

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

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

1-2-1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック (carbon fiber-reinforced plastics, CFRP) は炭素繊維とプラスチックの複合素材であり、軽量かつ強度に優れていることから輸送機器等への適用の要請が高まっている。アルミニウム合金や鉄鋼材料などの金属材料に比べ、CFRP の構造材料としての開発の歴史は浅く、現在も種々の観点から研究開発が進められている。

一方、1-1 冒頭でも述べたマルチマテリアル化の進む製造分野において、異なる素材同士の部材を接合する「異材接合技術」の開発が盛んである。アルミニウム合金と CFRP の異材接合も研究が進んでおり、金属であるアルミニウム合金と非金属である CFRP の材料特性の違いが異材接合を困難かつ興味深い研究テーマにしており、レーザー接合¹⁾⁻³⁾、摩擦攪拌重ね接合⁴⁾、超音波スポット接合⁵⁾などの新しい物理的接手法をはじめ、接合方法が開発されつつある。

この中で、著者らは CFRP を構成する炭素繊維が導電体であることに注目し、また 1-1 で示したように、陽極酸化を用いることで高強度のアルミニウム合金のメッキ接合が可能であることから、Al/CFRP の異材接合にもメッキ接合を適用できるのではないかと着想した。メッキ接合はメッキで析出する金属が接着剤の役割を果たし、他手法に比べて表 1-1-1 で述べたようなメリットがある。ただし、高い接合強度を得るためには、CFRP を構成する炭素繊維と樹脂の双方に密着性の高いメッキを施す必要があると考えられる。

そこで本研究では陽極酸化で高いメッキ接合強度を得られている A6061-T6 アルミニウム合金板材について、CFRP 板材との異材メッキ接合を試みた。接合のためのメッキは利便性の高い銅メッキとした。

1-2-2. A6061-T6 アルミニウム合金と平織 CFRP の異材メッキ接合 (引張せん断強度)

1-2-2-1. 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 板材を用いた。化学組成は表 1-1-2 に示したとおりであり、メッキ接合に先立ってリン酸中での陽極酸化を行った。陽極酸化条件は表 1-1-3 に準じ、ここでは陽極酸化電圧は 30 V、通電時間は 40 分とした。

また、CFRP として東レ製の市販板材 F6343B-05P（炭素繊維 T300-3000 の 90° 平織りプリプレグを 130° C 熱硬化性エポキシ樹脂中でバキュームバッグ加圧下オープン成型して製造されたもの、炭素繊維体積分率は約 45%、厚さ約 1 mm）を用いた。CFRP 断面の OM 画像を図 1-2-1 に示す。平織構造をもった炭素繊維（高輝度の部分）が樹脂（低輝度の部分）と複合化していることがわかる。

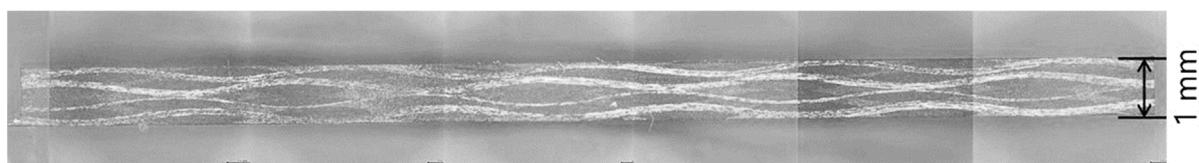


図 1-2-1 用いた CFRP 板材の断面 OM 画像

CFRP の前処理

CFRP にメッキを行う場合、導電性やメッキの密着性を確保するために種々の前処理が必要となる。ここでは以下の処理を行った。

(1) エポキシ樹脂エッチング

CFRP を 0.2 mol/L KMnO_4 + 4 mol/L NaOH 攪拌水溶液中に 373 K で 45 分浸漬し、エポキシ樹脂を取り除いた^{6,7)}。炭素繊維を露出して導電性を確保するとともに、マクロな凹凸の付与も目的とした。

(2) 陽極酸化

(1) により表面からの導電性が確保された CFRP を陽極とし、炭素繊維の表面改質を主な目的として、1 mol/L 希硫酸中で 2 V (SUS316 陰極に対し) の電解を室温で 1 時間行った⁸⁾。

(3) スルホン化

(1)のエッチング以降も試料表面に残存するエポキシ樹脂、また炭素繊維の表面をスルホン化し、メッキとの密着性を高めるために、試料を攪拌 14 mol/L 濃硫酸中に 333 K で 10 分浸漬した⁶⁾。

(4) ニッケルメッキ

炭素繊維にニッケルを析出させることで後続の銅メッキと炭素繊維との密着を高める目的⁹⁾で、ワット浴中でニッケルメッキを行った。条件は表 1-2-1 のとおりである。

表 1-2-1 CFRP の前処理としてのニッケルメッキ条件

Electrolyte	NiSO ₄ ·6H ₂ O 0.9 mol/L
	NiCl ₂ ·6H ₂ O 0.1 mol/L
	H ₃ BO ₃ 0.5 mol/L
	H ₂ SO ₄ (for adjustment to pH = 2)
Cathode	CFRP
Anode	Pt plate
Agitation	None
Duration	1 hour
Current density	100 A/m ²
Temperature	323 K

これらの処理を組み合わせ、以下のように CFRP を準備した。それぞれの前処理のあとには純水およびエタノールで試料を洗浄した。

- (1)～(4)のいずれの前処理も行わない試料
- 「(1) エポキシ樹脂エッチング」のみを行った試料
- 「(3) スルホン化」のみを行った試料
- 「(1) エポキシ樹脂エッチング」のうち「(3) スルホン化」を行った試料
- 「(1) エポキシ樹脂エッチング」「(3) スルホン化」「(4) ニッケルメッキ」をこの順で行った試料
- 「(1) エポキシ樹脂エッチング」「(2) 陽極酸化」「(3) スルホン化」をこの順で行った試料

メッキ接合

長さ 20 mm × 幅 4 mm × 厚さ 1 mm の短冊状の A6061-T6 板材および CFRP を切り出し、A6061-T6 板材には陽極酸化処理、CFRP には上述の前処理を適宜行った。図 1-2-2 に模式的に示すように、A6061-T6 試料は長さ方向が圧延方向と平行になるように、また CFRP

試料の長さ・幅方向は炭素繊維の織られた方向（直交している）と平行になるようにした。なおここでは樹脂除去のためのエッチングで表面の粗化した CFRP 内にメッキ液がある程度浸透することから 1-1 の同材接合で行ったような開先加工は行わず、短冊状の A6061-T6 板と CFRP の長辺の端 10 mm 同士を約 200 μm の間隔で平行に突き合わせ、その部分を接合する突合せ接合とした。被メッキ部を除く部分をテフロンテープで被覆したのち、表 1-2-2 に示す条件で銅メッキを行った。

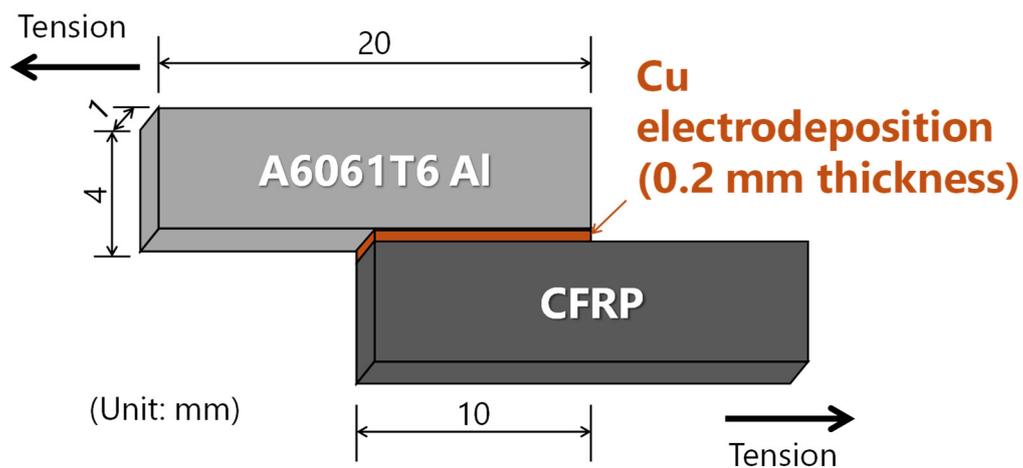


図 1-2-2 A6061-T6 アルミニウム合金板材と CFRP 板材の異材メッキ接合（引張せん断）

表 1-2-2 銅メッキ条件

Electrolyte	CuSO ₄ ·5H ₂ O 220 g/L
	H ₂ SO ₄ 60 g/L
	NaCl 0.1 g/L
	Polyethylene glycol 0.5 g/L
Cathode (working electrode)	Sample to be joining
Anode (counter electrode)	Cu plate
Agitation	480 rpm
Duration	12 hours
Current density	1.88 A/dm ²
Temperature	298 K

接合強度評価

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、接合強度の評価のため、接合辺と平行な方向に室温で引張せん断試験を行った（図 1-2-2）。クロスヘッド速度は 5 mm/min とした。なお変形応力は試験中の引張荷重 (kN) を接合面積 (10 mm × 1 mm) で除することにより評価した。接合強度も、破断荷重 (kN) を接合面積 (10 mm × 1 mm) で割った値で評価した。

組織観察・分析

接合前後、また引張せん断試験前後の所与の段階で、主に CFRP の試料表面や断面、また破断面等を OM や SEM により観察、また X 線光電子分光 (XPS) 光度計 (MgK α 線) により分析した。また、CFRP の前処理が炭素繊維に与える影響を調べるために、用いた CFRP の炭素繊維のみを別途調達し、「(1) エポキシ樹脂エッチング」「(2) 陽極酸化」「(3) スルホン化」の処理に供したものについて、ラマン分光光度計・フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 光度計により表面の化学状態を分析した。

1-2-2-2. 実験結果および考察

引張せん断試験・破断面観察

「CFRP の前処理」で述べた、未処理および前処理を行った計 6 種類の試料の接合強度（引張せん断強度）を図 1-2-3 に示す。未処理の CFRP を銅メッキ接合した場合の接合強度（約 3 MPa）に比べ、どの前処理についても接合強度改善の効果があった。

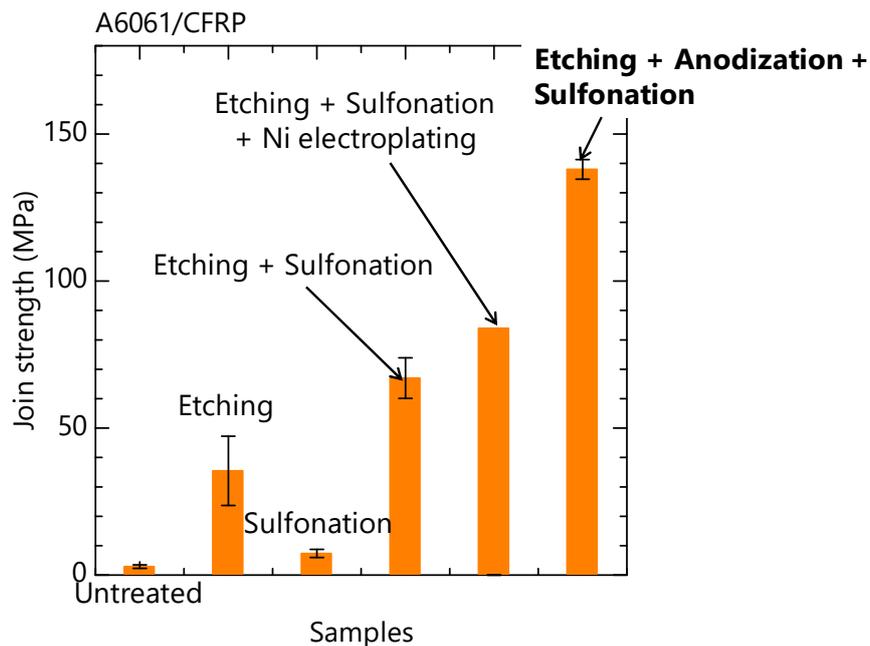


図 1-2-3 陽極酸化 A6061-T6 と CFRP を銅メッキで接合した試料の接合強度（引張せん断強度）に及ぼす前処理の影響

図 1-2-4 に、未処理およびエポキシ樹脂エッチングのみを行った CFRP 断面の SEM 画像を示す。未処理のものに比べ、エポキシ樹脂エッチング後の試料では（炭素繊維の方向によらず）炭素繊維が表面に露出していることがわかる。図 1-2-5 に示す銅メッキ接合後の断面観察によれば、こちらも炭素繊維の方向によらず炭素繊維のまわりに銅メッキが析出しており、導電性の炭素繊維がエポキシ樹脂エッチングにより露出することが、良好な銅メッキの必要条件であることが推測される。

