

2-1 Al/Cu メッキ接合材の腐食特性評価

産業技術総合研究所 千野靖正

2-1-1. はじめに

メッキ接合法はメッキを接着剤のように部材間に析出させる新しい接合法である。アルミニウム合金材を接合させる場合、予め接合面に陽極酸化処理を施すことで高強度の接合が得られる、CFRP 等の非金属材との異材接合も可能である等の特徴を有する^{1),2)}。現在、メッキ接合には銅メッキを用いている。塩水環境下で銅はアルミニウム合金よりも貴な腐食電位を示し、両者間でのガルバニック腐食に伴うアルミニウム合金側の腐食が懸念される³⁾。通常、ガルバニック腐食は腐食電位や分極曲線の測定、ガルバニック対を用いた電位・電流測定や重量減量で評価されることが多い。アルミニウム合金は種類によって耐食性が異なり、重量減少を殆ど伴わない局部腐食が進行することも予想される。そこで本報告では、各種電気化学試験および試験後の腐食深さの測定からメッキ接合材の腐食挙動を解析することを検討した。

2-1-2. 実験方法

材料および試験片

アルミニウム合金試験片には A6061-T6 材を用いた。Table 2-1-1 に化学組成を示す。接合面をリン酸浴陽極酸化した後に突き合わせ、硫酸銅浴による銅メッキを行った¹⁾。背面に銅リード線を取り付けた後に樹脂埋めした。Fig. 2-1-1 にメッキ接合材の外観を示す。表面を #2400 までの SiC 紙で研磨後、ケラー氏溶液（フッ酸、硝酸、塩酸の混合溶液）で 5 秒間エッチングした。銅メッキ層の電気化学的挙動を解析するために、C1020 純銅を用いた（注：銅メッキと C1020 との表面特性の違いについては文末の追加資料 A を参照されたい）。表面を #2400 までの SiC 紙で研磨した後に利用した。

Table 2-1-1 Chemical composition of A6061 (mass%).

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	bal.

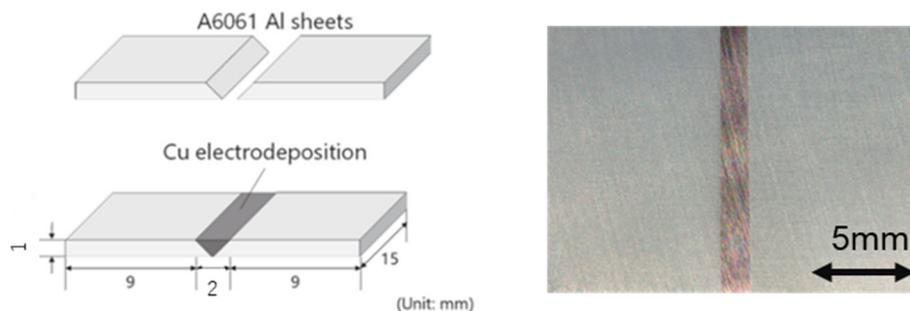


Fig. 2-1-1 Appearance of A6061/Cu/A6061 electrodeposition joint.

試験溶液および試験期間

298 K、3.5% (mass%、以下省略) NaCl 溶液を用いた。溶液の攪拌はしていない。試験期間を 48h とした。

評価方法

アノードおよびカソード分極曲線の測定

A6061 のアノード・カソード分極曲線および C1020 のカソード分極曲線を測定した。3 電極法を用い、浸漬 30 分後の腐食電位から走査速度 0.2mV/sec で測定した。測定は Ametek 社製 VersaStat3 を用い、3M Ag/AgCl 参照電極基準で行った。

メッキ接合材の腐食挙動評価

接合材表面が上になるように試験溶液（室温）中に浸漬し、以下の 4 種類の評価を実施した。

- ① 走査振動電極法(SVET)による電流マッピング：SVET は市販システム (Princeton Applied Research VersaSCAN) を用いた (Fig. 2-1-2)。接合材を試験溶液液面 5 mm 下に設置した。先端部 20 μm を残して絶縁被覆した白金電極を接合材の上部 100 μm に配置し、上下振幅 40 μm で接合材表面 (20x15= 300 mm^2) の領域を 0.5x0.5 mm^2 ステップで走査した。測定およびキャリブレーションの詳細は文献⁴⁾を参照されたい。浸漬中の表面をデジタルカメラにて連続撮影した。また腐食電位を 3M Ag/AgCl 参照電極基準で測定した。比較のために銅メッキ部分を樹脂テープでマスクした場合の腐食電位も測定した。

- ② 腐食減量の測定：試験後の接合材において銅メッキ部を樹脂テープでマスクした後に 363 K の 10% H_3PO_4 + 4% K_2CrO_4 溶液に数分間浸漬し、試料表面の腐食生成物を除去した。浸漬試験前後の重量変化量を 0.01 mg レンジまで測定した。

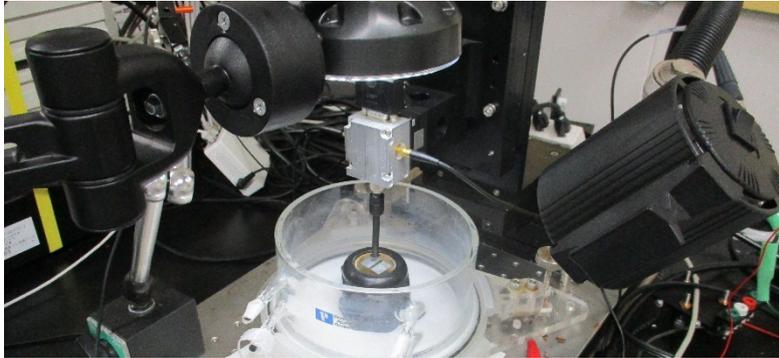


Fig.2-1-2 Appearance of SVET.

- ③ 表面プロファイルおよび最大腐食深さの測定：腐食生成物除去後の表面プロファイルを 3D 形状測定装置（キーエンス VR5200）により測定した。次いで同装置により $2.5 \times 1.9 \text{ mm}^2$ 区画の最大深さを 21 か所測定し、極値統計法に基づく $10 \times 20 \text{ mm}^2$ の予想最大孔食深さ (p_{max}) を測定した⁵⁾。本手法は、Fig. 2-1-3 に示すようなある評価面積内の最大侵食深さ X_n は極値統計における(1)式で示す Gumbel 分布に従う

$$F(x) = \exp \left\{ -\exp \left(\frac{x - \gamma}{\alpha} \right) \right\} \quad (1)$$

というものである^{6),7),8)}。ここで α は尺度パラメタ、 γ は位置パラメタである。最大深さと度数の 2 重対数値をプロットし、対象とする面積（ここでは $10 \times 20 \text{ mm}^2$ ）の予想侵食深さを Fig. 2-1-4 のように求めることができる。

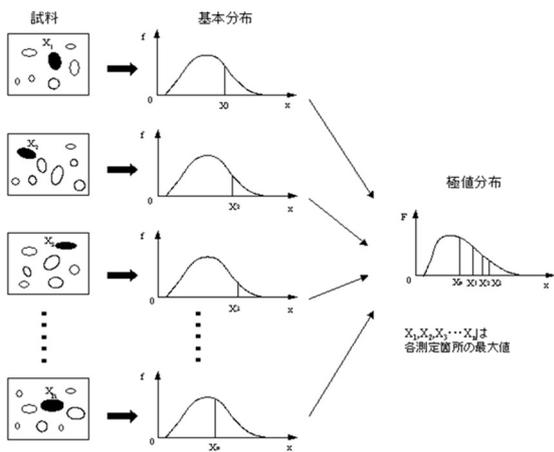


Fig.2-1-3 Extreme-value distribution of corrosion pits.

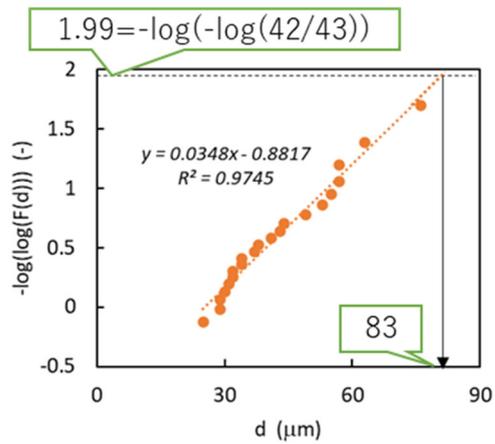


Fig.2-1-4 Evaluation of p_{max} by double logarithmic plot of pit depth.

ここで再帰期間 $T:42 = ((20 \times 10) / (2.5 \times 1.9))$ とし、平均ランク法を用いている。銅メッキ部の影響を調べるために、銅メッキ部分を樹脂シテープでマスクした試験片についても実施した。

- ④ SEM/EDS による腐食部位の観察：腐食試験前後の A6061 試験片表面のマイクロ組織を SEM/EDS（日本電子 T-1500）にて観察した。

2-1-3. 結果および考察

分極曲線の測定

Fig.2-1-5 に NaCl 溶液中の A6061 のアノード・カソード分極曲線および C1020 のカソード分極曲線を示す。A6061 および C1020 の腐食電位は各々 -0.703 V 、 -0.177 V を示した。A6061 のアノード分極曲線は -0.69 V までは $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の不働態電流を示し、さらに貴の電位方向に分極すると -0.68 V あたりから急激に増大した。この電位が孔食発生電位に相当すると思われる。C1020 のカソード分極曲線は -0.4 V 付近から電位軸に平行な軌跡を描く拡散支配挙動を示した。限界拡散電流はおよそ $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。カソード分極曲線との交点における電流密度はおよそ $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電位は -0.67 V であった。

腐食電位の測定

Fig. 2-1-6 に接合材の腐食電位の時間変化を示す。接合材をそのまま浸漬した場合 (without mask) 腐食電位は-0.65 V 付近を示し、かつ振動する値を示した。銅メッキ部をマスクした場合 (with mask)、腐食電位は前者よりやや低い-0.67 V を示し、15h あたりから徐々に低下、35h あたりで-0.77 V となった。マスクの有無により、48h 後には約 100 mV の電位差が生じた。

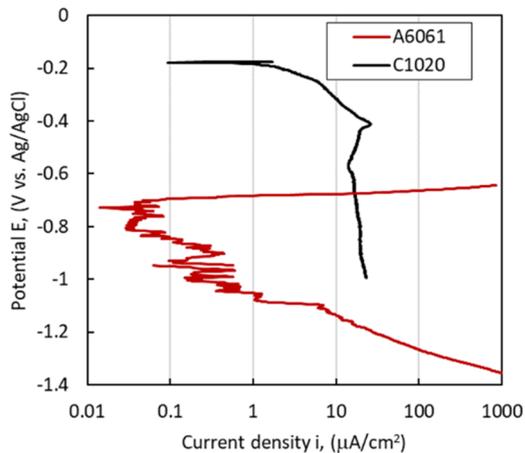


Fig. 2-1-5 Cathodic polarization of C1020 and anodic/cathodic polarization of A6061 in 3.5% NaCl.

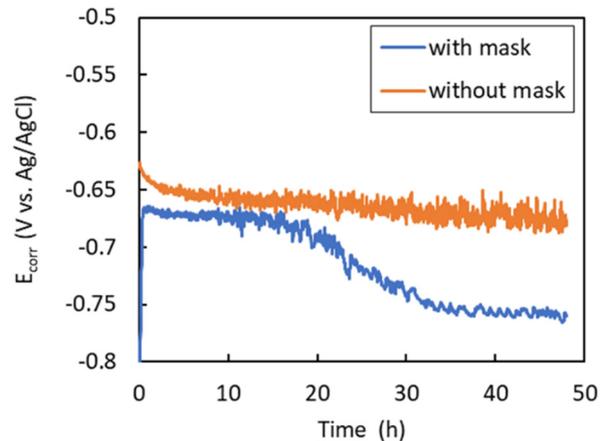


Fig.2-1-6 Time variation of corrosion potential of A6061/Cu electrodeposition joint in 3.5% NaCl.

腐食試験のその場観察

Fig.2-1-7 に試験開始 6、12、24、48h 後の接合材の表面外観を示す。試験開始後、A6061 表面に気泡が観察され、5h あたりまでは発生個所は時間とともに増大したがその後はほとんど増えなかった。発生個所から気泡が連続的に発生する現象は認められなかった。5h あたりから銅メッキ部周囲の A6061 表面に黒色部位が観察され、その面積は時間とともに増大した。また気泡発生部位付近も黒変した。試験期間を通じて銅メッキ表面から気泡を生ずる兆候は認められなかった。

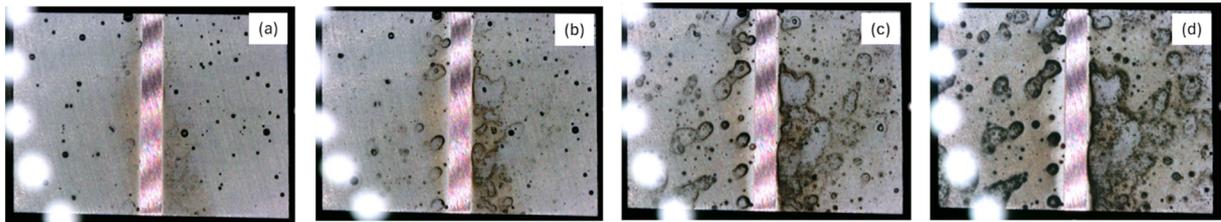


Fig. 2-1-7 Development of corrosion pits on A6061/Cu electrodeposition joint: (a) 6h, (b)12h, (c)24h, (d) 48h.

