム合金の腐食挙動、軽金属学会第 155 回秋期大会、2023 年 11 月、東京
- 袴田昌高、立入稜也、黄新ショウ、中津川勲、千野靖正、中野裕美、馬渕守、陽極酸化ポーラス構造を利用したアルミニウム合金の高強度めっき接合、日本塑性加工学会第 74 回日本塑性加工連合講演会、2023 年 11 月、富山
- 袴田昌高、立入稜也、杉本慶喜、黄新ショウ、中津川勲、今井祐介、千野靖正、中野裕美、馬渕守、A6061 アルミニウム合金板材の同種および異種ジェットめっき接合、軽金属学会第 156 回春期大会、2024 年 5 月、名古屋
- 袴田昌高、電気めっきによる金属／金属同種材および異種材接合、表面技術協会第 150 回講演大会、2024 年 9 月（予定）（依頼講演）、北海道
- 袴田昌高、電気めっきによる接合——金属同種接合、金属／CFRP 異種接合、令和 6 年度表面処理技術センター化学技術セミナー、2024 年 10 月（予定）（依頼講演）、京都

【関連研究助成】

- 袴田昌高（研究代表者）、馬渕守、黄新ショウ、杉本慶喜、金属／炭素繊維強化樹脂のメッキ接合、科学研究費補助金基盤研究（B）一般、2023 年 4 月～2026 年 3 月

1-1 アルミニウム合金の同材メッキ接合

京都大学 袴田昌高

豊橋技術科学大学 中野裕美

産業技術総合研究所 千野靖正

1-1-1. はじめに

メッキ接合

自動車や航空機等をはじめとする輸送機器、また電子機器等の広い製造分野において、軽量化・高機能化・省エネのための「マルチマテリアル化」の研究が進められている。アルミニウムおよびその合金は低密度であり、かつ合金種によっては高強度であること、さらには表面に自然酸化膜を形成することもあり耐食性にも優れることから、これらの製造分野においてもすでに幅広く用いられている。

一方、アルミニウムおよびその合金の関連技術は成熟しつつなお発展を遂げており、種々の製品の製造に不可欠な接合技術についても、熔融溶接・機械的締結・圧接・接着といった旧来の接合法に加え、摩擦攪拌接合・レーザ溶接・超音波接合といった種々の新しい接合法が研究されてきている¹⁾⁻⁴⁾。

この中で、私たちはアルミニウムやその合金素材の同種および異種接合の新たな方法として「メッキ接合」を提案した。図 1-1-1 に模式図を示すように、2つの部品・部材間に金属を、電気メッキ（電析）により析出させることで接合する。つまり、析出した金属メッキが接着剤のような役割を果たすことになる。電気メッキはメッキ浴に添加剤を加える、あるいは電流・電位等の条件を制御することなどにより原位置で結晶粒を容易に微細化できるため、金属メッキそのものは金属材料のなかでも高強度を持つ⁵⁾⁻⁷⁾。この高強度金属メッキを介してアルミニウム素材を接合できれば、接合強度も高いものになることが期待できる。ただし、メッキ金属とアルミニウム素材の間の密着強度が十分に高いことが求められる。

電気メッキ（電析）はもともと金属をはじめとする導電性物質の表面を薄く金属で被覆する表面処理技術であり、厚く析出させることで接合に用いるというアイデアはこれまでほとんど検討されてこなかった。一部、電子部品分野の回路接続に用いられるビアフィリングのような例はあるが^{8),9)}、対象とする析出厚さはせいぜい 100 μm オーダである。メッキ接合を本格的に扱うためには、より厚い領域での電析物の観察や接合強度評価が必要である。

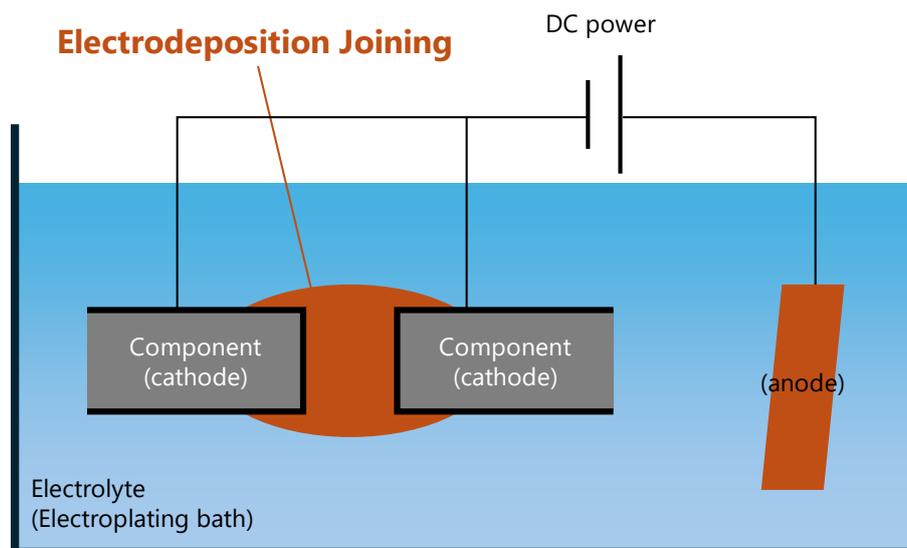


図 1-1-1 メッキ接合の模式図

他の接合方法とメッキ接合の特徴を表 1-1-1 に記す。表 1-1-1 は著者らの主観を含むものではあるが、電気メッキは他の接合方法と異なり、室温・大気圧・無加圧でできる点が特長であると考えている。溶接等のように外部からの入熱を必要としないため、一般的な溶接で問題となる熱影響部がなく、もろくて接合の妨げとなりうる金属間化合物の発生もありえない。また、無加圧（力の負荷がない）であるので、リベット締めなどの機械的接合と異なり、被接合材の変形を気にする必要がないこともメリットとして挙げられる。

表 1-1-1 接合方法の比較

	Welding	Rivetting	Friction stir welding	Electrodeposition joining (present study)
Lightweightness	◎	×	◎	◎
Temperature	×	◎	△	◎
Atmosphere	○	◎	○	◎
Mechanical fixing	△	×	×	◎
Bonding area	○	◎	○	○
Stage	Matured	Matured	Being applied	Under development

アルミニウムの陽極酸化とナノアンカー効果

最初にも述べたように、アルミニウムおよびその合金は大気下で自然酸化することにより、通常、表面に絶縁性のごく薄い酸化物被膜を有する。この被膜は銅などの金属であるメッキとの密着性が悪く、そのため通常、アルミニウムおよびその合金はステンレスなどとともに金属のなかでは難メッキ素材として扱われる。アルミニウム素材に工業的に電気メッキを行う場合、そのままメッキされることはほとんどなく、一般的には表面をアルカリなどで洗浄したのち、メッキの密着性を高くするためのジンケート処理と呼ばれる表面活性化処理が行われる。

一方、著者らの先行研究で、純アルミニウムの表面を陽極酸化処理によって多孔質化すると、その後の銅メッキとの密着性を高められ、条件によっては母材アルミニウム強度を上回る接合強度を得られることがわかっている¹⁰⁾。

一般に、アルミニウムの陽極酸化を行うと、表面に形成する酸化物層には、長手方向が表面に垂直である孔が無数かつ比較的均一に生じる。その直径は陽極酸化条件、なかでも浴種類(シュウ酸・クロム酸・硫酸・リン酸等)によって変わるが、10~100 nm のオーダーである。また、結晶学的には非晶質である。陽極酸化はめっきと同じく表面処理分野で成熟している技術であり、生じる陽極酸化アルミナは耐食性や着色・潤滑性等の機能付与に広く使われている。さらに、ナノメートルオーダーの多孔質構造が比較的簡単に自己組織化することから、各種ナノ材料・ナノ構造のテンプレートとして用いられることもある。アルミニウム以外の金属でも陽極酸化による多孔質構造の形成が報告されているが、他の金属に比べてアルミニウムの陽極酸化は歴史が深く、かつ簡便に行える。

先行研究で陽極酸化処理を行った純アルミニウムのメッキ接合により高い接合強度を得られた理由として、表面酸化被膜の多孔質構造とメッキ銅がうまく複合化することにより2相(アルミナ-銅)間に物理的な引っ掛かり(インターロック効果、アンカー効果)が生じ、界面強度が高くなったことが推測される。この複合化のことをここではナノメートルオーダーの構造に起因することから「ナノアンカー効果」と呼ぶ。より高強度な各種アルミニウム合金に対して同様の陽極酸化を行ったうえでメッキ接合に供すれば、このナノアンカー効果により、接合強度をさらに上げることができると期待される。

そこで本研究では実用アルミニウム合金である A6061, A1050 および A2024 合金板材に対して陽極酸化を行ったのちに同種材同士のメッキ接合を行い、その接合強度や微視組織を材料学的な観点・手法で評価した。

1-1-2. A6061 アルミニウム合金の同種接合

1-1-2-1. 実験方法

材料および試験片

アルミニウム合金試験片として A6061-T6 板材 (15 mm × 15 mm × 厚さ 1 mm) を準備した。表 1-1-2 に化学組成を示す。メッキ接合は、板の辺同士を平行に突き合わせる突合わせ接合で行った¹¹⁾。なお部材間にメッキを析出させる場合、メッキ液およびメッキ金属イオンが部材間に絶えず供給される必要があることから、接合する辺 (面) に対し傾斜を持たせることが有効である¹⁰⁾。ここでは 45° の傾斜を持たせるように、接合する辺に開先加工を行った。接合辺は圧延方向と垂直な辺とした。

表 1-1-2 A6061-T6 (板厚 1 mm) の化学組成 (質量%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.61	0.42	0.29	0.02	1.02	0.24	0.03	0.04	Balance

陽極酸化

上記試験片の開先加工部に対して、純アルミニウムで良好な結果が得られているリン酸 7) 中で陽極酸化を行った。陽極酸化の条件を表 1-1-3 に記す。陽極酸化時に印加する電位によって形成される多孔質被膜の気孔率・気孔径・膜厚が異なることから、これらの影響を調べた。なお陽極酸化は、開先加工部近傍のみを陽極酸化浴に浸して行った。

表 1-1-3 A6061-T6 の陽極酸化条件

Electrolyte (anodizing bath)	0.3 mol/L H ₃ PO ₄
Anode (working electrode)	A6061-T6
Cathode (counter electrode)	SUS316 plate
Voltage	25–50 V
Duration	20 min
Temperature	298 K
Agitation	None

メッキ接合

陽極酸化した試験片の開先加工辺を図 1-1-2 のように突き合せ、開先加工部に対してメッキを行った。メッキは銅メッキまたはニッケルメッキとした。メッキ条件を表 1-1-4 に記す。

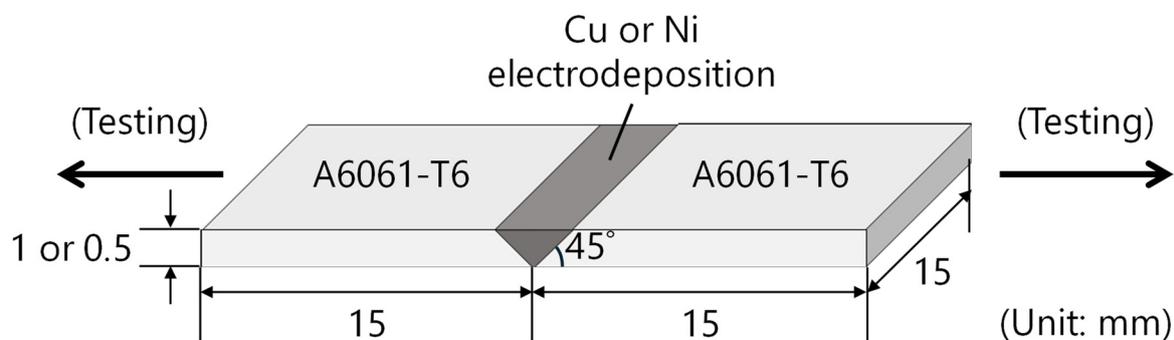


図 1-1-2 A6061-T6 アルミニウム合金板材の同材メッキ接合

表 1-1-4 陽極酸化 A6061-T6 アルミニウム合金板のメッキ接合に用いた銅メッキおよびニッケルメッキの条件

	Cu	Ni	Nanocrystalline Ni
Electrolyte	CuSO ₄ ·5H ₂ O 220 g/L	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O 360 g/L	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O 400 g/L
	H ₂ SO ₄ 60 g/L	NiCl ₂ ·6H ₂ O 15 g/L	NiCl ₂ ·6H ₂ O 5.0 g/L
	CH ₄ N ₂ S 0-20 mg/L	H ₃ BO ₃ 30 g/L	C ₃ H ₆ O ₂ 20 g/L
			C ₇ H ₅ NSO ₃ 5.0 g/L
			C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄ 0.25 g/L
Cathode	A6061-T6 sheets	A6061-T6 sheets	A6061-T6 sheets
Anode	Cu plate	Ni plate	Ni plate
Current density	3 A/dm ²	2.5 A/dm ²	2.5 A/dm ²
Temperature	298 K	343 K	343 K
Duration	< 48 hours	< 48 hours	< 48 hours
Agitation	600 rpm	600 rpm	600 rpm

Organic compounds: CH₄N₂S = thiourea, C₃H₆O₂ = propionic acid, C₇H₅NSO₃ = saccharin, C₁₂H₂₅NaSO₄ = sodium dodecyl sulfat

接合強度評価

接合強度の評価のため、メッキ後に接合部に過剰に析出している銅またはニッケルを研磨で除去したのち、接合辺と垂直な方向に室温で引張試験を行った（図 1-1-2）。クロスヘッド速度は 5 mm/min とした。なお変形応力は通常の一軸引張試験における公称応力と同じように——すなわち、試験中の引張荷重 (kN) を初期断面積 (15 mm × 1 mm または 15 mm × 0.5 mm) で除することにより評価した。接合強度も、破断荷重 (kN) を初期断面積 (15 mm × 1 mm または 15 mm × 0.5 mm) で割った値で評価した。接合条件により変形様式や破断箇所が異なる複数の試料に対し、A6061-T6 母材の強度にどれだけ迫れるかを比較しつつ評価する観点から、この評価方法を採用した。

ニッケルメッキ薄膜の強度評価

高強度接合が得られたニッケルメッキ接合について、ニッケルメッキ部の機械的特性評価のために、ニッケルメッキ薄膜のドッグボーン型引張試験片を作製した。図 1-1-3 にその引張試験片の寸法を示す。この形の SUS316 試験片を陰極とし、その他のメッキ条件は表 1-1-4 と同様であるが、メッキ時間を 1.5 時間に短縮し、膜厚を約 50 μm とした。SUS316 陰極とほぼ同じドッグボーン型に析出したニッケルメッキ薄膜をはがして引張試験片とし、引張試験に供した。クロスヘッド速度は 5 mm/min とし、伸びは引張試験前後の試験片を測長顕微鏡観察することにより求めた。

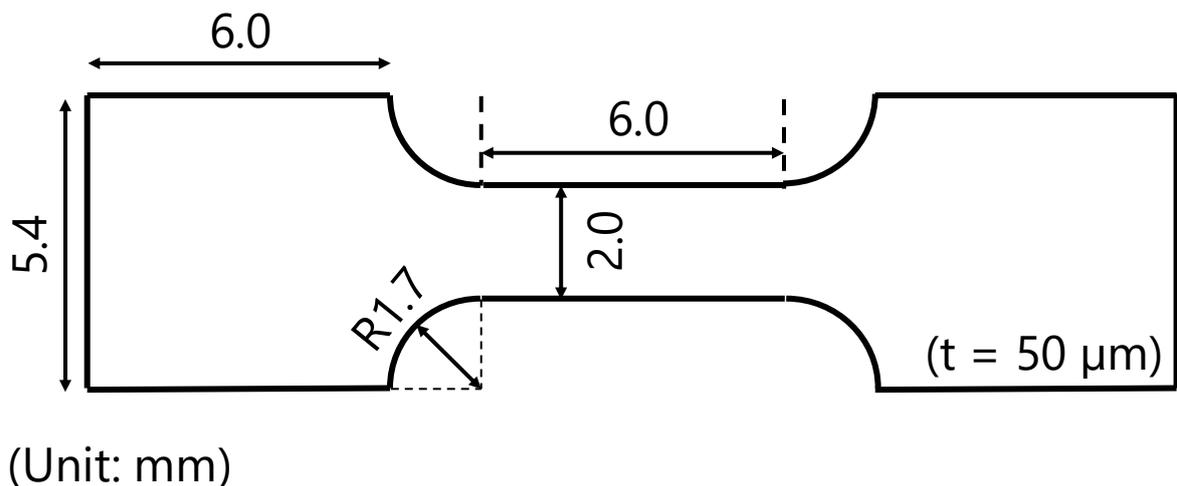


図 1-1-3 ニッケルメッキ薄膜のドッグボーン型引張試験片

組織観察・分析

接合前後、また引張試験前後の所与の段階で、試料表面や断面、また破断面等を光学顕微鏡 (OM)・走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した。接合試料断面の観察面は接合辺の中央付近で接合辺と垂直な方向に低速切断機で接合試料から切り出したのち、必要に応じ SiC 研磨紙による研磨・ダイヤモンドペーストまたは Al_2O_3 懸濁液分散琢磨布による琢磨によって仕上げた。SEM 観察に伴い、エネルギー分散型 X 線分光 (EDXS) 分析による元素分析、および電子後方散乱回折 (EBSD) 分析による結晶方位解析も必要に応じて行った。