なお図 1-2-5 を見ればわかるように、必ずしも銅メッキがすき間なく充てんしているわけではなく、炭素繊維をくるむように析出した銅メッキ同士の間にもマクロな空隙も観察された（図 1-2-5a）。このようなマクロな空隙は破壊の起点となる可能性があり発生を抑えたいが、現状では難しい。今回用いた平織 CFRP 板材では複雑に炭素繊維がからみ合っているため、エッチングによって露出する最表面の構造に少なくとも炭素繊維の直径のオーダーで凹凸が生じるのは避けられず、メッキ析出を表面の全ての箇所で精緻に制御することは難しいと思われる。ただし、今後のメッキ条件の改良により析出が改善する可能性はあると考える。

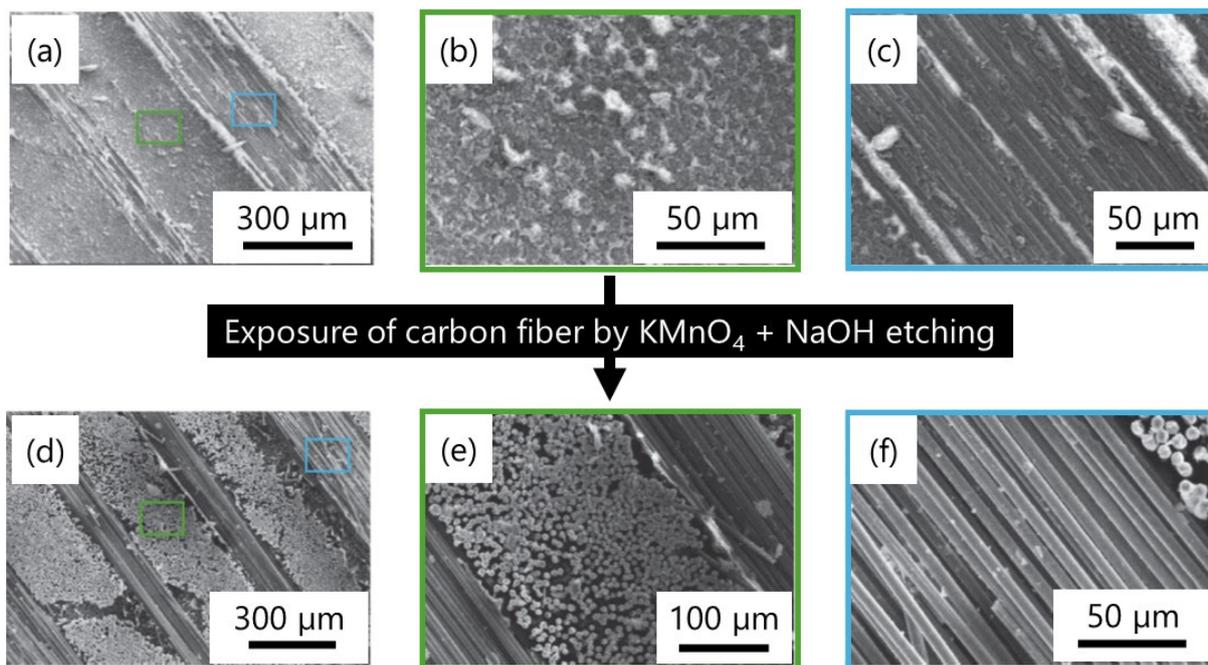


図 1-2-4 (a-c) エポキシ樹脂エッチング前 (d-f) エポキシ樹脂エッチング後の CFRP の SEM 画像 (a, d : 低倍率観察、b, e : 高倍率観察 (炭素繊維方向と観察面が垂直)、c, f : 高倍率観察 (炭素繊維方向と観察面が平行))

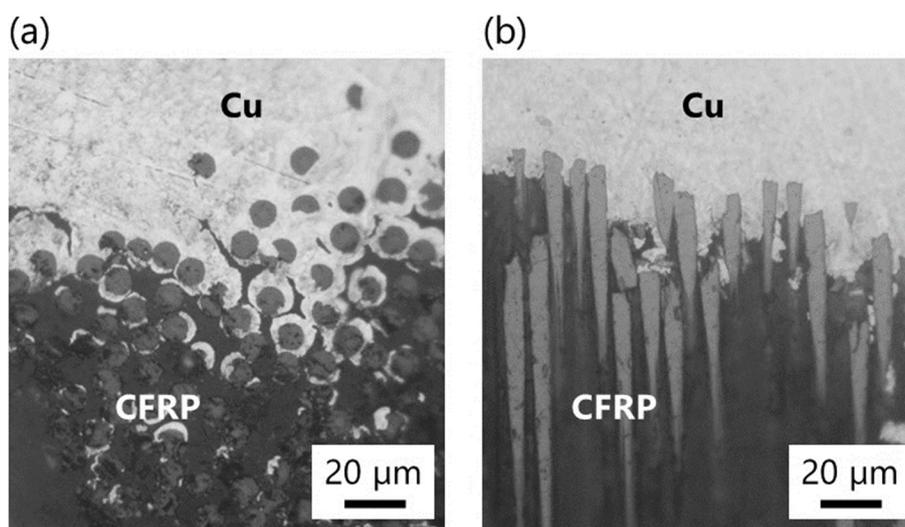


図 1-2-5 エポキシ樹脂エッチング後に銅メッキ接合により接合された試料の銅メッキ／CFRP 界面断面の OM 画像 (a) 炭素繊維方向と観察面が垂直 (b) 炭素繊維方向と観察面が平行

CFRP にスルホン化のみを行った試料表面の XPS 分析結果を図 1-2-6 に示す。スルホン化したあとの試料表面からは 164 eV 付近の硫黄ピークが有意に検出され、試料表面がスルホン化していることが示唆される。

図 1-2-3 に示すように、CFRP にスルホン化のみを行った場合、接合強度は 7 MPa まで向上した。この強度向上は、表面に付与されたスルホン基が樹脂に対して銅メッキの密着性を高める効果によるものと思われる⁹⁾。ただし、エポキシ樹脂エッチングのみの場合と比べると強度の増加は少なかった。一方、同じく図 1-2-3 に示すとおり、CFRP にエポキシ樹脂エッチングを行ったのちにスルホン化を行った場合、接合強度は 67 MPa まで増加している。エポキシ樹脂エッチングを行わない場合の増加幅 (4 MPa) に比べると、エポキシ樹脂エッチングを行った場合の強度増加量は 32 MPa であり、エッチングによりスルホン化の効果が増強されていることがわかる。エッチングによりエポキシ樹脂が除去されているにもかかわらず強度が高いことについてはいくつか理由が考えられるが、樹脂表面だけでなく炭素繊維表面もスルホン化されていて銅メッキの密着性を高めていること、エッチングで除去しきれないエポキシ樹脂が粗化して表面積が増していること、が原因として考えられる。

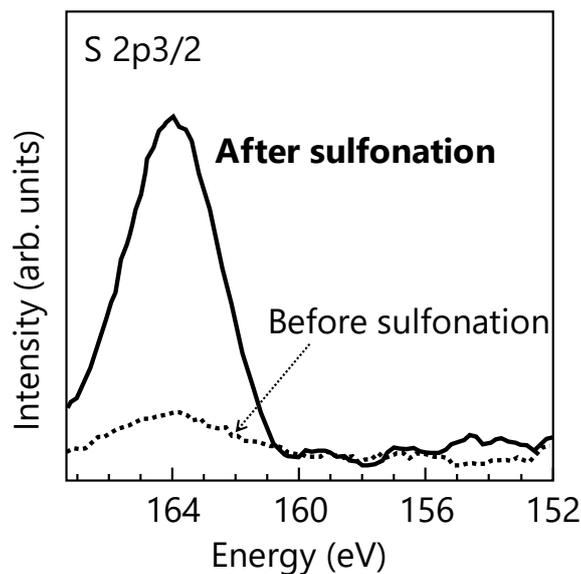


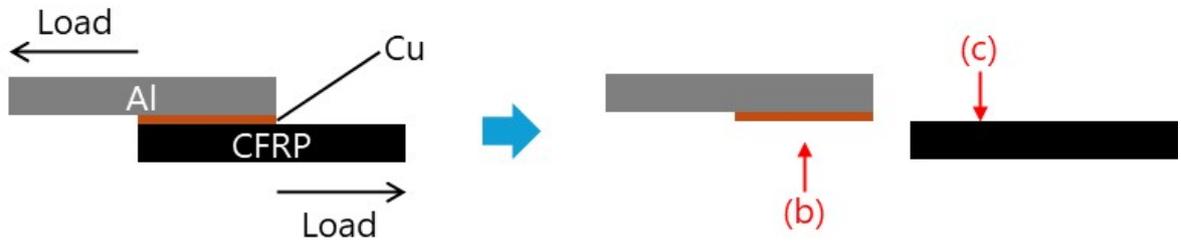
図 1-2-6 未処理およびスルホン化のみを行った CFRP 表面の XPS 分析結果

図 1-2-7 にはエポキシ樹脂エッチング後にスルホン化を行って銅メッキ接合した CFRP の引張せん断試験後の破面観察結果を示す。破断は図 1-2-7a に示したとおり、銅メッキ/CFRP 界面で発生した。銅メッキ側の破断面には繊維方向によらず炭素繊維の形状を転写した構造

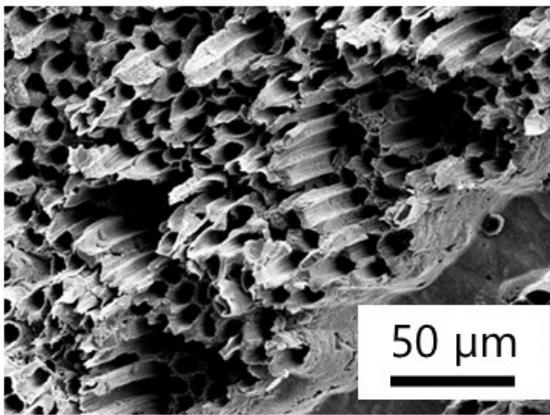
が見られた (図 1-2-7b)。一方で、CFRP 側の破断面には炭素繊維と樹脂が露出しており、銅はほとんど見られなかった (図 1-2-7c)。このことから、樹脂あるいは炭素繊維と銅メッキ界面の密着強度が低く、この界面が最弱面となって破断することがわかる。A6061-T6 同材接合の場合 (図 1-1-23) と比べるとわかるように、CFRP 側の破断面に銅がほとんど見られなかったことは、この異材接合のさらなる高強度化のためには銅メッキ/CFRP 界面の強度を上げる必要があることを意味する。

エポキシ樹脂エッチング、スルホン化、ニッケルメッキをこの順で行った CFRP と A6061-T6 を銅メッキ接合した試料については、接合引張せん断強度が 84 MPa まで向上した (図 1-2-3)。図 1-2-8 には銅メッキ接合したこの A6061/CFRP 異材接合試料の引張せん断試験後の破面観察結果を示す。破断は図 1-2-8a に示したとおり、メッキ/CFRP 界面で発生した。メッキ側の破断面には繊維方向によらず炭素繊維の形状を転写した構造が見られ (図 1-2-8b)、CFRP 側の破断面の大部分には炭素繊維と樹脂が露出していた (図 1-2-7c)。このことから、樹脂あるいは炭素繊維とメッキ界面の密着強度が低く、この界面が最弱面となって破断することがわかる。ニッケルメッキを援用した場合も、メッキ/CFRP 界面の強度を上げる必要があることを意味する。