腐食減量

腐食試験を3回実施したところ、いずれの場合も重量変化量は数 mg 増加していた。後述のように腐食生成物を除去した後はピットが発生しており、重量が減少するはずである。詳細な理由は不明だが、試験期間中の埋め込み樹脂の吸水等が考えられる。また 2-2 にて述べるように A6061 合金は高耐食性材料に分類されるため、腐食減量による評価に限界があることを示唆する。

走査振動電極法を用いたメッキ接合材の電流分布測定

Fig. 2-1-8 に浸漬後 12h および 24h 後の電流分布を示す。12h 後において銅メッキ部分にわずかなカソード電流が観察されるが、A6061 には電流分布の違いは見られない。浸漬 24h 後の場合、右上の赤矢印で示す場所において局所的なアノード電流が検出された。マッピング間隔を $0.25 \times 0.25 \text{ mm}^2$ に細分化しても顕著な違いは表れなかった。

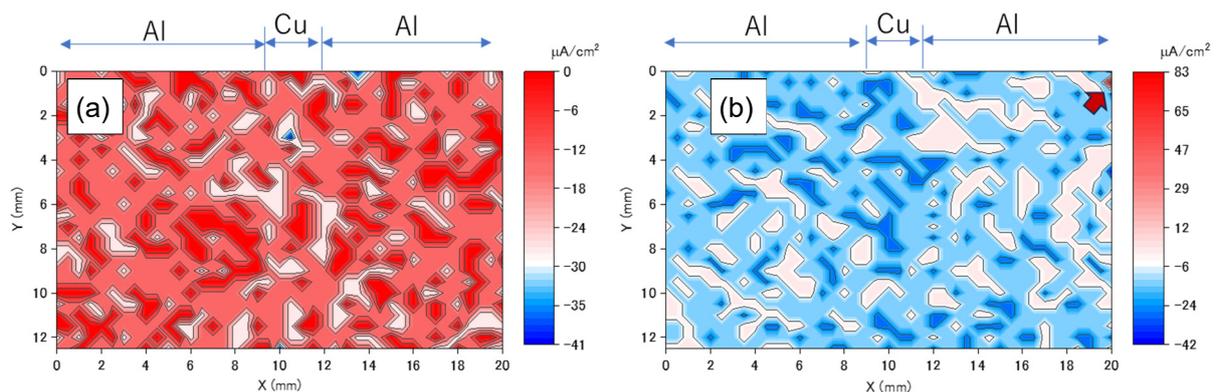


Fig.2-1-8 SVET current mapping of A6061/Cu electrodeposition joint immersed in 3.5% NaCl: (a) 12h, (b) 24h.

表面プロファイルおよび最大孔食深さ

Fig.2-1-9 に浸漬 48h 後のメッキ接合材の腐食生成物除去後の外観および表面プロファイルを示す。銅メッキ部が露出している場合、その周囲に深さ 100 μm 程度の孔食が認められる。メッキ部をマスクングした場合でも孔食は認められるが、その数は少ない。

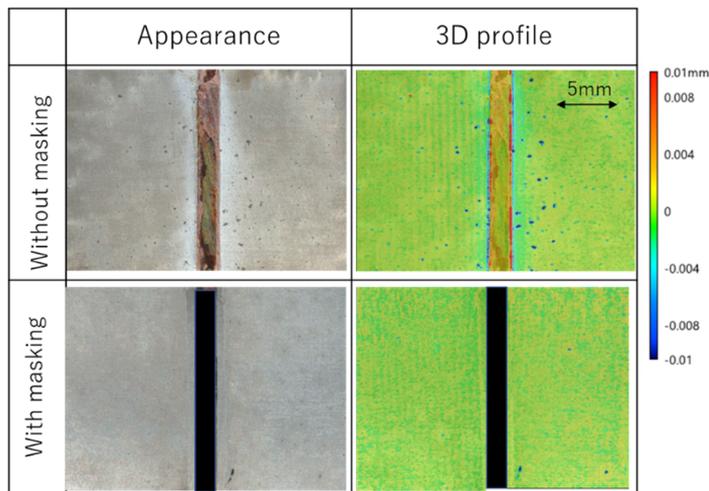


Fig.2-1-9 Appearance and surface profile of A6061/Cu electrodeposition joint immersed in 3.5% NaCl for 48h.

Fig.2-1-10 に極値解析法を用いて腐食試験後の A6061 表面の最大孔食深さを評価した結果を示す。表面①は Fig.2-1-9 の左面、②は右面に相当する。いずれの場合も直線状に分布している。左右で得られた平均値を Table 2-1-2 に示す。銅メッキの存在により最大孔食深さが 2 倍の 100 μm に達している。

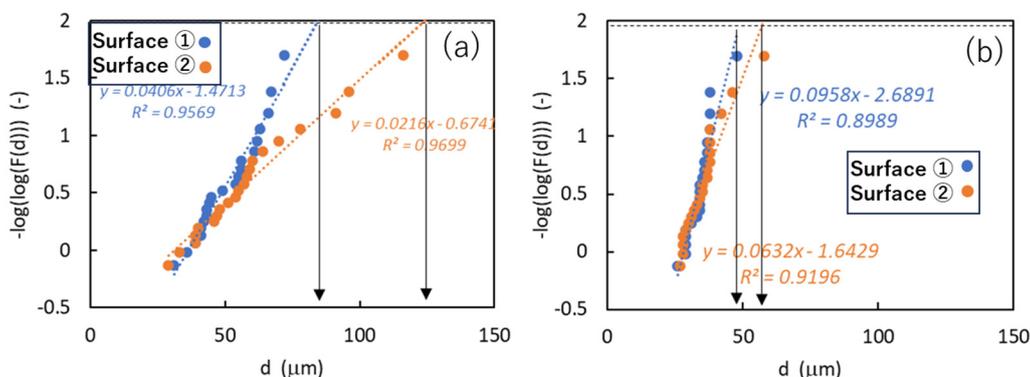


Fig.2-1-10 Double logarithmic plot of pitting depth: (a) without and (b) with masking.

Table 2-1-2 Maximum pit depth of A6061/Cu electrodeposition joint.

	$P_{max.}$ (μm)
With masking	53
Without masking	104

ミクロ組織の観察

Fig. 2-1-11 に腐食試験前の A6061 のミクロ組織を示す。黒い析出物は Mg_2Si (b-phase)、白くやや細長いものは Al-Cu-Fe 系金属間化合物 (Q-phase)と予想される⁹⁾。Fig.2-1-12 に腐食試験後の A6061 表面を示す。幅が $100\ \mu\text{m}$ に達する不定形のピットと、それより小さい円形状のピットに大別される。後者について元素マッピングを行い、Fig.2-1-13 のような結果を得た。Q-phase (図中①、②) には Cr、Mn も認められる。b-phase (③) には O 元素も検出されており、酸化が進んでいることを示す。

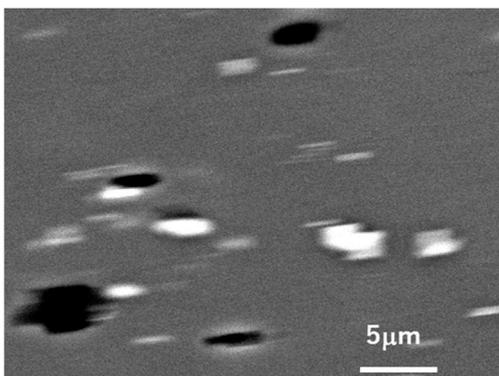


Fig. 2-1-11 SEM image of A6061.

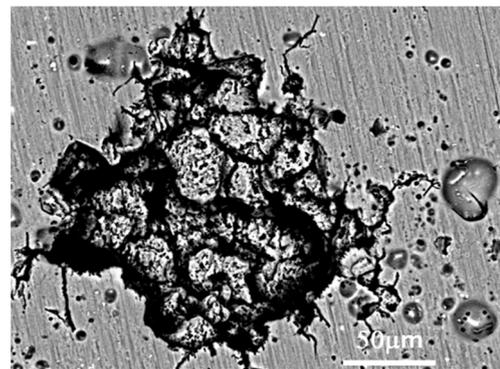


Fig. 2-1-12 SEM image of corroded A6061.

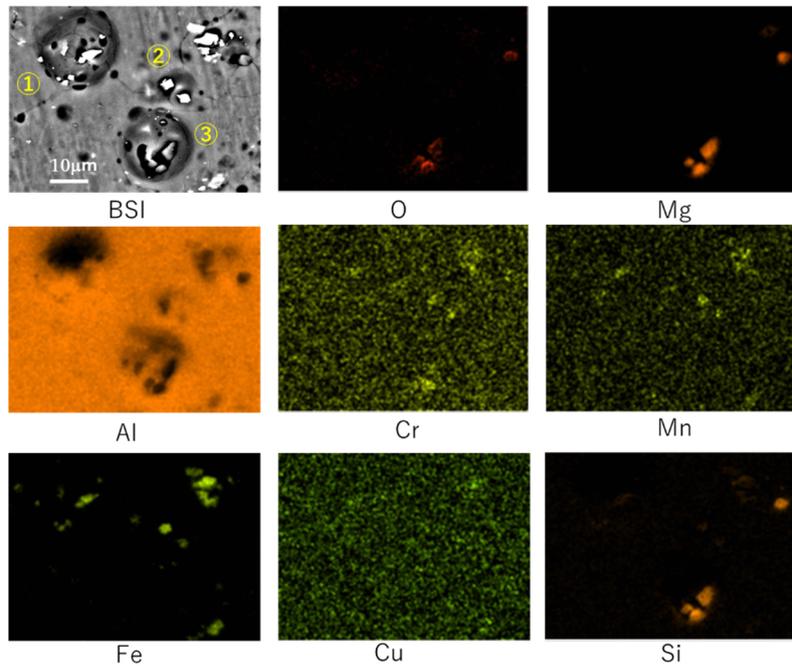


Fig.2-1-13 EDS mapping of corroded A6061 surface.

A6061 の腐食挙動に及ぼす銅メッキ層の影響

上述のように A6061 のマイクロ組織は b-phase と Q-phase より構成される。b-phase はその組成より母相に対して卑な腐食電位を示すことからマイクロアノードとして振舞う。他方 Q-phase は母相に対して貴な腐食電位を示し、マイクロカソードとして振舞うことが知られている¹⁰⁾。A6061 単独 (マスク有り) の場合、腐食電位は時間とともに卑に移行した (Fig.2-1-6)。おそらく b-phase が選択的に溶解し、発生する気泡は Mg の溶解に伴う水素発生反応 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) とと思われる¹¹⁾。この時に Q-phase と母相とのマイクロガルバニック腐食も併発すると予想されるが、b-phase の溶解に伴う SiO_2 皮膜が表面を覆うことで腐食電位が低下する。その結果、Q-phase による孔食の発生は限定的なものとなる¹⁰⁾。他方、メッキ接合材 (マスク無し) の場合、銅メッキ層の存在により A6061 の腐食電位は臨界孔食発生電位である -0.67V 以上に引き上げられる。その結果、b-phase が溶解した後も電位が貴に保持されるため、脱不働態化を起こして孔食発生に至ったと考えられる。腐食試験後のマイクロ組織 (Fig. 2-1-12) に見られた 2 種類の円形ピットのうち、微小ピットは b-phase の溶解によるものと思われ、サイズは限定される。より大きな円形ピットは Q-phase を核として発生し、隣接する母相の溶解を伴って進行するため、直径 $100 \mu\text{m}$ 程度の大きさに達したと考えられる。Fig. 2-1-6 の腐食電位はマスクの有無にかかわらず振動しているが、マスク有りの場合は時間と

もにその振幅が小さくなる傾向を示すが、マスク無しの場合は逆に大きくなっているのと対照的である。この振動はピットの発生と消滅に起因するものと考えられる。以上、直径 20 μm 程度の円形状ピットは上記のようなマイクロガルバニック腐食で説明できる。しかしながら Q-phase に端を発するピットが Fig. 2-1-12に見られるような不定形の深いピットに成長するにはピット内の塩化物イオン濃縮と pH の低下に基づく別の機構が働くと考えられる^{12),13)}。銅メッキ層の存在がガルバニック電位(E_{gal})を孔食発生電位(E_{pit})以上に保持されることは、孔食成長のための駆動力となっていることは確かであろう。

メッキ接合材の腐食評価

本腐食系は銅メッキ材をマクロカソード、母相 A6061 をマクロアノードとするガルバニック腐食（接触腐食）と見なすことができる。ガルバニック腐食の評価法として腐食電位および分極曲線の測定、浸漬試験後の重量減少や肉厚変化の測定が一般的に知られる。このうち、3. 4で報告したように重量減少量が利用できないこと、また肉厚変化測定も利用できないのは Fig. 2-1-9 より明らかである。走査振動電極法によるアルミニウム合金のマイクロ・マクロガルバニック腐食の評価は幾つかの報告例^{14),15)}があり、本腐食系にも適用できることが期待された。しかしながら Fig. 2-1-8 に示すように腐食ピットの発生に伴う局所アノードの発生はほとんど検出できなかった。この理由として局部アノードが 100 μm 以下であるのに対し、本測定条件の 500×500 μm^2 ステップでは大きすぎたことが要因であろう。またピットは必ずしも Al/Cu 境界で生じてはおらず、検出が難しい。最大孔食深さによる評価は腐食現象が確率論的であることを利用しており¹⁶⁾、有用な情報が得られた。なお、接合形態を問わない場合にはアノード・カソード部位を独立させたガルバニック対による評価も可能であり、これについては 2-2 で述べる。