また、A6061-T6 の (メッキしていない) 陽極酸化被膜、および A6061-T6 板同士を上述の方法でメッキ接合した A6061-T6 基板/メッキ銅界面の詳細な組織観察・分析には透過電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製 JEM-2100F、2 軸ホルダ使用、分解能: 2.04 \AA (格子像) および 4.5 \AA (粒子像)、豊橋技術科学大学教育研究基盤センター保有) を用いた。なお、EDXS (日本電子製、Na より原子番号の大きい元素を測定可) による元素マッピングは走査透過電子顕微鏡モードで行った。陽極酸化被膜の TEM 観察のための薄膜試料は陽極酸化を行った板の表面から、収束イオンビーム装置 (FIB) により切り出した (図 1-1-4a)。一方、A6061-T6 基板/メッキ銅界面の TEM 観察のための薄膜試料は、接合辺の中央付近で接合辺と垂直な方向に低速切断機で切り出したのちに SiC 研磨紙による研磨・ダイヤモンドペースト懸濁液分散琢磨布による琢磨によって仕上げた断面から、FIB により切り出した (図 1-1-4b)。

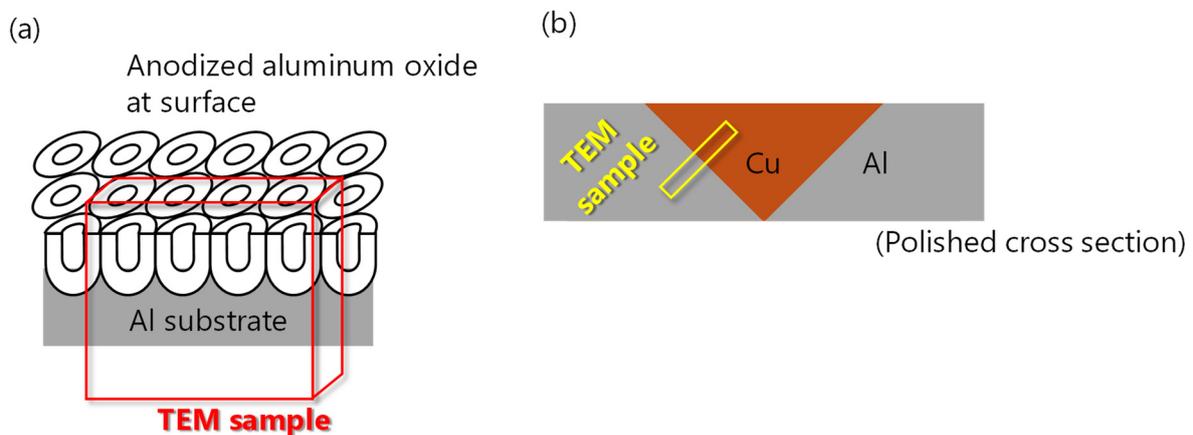
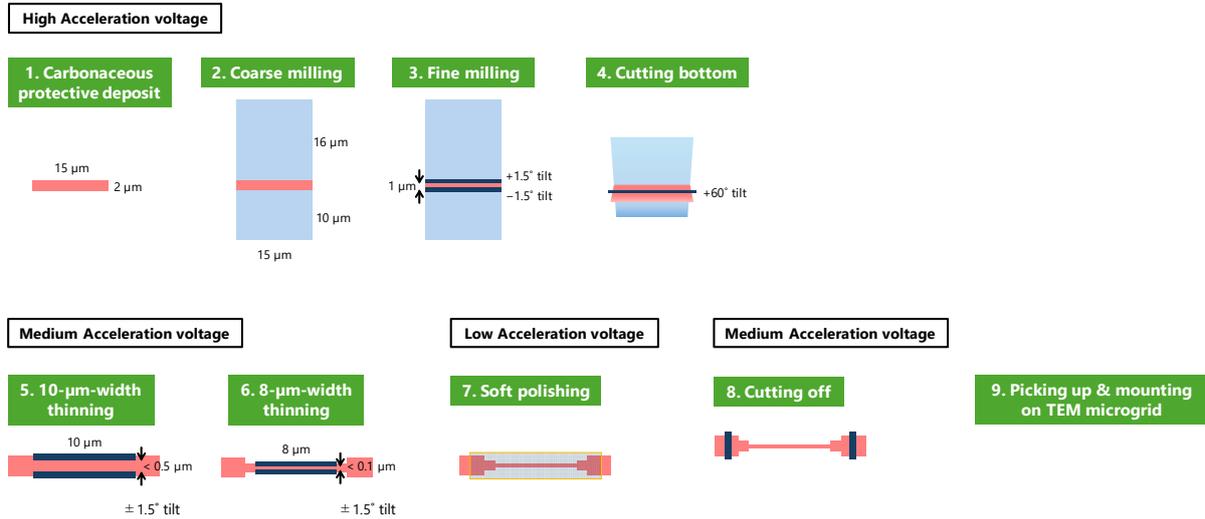


図 1-1-4 (a) A6061-T6 陽極酸化被膜 (b) A6061-T6 基板/銅メッキ界面 の TEM 試料の FIB による切り出し方法の模式図

FIBによる切り出しは図 1-1-5 に示す手順のいずれかで行った(本質的な差はないものの、利用した FIB 装置ならびに TEM 観察用薄片試料ピックアップシステムの研究期間中の更新に伴い、図 1-1-5 に 2 つ示す手順のいずれかを採ることとなった)。

(a)



(b)

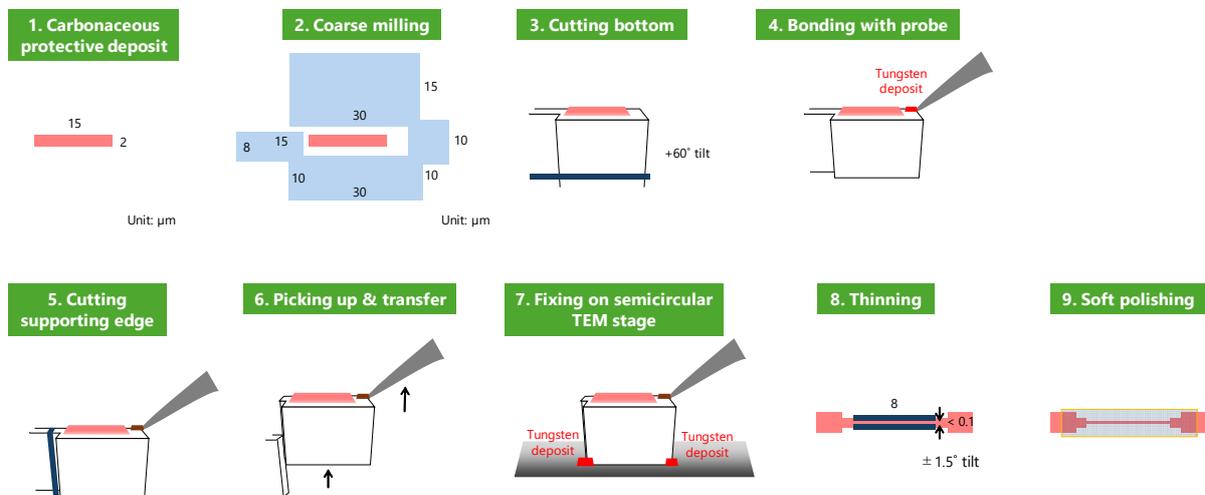


図 1-1-5 TEM 試料の FIB による切り出し手順 (研究期間中の装置更新に伴い、(a)(b)のいずれかを採った)

微小硬度試験

接合辺の中央付近で接合辺と垂直な方向に低速切断機で接合試料から切り出したのち、SiC 研磨紙による研磨・ダイヤモンドペースト懸濁液分散琢磨布による琢磨によって仕上げた接合試料断面に対し、ダイナミック超微小硬度計を用いて微小硬度試験を行った。ビッカース圧子を負荷速度 13.3 mN/s で最大荷重 $P = 100$ mN まで押し込み、5 s 保持したのち除荷した。最大深さ d (μm) からダイナミック硬さ (ビッカース圧子) DHV を $DHV = 3.8584 P/d^2$ で算出した。また、除荷時の高試験力部 (最大試験力の 70%以上の領域) の荷重 - 変位曲線の傾きから、弾性率を算出した。

なお圧子の押し込みは界面から十分離れた位置だけではなく、界面の位置でも行った。後者の場合は DHV および弾性率の値は材料物性を必ずしも正しく反映しないことになるが、A6061-T6/銅メッキ界面でのアンカー効果を確認するために参考値として上述のとおり計算した。

1-1-2-2. 実験結果および考察¹²⁾

A6061-T6 の陽極酸化

所与の電位で陽極酸化を行ったあとの A6061-T6 板表面の SEM 観察結果を図 1-1-6 に示す。いずれの試料においても、孔径 50–100 nm の多孔質構造が観察された。陽極酸化を行っていない A6061-T6 板表面にはこのような多孔質構造は観察されなかったこと、また、これらの多孔質構造の SEM 観察の際には (導体である金属表面ではみられない) 試料表面における電子のチャージアップに由来すると思われるコントラストの増加がみられたことから、陽極酸化により A6061-T6 板表面のアルミニウムが酸化して導電性の低い酸化アルミニウムとなり、多孔質構造を形成したことがわかる。なお、別途行った X 線回折分析ではいずれの試料からも下地のアルミニウム以外のピークは検出されなかったことから、この酸化アルミニウムが非晶質であることがわかる。これらの結果はこれまでに知られているアルミニウムの陽極酸化の報告と一致する。

なお、図 1-1-6 に矢印で示したように、いずれの陽極酸化電圧においても、気孔の奥に孔壁 (セル壁) が観察される個所があった。このことから、A6061-T6 の陽極酸化被膜に分布する孔は必ずしも表面に垂直な一方向性の気孔ではないことが推測された。

図 1-1-6 に示した SEM 画像からは、多孔質構造の気孔性状 (気孔率や孔径) が陽極酸化電圧に依存していることが推測される。SEM 観察結果から陽極酸化被膜の多孔質構造の気孔率および孔径を測定した結果を図 1-1-7 に示す。気孔率は 35 V の陽極酸化電圧で最大値をと

り、それより大きな陽極酸化電圧では減少した。一方、実験した範囲内では、陽極酸化電圧の増加に伴い、孔径は単調に増加した。

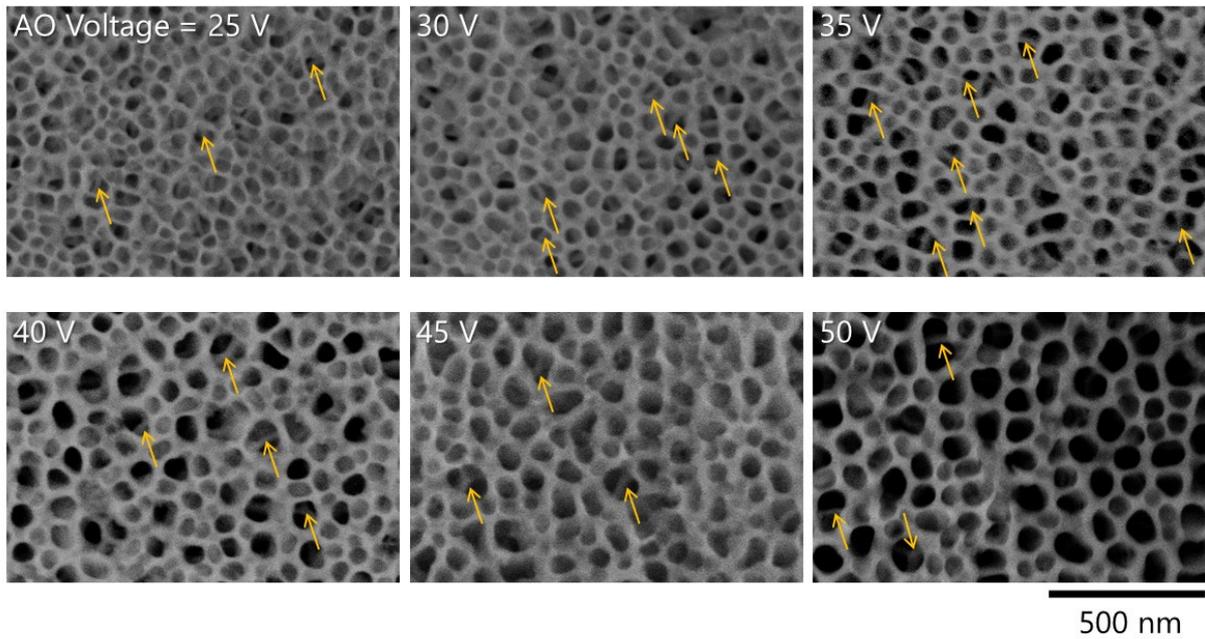


図 1-1-6 異なる電圧で陽極酸化を行った A6061-T6 表面の SEM 画像

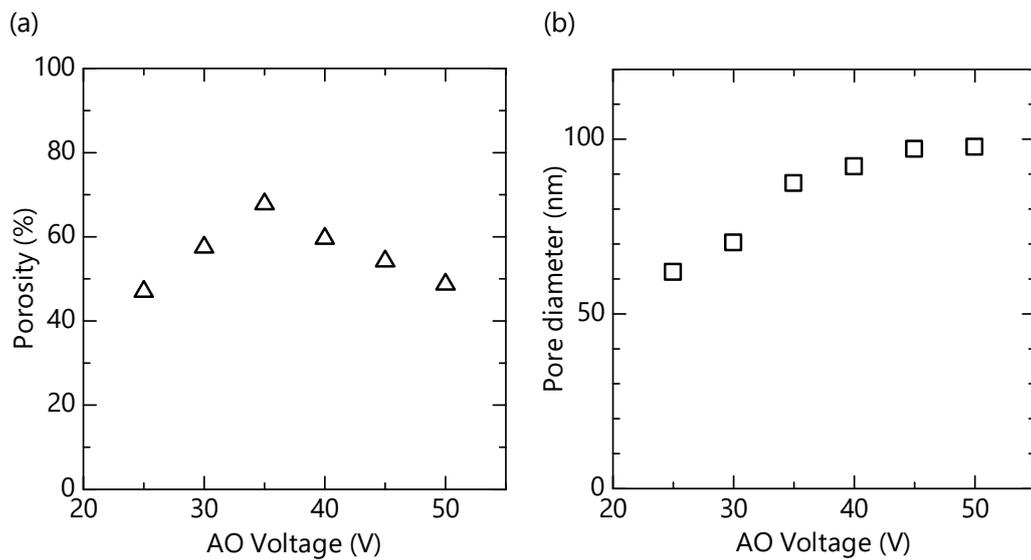


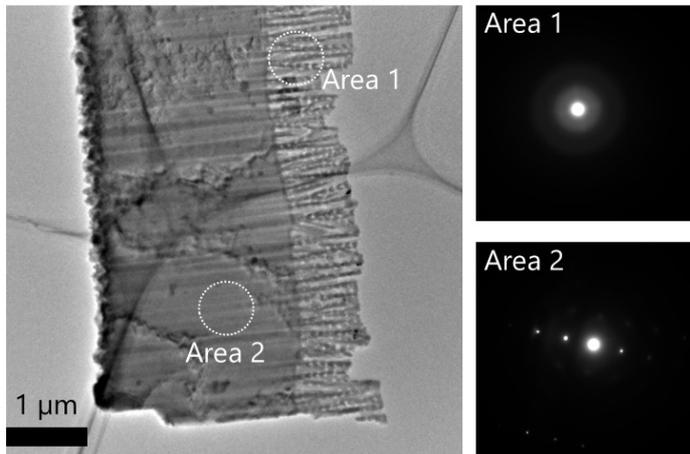
図 1-1-7 A6061-T6 表面に形成される多孔質構造の (a) 気孔率 および (b) 孔径 と陽極酸化時の電圧の関係 (AO = anodic oxidation, 陽極酸化)

陽極酸化を行ったあとの A6061-T6 板の TEM 観察および STEM-EDXS マッピングの結果を図 1-1-8 および図 1-1-9 に示す。図 1-1-8a の電子回折図形からわかるように、基板 Al が結晶性を持っているのに対し、表面の多孔質構造は非晶質であることがわかる。また、図 1-1-8b や図 1-1-9 の TEM 像からは、陽極酸化被膜が基板 Al 側の緻密なバリア層（厚さ 50 nm 程度）と表面側の多孔質層（厚さ 1~2 μm 程度）から構成されていること、および、図 1-1-6 の SEM 観察で表面に見られた多孔質構造が同じような気孔性状を保ちつつ深さ方向に分布していることがわかる。これらの結果は、これまでに知られているアルミニウムの陽極酸化の報告と概ね一致する。

図 1-1-8b や図 1-1-9 からは、陽極酸化被膜の多孔質構造において、表面に垂直な孔（孔径 50-100 nm）だけでなく、垂直孔を連結する孔（孔径約 50 nm）もおおよそ等間隔に存在していることがわかる。つまり、陽極酸化被膜内で孔が枝分かれしていることが観察された。

STEM-EDXS マッピング（図 1-1-9）によれば、陽極酸化被膜のバリア層~多孔質層にアルミニウム・酸素ならびにリンが有意濃度で検出され、また、基板側にはアルミニウムのみが検出された。このことから、陽極酸化被膜（多孔質構造）が基本的にはアルミニウムの酸化物で構成されており、陽極酸化の浴成分であるリンを含んでいることがわかった。

(a) Low magnification



(b) High magnification

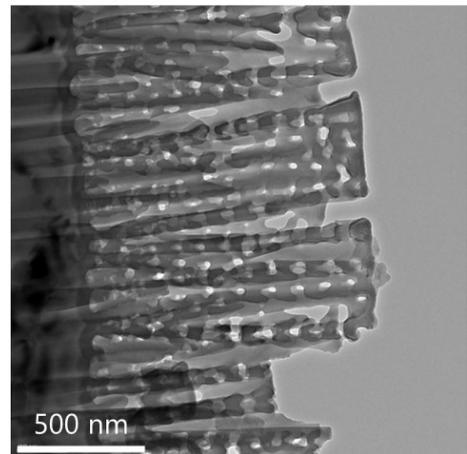
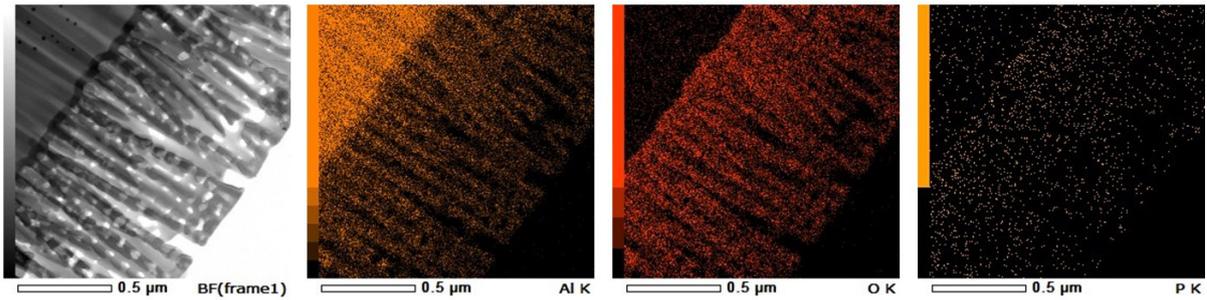