(a) Testing and fracture observation



(b) Cu side



(c) CFRP side

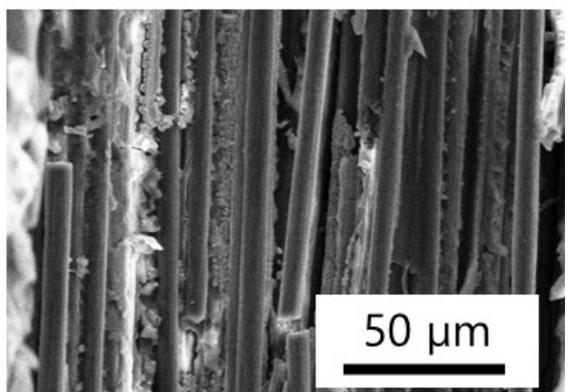
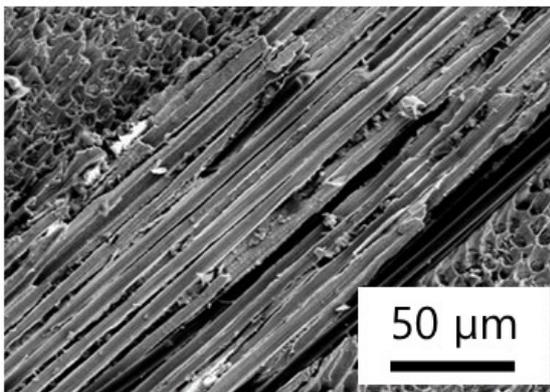
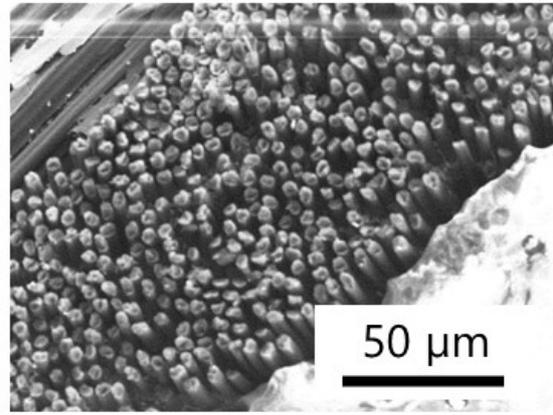
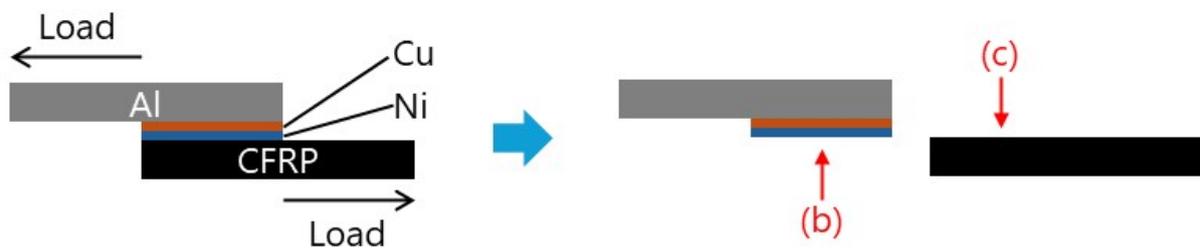
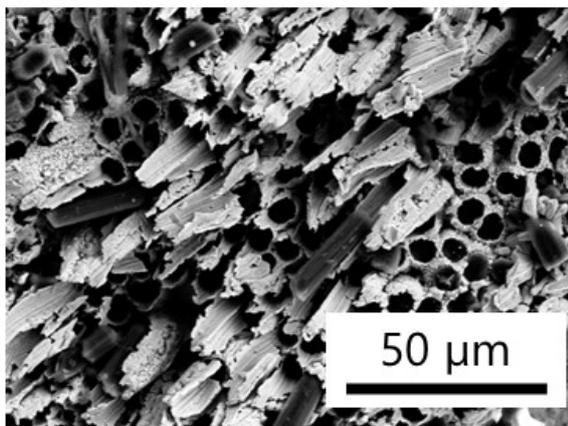


図 1-2-7 エポキシ樹脂エッチング後にスルホン化を行った CFRP を銅メッキ接合した A6061-T6/CFRP 試料の引張せん断試験後の破面観察結果 (a) 観察箇所模式図 (b) 銅側 (c) CFRP 側

(a) Testing and fracture observation



(b) Cu/Ni side



(c) CFRP side

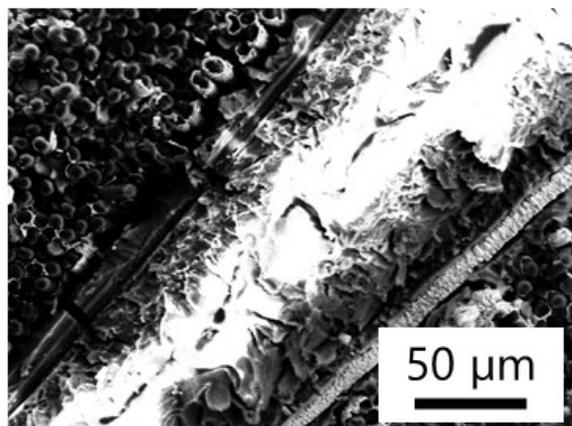
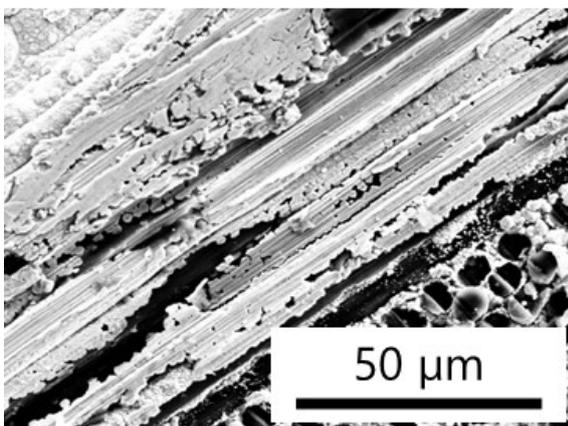
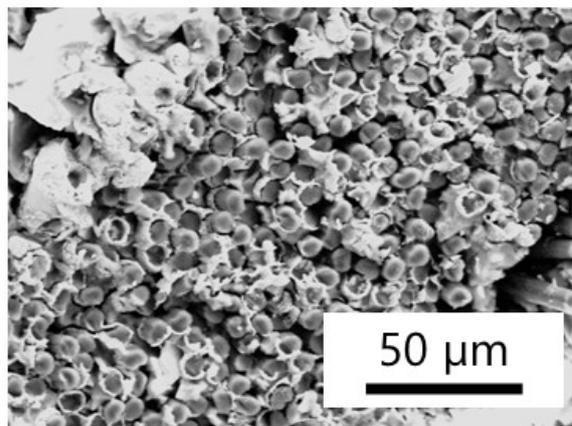


図 1-2-8 エポキシ樹脂エッチング、スルホン化、ニッケルメッキをこの順で行った CFRP を銅メッキ接合した A6061-T6/CFRP 試料の引張せん断試験後の破面観察結果 (a) 観察箇所模式図 (b) メッキ側 (c) CFRP 側

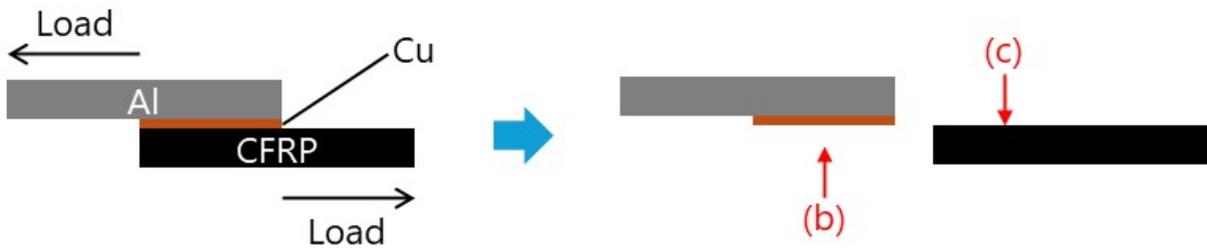
エポキシ樹脂エッチング、陽極酸化、スルホン化をこの順で行った CFRP と A6061-T6 を銅メッキ接合した試料については、引張せん断強度が 137 MPa まで向上した。この強度の値は、本研究における Al/CFRP 異材接合の最大の接合強度であり (図 1-2-3)、条件が異なるため単純な比較はできないものの、他の接合方法で接合されている Al/CFRP 異材接合強度¹⁻⁵⁾よりも高い。

図 1-2-9 には銅メッキ接合したこの A6061/CFRP 試料の引張せん断試験後の破面観察結果を示す。破断は図 1-2-9a に示したとおり銅メッキ/CFRP 界面で発生したが、メッキ側の破断面には、炭素繊維の形状がメッキ内に転写した構造だけではなく、炭素繊維そのものも散見された (図 1-2-9b)。つまり、部分的にはあるが銅メッキが炭素繊維をよくグリップし、引張せん断試験時に炭素繊維を破断していることがわかる。銅メッキ側にグリップされた炭素繊維は繊維方向が破面と垂直な部分、また平行な部分いずれにおいても観察されたが、前者により多く観察された (図 1-2-9b 上)。

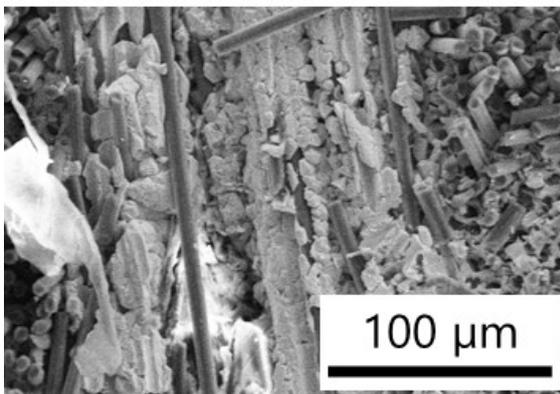
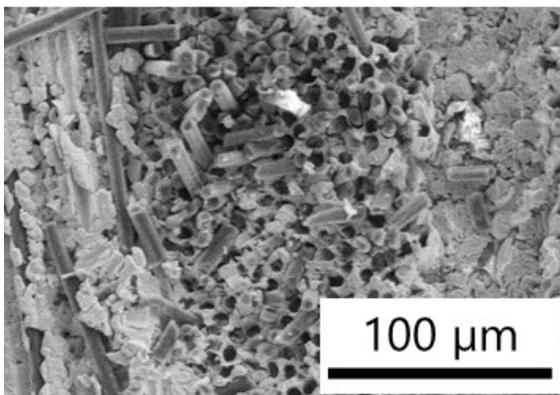
また、CFRP 側の破断面には炭素繊維と樹脂が露出していた個所だけではなく、こちらも部分的にはありながら、炭素繊維の周囲にメッキが析出したものが残っていた (図 1-2-9c)。このことから、陽極酸化により銅メッキと炭素繊維の密着性が向上したことが示唆される。

エポキシ樹脂エッチングののち、陽極酸化前後の CFRP の炭素繊維の SEM 観察結果を図 1-2-10 に示す。陽極酸化前の炭素繊維表面には薄い付着物が観察された (図 1-2-10a) 一方で、陽極酸化後の炭素繊維表面には付着物は観察されなかった (図 1-2-10b)。この付着物の詳細な同定には至っていないが、エポキシ樹脂を炭素繊維の平織り構造にすき間なく行きわたらせるために入れられるサイジング剤の残滓であることが推測される。陽極酸化処理によって発生した酸素の気泡によって付着物が物理的に除去され、炭素と銅メッキの有効接着面積が増加したことが高強度化のひとつの原因であると考えられる。また、陽極酸化により付着物が酸化すること、あるいは酸素ラジカルの発生による付着物除去の可能性もある。いずれにせよ、炭素繊維表面の付着物の除去は接合強化に有効であると推測される。