2-1-4. まとめ

- ・ 銅メッキ接合において、銅メッキがカソード、A6061 がアノードとなるガルバニック腐食が発生し、A6061 の腐食が加速された。
- ・ A6061 の腐食は局部腐食形態を伴い、銅メッキ周囲に発生した。
- ・ 最大腐食深さは Gumbel 分布に従い、極値解析法から予想される銅メッキが存在しない場合と比較して 2 倍の深さを示した。
- ・ 腐食によって生じたピットの大きさは 2 種類に分別される。1 つは直径数～数十 μm 程度の円形状であり、 Mg_2Si (b-phase)の選択的溶解や Al-Cu-Fe-Si (Q-phase)がマイクロ

カソードとなって進行するマイクロガルバニック腐食で説明できる。もう1つは不定形の 100 μm 程度のピットであり、Q-phase が核となって成長したことが推測される。

追加資料A 銅メッキの表面粗さの影響

メッキ接合には銅メッキを用いているが、メッキ条件によっては表面粗さが異なり、これが試験に影響することが予想される。そこで、SiC紙で#1000まで湿式研磨したC1020無酸素銅板と、15 μm と 50 μm 厚の銅メッキを施したA6061板を用いて表面粗さの影響を評価した。

分極曲線：Fig. 2-1-14 に 3.5%NaCl

溶液中のカソード分極曲線を示す。

溶液はスターラーで攪拌している。

電位が-0.4V付近から酸素の拡散律

速に伴う限界拡散電流が認められ

る。その大きさは C1020 < 15 μm

厚銅メッキ < 50 μm 厚銅メッキ、の

順となっている。

表面粗さ：Fig. 2-1-15 に銅板および

銅メッキ板外観および平面の算術平均

高さ(ISO 25178)を示す。大きさは

順番に C1020 < 15 μm 厚銅メッキ <

50 μm 厚銅メッキ、となっている。

算術平均高さ と Fig. 2-1-14 にお

ける -0.7 V までの限界拡散電流平均

値との関係を Fig. 2-1-16 に示す。両者はよい直線関係を示している。

本試験に提供されたメッキ接合材まま材は、接合に伴い表面がややうねっていた。表面プロファイルを精度よく測定するため、樹脂に埋め込んだメッキ接合材表面を一律に#2400のSiC紙で研磨した。この結果、表面のうねりが除去されるとともに、銅メッキ層の表面粗さ(=限界拡散電流密度)はC1020面と同程度となっている。

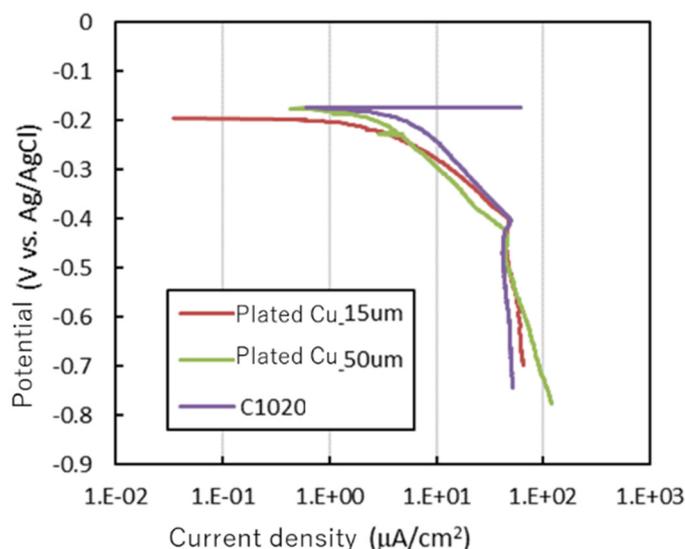


Fig. 2-1-14 Cathodic polarization curves of C1020 and Cu plated layer (15 and 50 μm in thickness).

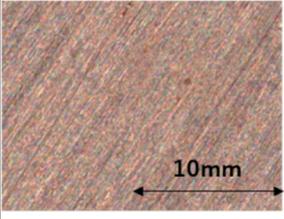
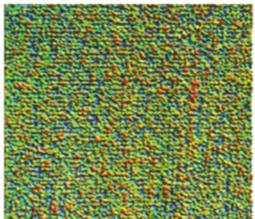
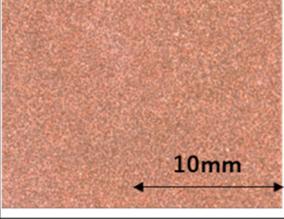
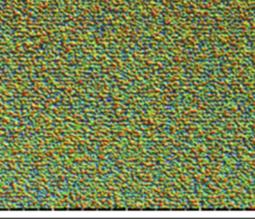
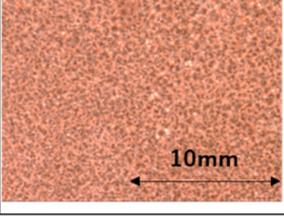
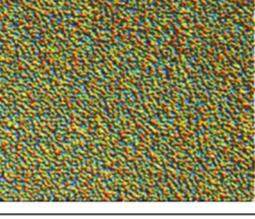
	Appearance	3D profile	Sa (μm)
C1020 (#1200 SiC polished)			6.32
Cu plated layer (15 μm)			9.93
Cu plated layer (50 μm)			13.30

Fig. 2-1-15 Arithmetic mean height of C1020 and Cu plated layer.

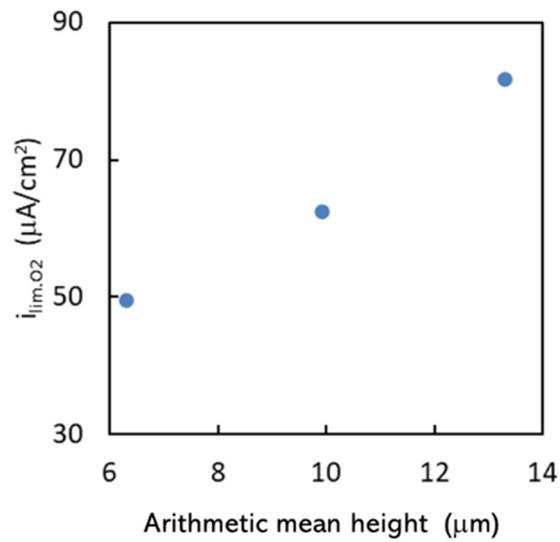


Fig. 2-1-16 Relation between cathodic limiting current density and arithmetic mean height.

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

産業技術総合研究所 千野靖正

2-2-1. はじめに

メッキ接合材においては腐食電位の異なるアルミニウム合金と銅が電氣的に接触した状態にあるため、両者間でガルバニック腐食を生じ、電位の低いアルミニウムが選択的に腐食される。一般にガルバニック腐食は材料の組み合わせ、腐食環境に加え、材料の面積比、いわゆるカソード／アノード比によって支配される。接合の形態上、マクロカソードとなる銅は母材であるアルミニウム合金よりも面積が小さく、カソード／アノード面積比は小さい。本研究では面積比の影響が腐食特性に及ぼす影響を調査し、従来研究結果と比較した。

2-2-2. 実験方法

材料および試験片

アルミニウム合金には A6061-T6 を用いた。銅メッキ層代替に C1020 純銅を用いた。両者を $10 \times 20 \times 1 \text{mm}^3$ に揃えた。各背面に導線を取り付けた後に両者の側面を 0.1 mm の樹脂スペーサーを挟んで隣接させ、樹脂埋めした。今後これを「ガルバニック材」と呼ぶ。表面を #2400 の SiC 紙で研磨後、ケラー氏溶液で 5 秒間エッチングした。ガルバニック材の形状を Fig. 2-2-1 に示す。

カソード／アノード面積比(C/A)の影響を評価するため、C1020 表面の一部を樹脂テープでマスクし、C/A を 1.0、0.5、0.25、0.1、0 とした。メッキ接合材の C/A は 0.1 である。

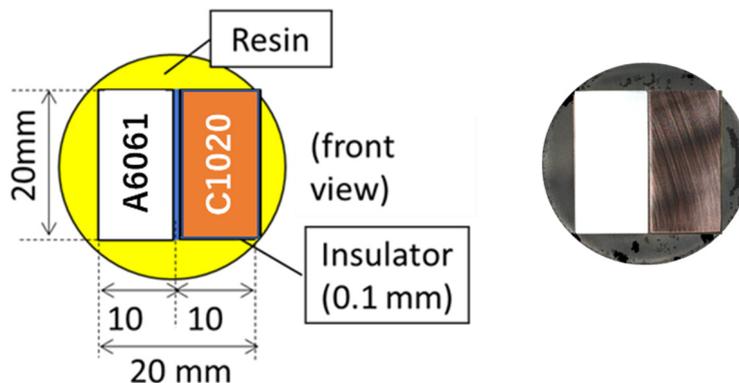


Fig. 2-2-1 Assembly for galvanic testing of C1020/A6061 joint (C/A=1.0) .

試験溶液および試験期間

試験溶液には 298 K 3.5% NaCl 溶液を用いた。溶液の攪拌はしていない。浸漬試験は 48h 実施した。

評価方法

ガルバニック電位および電流の測定：C1020/A6061 間に流れるガルバニック電流 ($i_{gal.}$)、および混合電位であるガルバニック電位 ($E_{gal.}$) を評価した。測定は Ametek 社製 VersaStat3 を用い、電位は 3M Ag/AgCl 参照電極基準で行った。

表面プロファイルおよび最大孔食深さの測定：試験終了後、腐食生成物除去後の表面プロファイルを 3D 形状測定装置 (キーエンス VR5200) により測定した。次いで同装置により $2.5 \times 1.9 \text{ mm}^2$ 区画の最大深さを 21 か所測定し、極値統計法に基づく $10 \times 20 \text{ mm}^2$ の予想最大孔食深さ ($p_{max.}$) を測定した。

2-2-3. 結果と考察

ガルバニック電流および電位

Fig.2-2-2(a)にガルバニック電流 $i_{gal.}$ の時間変化を示す。面積比が大きくなるほど $i_{gal.}$ が大きくなり、かつ変動が大きくなっている。時間とともに徐々に減少する傾向が見られる。時間平均値 $i_{gal.ave}$ を計算し、Fig.2-2-2(b)に示した。2回測定しており、ともに面積比の増大とともに $i_{gal.ave}$ は直線的に増大している。星印は Fig.2-1-5 の C1020 のカソード分極曲線で得られた限界拡散電流 $i_{O_2.lim.}$ であり、C/A=1.0 の場合とよく一致している。

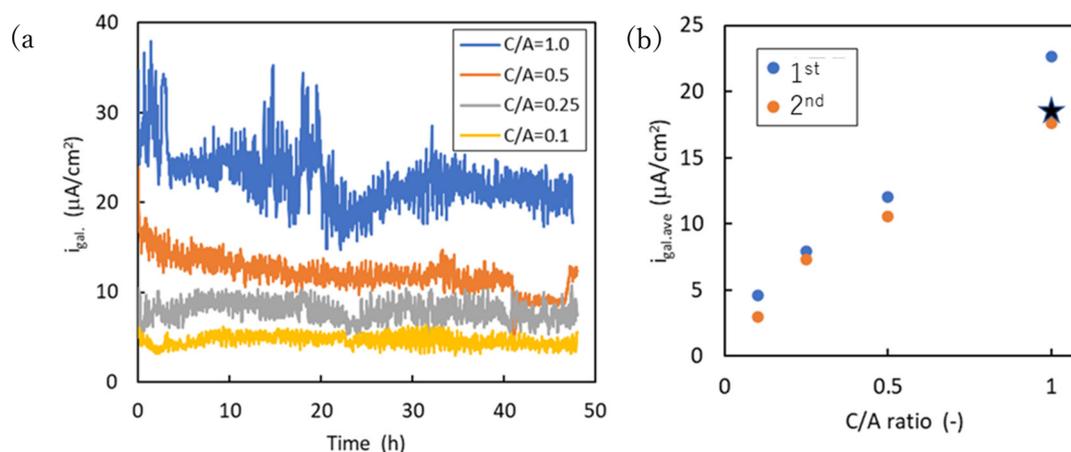


Fig. 2-2-2 Galvanic current between C1020/A6061 joint in 3.5% NaCl. (a) Time variation of galvanic current. (b) Relation between area ratio and galvanic current.

