

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

エポキシ樹脂をマトリックスとするCFRPに対し、クロム酸などの環境負荷の高い物質を用いることなく、実用可能な強度のめっきを施すことを目指している。溶媒浸漬やオゾン処理でのクラック形成、電解ニッケルめっきでの埋め戻し、オゾン促進酸化処理や電解エッチングでのアンカー効果付与の組み合わせによる前処理手法を伴うめっきプロセスを検討した。溶媒浸漬やオゾン促進酸化処理等の工程を新規に導入したことにより密着強度は向上し、90度剥離試験による評価では最大で6.8N/cmの値を得た。

キーワード：エポキシCFRP，導電性付与，溶媒浸漬，電解エッチング

1 はじめに

輸送機械や産業機械などの軽量化に活用でき、強度や剛性にも優れた複合素材として、エポキシ樹脂CFRPの用途が拡大している^{1),2)}。その表面の耐磨耗性や導電性等を補うめっき皮膜を施すにあたり、毒劇物を使用せずに実用的な密着強度を得ることを目的に図1の概念によるめっきプロセスを検討した。

昨年度は、オゾン処理によるクラック形成、電解ニッケルめっきによる導電材埋め戻し、電解エッチングによるアンカー効果付与の組み合わせによる前処理を検討した結果、後の無電解ニッケルめっき、電解ニッケルめっきを効果的に行え、セロハンテープ引き剥がしに耐える密着強度のニッケルめっき皮膜を施すことに成功した^{3),4)}。

しかし多様な用途や加工に耐える密着強度として一般に10N/cm程度が求められており、熱可塑性樹脂への無電解ニッケルめっきでは14.7~24.5 N/cmの報

告事例⁵⁾もあるが、本研究では未達成である。

そこで今年度は、クラック形成手段として溶媒浸漬、アンカー効果付与の手段としてオゾン促進

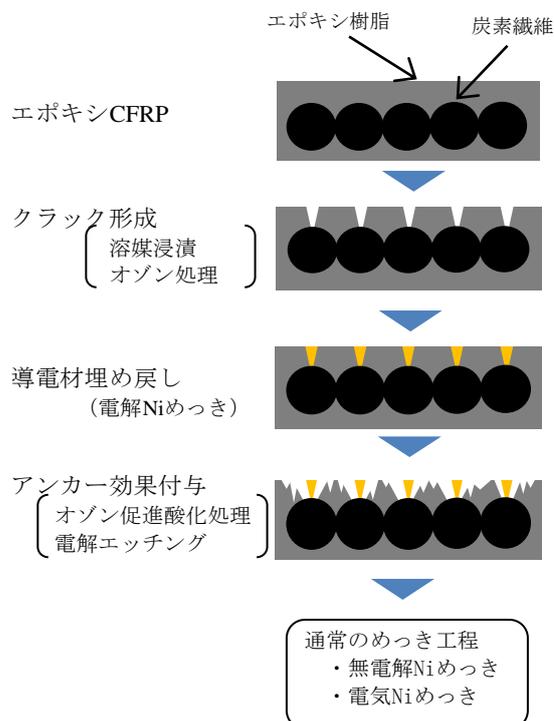


図1 めっきプロセスの検討概念

*1 化学技術担当

*2 材料技術・事業化支援室

酸化処理の工程を新たに追加し、埋め戻しニッケルを金属皮膜形成前に除外するなど諸条件を再検討し、90度剥離試験による評価を行いながら、更なる密着強度の向上を図った。

2 実験方法

2.1 試験片

炭素繊維 1 層、平織、0.2mm 厚のエポキシ CFRP (一村産業 (株) 製) を幅 25mm×130mm の短冊状に裁断し、試験片とした。試験片の端 5mm 弱を炭素繊維が露出するまで研削し、電源との接点とした。中ほど長さ 70mm、片面で 17.5cm²分をニトフロンテープで調整し処理対象とした。

2.2 実験手順

2.2.1 溶媒浸漬

水酸化カリウム 4%を含む炭化水素系溶剤よりなる樹脂溶剤 (株) カネコ化学製) を用いた。

樹脂溶剤を 90°C に加温し試験片を浸漬した。浸漬処理を過度に行えばエポキシ樹脂の剥離により CFRP が強度を失う。そのため、処理後 CFRP が姿勢保持できる限界の処理時間 24h を限度とし基本条件とした。その他に処理時間による効果の違いも評価した。