(a) Testing and fracture observation



(b) Cu side



(c) CFRP side

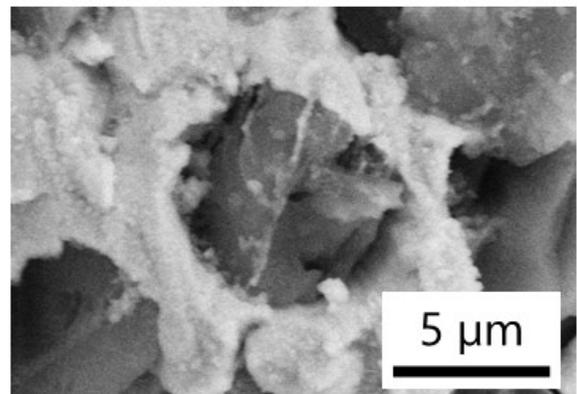
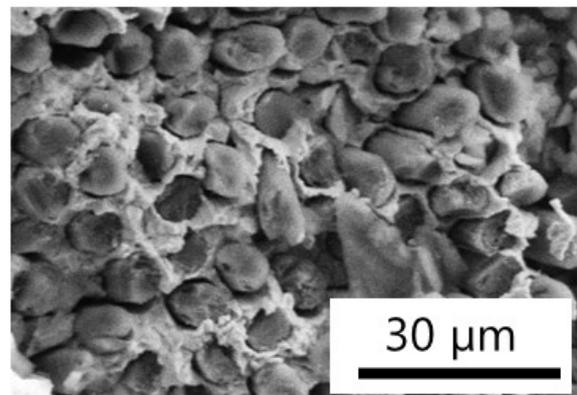


図 1-2-9 エポキシ樹脂エッチング、陽極酸化、スルホン化をこの順で行った CFRP を銅メッキ接合した A6061-T6/CFRP 試料の引張せん断試験後の破面観察結果 (a) 観察箇所模式図 (b) メッキ側 (c) CFRP 側

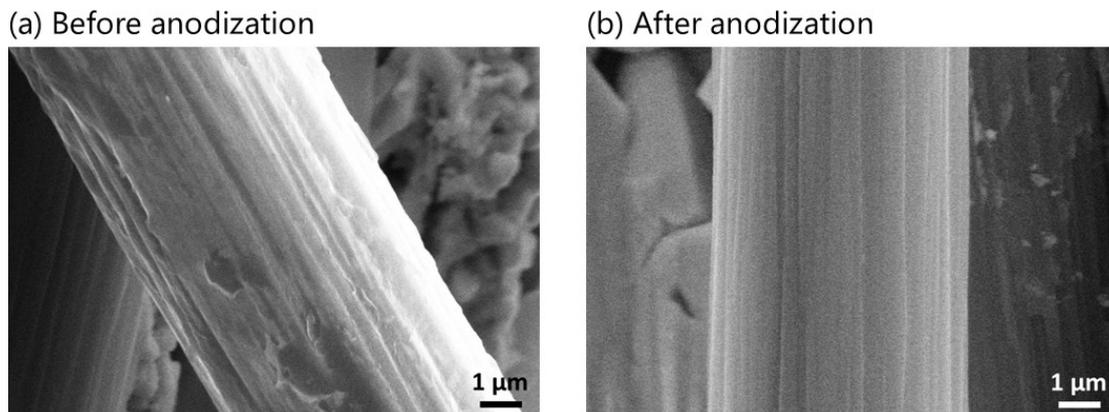


図 1-2-10 エポキシ樹脂エッチングを行ったあと、陽極酸化前 (a) および 陽極酸化後 (b) の CFRP に含まれる炭素繊維表面の SEM 画像

前処理による炭素繊維表面の化学状態変化

上述したとおり、「エポキシ樹脂エッチング」「陽極酸化」「スルホン化」をこの順で行った CFRP では、銅メッキ接合により高い接合強度が得られた。用いられた CFRP に用いられている炭素繊維を同じ前処理に——「エポキシ樹脂エッチング」「陽極酸化」「スルホン化」をこの順で——供した試料と、未処理のままの炭素繊維のラマン分光分析結果を図 1-2-11 に示す。いずれの試料からも、炭素の結晶構造に由来するラマンシフト 1000–1750 cm^{-1} の領域にブロードなピークが観察された。

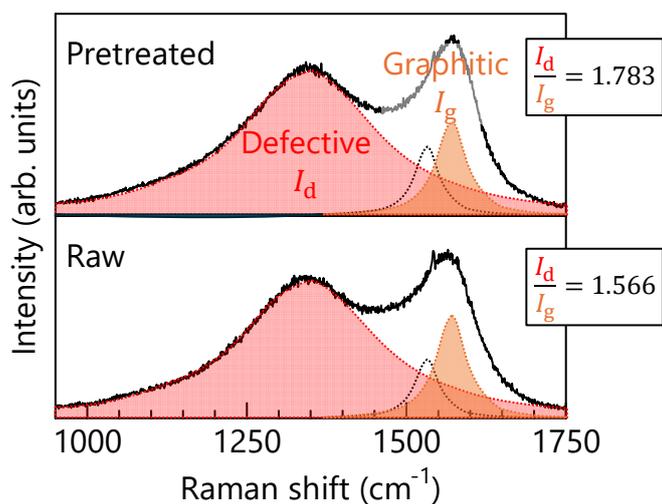


図 1-2-11 未処理 (Raw) および前処理 (エポキシ樹脂エッチング、陽極酸化、スルホン化をこの順で行う) 後 (Pretreated) の炭素繊維のラマン分光分析結果

このラマン分光分析結果のピーク分離¹⁰⁻¹²⁾により、結晶欠陥に由来するといわれるラマンシフト 1340 cm⁻¹ 周辺の積分ピーク強度 (I_d) と黒鉛型結晶構造に由来するといわれるラマンシフト 1580 cm⁻¹ 周辺の積分ピーク強度 (I_g) を求め、その比 I_d/I_g を求めると^{10,13)}、前処理を行った炭素繊維では 1.783 となり、未処理の炭素繊維における値 1.566 より大きくなった。すぐ後に述べるように、特に陽極酸化によって C=O 結合が導入され、酸素原子が炭素の黒鉛構造の層間距離を変えた結果、格子振動が変わり、ラマンスペクトルの変化につながったことが推測される。なおラマンシフト 1520 cm⁻¹ 周辺の低強度のピークは非晶質成分に由来し、その強度には大きな違いは見られなかった。

また、図 1-2-11 に示したラマン分光分析に供した試料と同じ試料の XPS 分光分析結果から計算した C-O および C=O 原子濃度を図 1-2-12 に示す。一連の前処理によって、C-O/C-O-H 種の数 (285.47-284.92eV) が大幅に減少し、C=O 基の数 (286.21-285.76eV) が明らかに増加していることがわかった。

さらに、同じ試料の FT-IR 測定結果を図 1-2-13 に示す。波数 1730 cm⁻¹ の強度の落ち込みは C=O 基の導入を示すが^{14,15)}、その度合いは前処理を行った試料のほうが大きかった。このことから、一連の前処理、特に導電性のある炭素繊維の表面の状態を変化できる陽極酸化によって結晶欠陥や C=O 基が導入されたことが、銅メッキとの密着性を向上させたことが示唆される。結晶欠陥や C=O 基の存在により銅メッキの核生成が促進されるなどが考えられる。

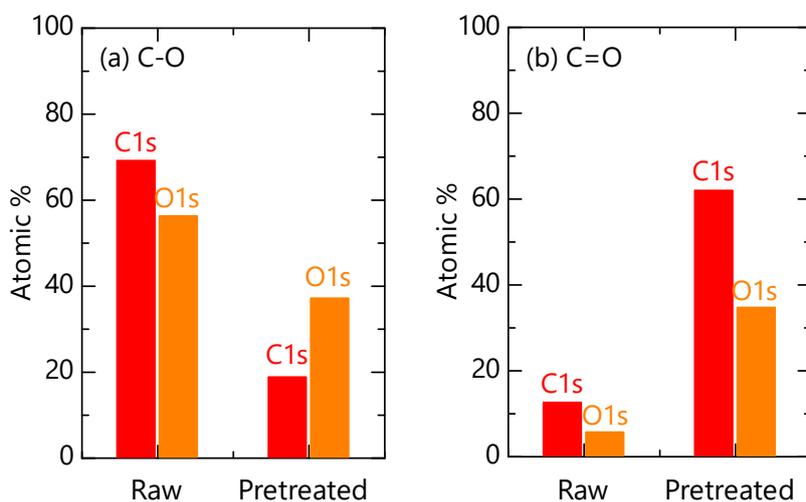


図 1-2-12 未処理 (Raw) および前処理 (エポキシ樹脂エッチング、陽極酸化、スルホン化をこの順で行う) 後 (Pretreated) の炭素繊維の XPS 分析結果から算出された (a) C-O および (b) C=O 原子濃度

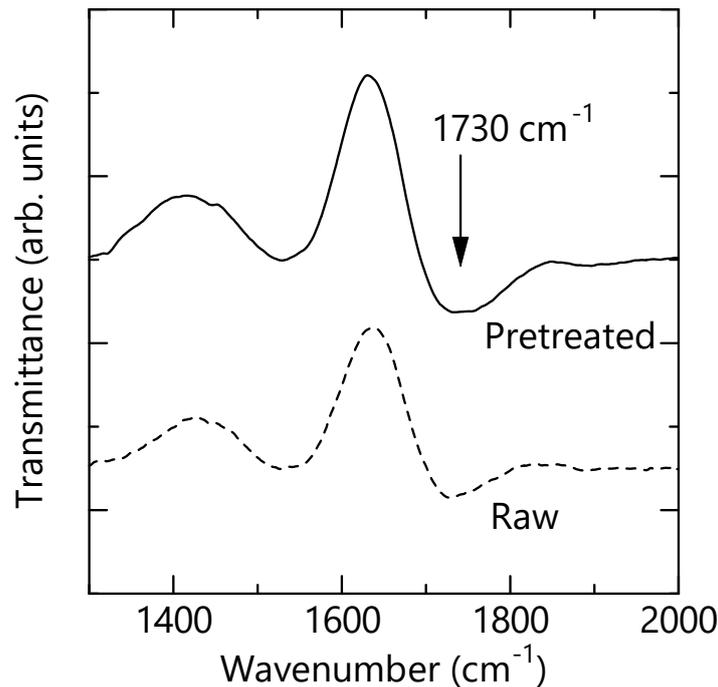


図 1-2-13 未処理 (Raw) および前処理 (エポキシ樹脂エッチング、陽極酸化、スルホン化をこの順で行う) 後 (Pretreated) の炭素繊維の FT-IR 分析結果

1-2-2-3. まとめ

A6061-T6 板と平織 CFRP を辺で接合し、引張せん断試験に供した。CFRP に行う種々の前処理を検討した結果、 $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$ 熱水溶液によるエポキシ樹脂のエッチング、希硫酸中での陽極酸化、熱濃硫酸中でのスルホン化を行うことで、CFRP の接合面が粗化することによるアンカー効果、陽極酸化による炭素繊維表面の物理的清浄化と化学状態変化、スルホン化による銅メッキ密着性向上が組み合わさり、引張せん断強度 137 MPa という高い接合強度を得られることがわかった。

1-2-3. A6061-T6 アルミニウム合金と平織または一方向性 CFRP の異材メッキ接合 (一軸引張強度)

上記では平織りされた炭素繊維プリプレグと樹脂が複合化した CFRP を用いたが、用途によっては炭素繊維が織られずに一方向に並べられたうえで樹脂と複合化された一方向性 CFRP (Unidirectional CFRP, UD-CFRP) が用いられる。炭素繊維はその長手方向に特に高い機械的強度を有するほか、種々の物理的・化学的性質において長手方向と半径方向に異方

性を持ち、結果として UD-CFRP の物性にも異方性がある。前節で述べたとおり、炭素繊維へのメッキの密着性は陽極酸化を含む前処理によって左右されたが、メッキの密着性にも炭素繊維の方向による異方性があると考えられる (図 1-2-9)。そこで、A6061-T6 アルミニウム合金と UD-CFRP との銅メッキ接合を、異方性に注目して調べた。

また、前節では接合強度を引張せん断試験で評価したが、前章のアルミニウム合金同材同士の接合との比較のためには、突合せ接合辺に対し板面内で垂直に一軸で引っ張る必要がある。それだけでなく、樹脂/金属の異種材の接合強度については、突合せ接合辺に対し垂直に引っ張ることで評価する規格がすでに存在する¹⁶⁾。そこで本節では、前章と同様に、端部に開先加工を行った A6061-T6 アルミニウム合金板材と平織または一方向性 CFRP 板材を銅メッキで接合し、接合強度を一軸引張試験により調べた。