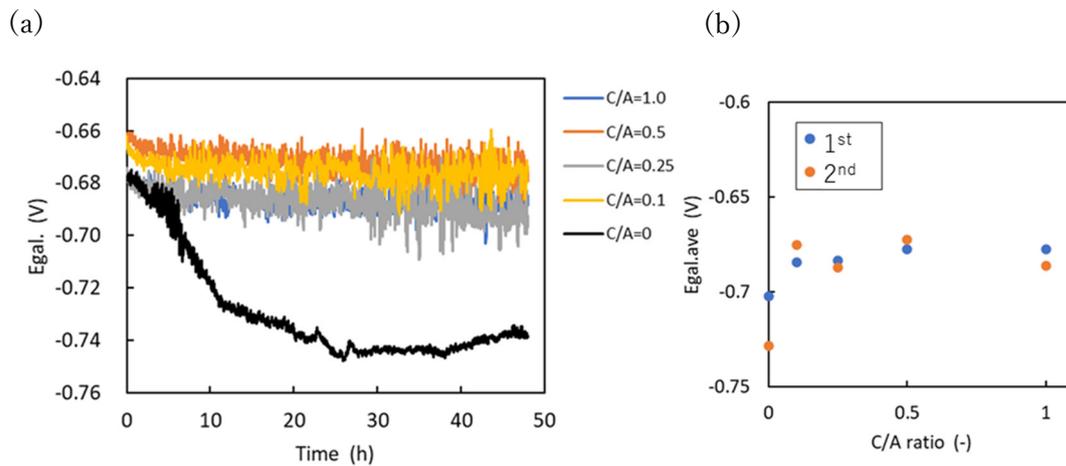


Fig.2-2-3 Galvanic potential between C1020/A6061 joint in 3.5% NaCl. (a) Time variation of galvanic potential. (b) Relation between area ratio and galvanic potential.

Fig.2-2-3(a)にガルバニック電位の時間変化を示す。(b)には時間平均値を示した。C/A=0を除き、 i_{gal} のような面積比依存性は認められない。C/A=0 (A6061のみ露出)の場合は時間とともに低下した。この挙動は、Fig. 2-1-6に示したメッキ接合材におけるマスクング有無の影響とよく一致している。

表面プロファイルおよび孔食深さ

Fig.2-2-4に腐食試験後に腐食生成物を除去した後のガルバニック材の外観およびA6061表面のプロファイルを示す。C1020はマスクングテープ除去後の外観である(マスク部に光沢有り)。C/A比の減少とともにピット数が減少する傾向が窺える。

Fig.2-2-5に孔食深さの2重対数プロット、Table 2-2-1に予想最大孔食深さを示す。相関係数 R^2 はいずれの場合も0.9以上となっている。予想最大孔食深さはC/Aの増加とともに増大している。C/A=0.1の場合はメッキ接合材に相当し、マスクングなしの場合の値 $104\ \mu\text{m}$ (Table 2-1-2)と、よく一致している。

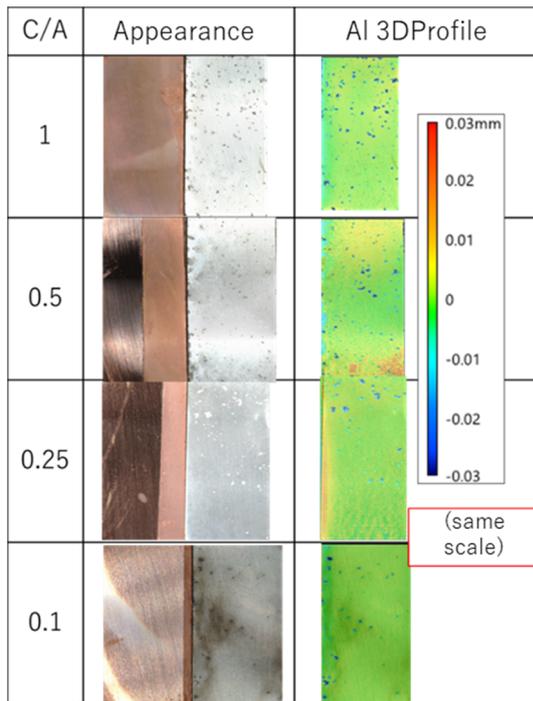


Fig. 2-2-4 Appearance of galvanic joint and 3D profile at Al side.

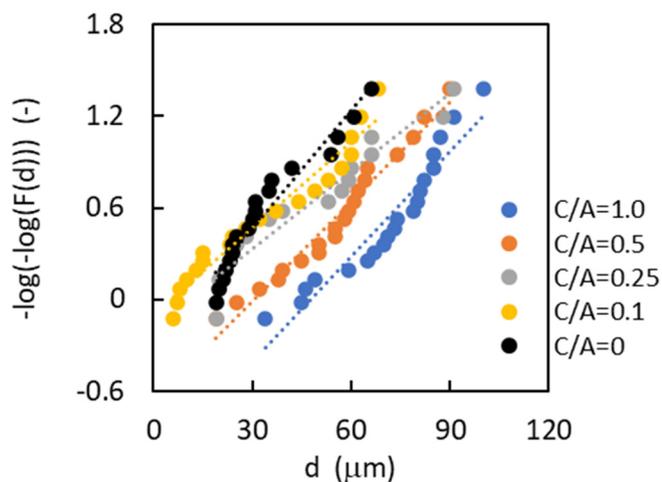


Fig.2-2-5 Double-logarithmic plot of pit depth.

Table 2-2-1 Maximum pit depth on Al surface expected by extreme value analysis.

C/A	Approximation	R ²	Maximum pit depth (μm)
1.0	$y=0.0229x-1.0941$	0.907	135
0.5	$y=0.0218x-0.667$	0.928	122
0.25	$y=0.017x-0.1789$	0.967	127
0.1	$y=0.0188x-0.0959$	0.951	110
0	$y=0.0263x-0.3465$	0.931	89

ガルバニック材の腐食に及ぼすカソード／アノード面積比の影響

Mansfeld は金属のガルバニック腐食に及ぼすアノード／カソード面積比の影響を各々の混成電位理論に基づく分極曲線の重ね合わせにより解析し、両者が Tafel 挙動を示す場合(Case 1)、アノード分極が小さい場合(Case 2)、どちらかの反応が拡散支配の場合(Case 3)における

面積比とアノード電流の関係を示している¹⁷⁾。本腐食系は Case 3（銅表面におけるカソード反応の酸素拡散支配）に相当する。この場合のアノード電流密度 i_a は

$$i_a = i_{O_2.lim} \left(1 + \frac{S_c}{S_a} \right) \quad (1)$$

のように表される。ここで $i_{O_2.lim}$ は溶存酸素の限界拡散電流、 S_c 、 S_a はそれぞれカソード、アノードの面積である。 $i_{O_2.lim}$ は(2)式で表される。

$$i_{O_2.lim} = \frac{zFDC_0}{\delta} \quad (2)$$

z は電極反応の電荷数(=2)、 F はファラデー定数、 D は溶存酸素の拡散係数、 C_0 は溶存酸素濃度、 δ は拡散層厚さに相当する。いずれも浸漬状態によって一義的に定まる値であり、Cu のカソード分極曲線は Fig.2-2-6 に示すように電位軸に平行な直線を描く。この直線との交点のアノード電流 i_a (=腐食電流) に一致する。よって S_c の増大は i_a を増加させる。また交点は脱不動態化時のアノード電流であるために電流軸にほぼ水平（分極が小さい）となる。その結果、Fig.2-2-3 に示すようにガルバニック材が示す電位 E_{gal} は面積依存性をほとんど示さない (C/A=0 を除く)。

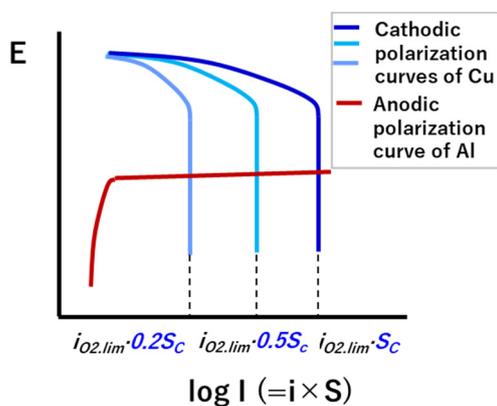


Fig. 2-2-6 Effect of C/A area ratio on the polarization curves.

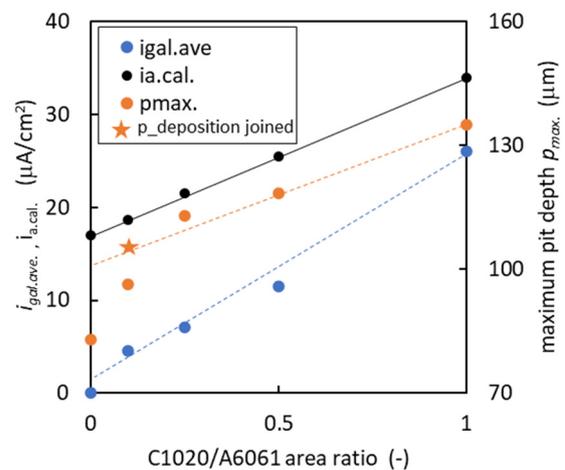


Fig. 2-2-7 Dependence of $i_{gal.ave}$, $i_{a.cal}$, and p_{max} on the C/A ratio.

Fig. 2-2-7 には Fig. 2-2-2(b) に示したガルバニック電流平均値 $i_{gal.ave}$ 、Fig. 2-1-5 で得られた $i_{O_2.lim}$ (=17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を(1)式に代入して得られるアノード電流計算値 $i_{a.cal}$ 、および Table 2-2-

1 に示す最大孔食深さ p_{max} のカソード／アノード面積比依存性を Fig. 2-2-7 に示す。図にはメッキ接合材 (Table 2-1-2) の結果も示した。いずれのパラメタも面積比と直線関係を示している。

$i_{gal.ave} < i_{a.cal}$ となる理由は

$$i_{a.cal} = i_{corr} + i_{gal.ave} \quad (3)$$

のためである。 i_{corr} は A6061 の自己腐食速度に相当する。Fig. 2-2-7 の結果は、本研究で用いた $i_{gal.}$ および p_{max} がガルバニック腐食の評価パラメタとして適切であることを示唆している。 i_{corr} については後節で論ずる。

2-2-4. まとめ

銅メッキ接合した A6061 材の腐食に及ぼす銅メッキ面積の影響を C1020/A6061 ガルバニック材を用いて定量的に評価した。

- ・ ガルバニック材間に流れるガルバニック電流は C1020/A6061 面積比と直線関係を示した。ガルバニック電位は面積依存性を示さない。
- ・ 腐食試験後のガルバニック材の A6061 から得られた最大孔食深さは C1020/A6061 面積比と直線関係を示した。
- ・ 上記の結果は混成電位理論から予想されるカソード／アノード面積比の解析結果とよく一致した。

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

産業技術総合研究所 千野靖正

2-3-1. はじめに

市販のアルミニウム合金は組成の異なる多くの種類が存在し、それぞれが異なる腐食挙動を示す。今回対象とする Al/Cu メッキ接合材についても当てはまることが予想される。そこで 2-1 および 2-2 で対象とした Al-Mg-Si 系合金 A6061 に加えて、純 Al 系合金 A1050 および Al-Cu 系合金 A2024 を対象材として銅メッキ接合した場合の腐食挙動を調査した。

2-3-2. 実験方法

材料および試験片

アルミニウム合金には A1050-H24、A2024-T3 および A6061-T6 を用いた。化学組成を Table 2-3-1 に示す。

Table 2-3-1 Chemical composition of aluminum alloys (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V	Al
<i>A1050</i>	0.07	0.32	0.02	0.00	0.00		0.00	0.02	0.01	Bal.
<i>A2024</i>	0.07	0.15	4.59	0.42	1.63	0.04	0.03	0.03		Bal.
<i>A6061</i>	0.61	0.42	0.29	0.02	1.02	0.24	0.03	0.04		Bal.

メッキ接合材

アルミニウム合金接合面をリン酸浴陽極酸化した後に突き合わせ、硫酸銅浴による銅メッキを行った。背面にリード線を取り付けた後に樹脂埋めした。表面を#2400 までの SiC 紙で研磨後、ケラー氏溶液（フッ酸、硝酸、塩酸の混合溶液）で 5 秒間エッチングした。

ガルバニック材

アルミニウム合金試験片、銅メッキ層代替に C1020 純銅を用いた。両者を $10 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ に揃えた。各背面に導線を取り付けた後に両者の側面を 0.1 mm の樹脂スペーサーを挟んで隣接させ、樹脂埋めした。

試験溶液および試験期間

298K 3.5% NaCl 溶液を用いた。攪拌は行っていない。試験時間を 48h とした。

評価方法

アノードおよびカソード分極曲線の測定：A1050、A2024 および A6061 のアノード分極曲線および C1020 のカソード分極曲線を測定した。分極曲線は 3 電極法を用い、浸漬 30 分後の開路電位から走査速度 0.2 mV/sec で測定した。測定は Ametek 社製 VersaStat3 を用い、3M Ag/AgCl 参照電極基準で行った。

ガルバニック電流および電位の測定：ガルバニック材において C/A を 1.0、0.5、0.25、0.1、0 とした。メッキ接合材の C/A は 0.1 である。試験溶液には 3.5% (mass%、以下省略) NaCl 溶液を用いた。C1020/Al 合金間に流れるガルバニック電流 (i_{gal})、および混合電位であるガルバニック電位 (E_{gal}) を評価した。測定は Ametek 社製 VersaStat3 を用い、電位は 3M Ag/AgCl 参照電極基準で行った。

表面プロファイルおよび最大腐食深さの測定：腐食生成物除去後の接合材およびガルバニック材表面プロファイルを 3D 形状測定装置により測定した。次いで同装置により $2.5 \times 1.9 \text{ mm}^2$ 区画の最大深さを 21 か所測定し、極値統計法に基づく $10 \times 20 \text{ mm}^2$ の予想最大孔食深さ (p_{max}) を測定した。

2-3-3. 結果と考察

分極曲線と腐食電位

Fig.2-3-1 に C1020 無酸素銅のカソード分極曲線、A1050、A2024、A6061 のアノード分極曲線を示す。アルミニウム合金の腐食電位 E_{corr} は順に

(卑) A1050 < A6061 < A2024 (貴)

の順である。そして C1020 との交点に相当する孔食発生電位 E_{pit} は

(卑) A1050 < A6061 < A2024 (貴)

となっている。C1020 のカソード分極曲線が限界拡散電流を示しているため、 E_{pit} における電流値にはあまり差がない。

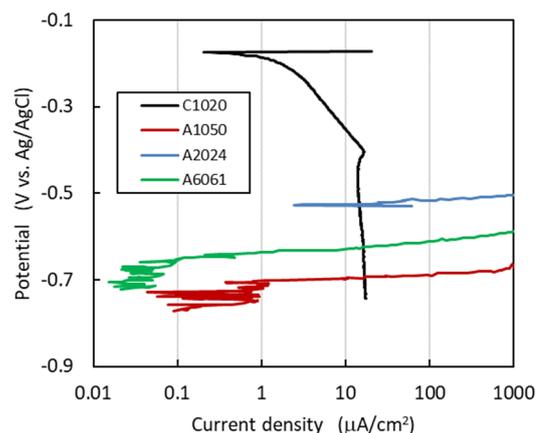


Fig. 2-3-1 Cathodic polarization curves of C1020 and anodic polarization curves of Al alloys in 3.5% NaCl.