図 1-1-8 陽極酸化を行った A6061-T6 の表面から FIB で切り出した試料の TEM 像および電子回折図形

(a) Low magnification



(b) High magnification

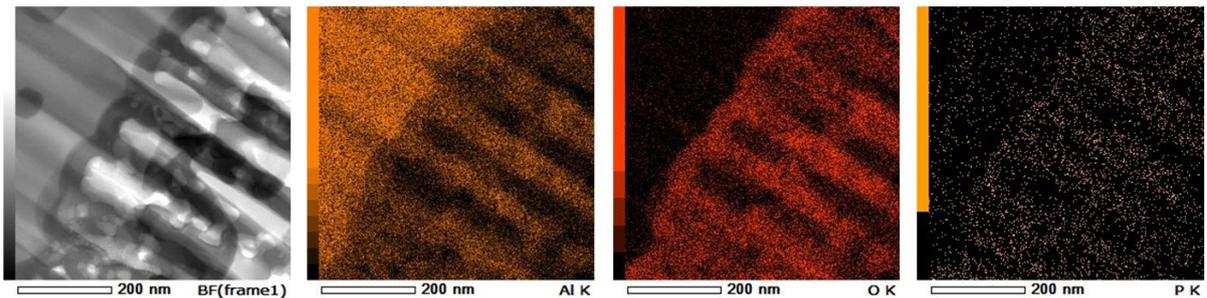


図 1-1-9 陽極酸化を行った A6061-T6 の表面から FIB で切り出した試料の STEM-EDXS マッピング結果

銅メッキ接合試料の微視組織観察

銅メッキ接合を行ったあとの試料の断面 OM 像および SEM 像を図 1-1-10 および図 1-1-11 に示す。基板 Al (A6061-T6) の 45° 開先加工辺を突き合せた部分に、銅メッキが緻密に析出していることがわかる。OM および SEM で観察する限り、銅メッキ部にマクロな空隙は観察されなかったことから、実施したメッキ条件ではメッキ液および銅イオンが開先加工部に継続的に供給されたことが推測される。

図 1-1-12 に、図 1-1-11 の断面試料の Al/Cu 界面付近をより高い倍率で SEM 観察した結果を、また図 1-1-13 には界面付近の SEM-EDXS マッピングの結果を示す。図 1-1-12 に示されるように、界面に垂直に、棒状の構造が緻密に多数並んでいる厚さ 1~2 μm の層が観察された。また、図 1-1-13 の SEM-EDXS 分析では、この層からのみ酸素が有意に検出された。また、アルミニウムと銅もこの層から検出されたが、アルミニウム濃度は基板 Al 部分より低く、また銅濃度は銅メッキ部分より低かった。

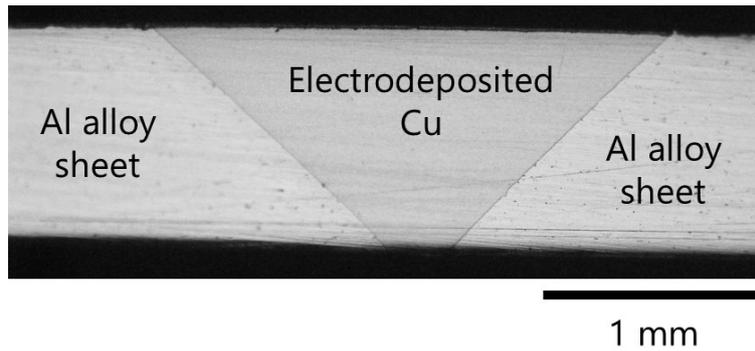


図 1-1-10 銅メッキにより接合した A6061-T6 接合部の断面 OM 観察写真

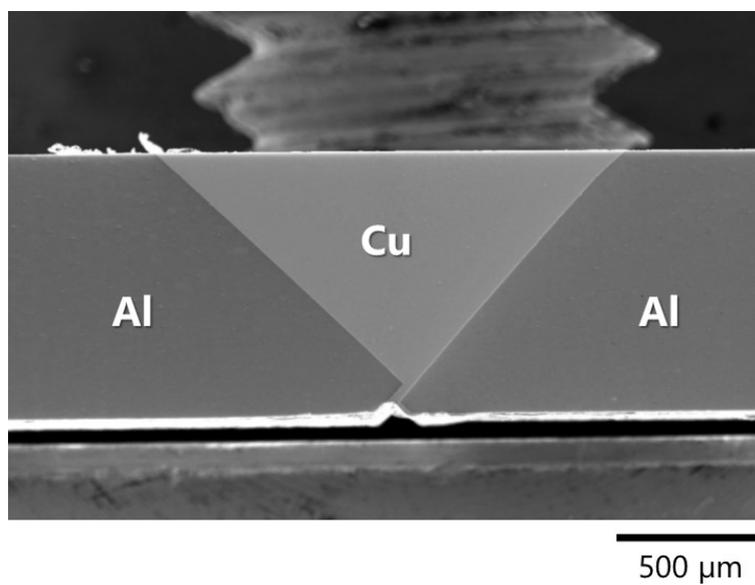


図 1-1-11 銅メッキにより接合した A6061-T6 接合部の断面 SEM 観察写真（低倍率）

銅とアルミニウムは種々の化学量論比で金属間化合物を形成するものの、銅メッキは室温で行っており銅とアルミニウムが反応して金属間化合物を形成する可能性はまず考えられないこと、また層内に酸素が有意に検出されることから、この層が A6061-T6 陽極酸化被膜と銅メッキの複合化している層であることが示唆される。

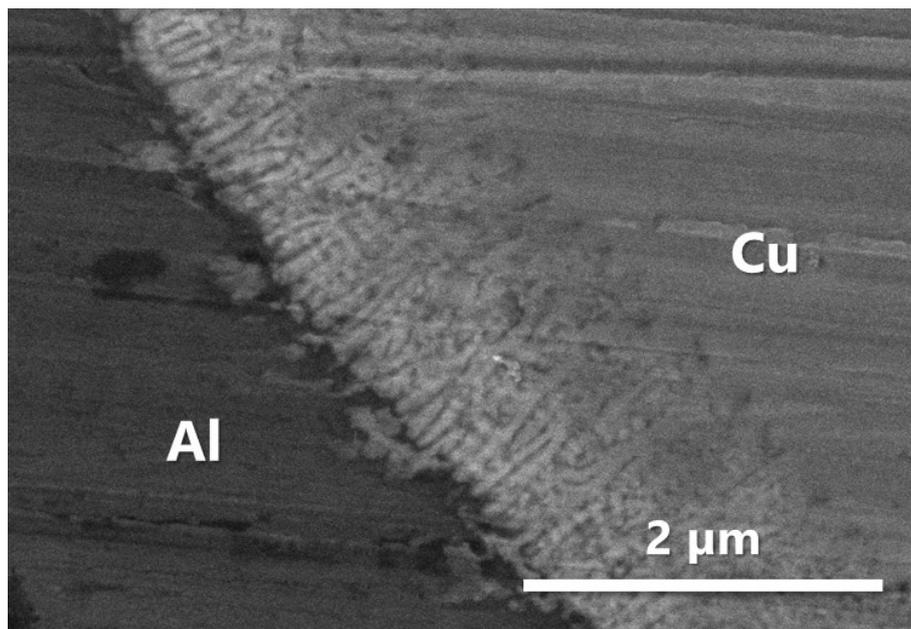


図 1-1-12 銅メッキにより接合した陽極酸化 A6061-T6 接合部の断面 SEM 観察写真（高倍率）

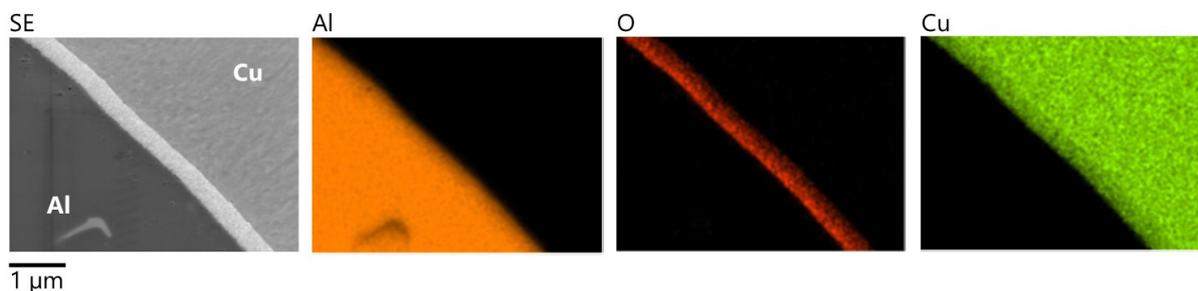


図 1-1-13 銅メッキにより同材接合した陽極酸化 A6061-T6 接合部の断面 SEM-EDXS マッピング結果

図 1-1-12 に示したような、陽極酸化 A6061-T6 に銅メッキを行って接合したあとの断面 SEM 画像から、膜厚を計算して陽極酸化電圧との関係を示したものが図 1-1-14 である（銅メッキを行う前の断面試料を調製して SEM 観察に供したが、切断・研磨時のダレ等の影響で表面の陽極酸化被膜をうまく観察できなかった）。45 V 以下の陽極酸化電圧では電圧とともに膜厚が概ね単調増加するが、電圧 50 V の陽極酸化では電圧 45 V の場合に比べ膜厚が低下した。高い陽極酸化電圧では、形成された酸化膜の破壊・再溶解が顕著に起こっている可能性がある。

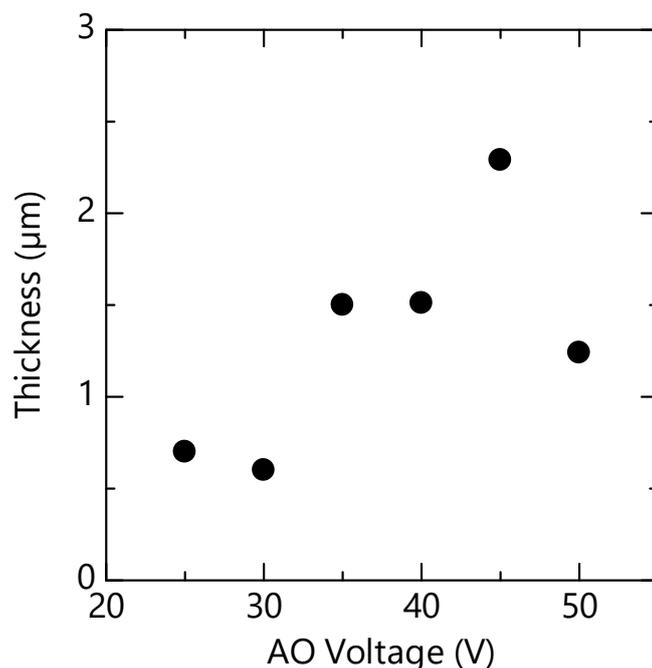


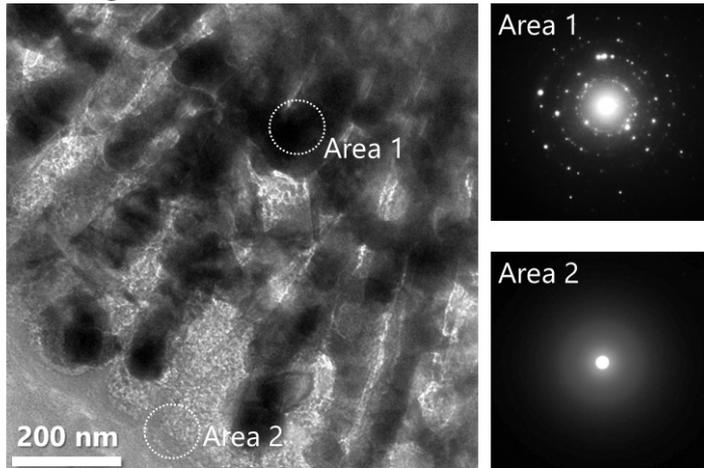
図 1-1-14 A6061-T6 表面に形成される多孔質陽極酸化被膜の膜厚と陽極酸化時の電圧の関係 (膜厚は銅メッキ測定後の断面 SEM 像から測定) (AO = anodic oxidation, 陽極酸化)

この層の微視組織を、TEM によりさらに詳しく観察した。陽極酸化ののちに銅メッキ接合 (チオ尿素 10 mg/L 含有) に供した A6061-T6 板接合試料の接合界面層の TEM 観察および STEM-EDXS マッピングの結果を図 1-1-15 および図 1-1-16 に示す。図 1-1-15 の TEM 像からは、Al 基板近傍 (図 1-1-15a および b) から銅メッキ近傍 (図 1-1-15c) に至るまで、界面の層内にはしご状の構造が形成されていることがわかる。すなわち、棒状の構造 (直径 50–100 nm) が界面に垂直に多数並んでおり、その界面に垂直な棒同士を、界面に平行な方向につなぐ棒状構造 (直径約 50 nm) も観察された。棒状構造の部分からの制限視野電子回折図形には多結晶であることを示す回折スポットが、また、棒状構造のない部分からは非晶質であることを示すハローリングが得られた。

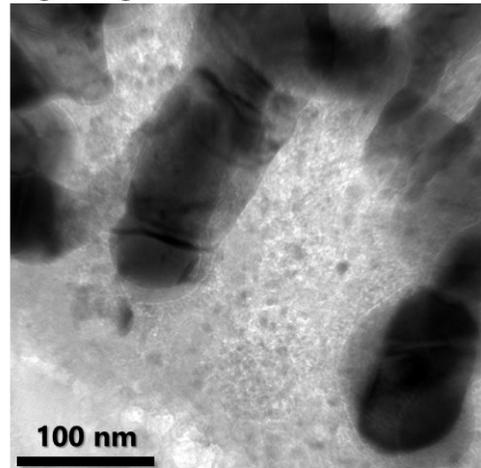
STEM-EDXS マッピング (図 1-1-16) によれば、はしご状構造の部分 (TEM 像の暗い部分) からは銅のみが、またはしご状構造でない部分 (TEM 像の明るい部分) からはアルミニウムおよび酸素のみが検出された。このことから、図 1-1-8 および図 1-1-9 で示された A6061-T6 陽極酸化被膜のはしご状の微細孔内を銅メッキが充てんして、複合層を形成していることがわかる。

なお銅メッキによる充てんは必ずしも陽極酸化被膜の多孔質構造にくまなく行きわたるものではなく、図 1-1-15b に示すように、特に陽極酸化被膜のバリア層にごく近い領域（≒Al 基板にごく近い領域）では、銅メッキの充てんしていない陽極酸化孔もところどころに観察された。ただし銅メッキ側に近くなるにつれ充てんされていない孔は少なくなり、銅メッキ側では緻密な多結晶体であった。

(a) Near Al substrate:
Low magnification



(b) Near Al substrate:
High magnification



(c) Near Cu electrodeposit

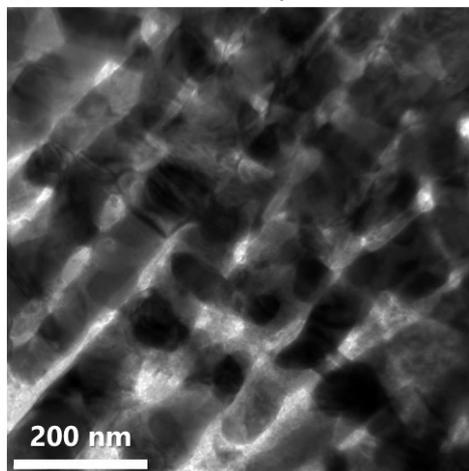


図 1-1-15 陽極酸化 A6061-T6 の銅メッキ接合試料の Al/Cu 界面複合層の TEM 像および電子回折図形 (a, b) Al 基板近傍 (c) 銅メッキ近傍

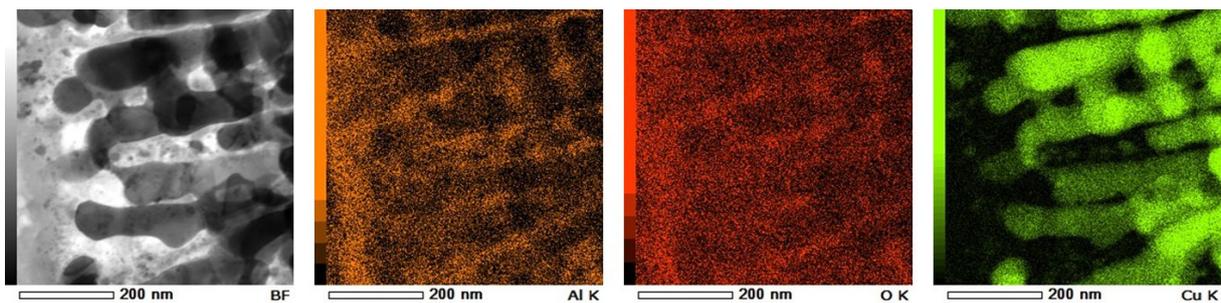


図 1-1-16 陽極酸化 A6061-T6 の銅メッキ接合試料の Al/Cu 界面複合層の STEM-EDXS マッピング結果

はしご状の銅メッキ部分から（単結晶でなく）多結晶であることを示す回折スポットが得られたため（図 1-1-15a）、この領域での銅メッキの結晶粒の大きさは 100 nm 以下にまで非常に微細化されていることが推測される。100 nm 程度の結晶粒径の領域では、金属多結晶体においてはホール・ペッチ則が成り立ち、一般には結晶粒が微細であるほど機械的強度が高い⁷⁾。このことから、この複合化層においては結晶粒の微細化された銅そのものの機械的強度も高いことを期待できる。