1-2-3-1. 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、接合辺は圧延方向と垂直な辺に 45° の傾斜を持たせるように開先加工を行った) を用いた。化学組成は表 1-1-2 に示したとおりであり、メッキ接合に先立ってリン酸中での陽極酸化を行った。陽極酸化は表 1-1-3 に準じ、ここでは陽極酸化電圧は 30 V、通電時間は 40 分とした。また、平織 CFRP として前節と同じく、東レ製の市販板材 F6343B-05P (炭素繊維 T300-3000 の 90° 平織りプリプレグを 130° C 熱硬化性エポキシ樹脂中でバキュームバッグ加圧下オープン成型して製造されたもの、炭素繊維体積分率は約 45%、厚さ約 1 mm) を準備した。

さらに、産業技術総合研究所において 80° C 硬化エポキシ樹脂含浸した炭素繊維 T700SC12K (東レ製) からフィラメントワインディング法に準じて UD-CFRP を作製し、メッキ接合や接合強度試験に供した。作製した UD-CFRP の厚さは約 1 mm、炭素繊維体積分率は約 60% である。図 1-2-14 に作製した UD-CFRP の断面 OM 画像を示す。平織 CFRP (図 1-2-1) と異なり、炭素繊維が一方向に配向していることがわかる。

平織 CFRP および UD-CFRP の接合用試料 (15 mm × 15 mm × 厚さ 1 mm、平織 CFRP については長さ・幅方向が直交する炭素繊維方向のいずれか一方と平行になるようにし、UD-CFRP についても長さ・幅方向が炭素繊維方向と平行になるようにした) を切り出し、前章の同材接合のときと同様に、接合する辺に 45° の傾斜を持たせるように開先加工を行った。また、平織 CFRP の接合辺は直交する炭素繊維方向のいずれかと平行になるようにし、UD-CFRP の接合辺は炭素繊維方向と平行または垂直になるように 2 種類用意した。

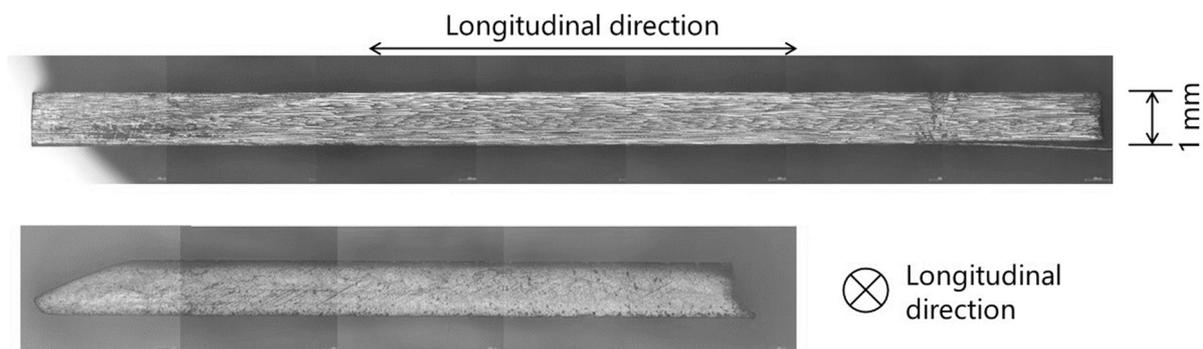


図 1-2-14 UD-CFRP の断面 OM 画像

平織 CFRP および UD-CFRP のいずれについても、前節で良好な接合強度が得られた一連の前処理であるエポキシ樹脂エッチング・陽極酸化・スルホン化をこの順で行った。後で述べるように一部の前処理条件は変更や省略しつつ検討したが、特記しない限りは前節で述べた条件（溶液種・温度・時間・陽極酸化電圧等）と同じである。

銅メッキ接合

A6061-T6 と平織 CFRP、また A6061-T6 と UD-CFRP の開先加工辺同士を平行に突合せて配置し、それ以外の部分へのメッキ析出を抑えるためにテフロンテープで被覆した試料を陰極として、銅メッキを行った。銅メッキ条件は表 1-2-2 と同じである。

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。前章同様、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 × 1 mm) で除することにより評価した。

なお、UD-CFRP の接合辺は炭素繊維方向と平行または垂直になるように 2 種類用意したため、以降では一軸引張試験の引張方向と炭素繊維が平行となるものを UD0、また垂直となるものを UD90 と表示する (0 および 90 は引張方向と炭素繊維方向がなす角である)。すなわち、図 1-2-15 にまとめるように、ここでは 3 種類の Al/CFRP 接合試料の接合強度を評価した。

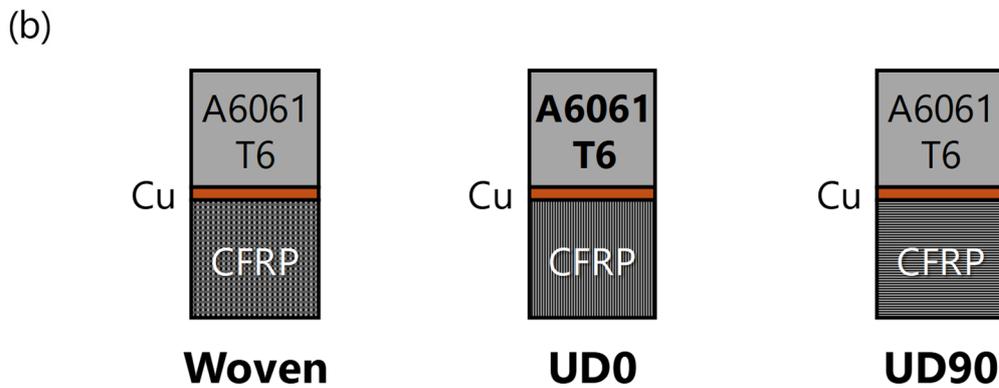
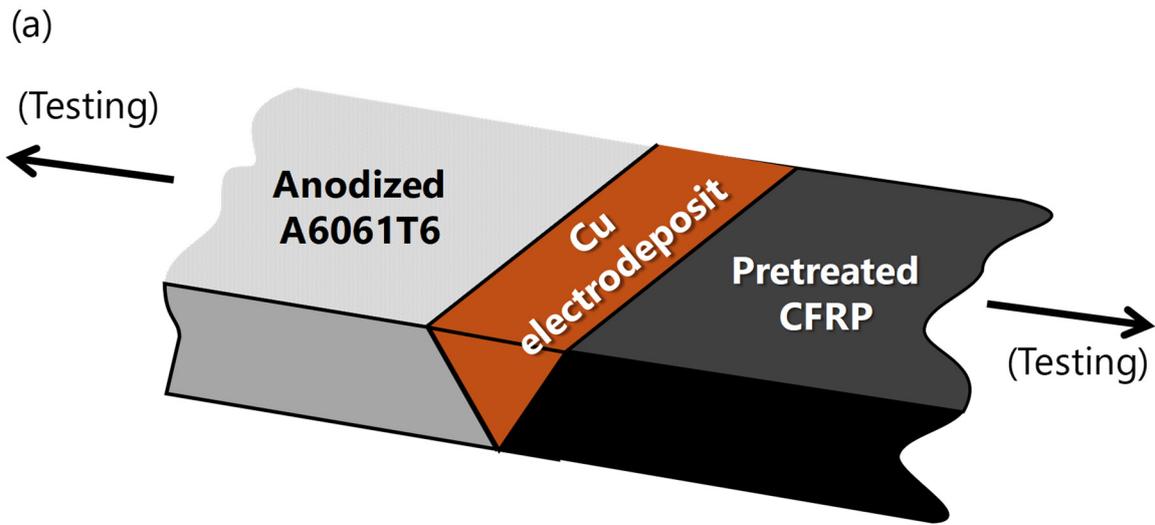


図 1-2-15 A6061T6 アルミニウム合金と平織または UD-CFRP の (a) 異材メッキ接合 および (b) 3 種類の接合状況の模式図

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、EDXS による元素分析も行った。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。

1-2-3-2. 実験結果および考察

UD-CFRP の前処理

平織 CFRP および UD0 においては、エポキシ樹脂エッチング・陽極酸化・スルホン化の前処理を行ったあとの取り扱い中に破断することはない程度の強度を有していたが、UD90 では一連の前処理を行うと、銅メッキ後の取り扱い中に破断してしまい、有意の接合強度を得ることができなかった。UD90 の接合試料の破断面を観察すると、銅メッキ側の破断面に炭素繊維が食い込んでいることが肉眼でもはっきりわかり、また、CFRP 側の破断面からは炭素繊維が手での取り扱いによって容易にこぼれ落ちた。このことから、炭素繊維と銅メッキの密着性は高いものの、エポキシ樹脂のエッチングでエポキシ樹脂が過剰に除去された結果、炭素繊維との複合化が失われ、最弱となる個所、例えば樹脂にほとんど囲まれていない炭素繊維が局所的に存在し、そこで炭素繊維／樹脂界面が担うわずかな強度のみが接合強度に寄与したため、低い荷重で破断したことが推測される（図 1-2-16）。また、銅メッキの析出が他の 2 種類に比べ不均一であり、銅メッキ中にマクロな空隙も観察された。そこで、エポキシ樹脂エッチングを省略した結果、UD90 においても取り扱い中に破断することはない程度の接合となった。

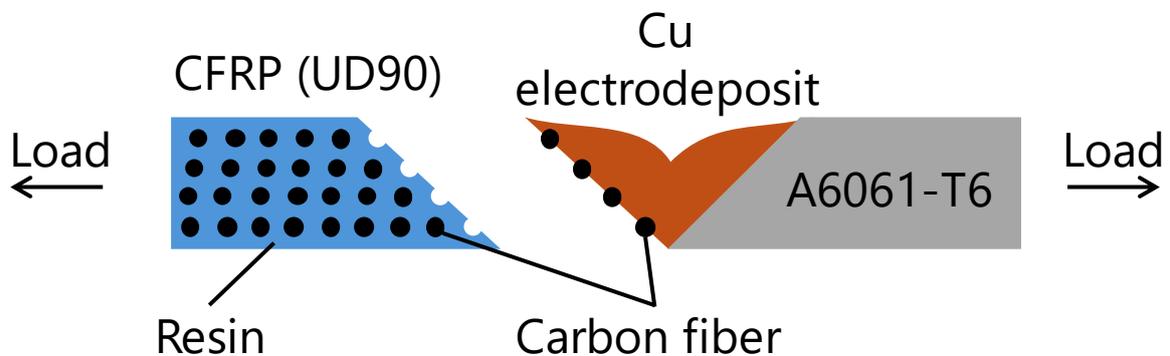


図 1-2-16 エポキシ樹脂エッチング・陽極酸化・スルホン化の前処理を行った場合の UD90 の銅メッキ接合後試料の破断の模式図

銅メッキ接合試料の接合強度

図 1-2-17a に、平織 CFRP および UD-CFRP の A6061-T6 との異材メッキ接合試料の一軸引張試験による強度を示す。平織 CFRP および UD0 においては前述の前処理を全て行うこ

とでおよそ 20 MPa 以上の接合強度が得られ、特に UD0 の接合強度は 52 MPa まで高められた。また、前述のとおりエポキシ樹脂エッチングを省略すると、UD90 においても 20 MPa 弱の接合強度を得られた。

平織 CFRP ならびに UD0 における銅メッキ／CFRP 界面の断面 OM 画像を図 1-2-18 に示す。いずれにおいても、エッチングでエポキシ樹脂が除去された炭素繊維同士のすき間に銅メッキが良好に充てんされていることがわかった。

一連の前処理を全て行った平織 CFRP および UD0 について、平織 CFRP の炭素繊維のうち半分が引張方向と平行であり接合強度に寄与し、残りの半分が引張方向と垂直であり接合強度に寄与しないと仮定して、接合強度と実効炭素繊維体積分率との関係を調べると、図 1-2-17b に示すとおり、概ね比例関係にあった。このことと、上述の実験結果から、以下 2 点が推測される。