Fig.2-3-2 に各種アルミニウム合金腐食電位の時間変化を示す。いずれも時間とともに卑な方向に移行している。A2024 の変化は大きく、浸漬初期は A1050、A6061 との差がおよそ 150 mV に及んでいるが、48h 後に 20-30 mV まで縮小している。

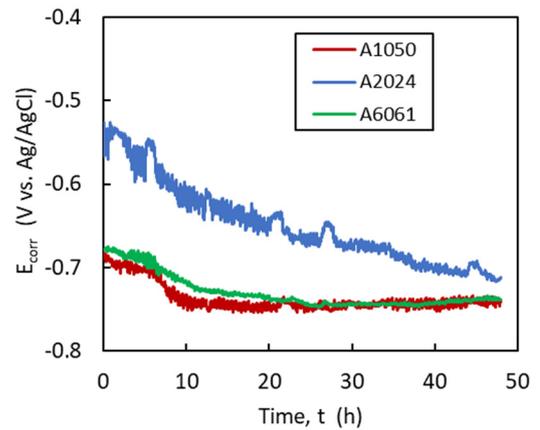


Fig. 2-3-2 Time variation of corrosion potential of Al alloys in 3.5% NaCl.

ガルバニック電流と電位

Fig.2-3-3(a)に C1020/Al 合金面積比 1.0 におけるガルバニック電流の時間変化を示す。いずれの Al 合金においても時間とともに減少している。浸漬初期は A1050 がやや高い値を示しているが、48h 後には他の合金との差は殆ど見られなくなる。Fig. 2-3-3 (b)に面積比とガルバニック電流時間平均値との関係を示す。いずれの Al 合金においても面積比の増大とともに増加している。ただしその傾向に合金種類の依存性は認められない。

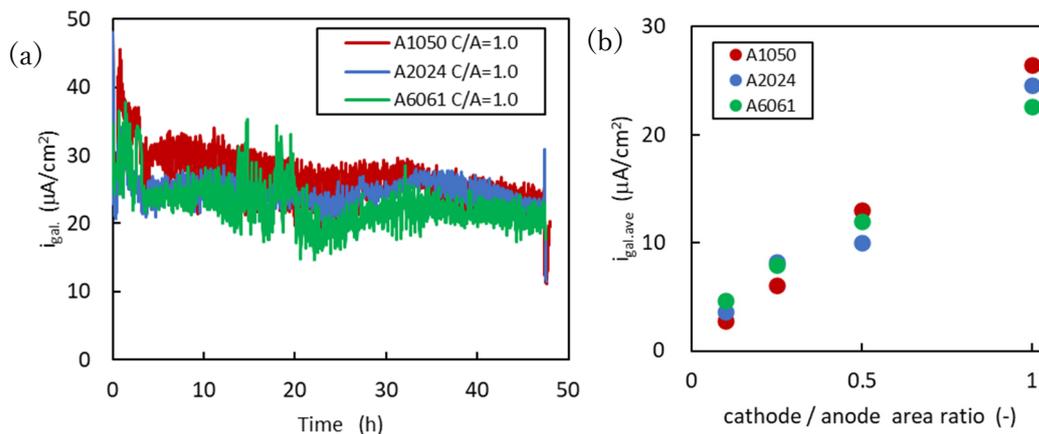


Fig. 2-3-3 Behavior of galvanic current of C1020 / Al alloy galvanic joints. (a) Time variation at C/A=1.0 and (b) relation between C/A and the average.

Fig.2-3-4 (a)に C1020/Al 合金面積比=1.0 におけるガルバニック電位の時間変化を示す。いずれのガルバニック材においても安定した値を示し、Fig.2-3-4 の腐食電位のような時間変化は小さい。A2024 が他の 2 合金に比べて 180 mV 程貴な値を示す。Fig.2-3-4 (b)には時間平均値を示す。図中、各合金の単独浸漬 (C/A=0) の結果も示している。C/A<0.1 以上では面積依存性は認められない。

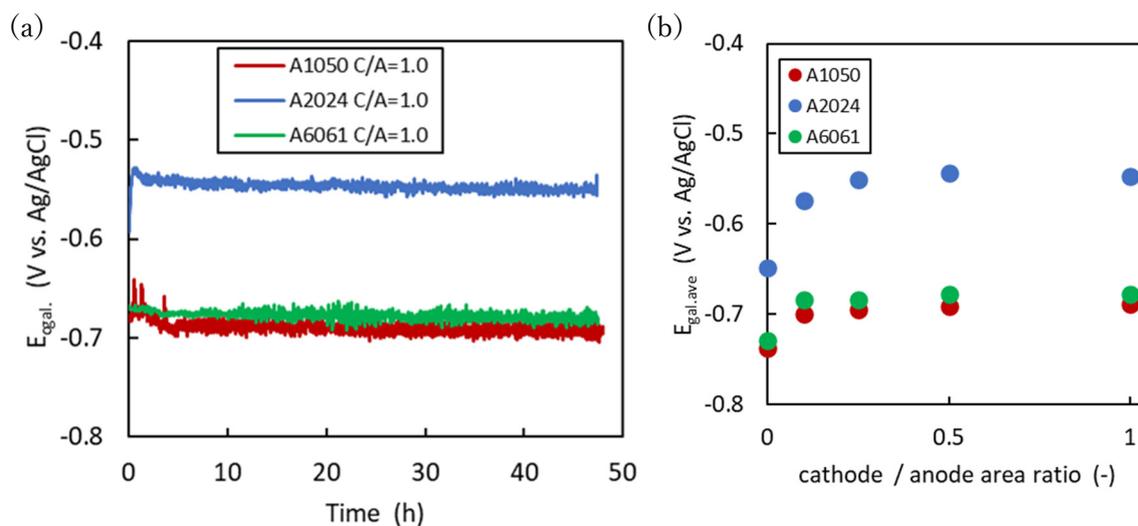


Fig. 2-3-4 Behavior of galvanic potential of C1020 / Al alloy galvanic joints. (a) Time variation at C/A=1.0 and (b) relation between C/A and the average.

母材メッキ接合材における表面プロファイルおよび孔食深さ

Fig. 2-3-5 に 各種 Al 合金母材、銅メッキ接合材および Al 合金/C1020 ガルバニック材の 48h 後の表面外観および表面プロファイルを示す。母材（単独浸漬）の場合、A1050 および A6061 には腐食は殆ど認められないが、A2024 においては表面が変色し、深さ 60-70 μm 程度のピットが認められた。メッキ接合材では A1050 でのピット発生は僅かだが、A2024 および A6061 には複数のピットが認められた。なお、図中赤線でした箇所は試験前から存在した窪みであり、評価からは除外している（試験後の深さも変化していない）。

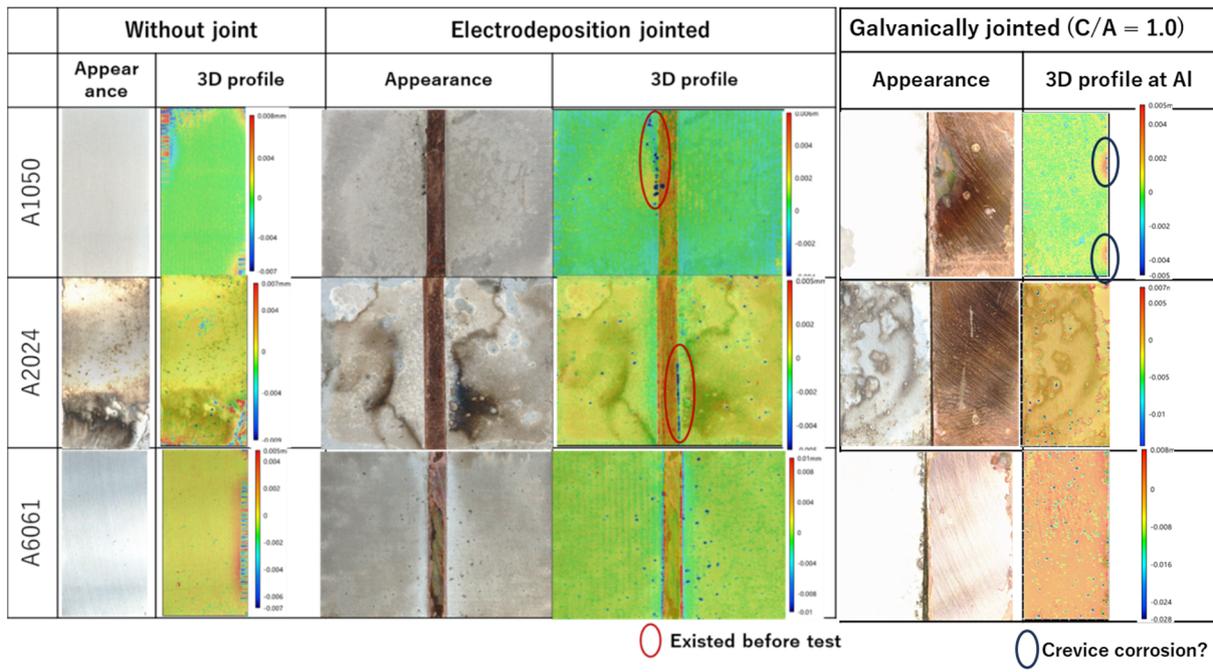


Fig. 2-3-5 Appearances and 3D profiles of Al alloys without joint, electrodeposition jointed, and galvanically jointed samples.

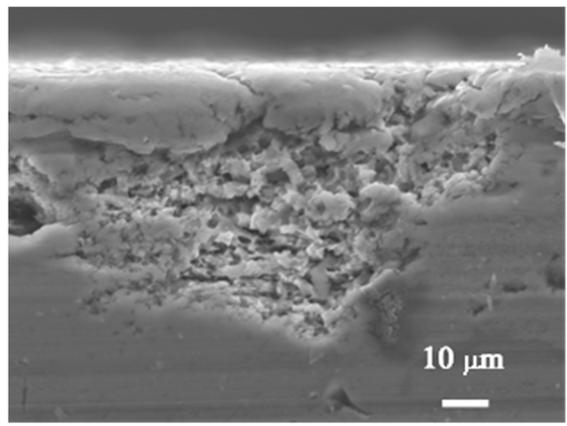


Fig. 2-3-6 Cross-sectional view of A1050 where a crevice corrosion was observed.

ガルバニック接合材の場合、A1050/C1020 において A1050 端面の一部にピットが認められた。拡大図を Fig. 2-3-6 に示す。ピット内部に局部腐食特有のファセット溶解¹⁸⁾らしき形態も認められる。これはマスキング部 (樹脂テープ) と A1050 界面に生じた隙間腐食であることが予想される。これについては後節で論ずる。A2024 や A6061 においてピットはほぼ一面に発生していた。

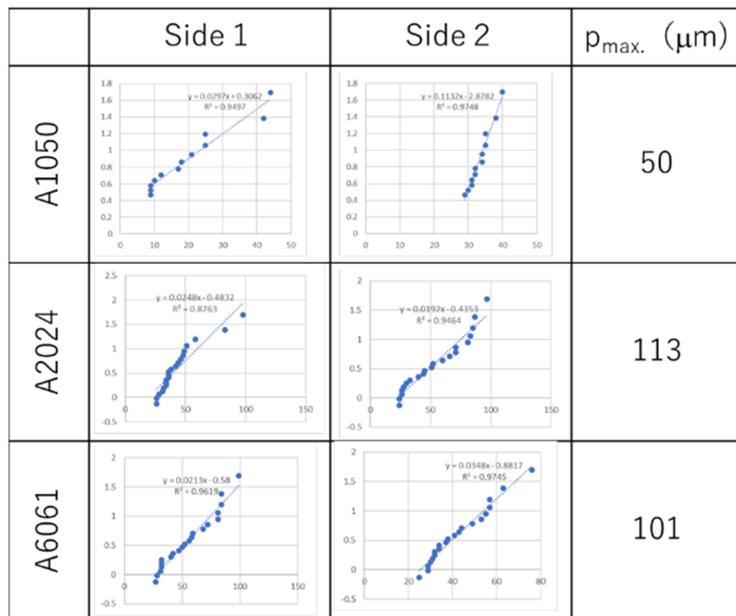


Fig.2-3-7 には極値解析法から求めたメッキ接合材の最大孔食深さを示す。A2024 および A6061 における予想最大深さは 100 μm 以上となり、銅メッキ接合による影響が現れている。

Fig. 2-3-7 Maximum pit depth of deposition jointed Al alloys.