また、銅メッキ部の結晶学的な情報を得るために EBSD 分析を行った結果を図 1-1-17 および図 1-1-18 に示す。銅メッキ部のうち基板に近い部分は約 4 μm の比較的微細な結晶粒径を均一に持っていたが（図 1-1-17b 左側および右側）、メッキ部中央に比較的粗大な領域が存在し（図 1-1-17b 中央）、その粗大粒の内部には双晶も多数観察された（図 1-1-17c）。メッキによるピアフィリングの研究で報告されているように、メッキ浴に含まれる結晶粒微細化試薬（チオ尿素）が中央部で不足したために、銅メッキの結晶粒の粗大化が起こっているものと推測される。

図 1-1-18 に示すように、Al/Cu 界面近傍の銅メッキ部では粒径 1~2 μm の、界面に垂直な方向に伸長した結晶粒が観察された（図 1-1-18b）。また、極点図からわかるとおり、銅（面心立方格子）の最近接原子間距離方向である <110> 方向が界面と垂直になるように配向（成長）していた（図 1-1-18c）。この結晶配向は中央部にまで到達しているものの、配向の度合は低下していた（図 1-1-17d）。

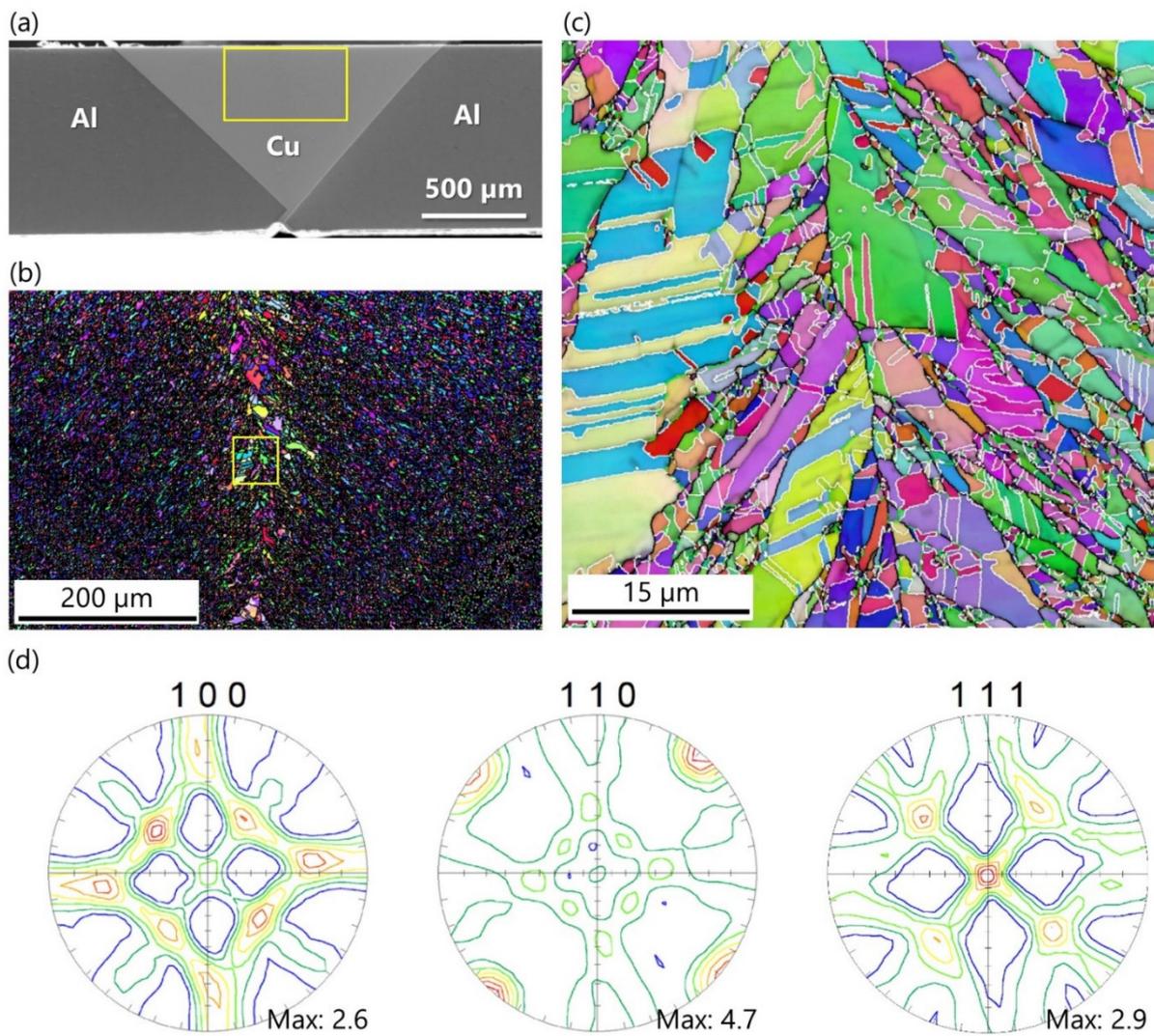


図 1-1-17 銅メッキにより接合した A6061-T6 接合部中央の断面 SEM-EBSD 分析領域 (a) (黄色枠部) および(b) 結晶方位マッピング結果 (広域) (c) 結晶方位マッピング結果 (微細領域、(b)の黄色枠部) (d) (b)でマッピングされた領域の極点図

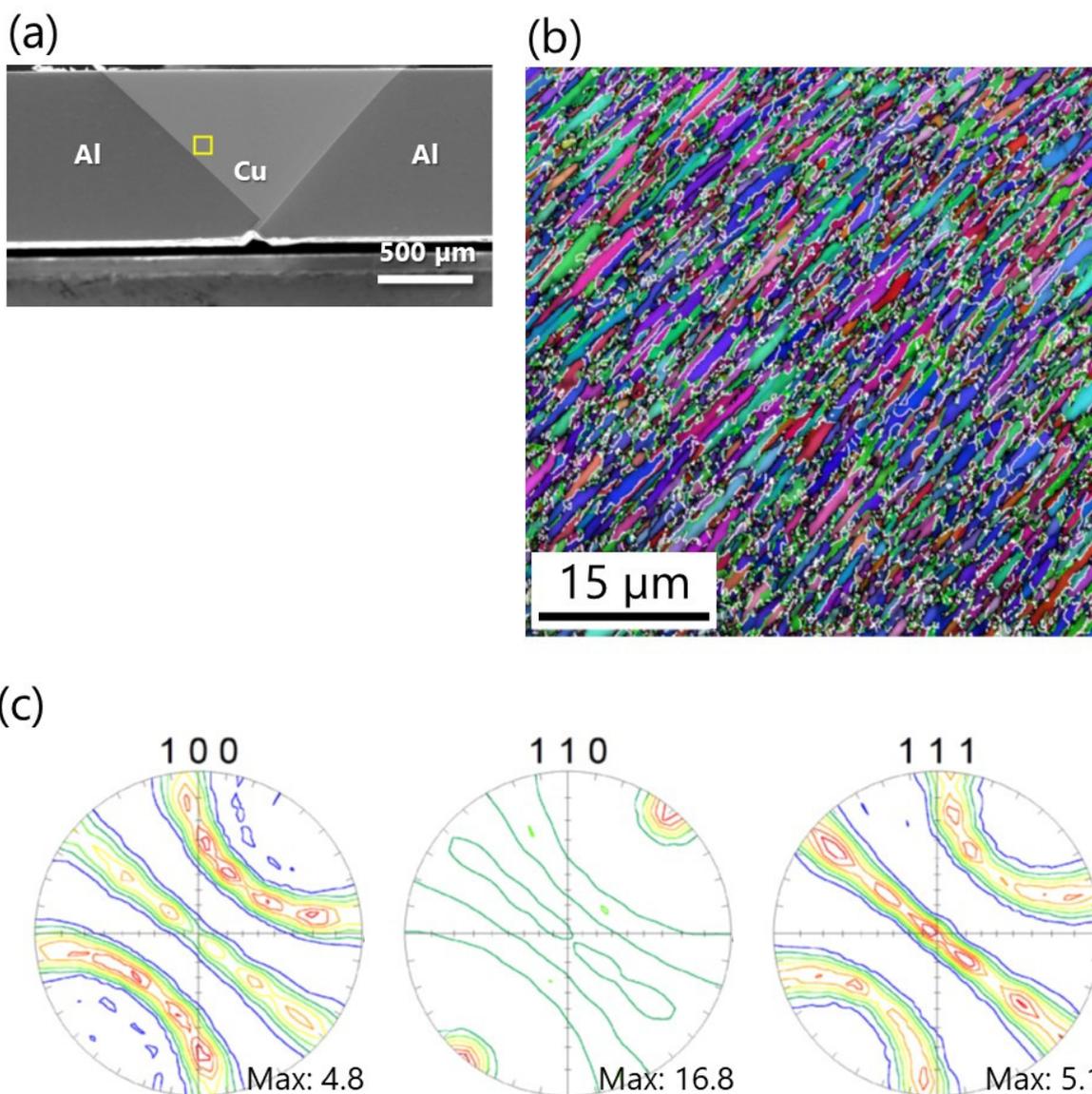


図 1-1-18 銅メッキにより接合した A6061-T6 接合界面近傍の断面 SEM-EBSD 分析領域 (a) (黄色枠部) および(b) 結晶方位マッピング結果 (広域) (c) (b)でマッピングされた領域の極点図

銅メッキ接合試料の接合強度

A6061-T6 に陽極酸化処理を行わない場合、銅メッキ接合後の手での取り扱い中に破断するほどの低い接合強度であった。このことは **1-1-1.** の「アルミニウムの陽極酸化とナノアンカー効果」で述べたように A6061-T6 材もアルミニウム合金の例に漏れることなく難めっき

素材であり、自然酸化膜により銅メッキの密着が阻害されることを意味する。

一方、陽極酸化を行った A6061-T6 については銅メッキ接合後の取り扱い中に破断することではなく、これまでに示している観察結果を得るために行う切断・研磨等にも十分耐える強度で接合した。A6061-T6 合金についても純アルミニウムと同じく、高密着銅メッキのために陽極酸化が有効であることを示す。

図 1-1-19 に、A6061-T6 板の陽極酸化電圧と、銅メッキ接合強度の関係を記す。なおここでは銅メッキ接合時の浴に添加剤（チオ尿素）は加えずに行ったもの（表 1-1-4）についての結果を示している。いずれの引張試験においても、A6061-T6 板と銅メッキの界面で破断した。陽極酸化電圧が 45 V 以下では、陽極酸化電圧が大きくなるにつれて接合強度は増加し、陽極酸化電圧 45 V のとき最大 179 MPa となった。一方、陽極酸化電圧が 50 V まで大きくなると接合強度は低下した（図 1-1-19a）。この強度と陽極酸化電圧の相関は、ちょうど図 1-1-14 に記した陽極酸化電圧と陽極酸化被膜の膜厚との関係と似ている。そこで横軸に陽極酸化膜厚を、縦軸に接合強度をとってプロットすると（図 1-1-19b）概ね正の相関が得られる。この相関は、図 1-1-6 に示す陽極酸化電圧と気孔率・孔径との相関よりも高かった。つまり今回の実験の範囲内では、陽極酸化被膜の気孔率・孔径の影響が少なく、接合強度に対して膜厚が支配的であるということがわかった。これは、陽極酸化アルミナと銅メッキの複合層におけるナノアンカー効果が有効であることを示唆している。

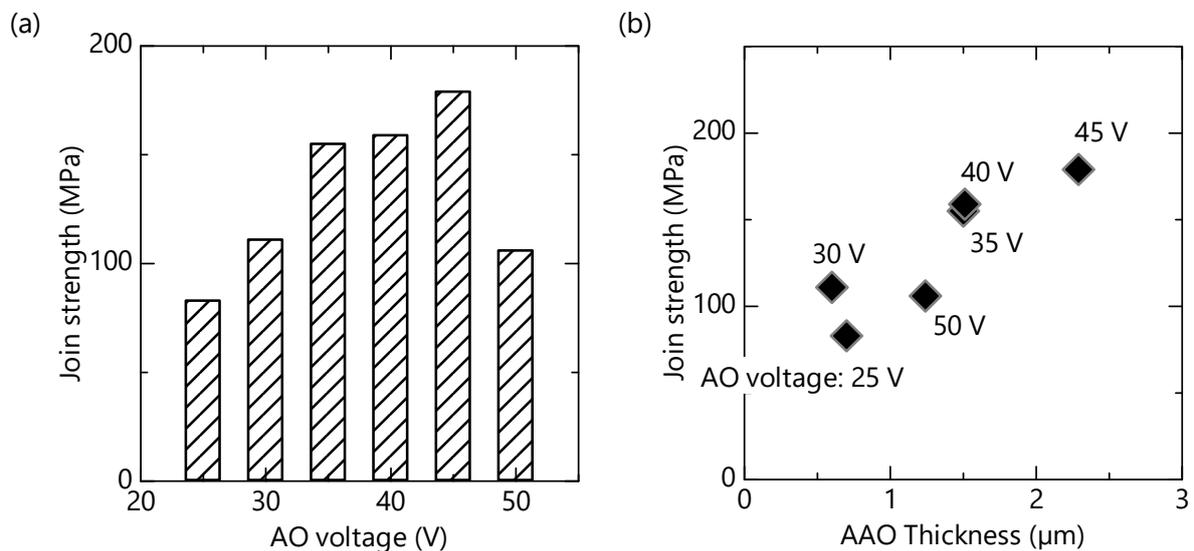


図 1-1-19 (a) 異なる電圧で陽極酸化を行った A6061-T6 板の銅メッキ接合強度と陽極酸化電圧の関係 (b) 陽極酸化被膜厚さ、陽極酸化電圧と接合強度の関係

図 1-1-20 には、銅メッキ接合時の硫酸銅水溶液に加えるチオ尿素の添加量を変化させたときの、チオ尿素添加量と接合強度の関係を示している。チオ尿素の添加量を 10 および 15 mg/L とした場合、接合強度は 150 MPa を超え、特に添加量が 10 mg/L のときは 217 MPa の高い接合強度を示した。これらの接合試料では、引張試験時の破断箇所は銅メッキ内であった。一方で、チオ尿素の添加量が 0, 5 および 20 mg/L のときの接合強度は 100 MPa 前後と低く、引張試験時には A6061-T6 板と銅メッキの界面で破断した。高い接合強度（チオ尿素添加量 = 10, 15 mg/L）の試料では銅メッキ内で破断した一方で、低い接合強度（チオ尿素添加量 = 0, 5, 20 mg/L）の試料では Al/Cu 界面で破断したことは、高い接合強度（チオ尿素添加量 = 10, 15 mg/L）の試料で複合化層の強度が十分高くなり、銅メッキ部の強度を上回ったことを意味する。

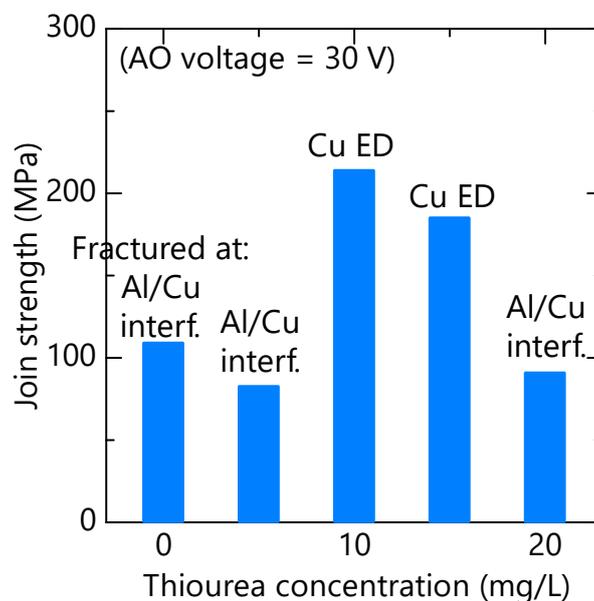


図 1-1-20 銅メッキ浴へのチオ尿素の添加量と接合強度の関係（「Al/Cu interf.」は Al/Cu 界面での破断を、「Cu ED」は銅メッキ内での破断を示している。interf. = interface, ED = electrodeposit, AO = anodic oxidation（陽極酸化））

銅メッキ接合試料の断面微小硬度試験

図 1-1-21 に、陽極酸化 A6061-T6 と銅メッキ界面近傍断面の微小硬度試験後の OM 画像を示す。最大押し込み深さはいずれの試験でも 1~2 μm であった。界面から離れた領域（図 1-1-21 左右下方）に圧子を押し込んだ場合に比べ、界面を含む領域に圧子を押し込んだ場合（図 1-1-21 上部および中央）のほうが、圧痕が小さくなった。