- 樹脂／銅メッキ界面の接合強度よりも、炭素繊維／銅メッキ界面の接合強度が優先して、最終的なメッキ接合の接合強度に寄与する。このことは前節で、特異的に炭素繊維表面に対して作用する表面処理である陽極酸化が有効であったこととも符合する。
- 平織 CFRP と UD-CFRP では炭素繊維および樹脂の種類、また製造手法が異なるが、それらの違いが最終的なメッキ接合の接合強度に及ぼす影響は少ない。

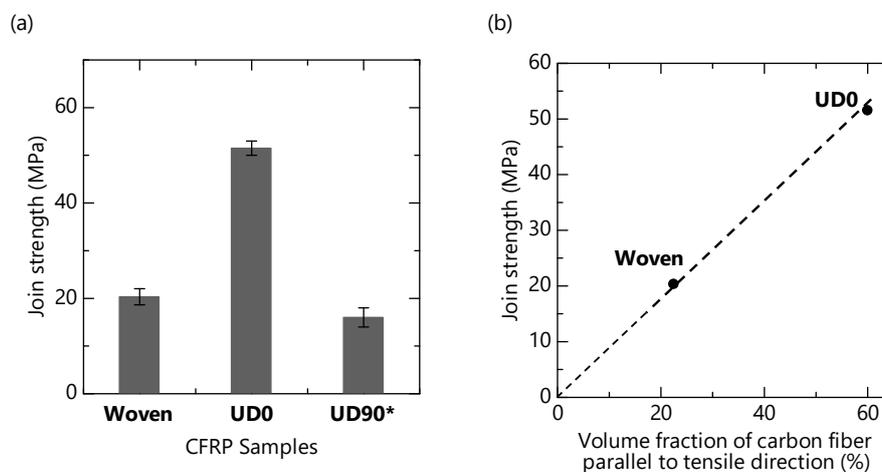


図 1-2-17 (a) 平織 CFRP および UD-CFRP と A6061-T6 アルミニウム合金板の突合せ銅メッキ接合試料の一軸引張試験による接合強度 (b) (a) の強度と、引張方向に平行な炭素繊維の体積分率との関係 (* UD90 は前処理の第一工程であるエポキシ樹脂エッチングを省略した場合のものであるため、(b) のプロットからは除外した。または、縦軸横軸ともに 0 となる点にプロットがあると考えてもよい)

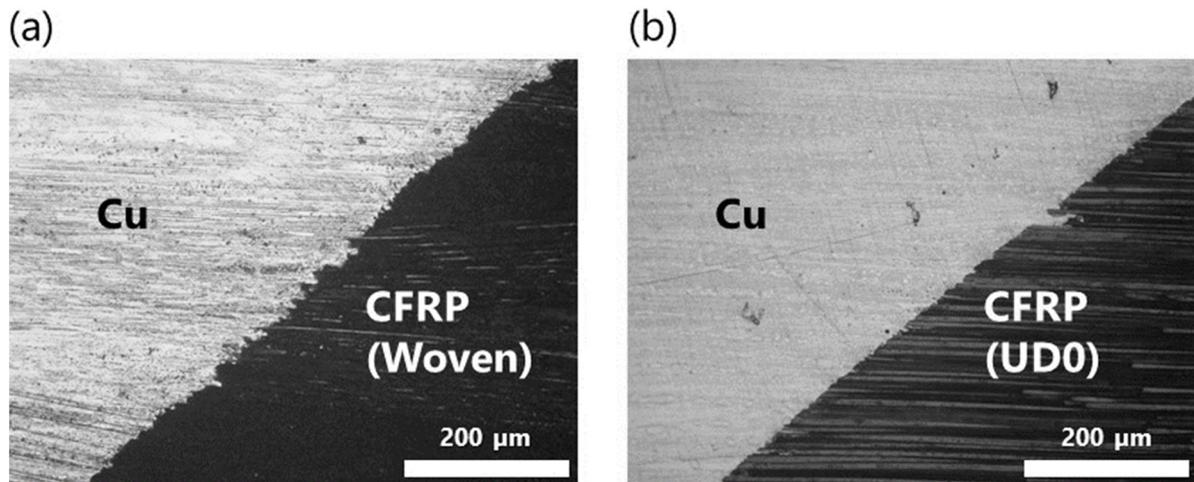


図 1-2-18 (a) 平織 CFRP および (b) UD-CFRP (UD0) と A6061-T6 アルミニウム合金板の突合せ銅メッキ接合試料の銅メッキ/CFRP 界面（開先加工部）の OM 画像

なお、これらの一軸引張試験による接合強度の値は、前節の引張せん断試験による強度 (137 MPa) と比較すると小さい。すなわち、大まかには、接合面に垂直に荷重が負荷される場合に比べ、接合面に平行にせん断する方向に荷重が負荷されるほうが強い接合であった。これは、前処理の第一工程であるエポキシ樹脂エッチングにより、接合面の深さ方向に銅メッキと CFRP がよく複合化している (図 1-2-5) ためであると推測される。

また、ここで行った全ての引張試験において、接合試料は CFRP/銅メッキ界面で破断した。前章で述べたとおり、陽極酸化 A6061-T6 と銅メッキ界面はナノアンカー効果による高い接合強度 (> 100 MPa、一軸引張試験による) を持つ。従って、A6061-T6 と CFRP 試料の銅メッキ接合の接合強度を上げるためには、CFRP と銅メッキの界面強度をさらに上げる必要がある。

最も高い引張接合強度を得られた UD0 について、SEM-EDXS による破面観察を行った結果を図 1-2-19 に示す。CFRP 側の破面に銅が検出されたほか、図 1-2-9b 同様、銅メッキ側にも破断した炭素繊維が観察され、局所的にはあるが銅メッキがよく炭素繊維をグリップしていることがわかる。このことから、銅メッキ/炭素繊維界面の高い接合強度をさらに高めることが、全体の接合強度を向上させるのに有望であることが予想される。

最後に参考情報として、エポキシ樹脂エッチングの時間を 45 分から 6 時間に増やした UD-CFRP (他の前処理条件は同様) 同士を UD0 の条件で銅メッキ接合した場合、一軸引張試験で 80 MPa の接合強度が得られていることを述べておきたい。エポキシ樹脂のエッチングの

深さが増しており、銅メッキ／炭素繊維の界面積が増した結果、この試料において高い接合強度が得られたものと推測され、Al/CFRP の異材接合でも同様の強度が得られるものと考えられる。CFRP のエッチングは長時間行いすぎると表面の凹凸が顕著になるなどの欠点があるが、適用する範囲によってはメッキ接合に有利であると期待される。

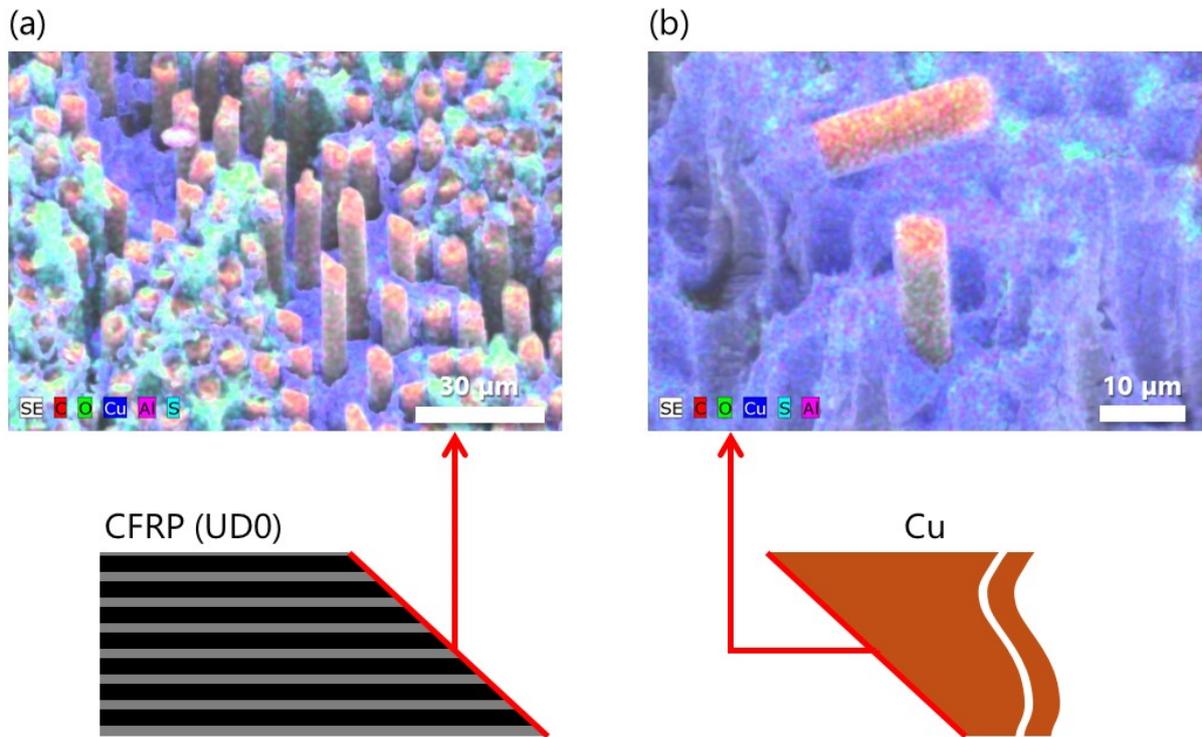


図 1-2-19 UD-CFRP (UD0) と A6061-T6 アルミニウム合金板の突合せ銅メッキ接合試料の一軸引張試験後の破断面(銅メッキ／CFRP 界面)の SEM-EDXS マッピング結果 (a) CFRP 側の破断面 (b) 銅メッキ側の破断面

1-2-3-3. まとめ

陽極酸化済 A6061-T6 板と平織 CFRP 板および UD-CFRP 板を開先加工辺で銅メッキ接合し、一軸引張試験に供して接合強度を評価した。前節で検討した CFRP への前処理のうち、エポキシ樹脂エッチングは UD90 (炭素繊維方向と接合辺が平行、炭素繊維方向と引張方向が垂直) の状況では炭素繊維と樹脂の複合化が失われ、銅メッキ接合には向いていなかった。一方で、平織 CFRP と UD-CFRP についてはエポキシ樹脂エッチングによる炭素繊維の露出が有効であり、特に UD-CFRP の UD0 (炭素繊維方向と接合辺が垂直、炭素繊維方向と引張

方向が一致) の状況では平織 CFRP よりも高い接合強度が得られた。結果からは炭素繊維と銅メッキの界面の機械的接合強度が全体の接合強度に支配的であることが示唆され、そのことは長時間のエポキシ樹脂エッチングで炭素繊維の露出量を増やし、銅メッキ／炭素繊維界面を増やした接合試料においてさらに強度が増したことから推測された。

1-2-4. アルミニウム合金／CFRP の異材メッキ接合のまとめ

A6061-T6 アルミニウム合金板材と CFRP 板材の辺を突合せ、その部分に銅メッキを析出・充てんすることで突合せ接合を行うことができた。CFRP のエポキシ樹脂を熱 KMnO_4 + NaOH 水溶液で除去し炭素繊維を露出し、さらに陽極酸化で炭素繊維表面を物理的・化学的に銅メッキに好ましい状態にすることで、引張せん断試験では最大 137 MPa、一軸引張試験では最大 52 MPa の接合強度を得ることができた。

参考文献 (1-2)

- 1) A. Pramanik, A.K. Basak, Y. Dong, P.K. Sarker, M.S. Uddin, G. Littlefair, A.R. Dixit and S. Chattopadhyaya: *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **101** (2017) 1.
- 2) Z. Zhang, J. Shan and X. Tan: *J. Adhes. Sci. Technol.* **32** (2018) 390.
- 3) E. Akman, Y. Erdoğan, M. Ö. Bora, O. Çoban, B. G. Oztoprak and A. Demir: *Int. J. Adhes. Adhes.* **98** (2020) 102548.
- 4) H. S. Bang, A. Das and S. Lee: *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **369** (2018) 012033.
- 5) F. Balle, G. Wagner and D. Eifer: *Materialwiss. Werkstofftech.* **38** (2007) 934.
- 6) 清田優, 今成真明, 新居啓二, 縄舟秀美, 松本康宏, 水本省三: *回路実装学会誌* **11** (1996) 267.
- 7) S. Chen, Q. Zhu, Y. Zhao, J. He and G. Wang: *Mater. Corros.* **70** (2019) 720.
- 8) M. Toyoda, M. Katoh and M. Inagaki: *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 257.
- 9) K.-W. Kim, S.-H. Kang, K. Y. Rhee, K.-H. An and B.-J. Kim: *Compos. Pt. B-Eng.* **162** (2019) 532.
- 10) F. Tuinstra and J. L. Koenig: *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126.
- 11) P. Liu, Y. Huang, L. Wang, *Synth. Met.* **167** (2013) 25.
- 12) I. Matos, M. Bernardo and I. Fonseca: *Catal. Today* **285** (2017) 194–203.
- 13) R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik and G. Gryglewicz: *Materials* **11** (2018) 1050.