ミクロ組織の観察

Fig.2-3-8 に A1050 および A2024 の SEM 反射電子像を示す (A6061 は Fig.2-1-12 に記載)。

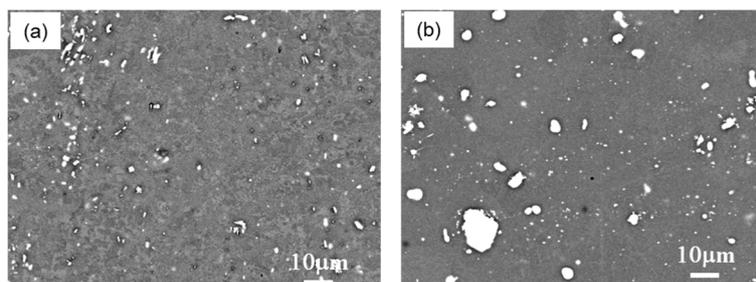


Fig.2-3-8 Back scattering images of SEM micrograph of (a)A1050 and (b)A2024.

A1050 に観察される析出物は溶湯圧延中に逆偏析した Si や Fe¹⁹⁾と思われる。A2024 の場合は Al-Cu および Al-Cu-Mg 系金属間化合物等が報告されている²⁰⁾。

Fig.2-3-9 に腐食試験後の A1050 および A2024 の反射電子像を示す (A6061 は Fig.2-1-13 に記載)。A1050 には目立ったピットは認められなかった。A2024 には図に示すような大きな不定形のピットや小さな円形のピットが認められた。A1050 および A2024 表面の拡大観察および元素マッピング結果を Figs. 2-3-10、2-3-11 に示す。A1050 にはある程度の大きさを有する Si 析出物が観察されるが、Fe はわずかしか認められない。A2024 には Fe および Cu を含む金属間化合物の存在が認められた。

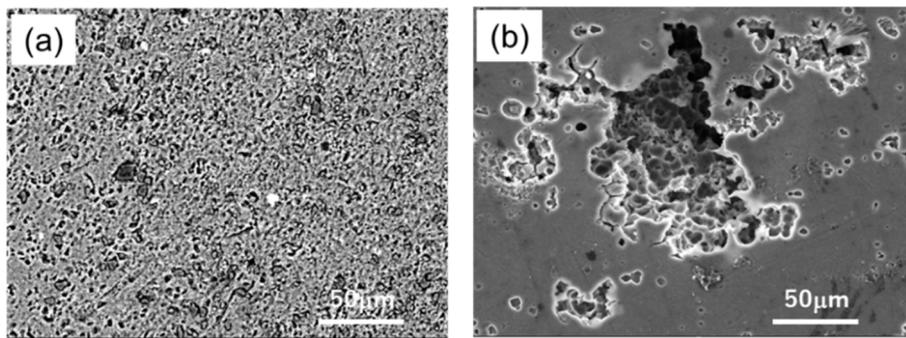


Fig.2-3-9 Backscattered electron image of SEM micrograph of the corroded surface: (a) A1050, (b) A2024.

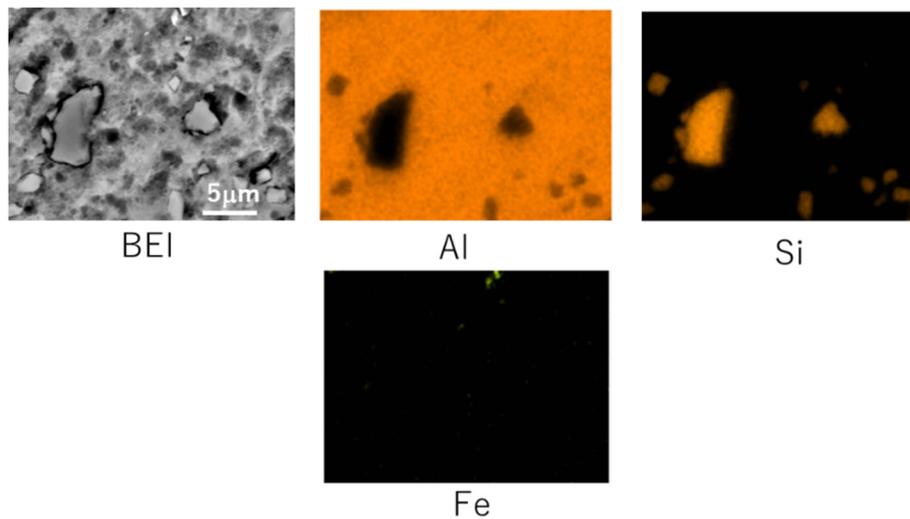


Fig. 2-3-10 EDS mapping of the corroded A1050 surface.

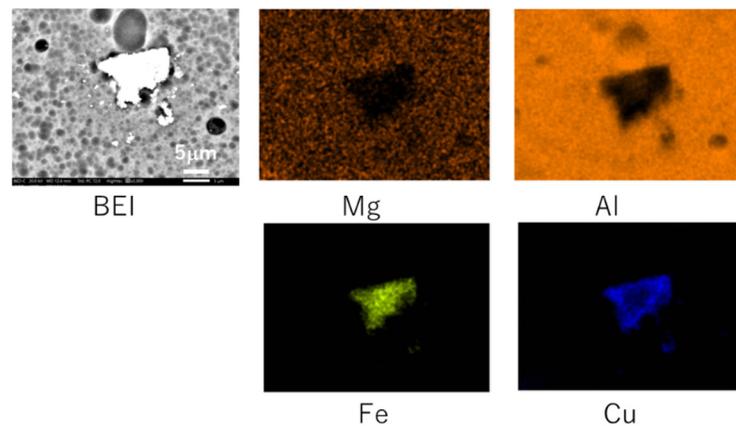


Fig.2-3-11 EDS mapping of the corroded A2024 surface.

メッキ接合材の腐食に及ぼすアルミニウム合金の影響

アルミニウム合金は組成によって耐食性が異なる。A1050 は不純物元素が少ないため「良い」、A2024 は CuAl_2 、金属 Cu による腐食促進により「悪い」、A6061 は分散する化合物は腐食促進性が低いため「まあまあ良い」とされている²¹⁾。A6061 の腐食挙動については 2-1 で論じており、ここでは A2024 および A1050 について述べる。Table 2-3-1 に示すように A2024 は Al より腐食電位の高い Cu を 4.6% 含む。その結果 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 Al_2Cu 等のカソード的な金属間化合物を含む²⁰⁾ この結果、腐食電位 A1050、A6061 に比べて 50-100 mV 貴な値を示す (Fig. 2-3-2)。この結果、Fig.2-3-1 に示すように腐食電位が孔食発生電位とほぼ同じとなり、A1050 や 6061 のような不動態域が認められない。その結果 Fig. 2-3-5 に示すように、単独浸漬の場合でも孔食状の腐食が発生する。Fig.2-3-11 の結果は Al-Cu-Fe 系金属間化合物がマイクロカソードとなってピットの起点となることを示唆する。しかし A6061 の場合と同様、これらピットの発生が Fig. 2-3-9(b) のような大きな不定形の孔食に成長するメカニズムは別途考える必要がある。

A1050 は単独浸漬でもメッキ接合状態でも腐食があまり加速されていない。但し、ガルバニック接合材 ($C/A=1.0$) のようにカソード面積が大きいと、Fig.2-3-6 に示すような隙間腐食を誘発する恐れがある。隙間腐食は孔食と同様、局部腐食の一種である。いずれも不動態皮膜を形成して安定な SUS や純アルミニウムにおいて発生しやすい。隙間腐食においては隙間部という閉塞環境が既に存在しているため、自由表面で閉塞環境を形成する必要のある孔食に比べて発生および成長がともに容易とされる¹²⁾。Fig.2-3-6 に見られた隙間腐食に合金成分である Fe や Si がどのように関与しているかは不明である。Fig.2-3-10 より、Si がある程度の大きさを持って存在し、その周囲が浸食されているようにも見える。Fe 相が殆ど検出され

ていないため、C1020 とのガルバニック腐食によって Fe がいったん溶解し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として表面に再析出する結果、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の保護性を低下させた²²⁾ことも予想される。

興味深いことに、Fig.2-3-3 に示すガルバニック電流は合金の種類によってあまり差がないにもかかわらず、メッキ接合材における腐食挙動は異なる。A6061 は単独浸漬では良好な耐食性を示すが、ガルバニック状態では A2024 と同程度の孔食深さを示すまでに腐食が加速される。腐食電位は A1050、A6061 の間に差はあまりない (Fig. 2-3-2)。A6061 におけるメッキ接合材の腐食は Si、Cu、Mg を含み、これらがアノード分極時に 2-2 の(3)式に示す自己腐食速度の増大に寄与していることが示唆される。Larsen ら²³⁾は 6000 系アルミニウム合金の粒界腐食に与える Si および Cu 濃度の影響を調査し、0.2%Cu 含有合金が Cu を含まない合金に比べて粒界腐食感受性が高まることを報告している。A2024 は Fig. 2-3-1 のアノード分極曲線の腐食電位付近の電流値からわかるように、もともと自己腐食速度が大きい。ゆえに銅メッキ部が加わっても腐食があまり加速されなかったと説明できる。A1050 における金属間化合物の影響は十分に理解されていないが、ガルバニック状態下で流れ込む電流が隙間腐食の発生をもたらした、とも見なすことができる。ガルバニック電流の測定はガルバニック腐食を評価する際に有力な手段となることが報告されている^{24),25)}。しかし本パラメタのみからガルバニック腐食程度を判断するには限界があり、常に自然腐食状態での腐食減量や腐食深さ ((3)式における $i_{a,cal}$ もしくは i_{corr}) を参照することが必要である。

2-3-4. まとめ

銅メッキ接合した A1050、A2024、A6061 材の腐食に及ぼすアルミニウム合金種別の影響を評価した。

- ・ A2024 は A1050 および A6061 よりも 50-100mV 高い腐食電位を示す。この挙動は銅メッキ接合材においても保たれる。
- ・ C1020/Al 合金間に流れるガルバニック電流はカソード／アノード面積比の増加とともに増加する。Al 合金の影響は見られない。
- ・ 最大孔食深さは A1050 が最も小さく、A2024 および A6061 は約 2 倍の 100 μm 程度に達した。
- ・ アルミニウム合金の影響を合金中の金属間化合物の観点から考察した。合金中のカソード的な振る舞いをする金属間化合物はピット発生の核となる。これらが銅との接触によって孔食発生電位以上に保持される結果、不定形な形状の孔食の成長をもたらすと予想される。

- ・ A1050 の場合、メッキ接合材では腐食は観察されなかった。ガルバニック材ではカソード/アノード面積比が大きい場合、樹脂テープ等との境界部に隙間腐食を発生する恐れがある。

2-4 AI/CFRP の銅メッキ接合材の腐食特性

産業技術総合研究所 千野靖正

2-4-1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は軽量・高強度材料であり、マルチマテリアル化による軽量・高機能化の手段として注目される。ただしアルミニウム合金等の金属と接合する場合、溶融接合が利用できないため、接着や機械的締結が利用される。**1-2** で述べたとおり、開発したメッキ接合法を用いてアルミニウム合金と CFRP の接合を試みた。ここでは接合材の腐食挙動を評価した結果を報告する。

CFRP と Al 合金のガルバニック腐食について幾つか報告されている。境ら²⁶⁾は A1050 と CFRP プリプレグとのガルバニック対を 3.5% NaCl 溶液に浸漬し、ブランク試料に比べて大幅な重量減少をもたらしたことを報告している。Liu ら²⁷⁾は A1050/CFRP のガルバニック腐食を調査し、CF 束がエポキシ樹脂で覆われている表面に比べて CFRP 束の断面が 2 倍のガルバニック電流をもたらすことを報告している。Al 合金-CFRP のガルバニック腐食を数値解析した研究も報告されている^{28),29)}。

2-4-2. 実験方法

材料および試験片

アルミニウム合金試験片には A6061-T6 材を用いた。接合面をリン酸浴陽極酸化によりポーラス化した。CFRP は平織材（東レ市販品、エポキシ樹脂含浸、炭素繊維体積分率約 45%）、一方向材（UD と略、産総研作製、エポキシ樹脂含浸、炭素繊維体積分率約 60%）の二種類を用いた。UD 材については接合面と繊維が直交している場合を UD0° 材、平行な場合 UD90° 材とした。CFRP 端部を開先加工し、**1-2** で記述した前処理（エッチング／陽極酸化／スルホン化）を行った。エッチングはエポキシ樹脂を部分的に除去し炭素繊維を露出させる、陽極酸化は炭素繊維表面に結晶欠陥を導入し銅析出を促進する、スルホン化は銅とエポキシ樹脂の密着性を増す、等の効果を有する。（ただし UD90° の前処理ではエッチングを行わなかった。） ついで A6061 と突き合わせ、硫酸銅浴による銅メッキを行った。背面にリード線を取り付けた後に樹脂埋めした。Fig.2-4-1 にメッキ接合材の外観を示す。接合材表面を #2400 までの SiC 紙で研磨後、銅メッキ部分をマスキングしてケラー氏溶液（フッ酸、硝酸、

塩酸の混合溶液)で5秒間エッチングした。CFRP材およびカーボンの電気化学的挙動を調査するために上記のCFRP材およびガラス状カーボンプレート(BAS、P-1)を利用した。

CFRPと銅とのマクロカソードとしての特性を比較するため、A6061とCFRP平織材とのガルバニック材を作製した。詳細は2-2に準ずる。

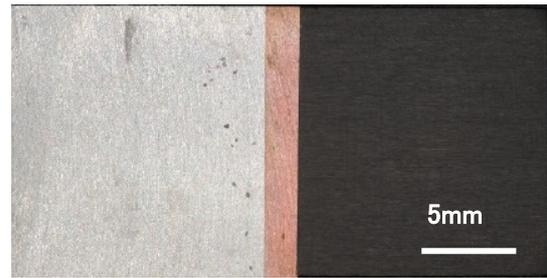


Fig. 2-4-1 Appearance of Cu electrodeposited A60061/CFRP joint.

