

炭素繊維強化樹脂 (CFRP/CFRTP) へのめっき技術の開発

熊谷知哉*1 須川真希代*1 出口貴久*2

Development of Technology Which can Provide a Plate on CFRP/CFRTP

KUMAGAI Tomoya*1, SUGAWA Makiyo*1, DEGUCHI Takahisa*2

抄録

エポキシCFRPの表面に密着強度の高いめっきを施すことを目的に、CFRP内部を構成する炭素繊維とCFRP外表面の間に導電性を付与する前処理方法について検討した。オゾン処理、電気ニッケルめっき、電解エッチングの各操作により前処理を行い、接触角の値で比較したところ、それら前処理操作すべてを組み合わせる時に表面改質の効果が最も大きいことが判明した。この処理の結果、テープ引きはがし試験に耐える密着強度のニッケルめっきをエポキシCFRP上に施すことができた。

キーワード：エポキシCFRP，ニッケルめっき，導電性付与

1 はじめに

炭素繊維強化樹脂 (CFRP) は、自動車、航空機、産業機械、エネルギー産業などの業界で、軽量化に必要な材料として用途拡大している¹⁾。表面は樹脂であるため、耐磨耗性、硬度、導電性、光沢を補う目的で、湿式めっきにより金属膜を形成することがよくなされる²⁾。

しかし、極性の低い樹脂表面に対金属表面と同様の方法でめっきを施しても十分な強度を得にくいことから、比表面積や極性を大きくするための前処理が行われる。この前処理ではクロム酸や過マンガン酸などの劇物が用いられ環境負荷の高いことに加え³⁾、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂に対しては効果を得にくいなどの課題がある。

一方、強度や剛性に優れたCFRPとして多用されるマトリックス樹脂はエポキシ樹脂である。

そこで、毒劇物を使用せず、エポキシCFRPに対し実用的な密着強度を得ることを目的として図1

の概念によるめっきプロセスを検討した。

すなわち、炭素繊維とCFRP表面の間にクラックを形成し導電材 (ニッケル) で埋め戻し、その導電性を活用した方法で、電解エッチングによる更なる前処理とニッケル皮膜形成を試みた⁴⁾。

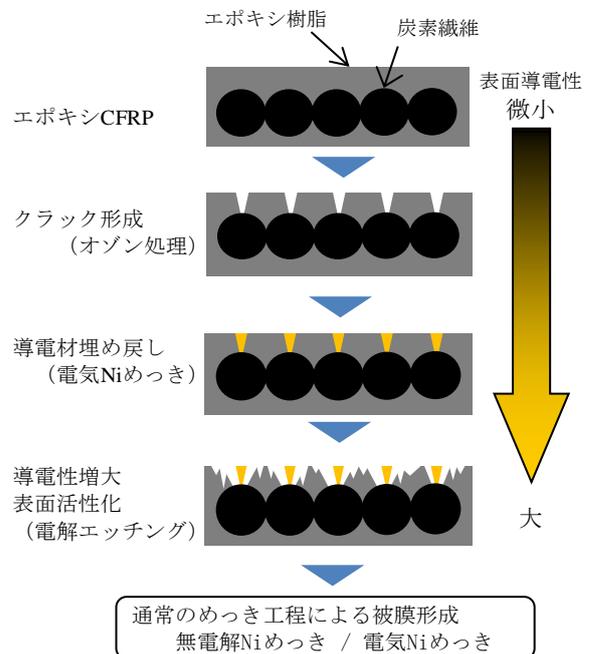


図1 めっきプロセスの検討概念

*1 技術支援室 化学技術担当

*2 技術支援室 副室長

2 実験方法

2.1 試験片

炭素繊維織物 1 層、平織、0.2mm 厚のエポキシ CFRP (一村産業(株)製) を幅 30mm×75mm に裁断し試験片とした。試験片の一端約 5mm の部分を炭素繊維が露出するまで研削し、電源と接続する接点とした。他端の 25mm、片面で 7.5cm²分をニトフロンテープにより面積調整し処理対象とした。

2.2 実験手順

表 1 に従い、オゾン処理、ワット浴電気ニッケルめっき、電解エッチングの順で各操作組み合わせを変え併用または単独で前処理を行った。前処理後の試験片表面の接触角を測定し、表面改質度合いを評価した。無電解ニッケルめっき、ワット浴電気ニッケルめっきの順で皮膜形成を行い、テープ引きはがし試験で密着強度を評価した⁵⁾。