2.2.2 オゾン処理

表 1 に従った。

2.2.3 電解ニッケルめっき埋戻し

表 1 に従った。

2.2.4 オゾン促進酸化処理

表 1 に従った。オゾン促進酸化処理の効果を見るために、オゾン促進酸化処理を実施した場合としない場合について、前処理終了後に純水の接触角度を測定し比較した。

表 1 実験工程

No	操作目的	操作内容	基本条件	特別に再設定した条件
1	クラック形成	溶媒浸漬	(株)カネコ化学製樹脂溶剤 e-solve21AM-1 90°C 24h	処理時間 0h、3h、6h
2		オゾン処理	濃度 45000vol-ppm、室温、6h	—
3	前処理	導電材埋め戻し	電気ニッケルめっき めっき液：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、サッカリン酸 1g/L、pH5~6	—
4		アンカー効果付与	オゾン促進酸化処理	埋め戻しニッケル存在下、濃度 45000vol-ppm、室温、6h
5		電解エッチング	陽極：チタン板 陰極：試験片 電解液：塩化ナトリウム 30g/L 含むエチレングリコール溶液 15V、6h	6hのうち途中2h、陽極、陰極入れ替え
6	評価	接触角度	協和界面科学製 CA-VP 純水 2μL 滴下	—
7	金属皮膜形成	無電解ニッケルめっき	<触媒付与> <触媒賦活> 市販の薬液を使用 <めっき> めっき液：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、45°C、10min	—
8		電気ニッケルめっき	陽極：ニッケル板、陰極：試験片 33mA/cm ² 、50°C、60min めっき液：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、サッカリン酸 1g/L、pH5~6	処理時間 120min
9	評価	90度剥離試験	SHIMADZU 卓上型万能試験機 autograph AGS-X 5N ローラー式プリント基板 90度剥離試験装置	—

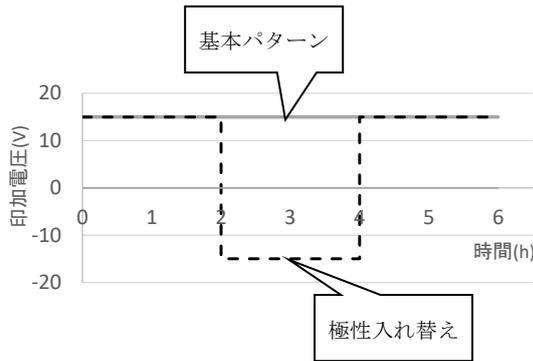


図2 電圧印加パターン

2.2.5 電解エッチング

表1に従い昨年度同様の手順で行ったが、実験の安全上の理由から電流密度ではなく印加電圧値により制御した。基本条件(15V、6h)の他、埋め戻しニッケルを除外する目的で、図2に示した印加パターンにより、途中2hのみ極性を逆にしての試験も実施した。

2.2.6 金属皮膜形成

昨年度同様に無電解ニッケルめっき、電解ニッケルめっきの順で表1に従い行った。電解ニッケルめっきにおいては、形成した金属皮膜が内部応力により剥離することを防止する目的で、めっき液組成にサッカリン酸を加えた⁶⁾。

なお、電解ニッケルめっき処理時間は60minを基本条件としたが、3.3で述べる必要により120minでも行った。

2.2.7 90度剥離試験

形成した金属皮膜の中ほど幅10mm×長さ70mm

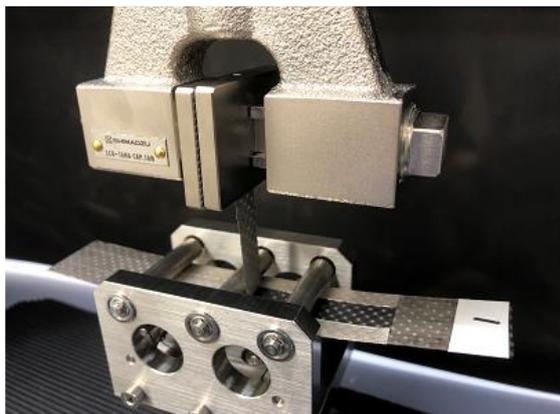


図3 剥離試験風景

の周囲に切り込みをいれ、引っ張り試験装置での90度剥離試験に供した(図3)。

3 結果及び考察

3.1 オゾン促進酸化処理の効果

電解エッチングに供する試験片には、埋め戻しによる酸化ニッケルが含まれている。一方で、酸化ニッケルはオゾンの分解とラジカル発生を促す触媒として知られている⁷⁾。そこで、酸化ニッケルを含む試験片を再度オゾン処理し、触媒作用によって生じる強い酸化力によりエポキシ樹脂表面を改質するオゾン促進酸化処理を検討した。