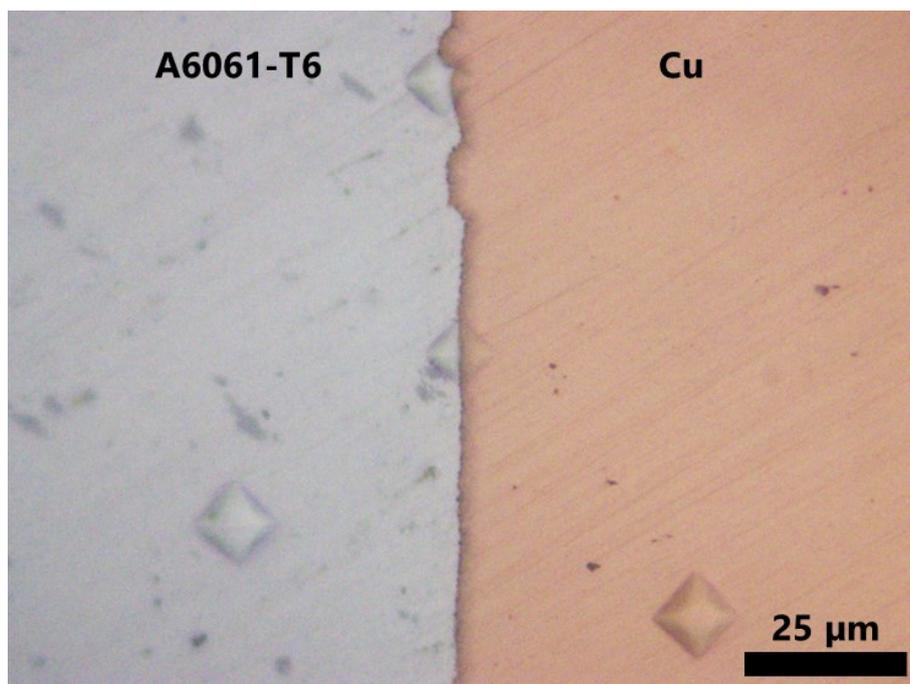


図 1-1-21 陽極酸化 A6061-T6 と銅メッキ界面近傍断面の微小硬度試験後の OM 画像

また、図 1-1-22 にはダイナミックビッカース硬さと除荷時弾性率の界面付近での分布を示す。ばらつきは若干大きいものの、界面のダイナミックビッカース硬さ（横軸の Position = 0 μm ）は A6061-T6 や銅メッキの領域より高くなった。一方で、界面を含む領域の除荷時弾性率は A6061-T6 と銅メッキの中間的な値となった。このことから、A6061-T6 の陽極酸化層と銅メッキが良好に複合化しており、特に機械的強度が界面で極大化していることがわかる。

図 1-1-12 や図 1-1-14 に示したように、陽極酸化被膜の厚さはたかだか 2 μm 程度であるにもかかわらず、圧痕（対角線の長さ約 10 μm ）の領域において硬さが A6061-T6 母材と銅メッキ材のどちらよりも大きくなったことは、陽極酸化層と銅メッキの複合層が非常に高い機械的強度を有していることを示唆する。

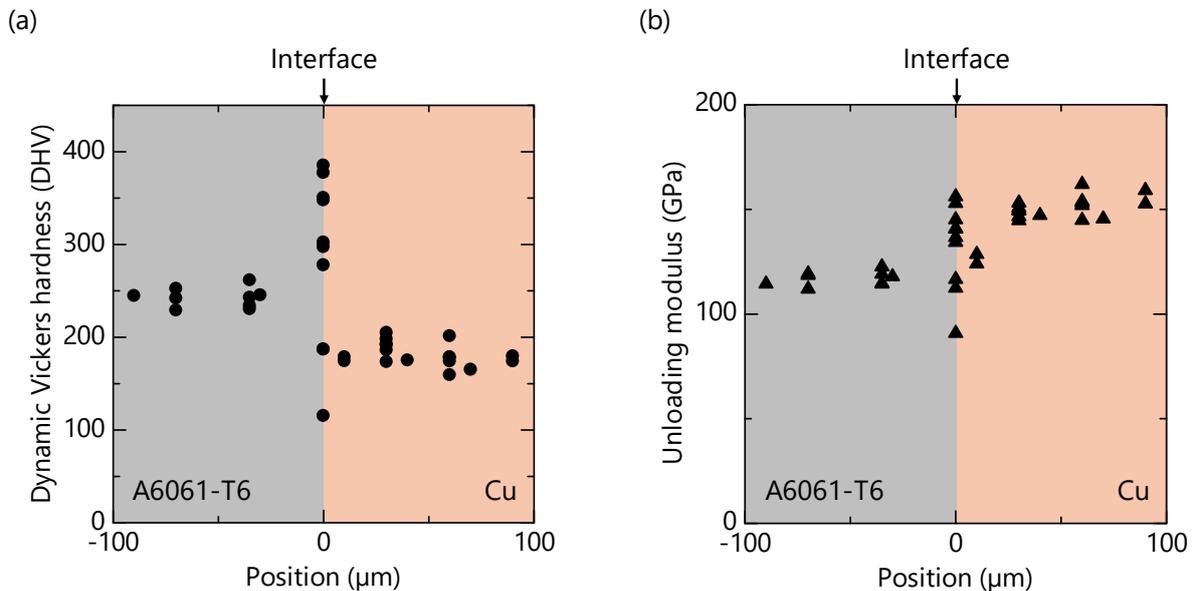


図 1-1-22 陽極酸化 A6061-T6 と銅メッキ界面近傍断面の微小硬度試験結果 (a) ダイナミックビッカース硬さ (b) 除荷時弾性率

銅メッキ接合試料の破断面観察

図 1-1-23 に、陽極酸化 A6061-T6 の銅メッキ接合の破断面の SEM 画像を示す。なおこの試料は図 1-1-20 に示したもののうち Al/Cu 界面で破断したものであり、銅メッキ接合時にチオ尿素を加えていないもの、および 5 mg/L および 20 mg/L 添加したものである。また、観察した面は Al 側である。これらのいずれの試料についても銅の微細な突起状の構造が陽極酸化被膜の多孔質構造にほぼ均一に埋め込まれ (図 1-1-23a-c)、引張試験前の陽極酸化アルミナ/銅複合層 (図 1-1-12, 13, 15, 16) の観察と一致する。この突起状の構造は、図 1-1-23d に模式的に示すように、メッキ銅が破断面で延性的に伸長して形成されたものと考えられる。したがって、引張荷重がかかった際、陽極酸化アルミナ/銅複合層最近傍の銅メッキが変形しやすく、接合試料中では最も弱い個所であったことを示している。このことは、陽極酸化被膜の多孔質構造が銅メッキを拘束している力が、銅メッキそのものの引張強度よりも強いこと——すなわち、高強度接合のカギである「ナノアンカー効果」——を実証している。また、接合強度の陽極酸化被膜厚さへの依存性 (図 1-1-19b) は、陽極酸化アルミナ/銅複合層自体の機械的強度そのものではなく、陽極酸化アルミナ/銅複合層最近傍の銅めっきの変形の拘束に起因すると推測される。

一方、銅メッキ浴にチオ尿素を 10 mg/L, 15 mg/L 添加すると、引張試験中に Al/Cu 界面ではなく、銅メッキの中心部で破断した (図 1-1-20)。このことは、陽極酸化アルミナ/銅複合層最近傍の銅メッキが適量のチオ尿素の添加 (およびそれに伴う結晶粒の微細化) によって強化され、代わりに銅メッキ接合中央部で粗大化・双晶化した結晶粒 (図 1-1-17) が最弱箇所となり、破断の引き金となったことを示唆している。「銅メッキ接合試料の微視組織観察」でも述べたとおり、チオ尿素は銅メッキの結晶粒微細化を促すことから、陽極酸化被膜の多孔質構造と銅メッキを十分に複合化させるためには、銅メッキの陽極酸化被膜内での析出粒径自体を小さくする必要があることが示唆される。

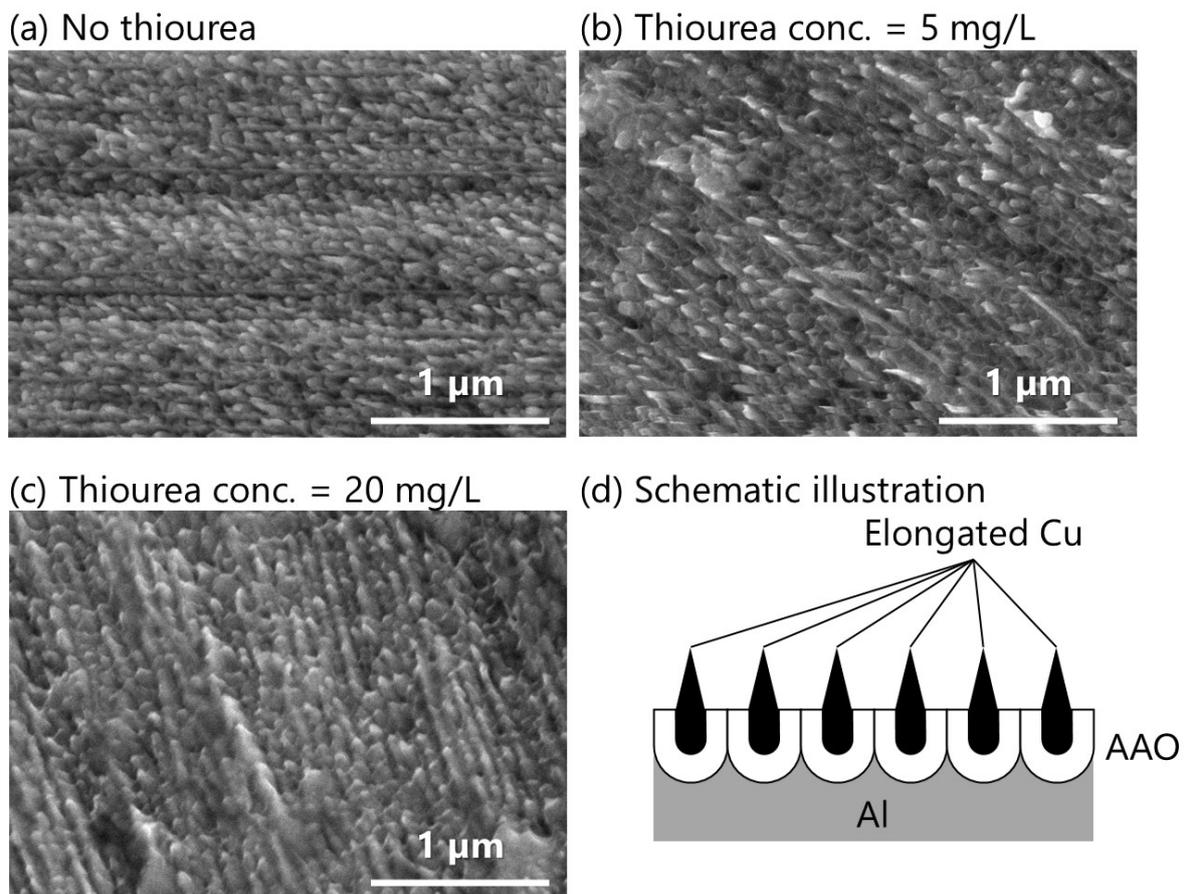


図 1-1-23 陽極酸化 A6061-T6 を銅メッキ接合した試料の引張試験後の破断面 (Al/Cu 界面、Al 側を観察) の SEM 画像 (a-c) および破断様式の模式図 (d)

Bardushkin らは、陽極酸化アルミナ/金属複合材料の機械的特性をモデル化し、1 GPa を超える最大圧縮強度を推定している¹³⁾。Ng らも、マイクロピラー圧縮試験に基づいて、陽

極酸化アルミナ単体（気孔充てんなし）の圧縮強度が 1~2 GPa のオーダーにあると報告している¹⁴⁾。本研究における陽極酸化 A6061-T6 銅メッキ接合試料の接合強度（図 1-1-19 および図 1-1-20）は、これらの研究で報告された陽極酸化アルミナおよび陽極酸化アルミナ／金属複合材の強度よりも低い。したがって、本研究では陽極酸化アルミナ／銅メッキ複合層そのものは非常に強度が高く、よく銅メッキあるいは母材 A6061-T6 を拘束しているが、銅メッキの機械的強度が低いため、銅メッキの機械的強度が接合強度を支配していると考えられる。したがって、ここからさらに接合強度を向上させるためには、接合を担う銅メッキを強化すべきである。これは、銅メッキにおいても、結晶粒の微細化や残留応力、合金化などのメッキ条件のさらなる検討によって達成される可能性がある。

ニッケルメッキ接合試料の接合強度

前節で述べたとおり、また図 1-1-20 からもちだちにはわかるとおり、銅メッキ接合試料で高強度が出ているものについては、Al/Cu 界面ではなく銅メッキ中央部で破断した。このことは、（メッキにマクロな空隙が生じないという前提のもとで、）強度の高い微細結晶のメッキを陽極酸化被膜内に析出できる条件であれば陽極酸化被膜とメッキ金属とのナノアンカー効果（図 1-1-12, 13, 15, 16）が十分高い強度をもたらすこと、さらには陽極酸化被膜最近傍のメッキ金属の強度も結晶粒微細化により高めることができれば、接合強度を飛躍的に高くできることを意味する。

ニッケルメッキは、銅メッキに比べ、水素が発生しやすい、用いる電極の焼けが発生しやすいなどの不利な点はあるものの、水溶液中で電析できる金属のなかでも非晶質化や結晶粒微細化によって高強度化が比較的簡便に達成されうる金属である¹⁵⁾。そこで、銅メッキの代わりにニッケルメッキを用いて接合を高強度化することを試みた。ここではニッケルメッキの結晶粒微細化の効果を確かめるため、ニッケルメッキの条件は表 1-1-4 に示した 2 とおり（通常ニッケルメッキ、ナノ結晶ニッケルメッキ）で行った¹⁶⁾。通常ニッケルメッキにくらべ、ナノ結晶ニッケルメッキではメッキ浴への添加剤の効果により、結晶粒径がナノメートルオーダーに微細化され、機械的強度が向上する。被接合材は上述までと同様の A6061-T6 板材であり、突合せ接合の状況も銅メッキの場合と同じである。

接合強度の比較結果を図 1-1-24a に示す。通常ニッケルメッキよりもナノ結晶ニッケルメッキのほうが接合強度が高く、また、図 1-1-25 に引張試験後の外観を示すとおり、ナノ結晶ニッケルメッキで接合した試料において、A6061-T6 での母材破断が見られた。ナノ結晶ニッケルメッキ接合試料の破断強度 295 MPa は A6061-T6 の規格上の最大強度と一致し、このこ

とから、A6061-T6 の接合強度として実現しうる最大の接合強度を、ナノ結晶ニッケルメッキで得られたことになる。一方、通常ニッケルメッキで接合した試料は Al/Ni 界面での破断となり、接合強度はナノ結晶ニッケルメッキでの接合の場合よりは低かった。

図 1-1-24b にニッケルメッキ薄膜の引張試験結果を示す。通常ニッケルメッキでも引張強度は 350 MPa を超えており、A6061-T6 の引張強度は大きく上回っている。しかし伸び（右縦軸）が 0.2% 以下であり、金属でありながら延性に乏しく、脆性材料に近かった。これに対してナノ結晶ニッケルメッキは 450 MPa 以上の高い引張強度とともに、1% 以上の伸びを示した。すなわちナノ結晶ニッケルメッキでは結晶粒微細化により強化されているだけでなく、変形中に加工硬化が起こり、金属としての延性が確保されたと推測される。

銅メッキ接合において陽極酸化被膜／銅メッキ界面最近傍のメッキ部分が最も弱い部分であったことを考えると（図 1-1-23）、今回のナノ結晶ニッケルメッキでは加工硬化によって陽極酸化被膜／ニッケルメッキ界面最近傍のニッケルメッキを強化できた結果、この部分での破断を抑えることができ、結果として母材の A6061-T6 破断に至ることができたことが推測される。一方、脆性である通常ニッケルメッキ接合においてはメッキが陽極酸化被膜の多孔質構造に十分に入り込んでいないか、または陽極酸化被膜試料の凹凸から不可避に生じる応力集中が延性の低さにより緩和できずに破断に至っている可能性が考えられる。

以上を総合すると、メッキ接合においてメッキに用いる金属には、単に高い強度だけでなく、金属としての十分な延性が求められることが示唆される。

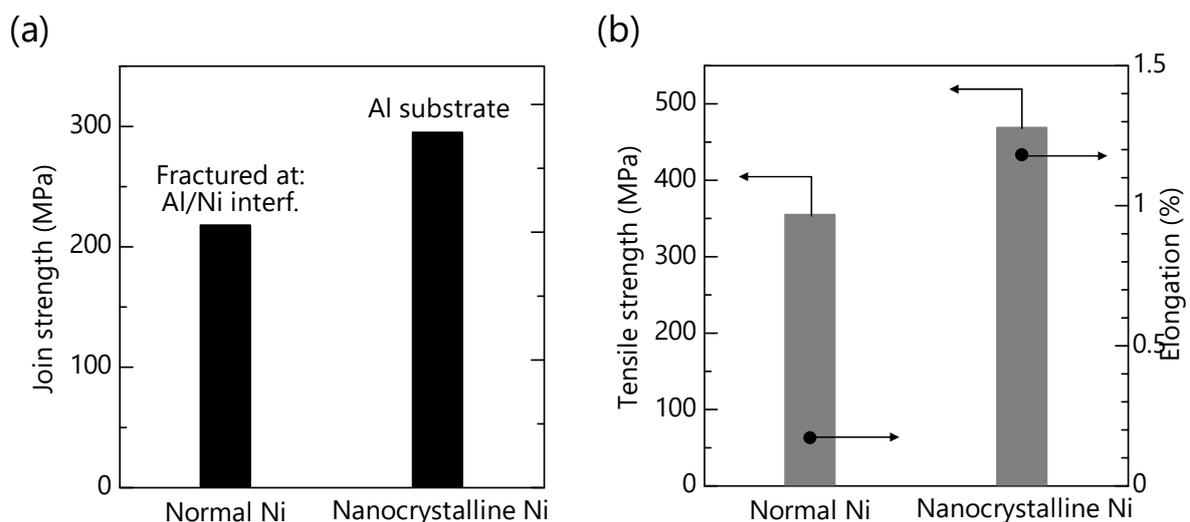


図 1-1-24 (a) 陽極酸化 A6061-T6 をニッケルメッキ接合した試料の接合強度 (b) ニッケルメッキの薄膜引張試験結果

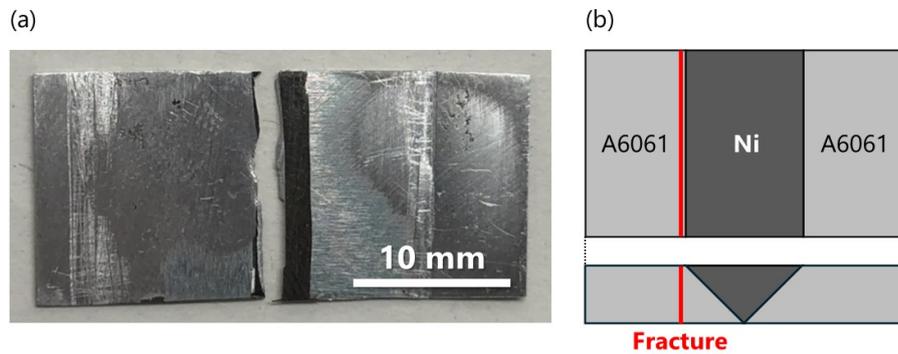


図 1-1-25 ナノ結晶ニッケルメッキで接合した陽極酸化 A6061-T6 板材試料の引張試験後の (a) 試料外観と (b) 破断様式の模式図

ナノ結晶ニッケルメッキ接合試料の微視組織観察

図 1-1-26 はナノ結晶ニッケルメッキで接合した陽極酸化 A6061-T6 板の接合界面の SEM 画像である。図 1-1-12 同様、界面に垂直に、ニッケル層から枝分かれした棒状の構造が緻密に多数伸びている厚さ 1~2 μm の層が観察された。先と同様、この層が A6061-T6 陽極酸化被膜とナノ結晶ニッケルメッキの複合化している層であることが示唆される。観察結果が図 1-1-12 と同様であることから、この層は十分に複合化されて高い強度を示していることが推測された。