表 1 実験フロー

操作目的	操作内容	条 件
前 処 理	ク ラ ッ ク 形 成	デシケータ内でオゾンガス (酸素原料、濃度 4500vol-ppm、流量 0.5L/min) に暴露 室温、処理時間 6h、または処理なし
	導 電 材 埋 め 戻 し	陽極：ニッケル板 (0.5mm×90mm×70mm (液位) 容器壁面に配置)、 陰極：試験片 電解槽：角型ガラス容器 100mm×100mm×70mm (液位)、電極間距離：70mm めっき液組成：硫酸ニッケル 6 水和物 240g/L、塩化ニッケル 6 水和物 45g/L、ホウ酸 30g/L 電流密度 13mA/cm ² 、温度 50°C、処理時間 5min、または処理なし
	表 面 活 性 化	陽極：チタン板 (0.2mm 厚、円筒状に容器壁面に沿わせ配置)、陰極：試験片 (容器中心部) 電解槽：500mL ガラス製ビーカー 電解液：塩化ナトリウム 30g+エチレングリコール 450mL 混合液 電流密度・処理時間： 40mA/cm ² ・10min、または 40mA/cm ² ・60min、または 190mA/cm ² ・60min、または処理なし
評 価	接触角測定	協和界面科学製 CA-VP 純水 2μL 滴下
金 属 皮 膜 形 成	無 電 解 ニ ッ ケ ル め っ き	<触媒付与> 液組成：奥野製薬工業(株)A-30 80mL/L、HCL 5.5%、 処理時間：2min、室温 <触媒賦活> 液組成：奥野製薬工業(株)OPC-500 MX-1 100mL/L、処理時間：5min、35°C <めっき> めっき液組成：硫酸ニッケル 6 水和物 25g/L、クエン酸三ナトリウム 50g/L 次亜リン酸ナトリウム 25g/L、 処理時間：10min、温度 45°C
	ワ ット 浴 電 気 ニ ッ ケ ル め っ き	陽極：ニッケル板 (0.5mm×90mm×70mm (液位) 容器壁面に配置)、 陰極：試験片 電解槽：角型ガラス容器 100m×100mm×70mm (液位)、電極間距離：70mm めっき液組成：硫酸ニッケル 6 水和物 240g/L、塩化ニッケル 6 水和物 45g/L、ホウ酸 30g/L 電流密度 33mA/cm ² 、温度 50°C、処理時間 60min
評 価	テ ー プ 引 き は が し 試 験	皮膜の試験片端寄り半分にセロハンテープを貼り付け、90度方向に引き剥がし目視評価

各操作に伴う、純水洗浄、アセトン洗浄、超音波洗浄、乾燥などについては記載を省略した。

3 結果及び考察

3.1 前処理操作後の試験片概観

オゾン処理を行った試験片および未処理の試験片について、ワット浴電気ニッケルめっきによる

埋め戻しを行った後の概観を図 2 に示した。

オゾン処理あり、オゾン処理なしのいずれの試験片でも、ニッケルによる金属光沢が斑点状に観察されたことから、炭素繊維の導電性を活用した

電気ニッケルめっきが施された。

全面均一ではなく斑点状となった理由は、炭素繊維織物の形状により、織物表面上のエポキシ層の厚みの小さい部分において電気ニッケルめっきが優先的に施されたためと考えられた。

オゾン処理なしの試験片においても、電気ニッケルめっきが可能であったことから、オゾン処理前の時点において、CFRP 外表面には炭素繊維を露出させるクラックが存在したものと推定された。

しかし、オゾン処理ありの試験片において、金属光沢がより明瞭に観察されたことから、オゾン処理によりクラックが拡大し、後のニッケル埋め戻しが多くなされたと考えられた。

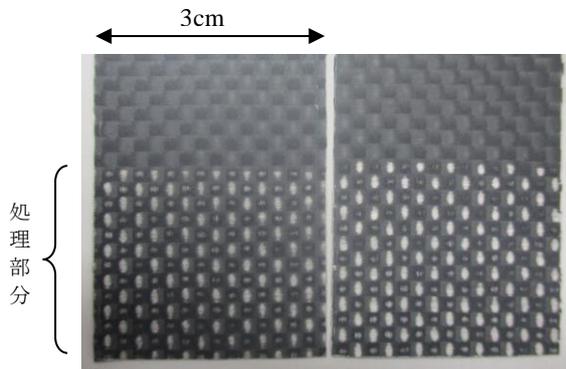


図2 ニッケル埋め戻し後の概観

(左：オゾン処理なし、右：オゾン処理あり)