前処理終了後の表面での純水接触角度を測定した結果を図4に示した。オゾン促進酸化処理を行わなかった場合の65.0度に対し、オゾン促進酸化処理を行った場合では39.7度であり、濡れ性が向上したことから、オゾン促進酸化処理による極性基付与や粗面化の効果が示唆された。

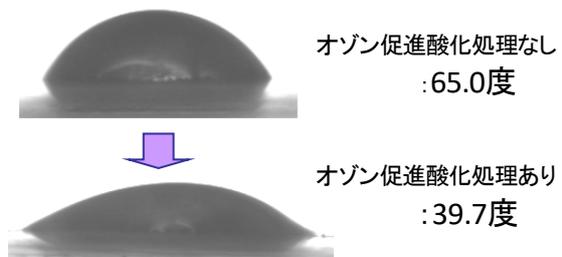


図4 接触角度測定結果

3.2 金属皮膜形成結果

表1の基本条件に従って金属皮膜形成した試験片の断面写真を図5に示した。縦横に交差する炭素繊維の上のエポキシ樹脂を覆うように金属皮膜の形成されている様子が観察された。電解ニッケルめっき処理時間60minで形成した本試験片における金属皮膜厚みは20μmであった。

3.3 90度剥離試験結果

90度剥離試験実施後の試験片概観を図6に示した。エポキシ樹脂または炭素繊維との界面で剥離が起きているものと推察された。

90度剥離試験における引っ張りの進みと密着強

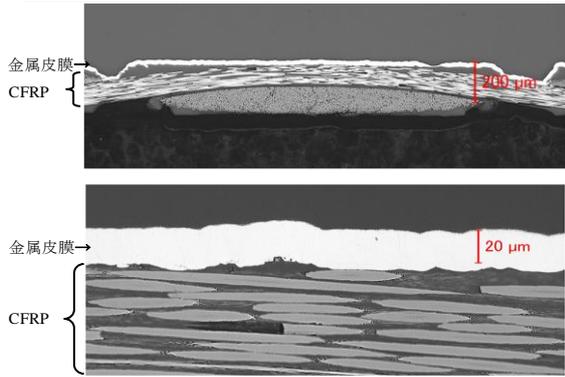


図5 試験片断面写真



図6 試験片概観

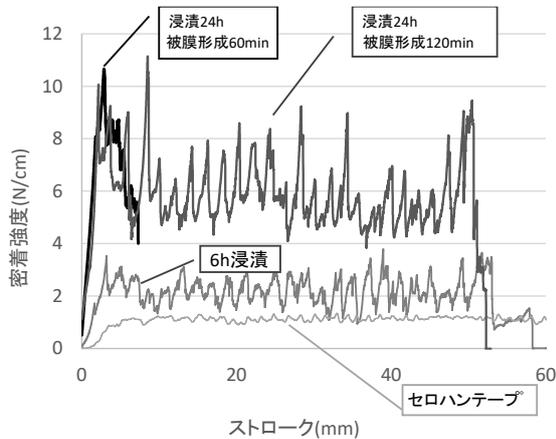


図7 剝離試験測定データ

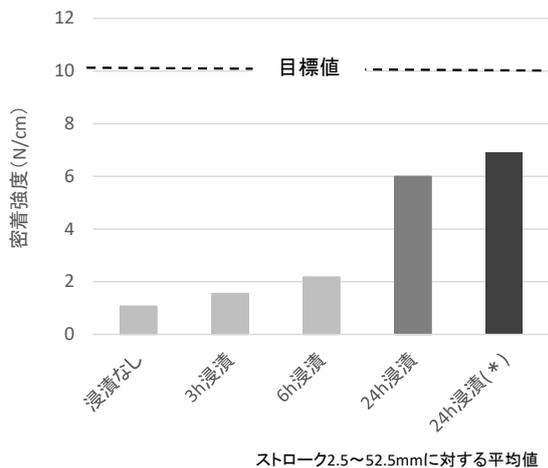


図8 各試験片の平均密着強度

度瞬間値の関係を図7に示した。未処理のエポキシCFRPに貼り付けたセロハンテープに対する測定結果も参考までに示した。

溶媒浸漬時間6h以下の試験片では引っ張り試験が実施可能であった。溶媒浸漬時間24hの試験片では密着強度のより高い値が得られたが、剝離試験途上において金属皮膜が引っ張り応力により破断する事態が生じた。そのため、電解ニッケルめっきによる皮膜形成時間を60min(表1基本条件)から120minとして厚みを増した試験片で剝離試験を実施したところ、金属皮膜が引っ張り応力に耐え、剝離試験が実施可能であった。