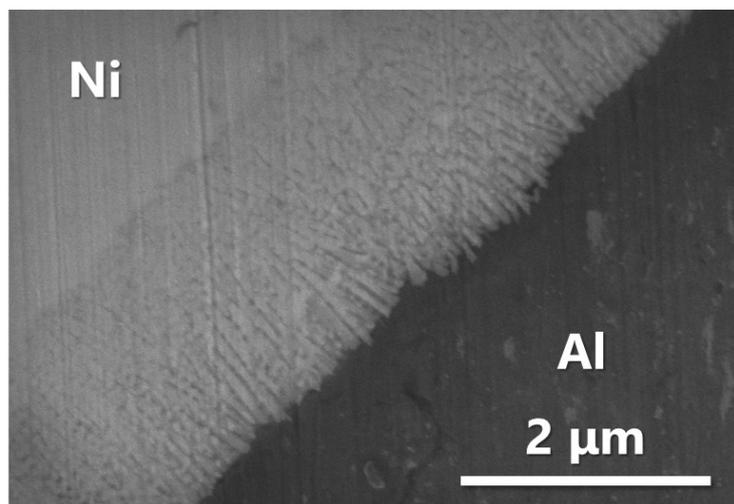


図 1-1-26 ニッケルメッキにより接合した陽極酸化 A6061-T6 接合部の断面 SEM 観察写真 (高倍率)

1-1-2-3. まとめ

陽極酸化処理を行った A6061-T6 板材同士の開先加工辺同士を突合せ、銅メッキおよびニッケルメッキを開先加工部に析出させることで接合を行った。いずれの試料においても、陽極酸化処理を行わない場合に比べて接合強度は飛躍的に向上した。室温での引張試験による接合強度評価ならびに種々の微視組織観察結果等を組み合わせ、以下のことがわかった。

陽極酸化処理

- 陽極酸化被膜で生じた酸化物の多孔質構造（厚さ 1~2 μm）には、直径 50~100 nm の気孔が表面に垂直な方向に伸びているもののほか、それらの気孔をつなぐ孔も見られた。すなわち、気孔が 3 次元的に枝分かれしていた。

銅メッキ接合

- 今回実験を行った範囲内では、陽極酸化被膜が厚いほど接合強度が大きくなった。
- 陽極酸化被膜に析出した銅メッキは枝分かれした気孔をおおむね良好に充てんしてはしご状の構造を形成し、多孔質構造と複合化していた。
- 接合強度試験および破面観察から、この陽極酸化被膜／銅メッキ複合層そのものは高い機械的強度を持っているものと推測された。破断個所となるのは Al/Cu 界面近傍の銅メッキもしくは銅メッキ接合部中央の銅メッキであり、メッキ部の金属の機械的性質の改善によりさらに高強度接合が可能であることが示唆された。

ニッケルメッキ接合

- 結晶粒を微細化できるナノ結晶ニッケルメッキを行った結果、A6061-T6 母材で破断するほど強い接合を得ることができた。
- 陽極酸化被膜に析出したニッケルメッキは枝分かれした気孔をおおむね良好に充てんしてはしご状の構造を形成し、多孔質構造と複合化していた。
- 通常ニッケルメッキの結果（Al/Ni 界面破断、接合強度約 220 MPa）、ならびにニッケルメッキ素材の薄膜引張試験結果と比較すると、高強度接合のためには、ニッケルメッキ、あるいは接合を担うメッキ金属全般において、加工硬化を伴う延性が重要であることが示唆された。

1-1-3. A1050 アルミニウムの同材接合

上記では構造用に用いられる比較的強度の高い A6061-T6 アルミニウム合金を接合対象としたが、純アルミニウムに近い A1050 合金も加工性・耐食性の高さなどを理由にヒートシンク・日用品・電気機器等の種々の用途で用いられる。過去の研究¹⁰⁾では実験用素材としての純アルミニウムについて限られた接合面積 (1.5 mm × 1.2 mm) であれば高強度で銅メッキ接合が可能であるとされたが、規格品の A1050 については検討されておらず、また接合面積も大きくする余地がある。1-1-2. で A6061-T6 材について系統的に得られた知見をもとにメッキ接合の適用範囲を拡大すべく、ここでは A1050-H24 材にも陽極酸化を行ったうえで、銅メッキ接合を試みた。

1-1-3-1. 実験方法

材料および試験片

A1050-H24 アルミニウム板材 (15 mm × 15 mm × 厚さ 0.5 mm) を準備した。表 1-1-5 に化学組成を示す。メッキ接合は、板の辺同士を平行に突き合わせる突合わせ接合で行った¹¹⁾。A6061-T6 同様、ここでは 45° の傾斜を持たせるように、接合する辺に開先加工を行った。接合辺は圧延方向と垂直な辺とした。

表 1-1-5 A1050-H24 の化学組成 (質量%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	V	Al
0.08	0.26	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	Balance

陽極酸化

上記試験片の開先加工部に対して、リン酸¹⁰⁾中で陽極酸化を行った。陽極酸化の条件を表 1-1-6 に記す。なお陽極酸化は、開先加工部近傍のみを陽極酸化浴に浸して行った。

表 1-1-6 A1050-H24 の陽極酸化条件

Electrolyte (anodizing bath)	0.3 mol/L H ₃ PO ₄
Anode (working electrode)	A1050-H24
Cathode (counter electrode)	SUS316 plate
Voltage	35 V
Duration	20 min
Temperature	298 K
Agitation	None

メッキ接合

陽極酸化した試験片の開先加工辺を図 1-1-2 と同様に突き合せ、開先加工部に対して銅メッキを行った。メッキは銅メッキとした。メッキ条件を表 1-1-7 に記す。

表 1-1-7 A1050-H24 の銅メッキ接合条件

Electrolyte	CuSO ₄ ·5H ₂ O 220 g/L
	H ₂ SO ₄ 60 g/L
	NaCl 0.1 g/L
	CH ₄ N ₂ S 10 mg/L
Cathode	A1050-H24 sheets
Anode	Cu plate
Current density	3 A/dm ²
Temperature	298 K
Duration	< 48 hours
Agitation	600 rpm

接合強度評価

接合強度の評価のため、メッキ後に接合部に過剰に析出している銅を研磨で除去したのち、接合辺と垂直な方向に室温で引張試験を行った (図 1-1-2)。クロスヘッド速度は 5 mm/min

とした。**1-1-2.**同様、変形応力や接合強度は通常の一軸引張試験における公称応力と同じように――すなわち、試験中の引張荷重 (kN) や破断荷重 (kN) を初期断面積 (15 mm × 0.5 mm) で除することにより評価した。

組織観察・分析

接合前後、また引張試験前後の所与の段階で、試料表面や断面、また破断面等を SEM により観察した。接合試料断面の観察面は接合辺の中央付近で接合辺と垂直な方向に低速切断機で接合試料から切り出したのち、必要に応じ SiC 研磨紙による研磨・ダイヤモンドペーストまたは Al₂O₃ 懸濁液分散琢磨布による琢磨によって仕上げた。

また、A1050-H24 の (メッキしていない) 陽極酸化被膜、および A6061-T6 板同士を上述の方法でメッキ接合した A6061-T6 基板/メッキ銅界面の詳細な組織観察・分析には **1-1-2.** 同様、豊橋技術科学大学教育研究基盤センター保有の TEM および EDXS を用い、また FIB による薄膜試料切り出しも **1-1-2.** 同様とした (図 1-1-4 および図 1-1-5)。

1-1-3-2. 実験結果および考察

A1050-H24 の陽極酸化

陽極酸化を行ったあとの A1050-H24 板表面の SEM 観察結果を図 1-1-27 に示す。孔径 50–100 nm の多孔質構造が観察された。陽極酸化を行っていない A1050-H24 板表面にはこのような多孔質構造は観察されなかったこと、また、これらの多孔質構造の SEM 観察の際には試料表面における電子のチャージアップに由来すると思われるコントラストの増加がみられたことから、陽極酸化により A1050-H24 板表面のアルミニウムが酸化して導電性の低い酸化アルミニウムとなり、有意の厚さをもって多孔質構造を形成したことがわかる。これらの結果はこれまでに知られているアルミニウムの陽極酸化の報告と一致する。

なお、A6061-T6 材で見られたような気孔の枝分かれ (図 1-1-6, 1-8, 1-9) は、表面 SEM 画像を見る限りほとんどないようであった。より詳細に観察をするために TEM 薄膜試料を FIB によって陽極酸化済み A1050-H24 表面から切り出して作製したが、A6061-T6 の場合に比べて FIB 加工によるダメージが著しく、図 1-1-28 に示すように FIB による加工痕 (アーティファクト) が強く疑われる観察結果となった。ただし、このアーティファクトは、陽極酸化被膜の気孔の枝分かれが少ないことが原因で、表面に垂直な方向 (図 1-1-4a) から照射された FIB のビームが加工により減衰されることなく奥深くまで到達することにより生じたものであると考えられる。

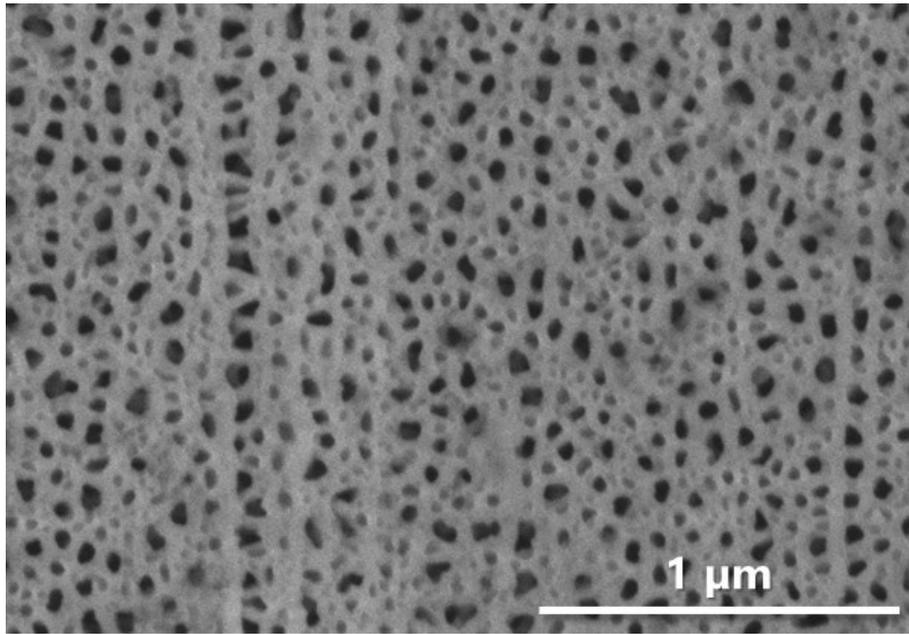


図 1-1-27 陽極酸化を行った A1050-H24 表面の SEM 画像

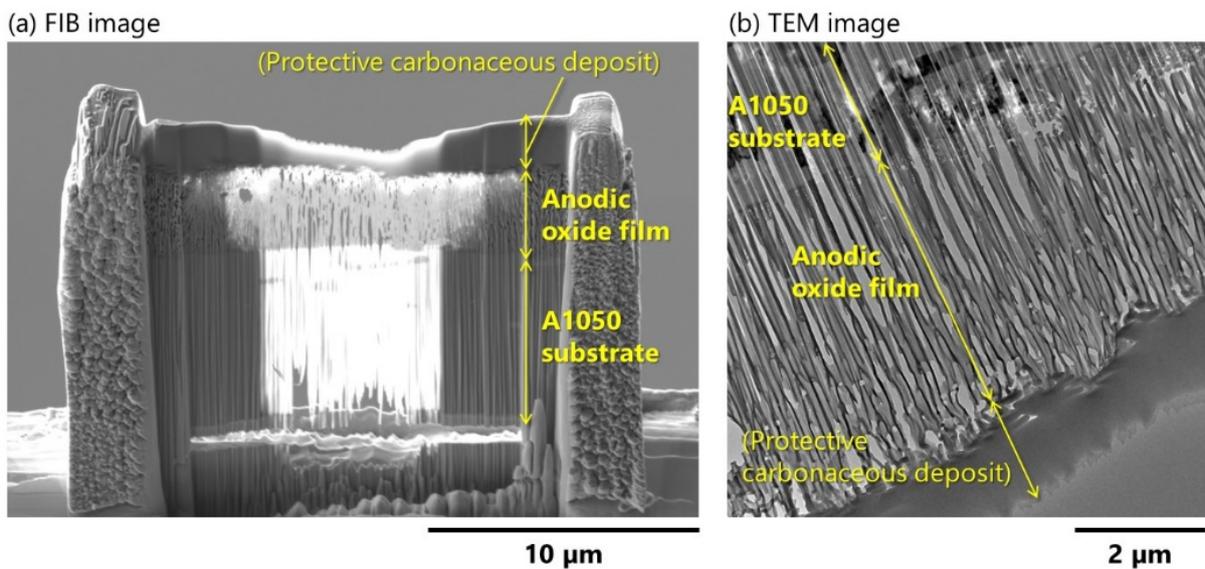


図 1-1-28 陽極酸化を行った A1050-H24 の表面から FIB で切り出した試料の FIB 像 (a) および TEM 像 (b)

銅メッキ接合試料の微視組織観察

銅メッキ接合を行ったあとの試料の断面 OM 観察からは、A6061-T6 の場合と同様、基板 A1050-H24 の 45° 開先加工辺を突き合せた部分に、銅メッキが緻密に析出していることが

わかった。OM および SEM で観察する限り、銅メッキ部にマクロな空隙は観察されなかったことから、実施したメッキ条件ではメッキ液および銅イオンが開先加工部に継続的に供給されたことが推測される。

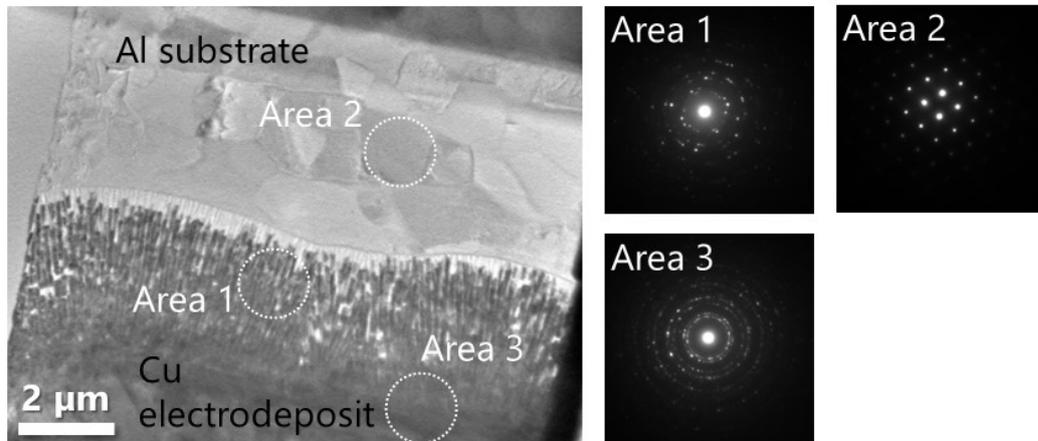
この層の微視組織を、TEM によりさらに詳しく観察した。陽極酸化ののちに銅メッキ接合に供した A1050-H24 板接合試料の接合界面層の TEM 観察および STEM-EDXS マッピングの結果を図 1-1-29 および図 1-1-30 に示す。この試料については図 1-1-28 のような FIB 加工痕は認められなかった。図 1-1-29 の TEM 像からは、アルミニウムの陽極酸化被膜の多孔質層内に、銅メッキ近傍 (図 1-1-15c) に至るまで、界面の層内に棒状の構造が形成されていることがわかる。棒状の構造は表面あるいは Al 基板/酸化物界面に対し必ずしも厳密に垂直ではなく、ある程度の角度をもっていた。一方で、A6061-T6 の場合に見られたような、垂直な棒同士を界面に平行な方向につなぐ棒状構造は観察されなかった。棒状構造の部分からの制限視野電子回折によれば多結晶であることを示す回折図形が (図 1-1-29a Area 1)、また、棒状構造のない部分からは非晶質であることを示す回折図形が得られた (図 1-1-29b Area 4)。