3.2 各前処理の効果

各前処理の実施の有無、接触角の測定結果、テープ引きはがし試験結果について表2に示した。

なお接触角の測定は、試験片処理部分の斑点模様の際間の、光沢のない部分に純水 2 μ L を滴下し行った。

オゾン処理の有無により接触角を比較したところ、RUN2 (オゾン処理なし) の 103 度に対し RUN3 (オゾン処理あり) では 78 度、RUN4 の 98 度に対し RUN5 では 80 度、RUN6 の 84 度に対し RUN7 では 76 度、RUN8 の 84 度に対し RUN9 では 65 度であり、オゾン処理ありの場合に接触角は低下し、オゾン処理により試験片表面の濡れ性が向上することが分かった。

電気ニッケルめっき前処理の有無により接触角

を比較したところ、RUN1 (Ni めっきなし) の 106 度に対し RUN2 (Ni めっきあり) では 103 度、RUN10 の 99 度に対し RUN6 では 84 度、RUN11 の 97 度に対し RUN8 では 84 度であり、ニッケルめっきありにおいて接触角が低下し、電気ニッケルめっきにより試験片表面の濡れ性が向上することが分かった。

表2 実験結果

RUN	オゾン処理	ニッケル埋め戻し	電解エッチング			接触角測定値 deg	無電解めっき	電気めっき	テープ試験結果
			電流密度 (mA/cm ²)						
			40	40	190				
			処理時間 (min)						
			10	60	60				
1								×	
2		●						○	
3	●	●						○	
4		●	●					×	
5	●	●	●					○	
6		●		●		●	●	○	
7	●	●		●				○	
8		●			●			○	
9	●	●			●			○	
10				●				×	
11					●			○	

●：実施した操作

×：皮膜が剥がれた / ○：皮膜が剥がれなかった

電解エッチングの条件により接触角を比較したところ、RUN2 (電解エッチングなし) で 103 度、RUN4 (40mA/cm²・10min) で 98 度、RUN6 (40mA/cm²・60min) で 84 度、RUN8 (190mA/cm²・60min) で 84 度、また RUN3 (電解エッチングなし) で 78 度、RUN5 (40mA/cm²・10min) で 80 度、RUN7 (40mA/cm²・60min) で 76 度、RUN9 (190mA/cm²・60min) で 65 度であった。RUN5 の結果を除いては、より大きな電流密度で長時間電解エッチングを行うことにより、接触角が低下する傾向が認められた。すなわち、電解エッチングにより試験片表面の濡れ性が

向上することが分かった。

RUN1 から RUN11 まででは、オゾン処理、電気ニッケルめっき、190mA/cm²・60min の電解エッチングを行った RUN9 で 65 度と最も小さな値であり、一切の前処理を行わない RUN1 で 106 度と最も大きな値であった。測定の様子を図 3 に示した。

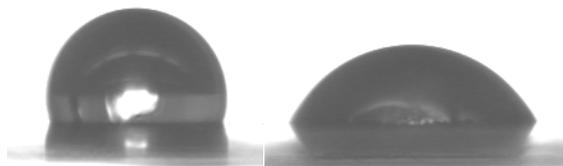


図 3 接触角測定 (左 : 106 度、右 : 65 度)

以上から、オゾン処理、電気ニッケルめっき、電解エッチングのいずれの前処理も、個々に濡れ性向上の効果が認められた。濡れ性の向上は、金属成分の表面への露出による導電性増大、表面積の拡大、極性基の増加による表面活性化を示している。それら個々の効果を併用することにより、更に大きな前処理効果を得ることができた。

3.3 金属皮膜形成の結果

図 4 に、RUN 1 (一切の前処理なし) における金属皮膜形成を目的とした無電解ニッケルめっき後および電気ニッケルめっき後の試験片概観を示した。無電解ニッケルめっきを行っても表面に金属皮膜は形成されなかった。続く電気ニッケルめっきでは、ニッケル埋め戻し前処理と同様にニッケルによる斑点状の皮膜が目視された。ただし図 7 に示したように、その後のテープ引きはがし試験で、同皮膜は引きはがされた。

図 5 に、RUN 10 (電解エッチングによる前処理 40mA/cm²・60min 実施、その他の前処理なし) における無電解ニッケルめっき後および電気ニッケルめっき後の試験片概観を示した。無電解ニッケルめっきによってまだらではあるが皮膜が形成され、続く電気ニッケルめっきでは同ニッケル皮膜の上に更に皮膜が形成され色相が変化した。

ただし図 7 に示したように、その後のテープ引きはがし試験で、同皮膜は引きはがされた。

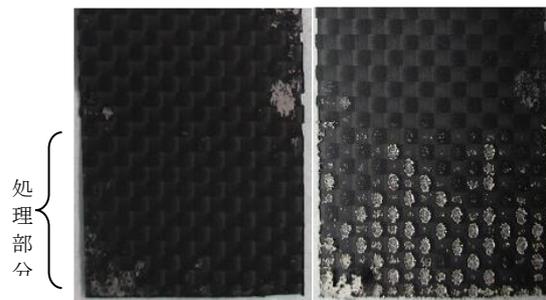


図 4 RUN1 試験片概観

(左 : 無電解 Ni めっき後、右 : 電気 Ni めっき後)