試験溶液および試験期間

298K、3.5% NaCl 溶液を用いた。攪拌は行っていない。試験期間を48hとした。

評価方法

アノードおよびカソード分極曲線の測定：A6061のアノード分極曲線およびCFRP、カーボン板のカソード分極曲線を測定した。分極曲線は3電極法を用い、浸漬30分後の開路電位から走査速度0.2mV/secで測定した。測定はAmetek社製VersaStat3を用い、3M Ag/AgCl参照電極基準で行った。

ガルバニック電流および電位の測定：CFRP平織材/A6061合金間に流れるガルバニック電流($i_{gal.}$)、および混合電位であるガルバニック電位($E_{gal.}$)を評価した。測定はAmetek社製VersaStat3を用い、電位は3M Ag/AgCl参照電極基準で行った。

表面プロファイルおよび最大腐食深さの測定：腐食生成物除去後の接合材およびガルバニック材表面プロファイルを3D形状測定装置により測定した。次いで同装置により $2.5 \times 1.9 \text{ mm}^2$ 区画の最大深さを21か所測定し、極値統計法に基づく $10 \times 20 \text{ mm}^2$ の予想最大孔食深さ($p_{max.}$)を測定した。

2-4-3. 結果と考察

分極曲線

Fig.2-4-2に平織材、UD0°材、UD90°材、およびカーボン板のカソード分極曲線とA6061のアノード分極曲線を示す。比較のために無酸素銅C1020の結果も加えた。

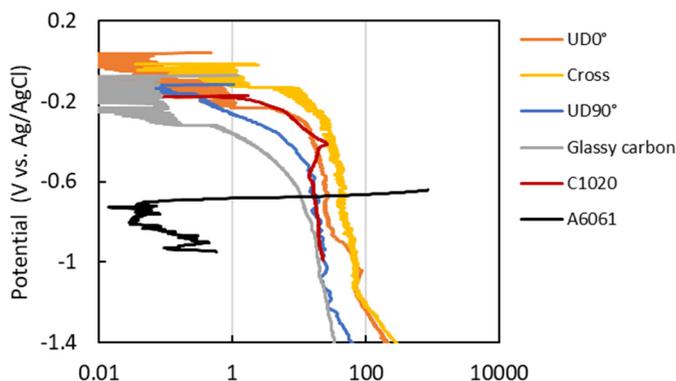


Fig. 2-4-2 Polarization curves of various carbon materials and C1020 in 3.5% NaCl.

Table 2-4-1 Expected corrosion current by overlapping polarization curves.

	$i_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
A6061/UD0°	24.3
A6061/Cross	51.1
A6061/UD90°	15.3
A6061/Glassy carbon	8.6
A6061/C1020	15.3

A6061 との交点がガルバニック腐食時の腐食速度予想値に対応する。その値は：

カーボン板 < UD90° 材、 C1020 < UD0° 材 < 平織材

の順となっている。カーボン板に比べていずれの CFRP 材も大きな値を示すのは、CF 束の凹凸に起因するためと思われ、とりわけ平織材の立体的な構造はカーボン板と比較して約 6 倍の実効面積を提供すると計算される。

腐食電位

Fig.2-4-3 に腐食電位の時間変化を示す。浸漬初期はいずれも -0.66 ~ -0.67 V を示している。この値は A6061 同材接合試料 (Fig.2-1-6) に比べて約 10 mV 低い。その後、UD0° 材および平織材は振動を伴いながらも電位を保持しているが、UD90° 材は時間とともに低下し、48h 後には前 2 者と比較して約 20 mV 低い値を示している。

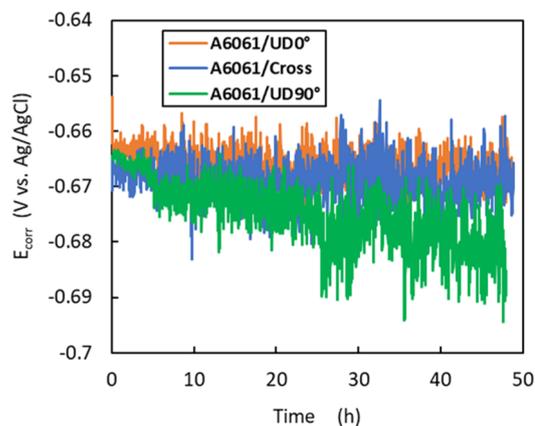


Fig. 2-4-3 Time variation of corrosion potential of A6061/CFRP joint in 3.5% NaCl.

試験後の外観とプロファイル (1)

Fig. 2-4-4 に腐食試験後の外観と表面プロファイルを示す。いずれの場合も A6061 表面にピットの発生が認められる。ピットの深さ分布を 2 重対数プロットに示したところ、Fig. 2-4-5 を得

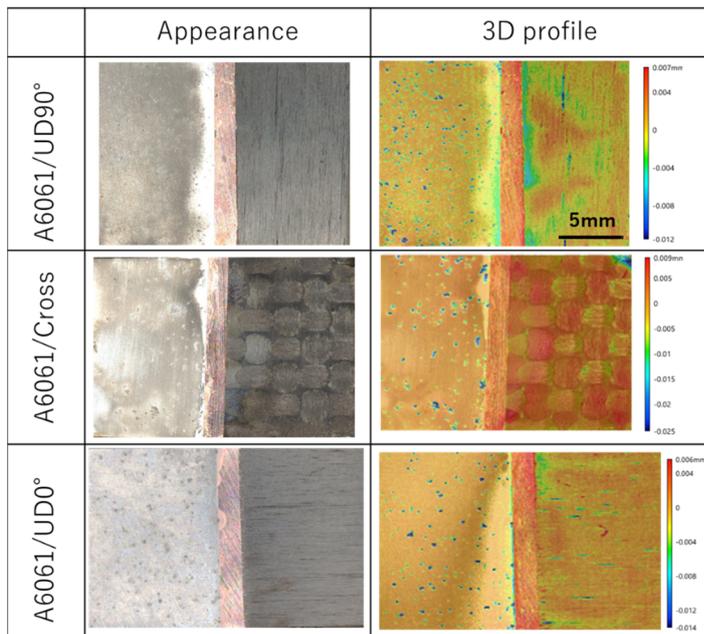


Fig. 2-4-4 Appearance and 3D profile of A6061/CFRP joint after corrosion test.

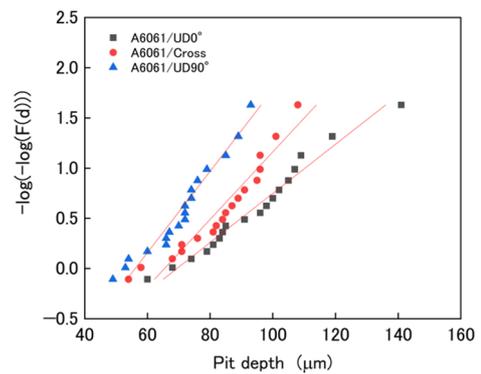


Fig. 2-4-5 Double logarithmic plot of pit depth.

Table 2-4-2 Maximum pit depth.

	$p_{\max.}$ (μm)
A6061/UD0°	152
A6061/Cross	128
A6061/UD90°	76

た。これから A6061 の $10 \times 20 \text{ mm}^2$ 面積の最大孔食深さを予測した結果、Table 2-4-2 に示すように UD0° 材が最も大きく、UD90° 材は最小、平織材はその中間に位置した。

ガルバニック電流および電位

Fig.2-4-6 に A6061/CFRP 平織材とのガルバニック材におけるガルバニック電流および電位を示す。比較のために A6061/C1020 材の結果も示した。面積は同じ ($C/A=1.0$) である。

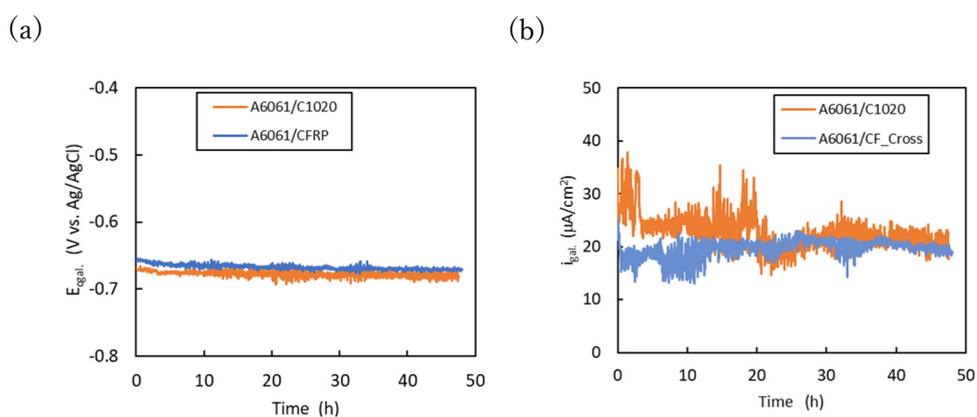


Fig. 2-4-6 Galvanic behavior of A6061/CFRP (Cross) in 3.5% NaCl. (a) Galvanic potential. (b) Galvanic current.

ガルバニック電位における C1020 と CFRP との差はあまりない、ガルバニック電流は浸漬初期に A6061/C1020 材がやや高い値を示したが、時間とともに減少し、24h 以降は A6061/CFRP 材とほぼ同等の $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示して安定した。

CF の配向と腐食性の関係

Table 2-4-2 は分極曲線から予想される腐食電流の結果 (Table 2-4-1) とある程度対応している。試験片によって挙動が異なる原因は銅メッキ / CFRP 界面の接触抵抗に関連すると思われる。於保ら³⁰⁾は長繊維 CFRP は繊維方向によって電気特性に異方性があり、電圧の印加方向と繊維方向が平行 (0°) な場合が最も大きく、角度が大きくなる程小さくなる ($0 \rightarrow 90^\circ : 19 \rightarrow 9 \text{ S/m}$) ことを報告している。今回試験に用いた CFRP と銅メッキ界面は Table 2-4-3 のように示すことができる。

Table 2-4-3 Relation between the direction of CF and electrical

	Interface	Conductivity
Cu/UD 0°		High
Cu/Cross		Middle
Cu/UD 90°		Low

UD 0° 材は CF 断面が銅メッキと接するため最も導電率が高く、UD 90° 材は CF 側面が銅メッキと接するため小さくなる。平織材はその中間の導電率を示すことになる。分極曲線の重ね合わせから予想される腐食電流 (Table 2-4-1) は平織材が UD 0° 材より大きな値となっているが、最大孔食深さは逆の結果となっている。これは上記の接触抵抗が表面積よりも支配的因子となっている、あるいは CF の電気抵抗が平織材と UD 材とでは異なることが考えられる。

試験後の外観とプロファイル（2）

Fig. 2-4-7 に A6061/CFRP 平織材のガルバニック材の腐食試験後の外観と A6061 表面のプロファイルを示す。比較のために A6061 表面全体に無数のピットが観察される。深さ分布を 2 重対数プロットに表示し、極値解析法により 10x20 mm² 面積の最大孔食深さを予測したところ、111 μm を得た。

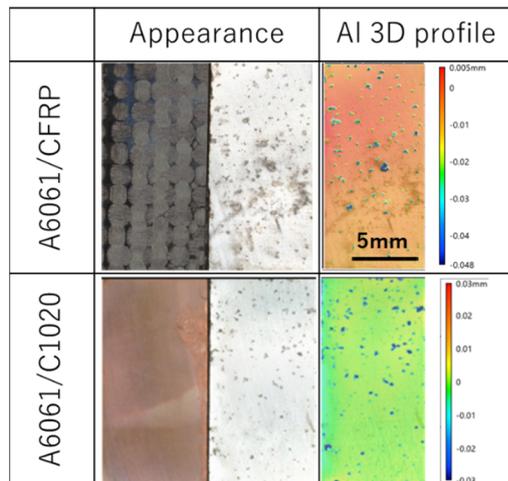


Fig. 2-4-7 Appearance of A6061/CFRP and A6061/C1020 and their 3D profile (A6061).