STEM-EDXS マッピング (図 1-1-30) によれば、棒状構造の部分 (TEM 像の暗い部分) からは銅のみが、また棒状構造でない部分 (TEM 像の明るい部分) からはアルミニウムおよび酸素のみが検出された。このことから、図 1-1-27 で示された A1050-H24 陽極酸化被膜の微細孔内を銅メッキが充てんして、複合層を形成していることがわかる。

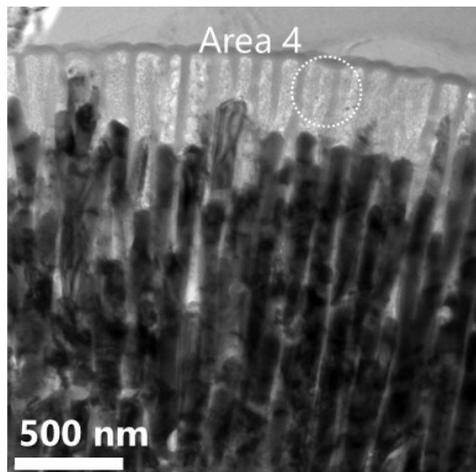
銅メッキによる充てんは必ずしも陽極酸化被膜の多孔質構造にくまなく行きわたるものではなく、図 1-1-29b や図 1-1-30b に示すように、特に陽極酸化被膜のバリア層にごく近い領域 (≒Al 基板にごく近い領域) では、銅メッキの充てんしていない陽極酸化孔もところどころに観察された。ただし銅メッキ側に近くなるにつれ充てんされていない孔は少なくなり、銅メッキ側では緻密な多結晶体であった (図 1-1-29 a Area 3)。

A6061-T6 の場合と同じく、陽極酸化被膜内の棒状の銅メッキ部分から (単結晶でなく) 多結晶であることを示す回折スポットが得られたため (図 1-1-29a Area 1)、この領域での銅メッキの結晶粒の大きさは 100 nm 以下にまで非常に微細化されていることが推測される。100 nm 程度の結晶粒径の領域では、金属多結晶体においてはホール・ペッチ則が成り立ち、一般には結晶粒が微細であるほど機械的強度が高い⁷⁾。前節同様、A1050-H24 陽極酸化層と銅メッキの複合化層においても、結晶粒の微細化された銅そのものの機械的強度の高さを期待できる。

(a) Low magnification



(b) High magnification:
Near Al substrate



(c) High magnification:
Near Cu electrodeposit

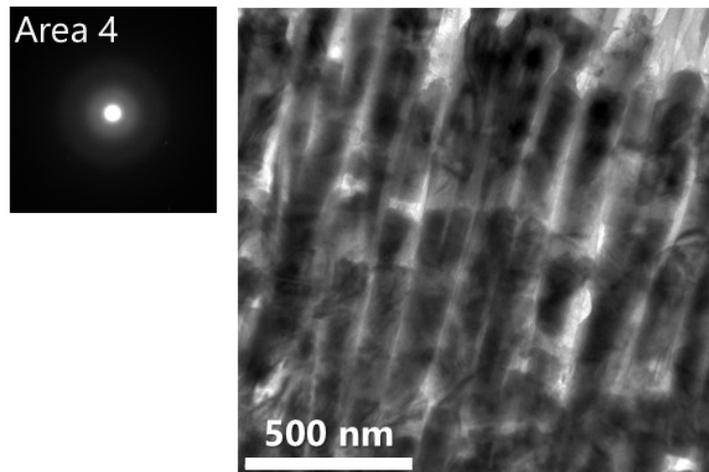
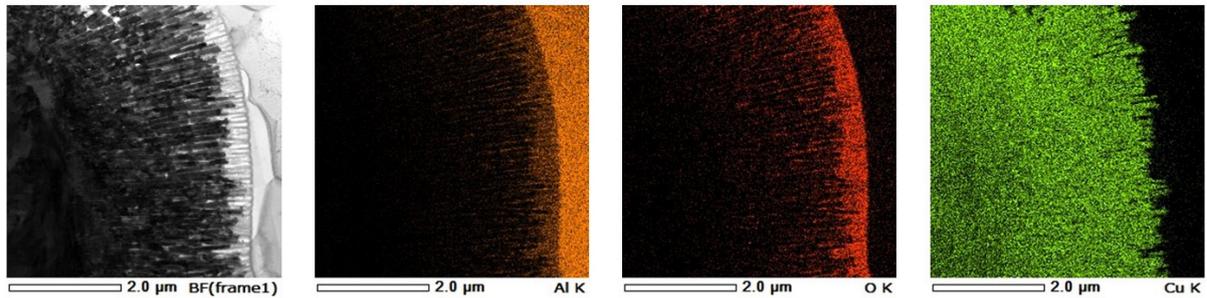


図 1-1-29 陽極酸化 A1050-H24 の銅メッキ接合試料の Al/Cu 界面複合層の TEM 像および電子回折図形 (a) 低倍率観察 (b) 高倍率観察 (Al 基板近傍) (c) 高倍率観察 (銅メッキ近傍)

(a) Low magnification



(b) High magnification

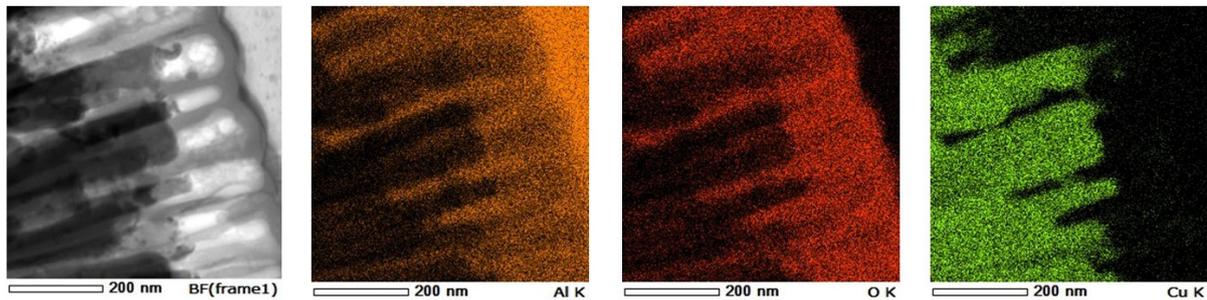


図 1-1-30 陽極酸化 A1050-H24 の銅メッキ接合試料の Al/Cu 界面複合層の STEM-EDXS マッピング結果

銅メッキ接合試料の接合強度

A6061-T6 と同じく、A1050-H24 に陽極酸化処理を行わない場合、銅メッキ接合後を行っても、手での取り扱い中に破断するほどの低い接合強度であった。このことは **1-1-1** の「アルミニウムの陽極酸化とナノアンカー効果」で述べたように、A1050-H24 材も適切な前処理がなければ基本的には難めっき素材であり、自然酸化膜により銅メッキの密着が阻害されることを意味する。

一方、陽極酸化を行った A1050-H24 については銅メッキ接合後の取り扱い中に破断することはなく、これまでに示している観察結果を得るために行う切断・研磨等にも十分耐える強度で接合した。すなわち、A1050-H24 合金についても、高密着銅メッキのために陽極酸化が有効であることを示す。

陽極酸化を行った A1050-H24 を銅メッキした接合強度は 105 MPa となり、図 1-1-31 に示すように、A1050-H24 母材で破断した。この破断強度 105 MPa は A1050-H24 の規格上の最大強度とほぼ一致し、このことから、A1050-H24 の接合強度として実現しうる最大の接合強度を、銅メッキで得られたことになる。A6061-T6 では母材強度が高いためナノ結晶ニッケル

メッキにより接合強度が最大化(=母材強度と等しくなる)されたが、強度の低い A1050-H24 においては銅メッキでも接合強度が最大化されることがわかった。先に述べたとおり、必ずしも銅メッキが陽極酸化被膜の多孔質構造全体をくまなく充てんしているわけではなく、またはしご状構造ではなかったにもかかわらず、ナノアンカー効果が働いて、銅メッキや A1050-H24 基板を上回る強度を得ることができた。

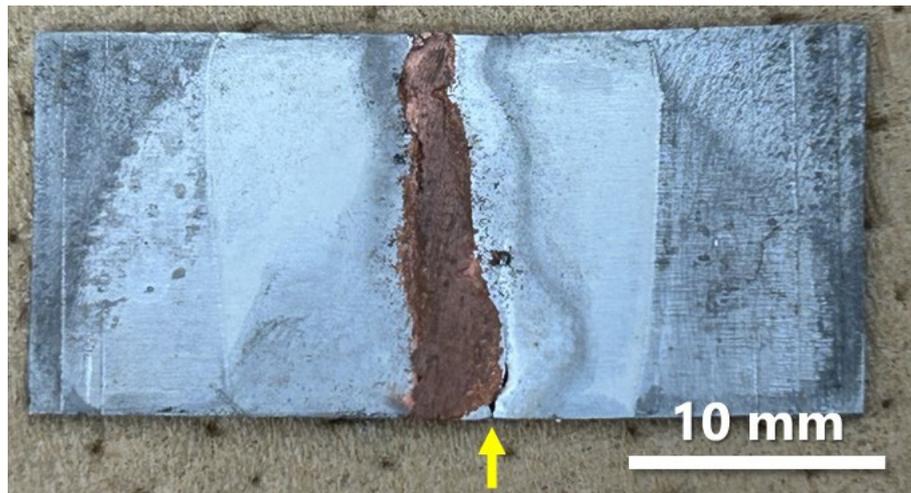


図 1-1-31 銅メッキで接合した陽極酸化 A1050-H24 板材試料の引張試験後の試料外観

1-1-3-3. まとめ

陽極酸化処理を行った A1050-H24 板材同士の開先加工辺同士を突合せ、銅メッキを開先加工部に析出させることで接合を行った。陽極酸化処理を行わない場合に比べて接合強度は飛躍的に向上した。種々の微視組織観察と室温での引張試験による接合強度評価を組み合わせ、以下のことがわかった。

陽極酸化処理

- 陽極酸化被膜で生じた酸化物の多孔質構造 (厚さ 1~2 μm) には、直径 50~100 nm の気孔が表面に概ね垂直な方向に伸びていた。A6061-T6 の場合と異なり、気孔が 3 次元的に枝分かれていることはほとんどなかった。

銅メッキ接合

- 陽極酸化被膜に析出した銅メッキは気孔をおおむね良好に充てんして棒状の構造を形成し、多孔質構造と複合化していた。
- 陽極酸化を行った A1050-H24 の接合強度試験では母材破断(=取りうる最大接合強度の実現)が示され、この陽極酸化被膜／銅メッキ複合層が十分に高い機械的強度を持っているものと推測された。

1-1-4. A2024 アルミニウム合金の同材接合

1-1-2.で A6061-T6 材について系統的に得られた知見をもとに、メッキ接合の適用範囲を拡大すべく、A6061 合金よりもさらに高強度を有する A2024 合金を接合対象として研究を行った。

2000 系アルミニウム合金は添加元素として銅を含有し、電気化学的な性質が他のアルミニウム合金と異なるため、陽極酸化の報告がきわめて少ないことから、種々の陽極酸化条件を試行した。一方で 2000 系アルミニウム合金は熱処理型合金の代表であり、熱処理により合金内の微視組織が変わり、陽極酸化被膜の形成挙動が変わることも予想される。具体的には T3 処理材を溶体化処理および過時効処理に供し、これらの熱処理による影響も調べた。

なお A2024-T3 の機械的強度(引張強さ 485 MPa)を考慮すれば、図 1-1-24 などに示されるような、高強度を期待できるニッケルメッキでの接合を試すのが妥当であるが、ここでは実験の容易な銅メッキ接合に限定した。

1-1-4-1. 実験方法

材料および試験片

A2024-T3 アルミニウム合金板材(15 mm × 15 mm × 厚さ 0.5 mm)を用いた。表 1-1-7 に化学組成を示す。メッキ接合は、板の辺同士を平行に突き合わせる突合わせ接合で行った¹⁾。これまでと同様、ここでは 45° の傾斜を持たせるように、接合する辺に開先加工を行った。接合辺は圧延方向と垂直な辺とした。

表 1-1-7 A2024-T3 の化学組成 (質量%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.08	0.16	4.46	0.43	1.53	0.04	0.02	0.03	Balance

陽極酸化

上記試験片の開先加工部に対して、主としてリン酸、また硫酸、および酒石酸と硫酸の混酸¹⁷⁾のいずれかを浴として、種々の電圧および通電時間で陽極酸化を行った。陽極酸化の条件を表 1-1-8 に記す。開先加工部以外の部分は陽極酸化浴に浸らないようにした。

表 1-1-8 A2024-T3 の陽極酸化条件

	Either of the followings:
Electrolyte (anodizing bath)	0.3 mol/L H ₃ PO ₄
	1 mol/L H ₂ SO ₄
	80 g/L (CH(OH)COOH) ₂ + 40 g/L H ₂ SO ₄
Anode (working electrode)	A2024
Cathode (counter electrode)	SUS316 plate
Voltage	15–40 V
Duration	20 min – 24 hours
Temperature	298 K
Agitation	None

Organic compounds: (CH(OH)COOH)₂ = tartaric acid

メッキ接合

陽極酸化した試験片の開先加工辺を図 1-1-2 と同様に突き合せ、開先加工部に対して銅メッキを行った。メッキは銅メッキとした。メッキ条件は前節で A1050-H24 に行ったものと同じである (表 1-1-7)。

熱処理

いくつかの実験では、上記のように開先加工した A2024-T3 に対し、陽極酸化の前に、溶体化処理と過時効処理を行った。溶体化処理は試料を 515±5°C で 2 時間加熱した後、氷水に投入することで急冷して行った。急冷中に試料表面に生じた酸化膜を最低限の研磨により除去したのち、15 分以内に陽極酸化を施した。

また、過時効処理では試料を 515±5°C で 4 時間加熱したのち炉冷し、12 時間後に炉から取り出した。表面を最低限研磨して酸化膜を除去したのち、陽極酸化を施した。

接合強度評価

接合強度の評価のため、メッキ後に接合部に過剰に析出している銅を研磨で除去したのち、接合辺と垂直な方向に室温で引張試験を行った（図 1-1-2）。クロスヘッド速度は 5 mm/min とした。これまでの記述と同様、変形応力や接合強度は通常の一軸引張試験における公称応力と同じように——すなわち、試験中の引張荷重（kN）や破断荷重（kN）を初期断面積（15 mm × 0.5 mm）で除することにより評価した。

組織観察・分析

接合前後、また引張試験前後の所与の段階で、試料表面や断面、また破断面等を OM および SEM により観察した。接合試料断面の観察面は接合辺の中央付近で接合辺と垂直な方向に低速切断機で接合試料から切り出したのち、必要に応じ SiC 研磨紙による研磨・ダイヤモンドペーストまたは Al₂O₃ 懸濁液分散琢磨布による琢磨によって仕上げた。

1-1-4-2. 実験結果および考察

A2024 アルミニウム合金の陽極酸化

図 1-1-32 に印加電圧を変えて陽極酸化した後の A2024-T3 アルミニウム合金表面の SEM 画像を示す。ここで、印加時間は 2 時間、陽極酸化浴はリン酸である。表面には直径 50 nm のフィラメントが不規則に絡み合っている多孔質構造が形成していた。A6061-T6 や A1050-H24 で見られたような、方向性あるいは規則性の高い多孔質構造とは大きく異なったが、陽極酸化を行っていない A2024-T3 板表面にはこのような構造が観察されなかったこと、また、SEM 観察の際には試料表面における電子のチャージアップに由来すると思われるコントラストの増加がみられたことから、陽極酸化により A2024-T3 板表面のアルミニウムが酸化して導電性の低い酸化アルミニウムとなり、多孔質構造を形成したことがわかる。また、陽極酸化電圧が多孔質構造へどのように影響するかは、今回観察した範囲では明瞭には確認できなかった。

図 1-1-33 に異なる通電時間で陽極酸化した後の 2024-T3 アルミニウム合金表面の SEM 画像を示す。ここで、印加電圧は 35 V、陽極酸化浴はリン酸である。通電時間 20 分では多少のチャージアップはあったものの特に表面に構造は形成していなかったのに対し、通電時間 2 時間と 12 時間ではどちらも表面にチャージアップを伴う多孔質構造を観察できた。また、通電時間 2 時間の場合に比べ、通電時間 12 時間の試料のほうがフィラメントの寸法が大きかった。