- 14) S. Radic, N. K. Geitner, R. Podila, A. Käkinen, P. Chen, P. C. Ke and F. Ding: *Sci. Rep.* **3** (2013) 2273.
- 15) S. Shin, J. Jang, S.-H. Yoon, I. Mochida, *Carbon* **35** (1997) 1739.
- 16) 堀内伸：計測と制御 **54** (2015) 743.

1-3 アルミニウム合金のジェットメッキ接合

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

1-3-1. はじめに

これまで見てきたとおり、メッキ接合は室温・大気圧・無荷重で、金属特有の高強度を活かしつつ接合できる技術である。一方、電気メッキ（電析）を使っているため、他の接合技術に比べるとメッキ接合には長時間を要する。実用上の課題のひとつとして、接合時間の短縮が検討されるべきである。単純に電流量を増やすだけでも接合時間の短縮はある程度可能だが、メッキ内でのマクロな空隙が生じやすいなどの問題がある。

析出する金属（銅など）のイオンの拡散律速となる電気メッキの析出速度向上の方法として、析出面にメッキ液の噴流を吹き付けながらメッキを行う「ジェットメッキ（噴流メッキ）」が知られている¹⁾。攪拌速度の増加などよりも強力に、メッキ液そのものを噴流として衝突させることで、析出面に強制的にイオンを供給し、拡散層厚さを小さくするのがその原理である。拡散層厚さは電流量（ \propto 析出速度）と反比例の関係にあるから、拡散層厚さを小さくするとメッキの高速析出が可能となる。

そこで、A6061T6 アルミニウム合金板材同士の同材銅メッキ接合、ならびに A6061T6 アルミニウム合金板と UD-CFRP 板材の異材銅メッキ接合において、ジェットメッキを適用した。

1-3-2. 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 または 0.5 mm）を用いた。板厚 0.5 mm の A6061-T6 板の化学組成は表 1-3-1 に、また板厚 1 mm の A6061-T6 板の化学組成は表 1-1-2 に示したとおりである。銅メッキ接合に先立ち、これまで同様、接合する辺（圧延方向と垂直な辺）に 45° の傾斜を持たせるように開先加工を行ったのち、リン酸中での陽極酸化を行った。陽極酸化条件は表 1-1-3 に準じ、ここでは陽極酸化電圧を 40 V、通電時間を 20 分とした。

表 1-3-1 A6061-T6 (板厚 0.5 mm) の化学組成 (質量%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.66	0.33	0.29	0.06	1.02	0.18	0.03	0.03	Balance

また、CFRP として前章 1-2-3. で用いた UD-CFRP (15 mm × 15 mm × 厚さ 1 mm) を用いた。UD-CFRP 板をこの寸法で切り出したのち、前節で UD0 と述べた向きになるように、すなわち炭素繊維方向と垂直な辺に開先加工した。こののち、前章で説明した前処理 (エポキシ樹脂エッチング・陽極酸化・スルホン化をこの順で、条件は 1-2-2. で述べたものと同じ) を行った。

通常メッキおよびジェットメッキによる銅メッキ接合

A6061-T6 同士 (板厚 0.5 mm)、また A6061-T6/UD-CFRP (どちらも板厚 1 mm) の開先加工辺同士を平行に突合せて配置し、それ以外の部分へのメッキ析出を抑えるためにテフロンテープで被覆した試料を陰極として、通常メッキ、またはジェットめっきを行った。銅メッキ条件を表 1-3-2 に示す。通常メッキ・ジェットメッキともに、基本的には前章までの銅メッキ条件に近くなるようにし、またメッキ浴には結晶粒微細化のためにチオ尿素を 10 質量 ppm 加えている。ジェットメッキでは電流密度を通常メッキの場合の 20 倍となるように設定した。また、ジェットメッキについては、凹部のメッキ充てんに有効な添加剤^{2),3)}であるポリエチレングリコール (PEG) とヤヌスグリーン B (JGB) を添加した浴でも行った。

表 1-3-2 銅メッキ接合における通常メッキ (Normal electrodepositon) およびジェットめっき (Jet electrodepositon) の条件一覧

	Normal electrodepositon	Jet electrodepositon	
		Without additives	With additives
Bath composition	CuSO ₄ ·5H ₂ O 220 g/L	CuSO ₄ ·5H ₂ O 220 g/L	CuSO ₄ ·5H ₂ O 220 g/L
	H ₂ SO ₄ 60 g/L	H ₂ SO ₄ 60 g/L	H ₂ SO ₄ 60 g/L
	NaCl 0.1 g/L	NaCl 0.1 g/L	NaCl 0.1 g/L
	Thiourea (CH ₄ N ₂ S) 10 mass ppm	Thiourea (CH ₄ N ₂ S) 10 mass ppm	Thiourea (CH ₄ N ₂ S) 10 mass ppm Polyethylene glycol (PEG) 500 mass ppm Janus Green B (JGB, C ₃₀ H ₃₁ ClN ₆) 10 mass ppm
Anode	Cu	IrO ₂ -coated Ti nozzle	IrO ₂ -coated Ti nozzle
Cathode	Samples to be joined	Samples to be joined	Samples to be joined
Current density	1.5 A/dm ²	30 A/dm ²	30 A/dm ²
Temperature	298 K	298 K	298 K
Agitation	Magnetic stirrer (480 rpm)	Jet flow to sample (8 L/min)	Jet flow to sample (8 L/min)

ジェットメッキに用いた装置の模式図を図 1-3-1 に示す。平行に並べた開先加工部を鉛直下方に向けて陰極とし、メッキ液の膜状噴流をノズル（酸化イリジウムでコーティングしたチタン製、陽極を兼ねる）から鉛直上方に吹き付けつつ電流を印加した。ノズルの開口形状は 2 mm × 15 mm の長方形とし、メッキ液の流量は送液ポンプの最大流量である 8 L/min とした。

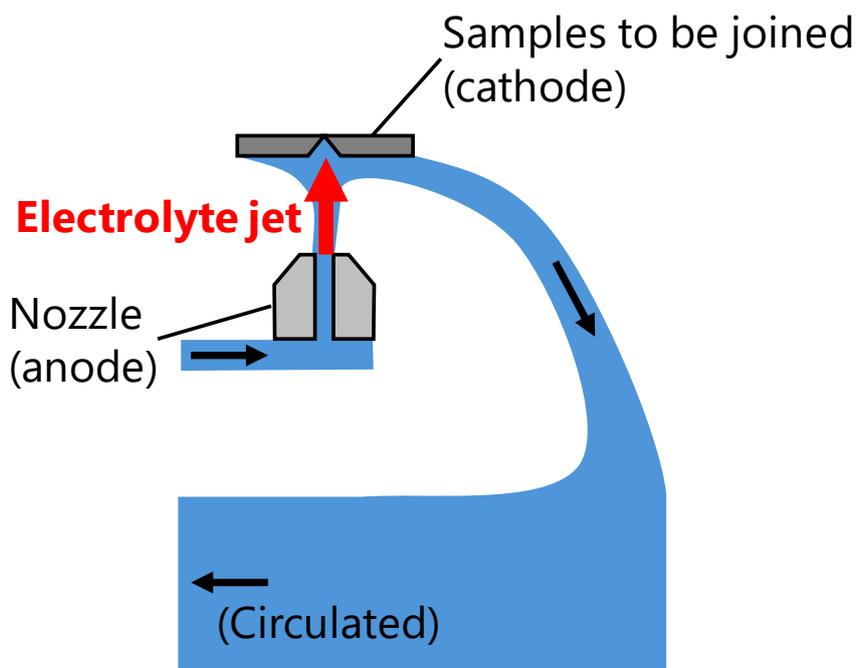


図 1-3-1 ジェットメッキ装置の模式図

接合強度評価

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い、接合強度を評価した（図 1-1-2）。クロスヘッド速度は 5 mm/min とした。これまで同様、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 または 15 mm × 1 mm) で除することにより評価した。また前述のとおり、UD-CFRP については前章の UD0 の状況、つまり炭素繊維方向と引張方向が平行となるようにした。

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、EDXS による元素分析も行った。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。

1-3-3. 実験結果および考察

A6061-T6 板材の同材メッキ接合後の接合状況

A6061-T6 板材同士を通常メッキおよびジェットメッキによって接合したのちの試料写真（断面または外観）を図 1-3-2 に示す。添加剤を加えないジェットメッキ接合の場合は、銅メッキ中央部に溝状にマクロな空隙が形成していることを表面から目視で確認できた。メッキの噴流が銅の不均一な析出の原因であると推測される。一方で、添加剤を加えたジェットメッキ接合の試料を目視および光学顕微鏡で確認する限り、開先加工辺の突合せ部に銅が緻密に析出しており、マクロな空隙は見られなかった。ジェットメッキを使わない通常メッキにおいても接合部に析出した銅は緻密であり、マクロな空隙は見られなかった。

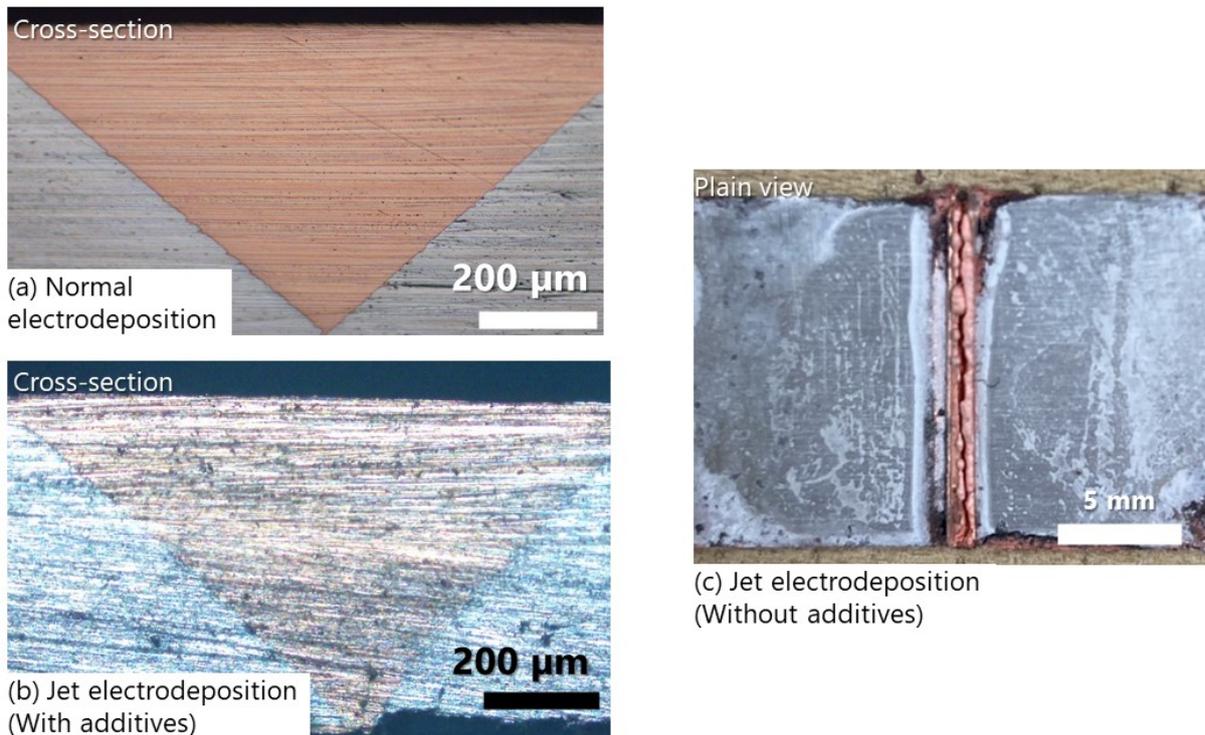


図 1-3-2 通常メッキおよびジェットメッキで同材接合した A6061-T6 の断面 OM 画像 (a, b) または外観写真 (c)