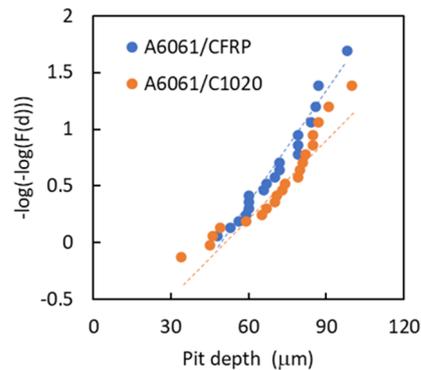


Fig. 2-4-8 Double logarithmic plot of pit depth.

Table 2-4-4 Maximum pit depth.

	$P_{max.}$ (μm)
A6061/CFRP	111
A6061/C1020	150

CFRP と銅とのマクロカソード特性の比較

Table 2-4-4 の結果より、CFRP のカソード特性は銅 1020 とほぼ同程度かそれ以下であると予想される。これは Fig. 2-4-1 のカソード分極曲線 (Fig. 2-4-2) およびガルバニック電流 (Fig. 2-4-5) の結果からも納得がいく。すなわち今回対象となるガルバニック腐食はカソード反応である酸素消費反応の拡散律速支配であり、その挙動はカソード面積にのみ依存する (2-2)、ということになる。CFRP の自然浸漬電位は C1020 より高いが、これは腐食挙動に及ぼすことはない。ただしこれらカソードの影響は腐食環境により変化することに注意する必要がある。酸性環境下ではカソード反応は水素発生反応 ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) であり、本反応は材質によって大きく異なる³¹⁾。また水膜の厚さ、相手材のイオン濃度によっても大きく変化することが知られている²⁴⁾。アルミニウム合金の腐食評価として CASS 試験がよく用いられる。この場合は酸性塩が用いられるため、今回とは異なる結果が得られることが予想される³²⁾。

2-4-4. まとめ

銅メッキ接合した A6061/CFRP 材の腐食に及ぼす CF の配向の影響および CFRP のマクロカソードとしての特性を評価した。

- ・ CF が接合面と垂直に配向している場合 (UD0° 材)、A6061 とのガルバニック腐食は最も大きく、水平に配向している場合 ((UD90° 材) は小さくなった。平織材はその中間に位置した。
- ・ 表記の挙動をもたらす原因は CF 材の表面と断面の電気特性の差に伴う銅メッキ層界面での接触抵抗によると考えられる。
- ・ いずれの CFRP もマクロカソードとなって A6061 の腐食を促進した。その程度は C1020 とほぼ同程度かそれ以下であると予想された。これはカソード反応が溶存酸素濃度の拡散支配であることに起因する。

2-5 総括と今後の課題（接合試料の腐食特性）

産業技術総合研究所 千野靖正

メッキ接合法はメッキを接着剤のように機能させる新しい接合法である。接着剤に相当する銅メッキ層は母材であるアルミニウム合金よりも高い腐食電位を示すため、ガルバニック作用によりアルミニウム合金の腐食が加速される可能性がある。本研究では、腐食環境として3.5% NaCl 溶液浸漬を選び（1）腐食の評価方法、（2）カソード/アノード面積比、（3）アルミニウム合金種類の影響、（4）CFRP の種類(CF の配向)の影響を調査し、その腐食特性を考察した。ここでは各項目について得られた成果をまとめるとともに、不明な点や今後の課題について述べる。

（1）腐食の評価方法

ガルバニック腐食は材料間の電位差が駆動力となるため、腐食電位測定は重要な情報を与える。ただし腐食電位は熱力学的パラメタであるため、これに速度論的なパラメタを付与したアノード・カソード電位 - 電流曲線（分極曲線）の測定は、本腐食系を含むガルバニック腐食の基本的情報を与える。腐食箇所のような更に具体的情報を得るために走査振動電極法の適用を試みたが、期待された成果は得られなかった。これは本腐食系が 0.1 mm 径程度の微小ピットにより進行する局部腐食であることに起因する。局部腐食は時間的・空間的にも大きな確率的・統計的変動を伴う³³⁾ため、単純な平面走査による解析には限界がある。同様な理由で、腐食減少量による評価にも限界がある。

3D プロファイラによる腐食ピットの深さと分布測定と極値統計法に基づく最大孔食深さの推定は本腐食系の解析に有用な情報を提供した。カソード/アノード面積比の影響（Fig. 2-2-5）、アルミニウム合金の影響（Fig. 2-3-7）、CF 配向の影響（Fig. 2-4-5）の解析に役立てることができた。

ガルバニック対を用いたガルバニック電位・電流の測定はガルバニック腐食の評価に良く用いられる。本手法はカソード/アノード面積比の評価（2-2）では有効に機能したが、アルミニウム合金の評価（2-3）ではガルバニック電流は同程度なのに腐食状態が異なる、という現象をもたらした。これは本パラメタはガルバニック接触前後の電流の差であり、腐食電流（速度）とは異なる（2-2、式(3)）ことに起因する。

SEM/EDS を用いたアルミニウム合金のマイクロ組織解析は金属間化合物のマイクロアノード・カソード的振る舞いを特定し、微小ピット発生の解釈に結びつけることを可能にする (Figs. 2-1-13、 2-3-10、 2-3-11)。ただし無数に存在するこれら微小ピットが不定形の (大型) ピットに成長するメカニズム^{12),13)}については更なる検証が必要である。

(2) カソード/アノード面積比

本挙動の解析は既に構築された基本概念¹⁷⁾、つまりカソード反応が拡散支配の場合には面積比と腐食速度は直線関係を示す (2-2、(1)式)、を裏付ける結果となった。最大孔食深さによる評価は面積比の増大による腐食の促進を定量的に示すのに役立った (Fig.2-2-7)。将来、メッキ接合が実用化された場合、銅メッキ部面積はアルミニウム母材のそれに比べてかなり小さな値となることが予想され、銅メッキの影響は無視できるかもしれない。ただし、今回得られた結果は高い導電性を有する腐食環境 (3.5% NaCl) 中に全体が浸漬された場合には当てはまるが、水膜²⁴⁾や水滴³⁴⁾のような大気暴露条件下でのカソードおよびアノードの実効面積は異なり、挙動が複雑になることに注意する必要がある。

(3) アルミニウム合金の影響

アルミニウム合金はその種類によって腐食挙動が異なり、その理由を金属間化合物の電気化学特性と結びつけて説明することができる。本研究では A1050、A2024 および A6061 の腐食挙動とマイクロ組織の関係を考察した。その結果、(i)A2024 は単独でも孔食が発生し、銅メッキ接合はその程度を促進した、(ii)A6061 は単独は殆ど腐食しないが、銅メッキ接合により孔食が発生した、(iii)A1050 は単独でも、銅メッキ接合状態でも孔食は発生しなかった、ただしカソード面積比を 1.0 にしたガルバニック対では隙間腐食の発生が認められた。以上の結果は、ガルバニック腐食状態下、あるいは孔食電位以上に電位が引き上げられた場合の耐食性は、自然浸漬試験で得られた結果から推定できないことを示唆しており、他の合金系を含めて更なる調査が必要であろう。

(4) CF の種類および配向の影響

CF の元素となるカーボンは酸素還元反応のサイトとしては銅や他の遷移金属に劣る³⁵⁾。しかしその高い電気伝導性や CF のように表面積を高めることでマクロカソードとして作用する。今回の研究の結果、CF の配向がメッキ接合材の腐食に大きく影響を与えることがわかつ

た。これは CF の導電率の異方性に起因する。導電率の高い CF 断面を接合面に垂直に配向させた場合、平行の場合と比較してガルバニック腐食が加速される。

なお、CFRP 表面は結束のために樹脂でコーティングされており、そのままでは導電性を持たない。メッキ接合法では接合強度向上のためにエッチングを含む前処理を施している。前処理を銅メッキ箇所のみに行うことができれば、CFRP 接触によるガルバニック腐食は低減されることが予想される。

参考文献 (2 章)

- 1) 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: 軽金属学会第 143 回秋期大会講演概要, (2022), 189-190.
- 2) 内藤江児, 廣瀬蒼矢, 袴田昌高, 馬渕守: 軽金属学会第 144 回春期大会講演概要, (2023), 79-80.
- 3) 新井宏忠, 岩藤理英, 松本克才, 久保田賢治: 銅と銅合金, **59** (2020), 147-150.
- 4) I. Nakatsugawa and Yasumasa Chino: J. Electrochem. Soc. **167** (2020), 061501.
- 5) 中津川勲, 紺野晃弘, 西中一仁, 難波信次, 部谷森康親, 浅野俊之, 梅原博行, 駒井浩, 千野靖正: 軽金属学会第 138 回春期大会講演概要, (2020), 55-56.
- 6) 谷口直樹, 鈴木宏幸, 内藤守正: JAEA-Research, 2009-066 (2009).
- 7) 高橋克仁, 藤井和美, 大橋健也: 材料と環境, **63** (2014), 341-348.
- 8) 装置材料の寿命予測入門—極値統計の腐食への適用: 腐食防食協会 (編), 丸善, (1984).
- 9) J. Yang, B. Zhao, M. Zhu, L. Liu, X. Zhang: Int. J. Electrochem. Sci., **16** (2021), 211231.
- 10) S. L'Haridon-Quaireau, M. Laot, K. Colas, B. Kapusta, S. Delpech, D. Gosset: J. Alloys Compd., **833** (2020), 155146.
- 11) O. Gharbi and N. Birbilis: J. Electrochem. Soc. **165** (2018), C497-C501.
- 12) 杉本克久: 金属腐食工学, 内田老鶴圃, (2009).
- 13) 兒島洋一: Furukawa Sky Review, **3** (2007), 54-56.
- 14) A.I. Ikeuba, B. Zhang, and B.I. Ita: J. Electrochem. Soc., **167** (2017), 021507.
- 15) D.K. Kozlica, B. Hernández-Concepción, J. Izquierdo, R.M. Souto, I. Milošev: Corros. Sci., **217** (2023), 111114.
- 16) 平尾 桂一, 山根 壽己, 南埜 宜俊, 岡 俊博: 軽金属, **41** (1991), 197-207.
- 17) F. Mansfeld: Corrosion, **27** (1971), 436-442.
- 18) 大谷良行: UACJ Technical Reports, **3** (2016), 121-122.

- 19) 永井裕一, 辻伸泰, 左海哲夫, 斎藤好弘: 日本金属学会誌, **60** (1996), 708-16.
- 20) R.G. Buchheit, R.K. Bogeer, M.C. Carroll, R.M. Leard, C. Paglia, and J.L. Searles : JOM, **53** (2001), 29-33.
- 21) 吉野路英: 2022 年度 若手研究者・技術者のための軽金属基礎講習会, 軽金属学会, (2023), 29-41.
- 22) I. Yoshizaki, Y. Sakaibara, G. Nakayama, E. Tada, A. Ooi and A. Nishikata : Mater. Trans., **62** (2021), 492-497.
- 23) M.H. Larsen, J.C. Walmsley, O. Lunder, and K. Nisancioglu: J. Electrochem. Soc., **157** (2010), C61-C68.
- 24) 大谷良行, 岩尾祥平, 長澤大介, 南和彦, 小堀一博, 伊川俊介, 太田陽介, 兒島洋一, 多田英司: 軽金属, **71** (2021), 102-111.
- 25) 中津川勲, 千野靖正: 軽金属, **71** (2021), 82-88.
- 26) 境昌宏, 坂本千波: 材料と環境, **64** (2015), 224-227.
- 27) Z. Liu, M. Curioni, P. Jamshidi, A. Walker, P. Prengnell, G.E. Thompson, P. Skeldon: Appl. Surf. Sci., **314** (2014), 233-240.
- 28) 増谷浩一, 大西有希, 天谷賢治: 材料と環境, **66** (2017), 246-254.
- 29) E. Håkansson, J. Hoffman, P. Predecki, M. Kumosa: Corros. Sci., **114** (2017) 10-16.
- 30) 於保茂, Sultan Alkhteeb, 長島祐貴, 清水博幸, 西村誠介: 日本工業大学研究報告, **46** (2017), 45-46.
- 31) 春山志郎: 表面技術者のための電気化学第2版, 丸善, (2005), p.71.
- 32) 当摩建、竹内庸: 軽金属, **33** (1983), 457-465.
- 33) 柴田俊夫: 材料と環境, **47** (1998), 742-749.
- 34) B.G. Koushika, N.V. Steen, M.H. Mamme, Y.V. Ingelgem, H. Terryn : J. Mater. Sci. Technol., **62** (2021) 254-267.
- 35) Y. Wang, Y. Sun, W. Ren, D. Zhang, Y. Yang, J. Yang, J. Wang, X Zeng, Y. NuLi : Energy Mater., **2** (2002), 200024.

謝辞

本研究は公益財団法人軽金属奨学会統合的先端研究（2021～2022 年度）の支援を受けて、京都大学グループ・豊橋技術科学大学グループ・産業技術総合研究所グループの3グループの相互協力のもとに実施された。予算的な支援はもちろんのこと、この枠組みをきっかけとして、期間中10回のオンラインミーティングの開催、また産業技術総合研究所からCFRPを専門に研究する研究者の新たな参画などの交流を深めることができた。ここで築いた枠組みを活用して、期間後には新たな競争的資金獲得（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）にも成功しており、なお充実を図っているところである。これらの支援に対し、軽金属奨学会および関係各位に謝意を表す。

また、本報告書の作成にあたり、多くの方々のご協力を賜った。ご協力くださったすべての方々のご厚情に拝謝する。

2024年6月

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