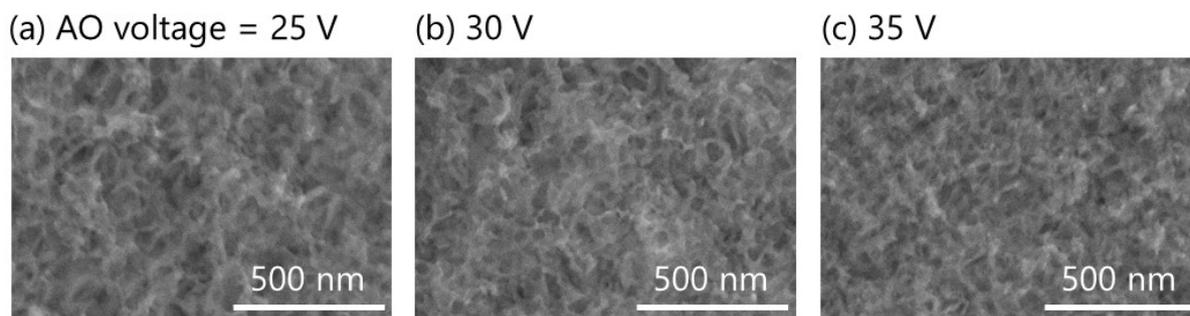


図 1-1-32 異なる電圧で陽極酸化を行った A2024-T3 表面の SEM 画像

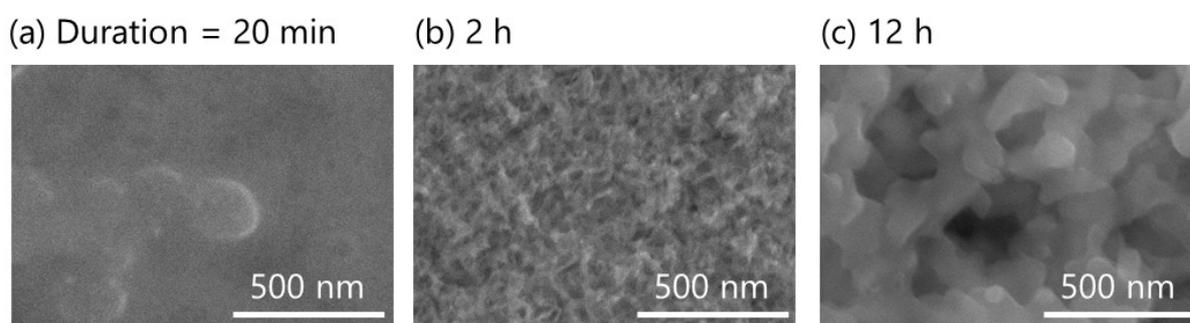


図 1-1-33 異なる通電時間で陽極酸化を行った A2024-T3 表面の SEM 画像

図 1-1-34 に溶体化処理材を陽極酸化した後のアルミニウム表面の SEM 画像を示す。ここで、印加電圧は 35 V、印加時間は 2 時間、陽極酸化浴はリン酸である。溶体化処理材においても、アルミニウムの酸化物と思われるフィラメント様の不規則な多孔質構造がチャージアップとともに観察された。溶体化処理材の表面に生じた多孔質構造のフィラメントの寸法は、T3 処理材のそれより微細であった。T3 処理材で生じている Al-Cu 金属間化合物が溶体化処理により消失し均一性を増したために、陽極酸化で形成される酸化物の構造（組織）も微細になった可能性があるが、厳密な理由は不明である。

銅メッキ接合試料の接合強度

A6061-T6 や A1050-H24 と同じく、A2024-T3 あるいは熱処理材に陽極酸化処理を行わない場合、銅メッキ接合後を行っても、手での取り扱い中に破断するほどの低い接合強度であった。このことは A2024 合金も適切な前処理がなければ難めっき素材であり、自然酸化膜により銅メッキの密着が阻害されることを意味する。

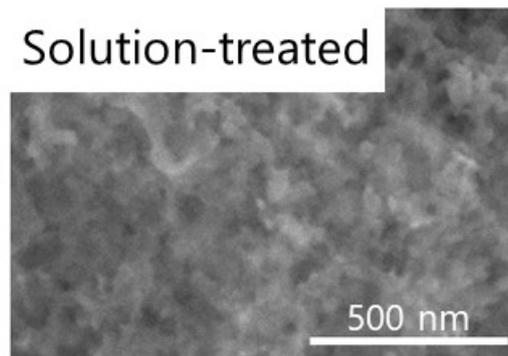


図 1-1-34 溶体化処理を行ったのち陽極酸化を行った A2024 表面の SEM 画像

図 1-1-35 に、A2024-T3 板の陽極酸化電圧および陽極酸化時間と銅メッキ接合強度の関係を示す。なおここでは陽極酸化浴にリン酸を用いたものについての結果を示している。陽極酸化時間を 2 時間とした場合、陽極酸化電圧が 35 V 以下では、陽極酸化電圧が大きくなるにつれて接合強度は増加し、陽極酸化電圧 35 V のとき最大 64 MPa となった。一方、陽極酸化電圧が 40 V まで大きくなると陽極酸化の際に A2024-T3 試料が発熱のうえ陽極酸化浴中に溶解し、メッキ接合に供することができなかった。

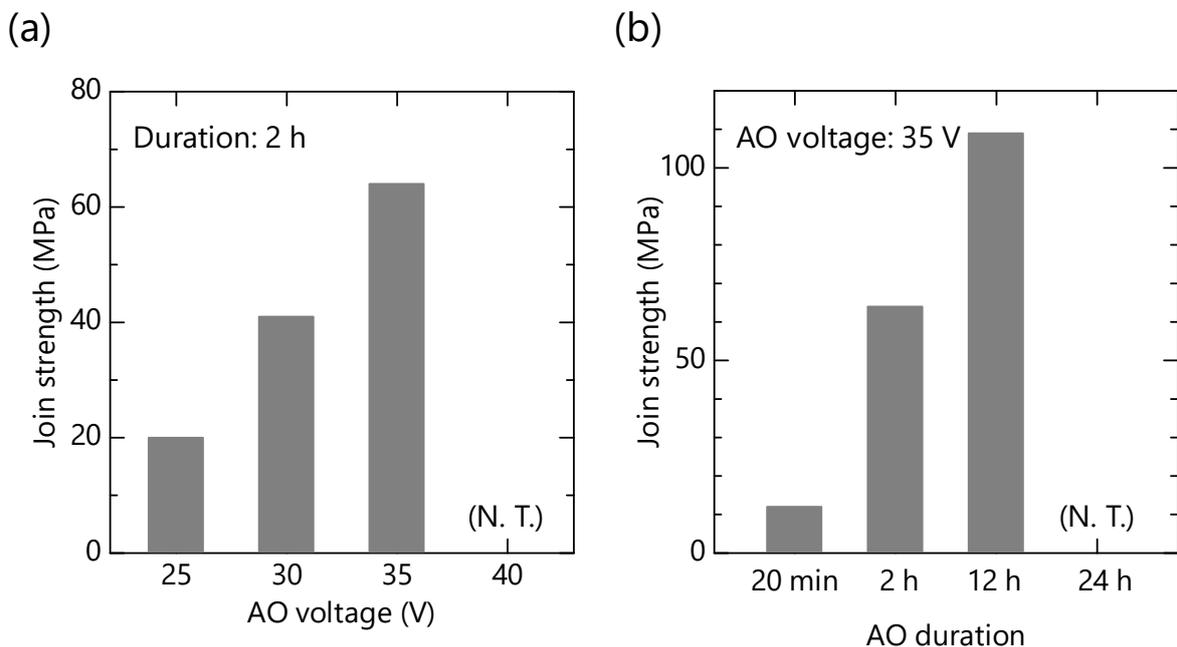


図 1-1-35 (a) 異なる電圧 (b) 異なる通電時間でリン酸浴にて陽極酸化を行った A2024-T3 板の銅メッキ接合強度 (AO = anodic oxidation, 陽極酸化) (N. T. = Not tested)

また、印加電圧を 35 V とした場合、通電時間が 12 時間以下では、通電時間が長いほど接合強度は高くなった。例えば、印加時間 12 時間の接合強度は印加時間 20 分の接合強度の 8 倍以上高い。しかし、印加時間が 24 時間になると A2024-T3 試料が発熱のうえ陽極酸化浴中に溶解し、メッキ接合に供することができなかった。

このように、有効な陽極酸化となる通電時間や陽極酸化電圧には上限があるものの、その範囲内では印加電圧や通電時間が長いほど接合強度は向上した。

図 1-1-36 に、異なる浴を用いて陽極酸化処理を行ったのちに銅メッキ接合した A2024-T3 試料の接合強度を示す。硫酸および混酸（硫酸+酒石酸）を用いた場合も 100 MPa 程度の接合強度が得られたが、リン酸浴のほうが若干高い接合強度を示した。図 1-1-35 と比べればわかるように、陽極酸化電圧や通電時間を変えた場合ほどの接合強度への影響は見られなかった。

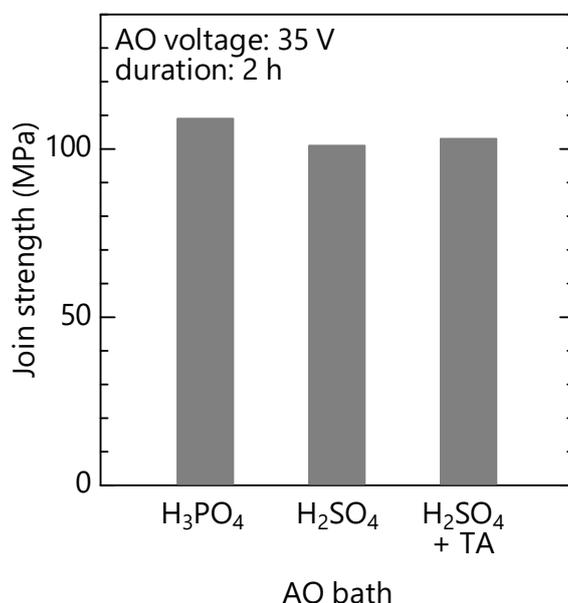


図 1-1-36 異なる浴で陽極酸化を行った A2024-T3 板の銅メッキ接合強度（AO = anodic oxidation, 陽極酸化）（TA = tartaric acid ((CH(OHCOOH)₂, 酒石酸)

図 1-1-37 に溶体化処理および過時効処理を行った A2024 板をリン酸浴での陽極酸化に供したのちに銅メッキで接合した試料の接合強度を示す。陽極酸化時の印加電圧は 35 V、通電時間は 12 時間である。溶体化処理によって接合強度が向上し、本研究で A2024 材に行った中で最高強度である 121 MPa が得られた。一方、過時効処理を行った場合、陽極酸化中に A2024 試料が発熱のうえ陽極酸化浴中に溶解し、メッキ接合はできなかった。

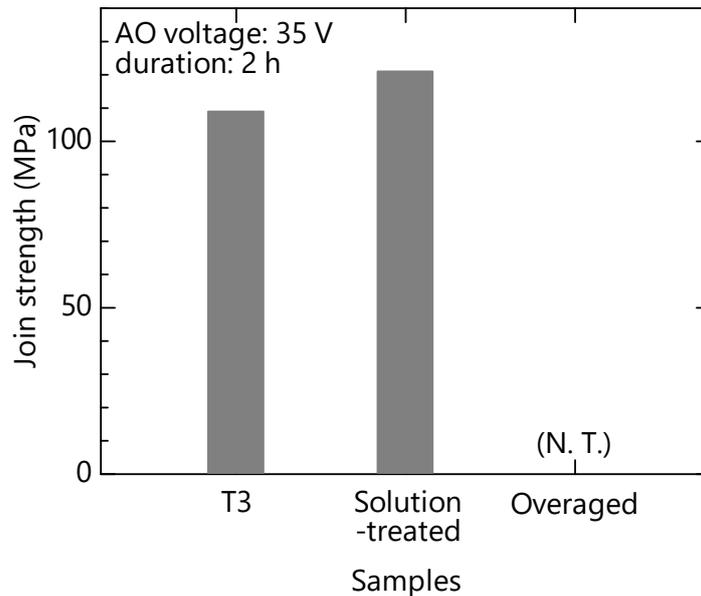


図 1-1-37 異なる熱処理を行った A2024-T3 板の銅メッキ接合強度 (AO = anodic oxidation, 陽極酸化) (N. T. = Not tested)

なお、接合強度は図 1-1-32 や図 1-1-33 に示した陽極酸化被膜の多孔質構造とある程度相関があった。例えば、図 1-1-33a のようにほとんど多孔質構造が観察されていない条件では、図 1-1-35b に示されるように 10 MPa 程度の低い接合強度しか得られていない。また、図 1-1-33c と図 1-1-34 を比較すると溶体化処理によって陽極酸化被膜の多孔質構造が微細化されることがわかり、一方で図 1-1-37 に示すように、溶体化処理を行うことで接合強度が大きくなっている。これは多孔質構造内で析出する銅の結晶粒微細化に起因する可能性がある。これらのことから、A6061-T6 や A1050-H24 と同じ状況ではないながらも、陽極酸化被膜と銅メッキとの間にナノアンカー効果があることが示唆される。

また、いずれの引張試験においても A2024 板と銅メッキの界面で破断し、アルミニウム側の破断面には銅の断片と思われる茶褐色が目視で確認できた。このことから、接合強度は母相 (A2024 強度に比べ低いものの、ナノアンカー効果、すなわち陽極酸化被膜の多孔質構造がメッキ銅をある程度グリップしていることが推測される。

以上のように、A2024 材を対象にした場合、陽極酸化条件の検討や素材の溶体化処理により、銅メッキ接合で 120 MPa を超える接合強度を得ることができた。一方で、A6061-T6 材や A1050-H24 材で見られたような、母材破断に至るほどの高強度接合には至らなかった。

ここで対象にした A2024 合金、あるいは 2000 系合金全般については、一般的に純アルミニウム等に比べ耐食性が低いことが知られており、これは 2000 系合金の電気化学的な性質が純アルミニウムや他のアルミニウム合金と異なることを意味する。陽極酸化も電気化学的な表面処理であるから、陽極酸化時の挙動が純アルミニウムや他のアルミニウム合金と大きく異なることは理にかなっていて、実際に最初に述べたとおり、純アルミニウムで得られるような陽極酸化被膜を得られる陽極酸化の条件も、2000 系合金については知られていない。陽極酸化時の挙動、また結果としての銅メッキ接合強度に熱処理が大きく影響したことから(図 1-1-34 および図 1-1-37)、Cu-Al 系化合物の状態を考慮しつつ、A6061-T6 や A1050-H24 の陽極酸化で得られたような規則性の高い多孔質被膜を A2024 合金表面に形成できる、陽極酸化の手法を新たに開発することが必要と考えられる。

1-1-4-3. まとめ

陽極酸化処理を行った A2024-T3 板材同士の開先加工辺同士を突合せ、銅メッキを開先加工部に析出させることで接合を行った。引張試験の結果、A6061-T6 や A1050-H24 に見られたような、銅メッキ内あるいは母材で破断するような高い接合強度を得ることはできず、行ったすべての銅メッキ接合試料で Al/Cu 界面が弱面となりそこで破断したが、陽極酸化処理を行わない場合に比べれば接合強度は 100 MPa 以上まで有意に向上した。種々の微視組織観察と室温での引張試験による接合強度評価により、以下のことがわかった。

陽極酸化処理

- 陽極酸化被膜で表面に生じた酸化物の多孔質構造は、A6061-T6 や A1050-H24 に見られたような規則的な気孔ではなく、フィラメント状の酸化物が不規則に分布しているものであった。また、陽極酸化前の熱処理(溶体化処理、過時効処理)が陽極酸化挙動に大きく影響した。

銅メッキ接合

- 陽極酸化被膜の多孔質構造は銅メッキとの密着性を向上させ、陽極酸化被膜がない場合に比べて高い接合強度を示した。
- 母材 A2024 を溶体化処理した場合、T3 処理材に比べて接合強度が高くなった。陽極酸化でできる多孔質構造が微細化したことに起因するものと推測される。

1-1-5. アルミニウム合金の同材メッキ接合のまとめ

各種アルミニウム合金板材の辺に開先加工を行い、開先加工部に電気メッキを析出・充てんすることで突合せ接合に成功した。特に A6061 および A1050 アルミニウム合金については、陽極酸化により生じる酸化物の多孔質構造とメッキ金属がよく複合化していることが TEM 観察により明らかとなり、ナノアンカー効果が発生していることが強く示唆された。結果として、引張試験時に母材で破断するほど高強度な接合を、A6061 はナノ結晶ニッケルメッキで、A1050 は銅メッキで実現できることがわかった。また、A2024 については陽極酸化挙動が A6061 や A1050 と異なることに起因して接合強度がやや劣るものの、それでも陽極酸化を利用することにより 120 MPa 以上の接合強度を得ることができた。

参考文献 (1-1)

- 1) R. S. Mishra and Z. Y. Ma: Mater. Sci. Eng. R **50** (2005) 1–78.
- 2) R. Nandan, T. DebRoy and H. K. D. H. Bhadeshia: Prog. Mater. Sci. **53** (2008) 980.
- 3) E. Louvis, P. Fox and C. J. Sutcliffe: J. Mater. Process. **211** (2011) 275.
- 4) S. Kumar, C. S. Wu, G. K. Padhy and W. Ding: J. Manufact. Process. **26** (2017) 295.
- 5) T. Yamasaki: Scr. Mater. **44** (2001) 1497.
- 6) H. Hosokawa, H. Matsumoto, M. Hakamada and M. Mabuchi: J. Mater. Sci. **41** (2006) 8372.
- 7) M. Hakamada, T. Nakamoto, H. Matsumoto, H. Iwasaki, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: Mater. Sci. Eng. A **457** (2007) 120.
- 8) Y. Zhang, G. Ding, H. Wang and P. Cheng: J. Mater. Process. Technol. **32** (2016) 355.
- 9) C. E. Ho, C. C. Chen, L. H. Hsu and M. K. Lu: Thin Solid Films **584** (2015) 78.
- 10) M. Hakamada, Y. Kohashi, Y. Yamano and M. Mabuchi: Mater. Trans. **59** (2018) 324.
- 11) 堀内伸：計測と制御 **54** (2015) 743.
- 12) M. Hakamada, S. Hirose, Y. Yamamoto, X. Huang, I. Nakatsugawa, Y. Chino, H. Nakano and M. Mabuchi: Mater. Trans. **64** (2023) 2328.
- 13) V. V. Bardushkin, Y. I. Shilyaeva, S. A. Gavrilov, M. V. Silibin, V. B. Yakovlev, M. L. Zheludkevich and N. I. Popenko: J. Mech. Mater. Struct. **11** (2016) 583.
- 14) K. Y. Ng, Y. Lin and A. H. W. Ngan: J. Mech. Phys. Solids **59** (2011) 251.
- 15) C. A. Schuh, T. G. Nieh and H. Iwasaki: Acta Mater. **51** (2003) 431.
- 16) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett. **65** (2011) 2351.

- 17) O. M. Prada Ramirez, T. M. Kremmer, J. H. Marin, B. P. da Silva, M. Sarykevich, M. A. Tunes, M. G. S. Ferreira, I. V. Aoki, R. A. Ando, S. Pogatscher and H. G. de Melo: *Corros. Sci.* **221** (2023) 111330.