A6061-T6 板材の同材ジェットメッキ接合の接合強度

図 1-3-3 に、A6061-T6 板材同士を通常メッキおよびジェットメッキによって接合した試料の接合強度を示す。ジェットメッキ時に添加剤を利用することにより、ジェットメッキを使わない通常メッキと同等の、150 MPa 以上の引張接合強度を得ることができた。一方で、ジェットメッキ時に添加剤を加えない場合、接合強度は約 30 MPa まで低くなった。このことは図 1-3-2 に示した断面 OM 画像および外観写真と対応する。すなわち、添加剤を使用しないジェットメッキではマクロな空隙により接合部の充てんが損なわれ、強度が低下したことが推測される。

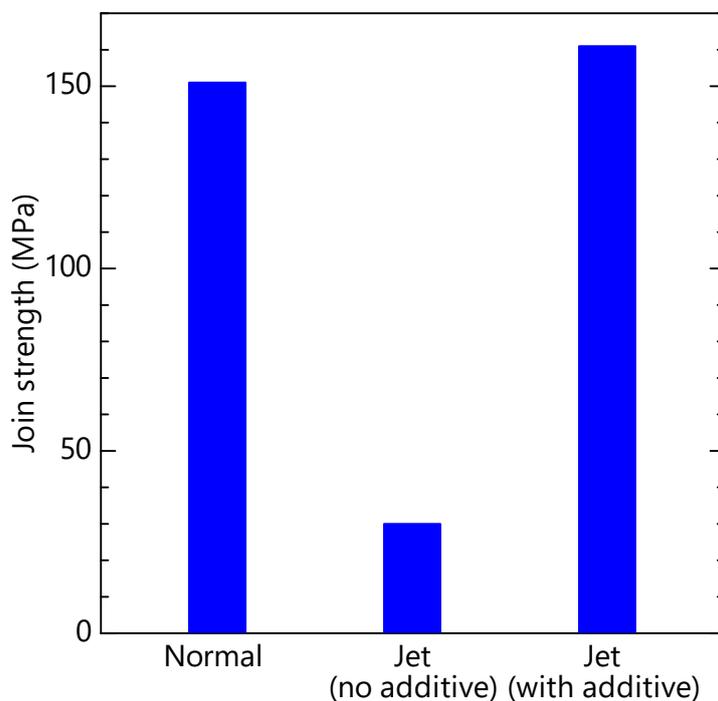


図 1-3-3 通常メッキおよびジェットメッキで同材接合した A6061-T6 の接合強度

今回、銅メッキを接合部に十分充てんさせるために、通常メッキにおいて約 36 時間、ジェットメッキにおいて約 10 時間電流を流した。すなわち、接合時間を 3 分の 1 に短縮できたことになる。一方で、ジェットメッキでは電流密度を通常メッキの 20 倍にしたのだから、理想的には接合時間を 20 分の 1 にできるはずであるが、そうっていない。

ジェットメッキ接合の試料においては、接合する開先加工部だけでなく液の回り込みにより背面の一部にも銅メッキが析出していることが観察された。また、ジェット流への空気の

巻き込みによるメッキ液の pH や溶存酸素の変化により、電流効率（＝流した電流が銅の析出反応 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$ に資する割合）が低くなっていることも想定される。これらのことから、ジェットメッキでのメッキ液の流れの制御が今後の課題のひとつと言え、ジェット流量やノズル位置・形状の検討が必要である。

そのほか、添加剤濃度も検討すべき項目のひとつである。表 1-3-2 に示した PEG および JGB 濃度はピアフィリングに用いられる銅メッキ浴の添加剤濃度を採用しているが、ジェットメッキとは条件が大きく異なる。析出速度が大きいことからより高濃度が望ましいと予想されるが、析出するメッキの機械的強度を損なわないことも同時に求められる。

A6061-T6/UD-CFRP の異材ジェットメッキ接合の接合強度

上記の A6061-T6 板材同士の同材ジェットメッキ接合の結果を受け、添加剤を加えたメッキ浴(表 1-3-2)により A6061-T6/UD-CFRP 異材接合をジェットメッキにより行った結果、一軸引張試験により 49 MPa の接合強度を有していることがわかった。通常メッキでの接合強度は 1-2-3 で記したとおり 52 MPa であるから、ジェットメッキによって接合時間を短縮しつつ、同等の異材接合強度を実現できることがわかった。

1-3-4. まとめ

A6061-T6 同材銅メッキ接合、また A6061-T6/UD-CFRP 異材銅メッキ接合にジェットメッキを適用した結果、メッキ液に添加剤として PEG, JGB を加えることによって、通常メッキと同程度の接合強度を保ちつつ接合時間を 3 分の 1 に短縮できた。

参考文献 (1-3)

- 1) X. Liu, L. Shen, M. Qiu, Z. Tian, Y. Wang and K. Zhao: Surf. Coat. Technol. **305** (2016) 231.
- 2) Y. Zhang, T. Hang, M. Dong, Y. Wu, H. Ling, A. Hu and M. Li: Thin Solid Films **677** (2019) 39.
- 3) T. P. Moffat, D. Wheeler and D. Josell: J. Electrochem. Soc. **151** (2004) C262.

1-4 総括と今後の課題（メッキ接合と接合強度）

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

アルミニウム合金の新しい同材・異材接合技術としてメッキ接合を提案し、接合技術開拓は京都大学グループが、TEM による微視組織観察は豊橋技術科学大学グループが、接合材の腐食特性評価は産業技術総合研究所グループが主担当として、発展的な研究に取り組んだ。結果として、アルミニウム合金の陽極酸化多孔質被膜とメッキ析出相が良好に複合化していることにより、わずか 1-2 μm の厚さであっても極めて高い機械的強度をマクロに実現できることが示唆された。特に A6061-T6 合金の同材接合では陽極酸化とナノ結晶ニッケルメッキ接合を組み合わせることで接合部の強度は極めて高くなり、一軸引張試験時に A6061-T6 材の母材が最初に破断するほどまでの高強度接合（強度 295 MPa）を得ることができた。また、A1050-H24 合金の同材接合でも陽極酸化後に銅メッキ接合を行うことで、一軸引張試験時に A1050-H24 母材が最初に破断する高強度接合（強度 105 MPa）を得ることができた。陽極酸化の状況が異なる A2024 材については母材破断に至るほどの高強度接合を得ることはできなかったが、それでも陽極酸化後の銅メッキ接合により 100 MPa 超の接合強度を得られた。

CFRP との異材接合では、市販の平織 CFRP を事前の表面処理（エポキシ樹脂エッチング・炭素繊維陽極酸化・ニッケルメッキ・スルホン化）に供したあとに陽極酸化済 A6061-T6 と銅メッキ接合することで、最大 137 MPa（引張せん断強度）の高強度接合が得られた。ただし、一軸引張試験においては 22 MPa 程度であった。一方、UD-CFRP については接合辺（面）と炭素繊維が垂直なときに、その炭素繊維方向への一軸引張試験を行った際の接合強度は 52 MPa であり、接合強度の炭素繊維方向依存性が明らかとなった。

さらに、実用化で重要な接合の高速化について、銅イオンを強制的に析出面に供給できるジェットメッキの適用を検討した結果、ビアフィリングの分野で用いられる PEG および JGB をメッキ液に添加することで緻密（ \equiv 高接合強度）かつ高速なメッキ析出を実現できた。

以上は、詳細には本章各節のまとめにも述べたことである。一方、今後の課題として以下の項目が考えられる。

(1) アルミニウム合金、また他金属も含めた接合対象種類の拡大

実用合金としては今回試験した 6000 系・1000 系・2000 系のほか、5000 系、7000 系も有望であり、特に機械的強度に最も優れる 7000 系は（2000 系と同じく）適切な陽極酸化条件が他の合金と比較して不明である。近年になってなお 7000 系の陽極酸化の研究報告が増えているので¹⁾⁻³⁾、これを受けて拡大していきたい。

また、難易度は上がるが、アルミニウム以外の金属素材（チタン、ステンレス鋼等）⁴⁾でも陽極酸化は可能であるので、本技術がどこまで適用でき、高強度接合を実現できるかにはトライする価値がある。

(2) 種々の接合形態の開発

今回は接合部へのメッキの密な充てんを確実にするために板の辺同士の突合せ接合を試したが、例えば凸面同士のスポット接合であれば、メッキの密な析出は容易であると考えられる。例えば筆メッキ⁵⁾の技術を「スポットメッキ接合技術」として開発することで、図 1-4-1 に示すようなポーラス部材の作製も可能かもしれない。

一方で、板面同士の接合はメッキ液が行き渡らず難易度が高いと考えられるが、開先加工だけでなく、表面粗化（本研究で試した、CFRP のエポキシ樹脂エッチングもこれに含まれる）やメッキ液への添加剤（凸部への析出制御等）も検討の余地がある。

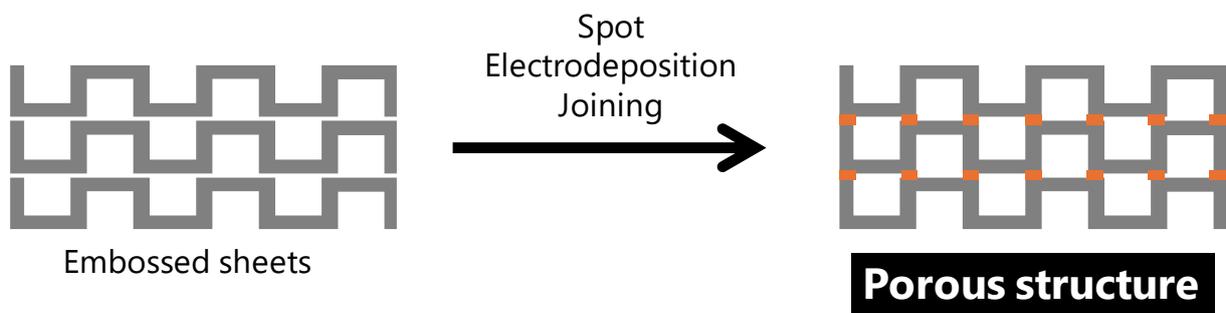


図 1-4-1 スポットメッキ接合によるエンボス板からのポーラス部材創製

(3) 炭素繊維／メッキの密着性開拓

CFRP の接合強度に、炭素繊維方向への依存性（異方性）が確認されたことから、陽極酸化などの表面処理を施した炭素繊維と、そこに析出したメッキとの界面の微視組織（結合状態）

には興味もたれる。1-2 では前処理後の炭素繊維あるいは CFRP の表面観察・表面分析に概ねとどまったが、メッキ後の試料についても TEM をはじめとする微視組織観察・分析によってわかることがあろうと思われる。複合化された CFRP からの試料を良好に調製できるかどうかカギであるが、トライしていきたい。

(4) 高速化

ジェットメッキ接合の条件にはメッキ液の温度や pH 制御、ジェット流量、ノズル形状や材質など、まだ最適化（高速化）の余地がある。

参考文献 (1-4)

- 1) T. Sano, Y. Wakabayashi and H. Asoh: Surf. Coat. Technol. **459** (2023) 129399.
- 2) T. Kikuchi, Y. Suzuki, M. Iwai and R. O. Suzuki: J. Electrochem. Soc. **167** (2020) 121502.
- 3) P. Totaro and B. Khusid: Surf. Coat. Technol. **421** (2021) 127407.
- 4) T. Tsuchiya, T. Suzumura, Y. Terada and S. Fujimoto, Electrochim. Acta **82** (2012) 333.
- 5) 小岩仁子：表面技術 **67** (2016) 206.