3.4 溶媒浸漬の効果

浸漬時間を変えながら作製した各試験片について、引っ張り長さ50mmに対する平均値を図8に示した。

溶媒浸漬なしの試験片にくらべ、溶媒浸漬を行った試験片では密着強度の高い値が得られた。浸漬時間の長いほど密着強度は高くなり、溶媒浸漬による効果が認められた。

3.5 埋め戻しニッケル除外の効果

2.2.3の工程で埋め戻されたニッケルは、オゾン促進酸化処理での触媒としての役割、および電解エッチングでの導電剤としての役割が済んだ後は無用の含有成分である。またエポキシ樹脂へのアンカー効果付与に伴い空隙が出来ていたりなど、後の金属皮膜形成の工程が阻害される可能性がある。そのため、2.2.5に説明した通り、電解エッチ



図9 試験片概観

(左：埋め戻しニッケル除外前、右：除外後)

ング工程の途上で埋め戻しニッケルの除外を行った。埋め戻しニッケル除外前後の試験片の概観を図9に示す。

図8には、埋め戻しニッケル除外を行った試験片についての結果(24h浸漬(*))もあわせて示した。

今回の試験結果によれば、埋め戻しニッケル除外を行った試験片において密着強度の高い結果が得られ、有効性が示唆された。

4 まとめ

昨年度に引き続き、クラック形成、導電材埋め戻し、アンカー効果付与の組み合わせによる前処理手法を伴うめっきプロセスを検討した。

クラック形成手段として溶媒浸漬、アンカー効果付与手段としてオゾン促進酸化処理の工程を新規に導入し、埋め戻しニッケルを金属皮膜形成前に導入するなど諸条件を再検討し、実験を進めたところ以下のことが明らかとなった。

- (1) 前処理終了後における接触角度の測定結果から、オゾン促進酸化処理を行った場合には行わなかった場合よりも濡れ性が向上しており、同処理の有効性が示唆された。
- (2) 金属皮膜形成前に埋め戻しニッケルの除外を行った試験片では、行わなかった試験片と比べ、90度剥離試験により求めた平均密着強度のやや高い値を得、同処理の有効性が示唆された。
- (3) 溶媒浸漬なしの試験片にくらべ、溶媒浸漬を行った試験片では密着強度の高い値が得られ、また浸漬時間の長いほど密着強度は高くなり、溶媒浸漬による効果が認められた。

以上の諸検討により、エポキシCFRP上に密着強度6.8N/cmのニッケルめっき皮膜を形成することに成功した。

ただし本研究テーマにおいては、幅広い用途と加工に耐える密着強度として求められる10N/cm²を目標値としており、未だ到達していない。

また本技術をCFRTPに適用した場合の効果の

検証についても今後の課題である。

電解エッチング工程の条件設定等の検討により更に高い密着強度の実現を目指すとともに、業界や関係機関と協力しながら成果の普及を図りたい。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多大な御指導をいただいたオフィス吉田、吉田忠様に感謝の意を表します。

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) 石川隆司:CFRPの最新技術と各産業分野への応用の現状と展望, 工業材料, **68**, 3(2020)18
- 3)熊谷知哉, 須川真希代, 出口貴久:炭素繊維強化樹脂(CFRP/CFRTP)へのめっき技術の開発(第一報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **17**, (2019)
- 4) 熊谷知哉, 出口貴久, 須川真希代:炭素繊維強化樹脂基材の表面にめっき皮膜を有する物品の製造方法, 特願 2019-174171
- 5) 電気鍍金研究会:めっき教本, 日刊工業新聞社, (2004) 243
- 6) 斉藤均:めっき技術の高度化に関する研究, 茨城県工業技術センター研究報告, **16**, (1987)
- 7) 菅澤正己, 金賢夏, 尾形敦:ゼオライトに担持した金属種のオゾン分解触媒としてのVOC分解に及ぼす効果, SCEJ75th Annual Meeting (Kagoshima, 2010)