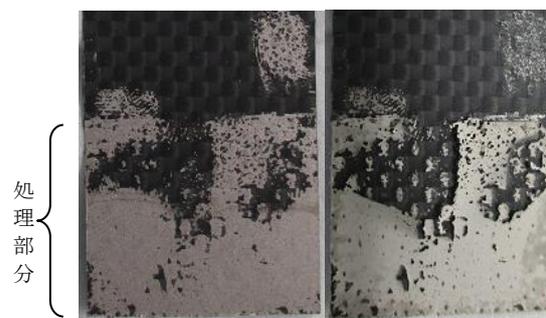


図 5 RUN10 試験片概観

(左 : 無電解 Ni めっき後、右 : 電気 Ni めっき後)



図 6 RUN9 試験片概観

(左 : 無電解 Ni めっき後、右 : 電気 Ni めっき後)

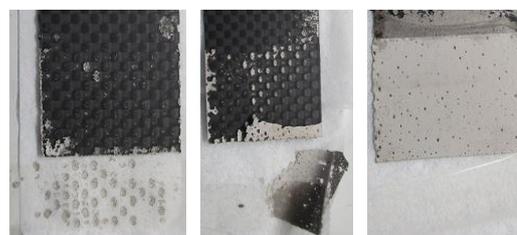


図 7 テープ引き剥がし試験後の概観

(左から、RUN1、RUN10、RUN9)

図 6 に RUN9 (オゾン処理、ニッケル埋め戻し、電解エッチング 40mA/cm²・60min 実施) における無電解ニッケルめっき後および電気ニッケルめっき後の試験片概観を示した。

無電解ニッケルめっきによってニッケル皮膜が

形成され、続く電気ニッケルめっきでは炭素繊維の織物模様が隠れるまでに皮膜が厚みを増した。

図7に示したように、その後のテープ引きはがし試験で、同皮膜は引きはがされずにCFRP表面に保持された。

RUN1 から RUN11 までのテープ引きはがし試験の結果を表2に示した。RUN1(接触角106度)、RUN4(98度)、RUN10(99度)において、テープとともに皮膜が引きはがされ、その他のRUNでは皮膜は引きはがされずにCFRP表面に保持された。

接触角度97度以下の試験片では、すべてのRUNにおいてテープ引きはがし試験に堪える皮膜が形成された。これは、前処理による導電性増大、表面活性化、電解エッチングによるアンカー効果が得られたためと考えられた。

テープ引きはがし試験では3.2N/cmを閾値として密着強度が評価されており⁵⁾、今回それを上回る密着強度のニッケルめっき皮膜をエポキシCFRP上に施すことができた。

4 まとめ

エポキシ樹脂CFRPの表面に密着強度の高いめっきを施すことを目的に、CFRP内部を構成する炭素繊維とCFRP外表面の間に導電性を付与する工程を含む前処理について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) オゾン処理、電気ニッケルめっき、電解エッチング等の前処理を行い、接触角により評価したところ、いずれの前処理も個々に濡れ性向上の効果があり、それらを併用した場合、更に大きな効果を得ることができた。
- (2) 前処理により接触角97度以下とした試験片では、その後の無電解ニッケルめっきおよびワット浴電気ニッケルめっきにより、密着強度3.2N/cm以上と推測されるニッケル皮膜を形成することができた。

本研究では、広範囲に実用可能なめっき皮膜を得られるよう密着強度10N/cmを目標としている。

今後、めっきプロセスの検討を引き続き行うと同時に、ピール試験による密着強度の測定を計画している。

参考文献

- 1) 富岡和彦：短繊維熱可塑CFRPの押出素材の開発，精密工学会誌，**81**，6(2015)498
- 2) 梅田奏，野村太郎，中川陽代，中林祐稀，田代雄彦，本間英夫，高井治：ウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を使用したABS樹脂の高密着めっき法，エレクトロニクス実装学会誌，**19**，7(2016)492
- 3) 電気鍍金研究会：無電解めっき-基礎と応用-，日刊工業新聞社，(1994)131
- 4) 出口貴久，河西敏雄，三木虎連：ステンレス鋼の六価クロムフリー電解研磨技術の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**10**，(2012)
- 5) 長瀧敬行，中出卓男，森河務：めっき皮膜の密着強度評価-各種試験による密着強度の相関性-，大阪府産業技術総合研究所報告，**28**，(2014)15