

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15045

研究課題名（和文）特殊形状めっき膜を用いた金属-CFRTPマルチマテリアル接合技術の開発

研究課題名（英文）Development of metal-CFRTP multi-material joining technology using special shape electrodeposited film

研究代表者

小林 竜也（Kobayashi, Tatsuya）

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：00847486

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：自動車用構造材のマルチマテリアル化において、異種材料接合技術は重要な要素である。本研究では、特殊形状めっき膜を用いた異種材料接合技術を実用化することを目指した。微細な凹凸を形成するNi-Cu合金めっき膜の生成メカニズムを電気化学的手法によって解明し、それを用いたステンレス鋼/炭素繊維強化熱可塑性プラスチック（CFRTP）およびアルミニウム合金/CFRTP接合体の接合特性に及ぼすNi-Cu合金めっき浴組成の影響を明らかにした。さらに、Ni-Cu合金めっき膜を施したステンレス鋼およびアルミニウム合金とCFRTP間のガルバニック腐食挙動を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、樹状構造体を有するNi-Cu合金めっき膜を付与した金属とCFRTPとの接合において、めっき浴組成と接合特性の関係を明らかにしたことで、提案する異種材料接合プロセスに関して知見が得られたものとする。また、耐食性について、金属とCFRTPを直接接合した場合は金属とCFRTP中の炭素繊維の電位差に起因し金属が腐食されることが問題となるが、対策法を検討した異種材料接合技術に関する報告は少ない。本研究では、金属とCFRTPの腐食挙動を電気化学的に検証し、Ni-Cu合金めっき膜による耐食性の効果を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Dissimilar material joining technology is an important element in the multi-materials of automotive structural materials. This study aimed to develop a practical joining technology for dissimilar materials using special shape electrodeposited films. The formation mechanism of Ni-Cu alloy electrodeposited films with fine irregularities was elucidated by electrochemical methods. The effect of Ni-Cu alloy plating bath composition on the joining properties of stainless steel/carbon-fiber-reinforced thermoplastic (CFRTP) and aluminum alloy/CFRTP joints using the Ni-Cu alloy electrodeposited films was determined. Furthermore, the galvanic corrosion behavior between stainless steel and aluminum alloy with the Ni-Cu alloy electrodeposited films and CFRTP was clarified.

研究分野：材料工学

キーワード：異種材料接合 マルチマテリアル めっき CFRTP ステンレス鋼 アルミニウム合金 引張せん断試験  
ガルバニック腐食

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

自動車業界では、燃費および電費の効率向上に向けた車体の軽量化を目指し、マルチマテリアル化技術の開発を進めている。これは、従来材の鋼に限定することなく、アルミニウム合金や炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (Carbon-fiber-reinforced thermoplastic: CFRTP) などの多種多様な材料を採用することで軽量化を図る手法である。このマルチマテリアル化の中核を担うのが異種材料接合技術であり、特に金属とプラスチックの異種材料接合は技術確立および実用化が急がれている。金属とプラスチックの接合は、機械的締結や接着により実現されているが、部材軽量化や揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds: VOC) 問題に対する環境負荷の低減といった課題を解決するため、マルチマテリアル接合技術への関心が高まっている。

研究代表者は、これらの問題を解決する新たな接合技術として、電気めっき法により形成された特殊形状めっき膜を用いた金属とプラスチックの異種材料接合法を提案した。その方法とは、金属表面に微細な凹凸を有する三次元構造めっき膜を生成し、熱可塑性プラスチックとのアンカー効果により金属とプラスチックを接合する。様々な金属とプラスチックが接合可能であり、接合時の加圧力が小さく、形状や厚さの制限がないことに利点がある。

### 2. 研究の目的

本研究は、特殊形状めっき膜を用いた異種材料接合における各種特性を評価することを目的とする。はじめに微細凹凸の形成が可能な Ni-Cu 合金めっき膜の生成過程に影響を与えるめっき浴中の Ni および Cu イオン濃度と電位の影響を電気化学測定により調査した。次に、Ni-Cu 合金めっき膜を付与した金属と CFRTP を接合した試験片について、引張せん断試験による接合強度評価と疲労試験による疲労特性評価を通じて、新規接合法の有効性を評価した。さらに、NaCl 水溶液中に金属試験片と CFRTP 試験片を浸漬させ、ガルバニック電流を取得し、Ni-Cu 合金めっき膜有無における耐食性の優劣を明らかにした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 特殊形状めっき膜の生成メカニズム調査

Ni-Cu 合金めっき膜を生成する Ni-Cu 合金浴の電析挙動を調査するため、電気化学測定装置を用いて、Linear sweep voltammetry (LSV) によるカソード分極測定を行った。表 1 に LSV 試験に使用した浴組成を示す。電極系は、作用極を Zn/Ni 膜付 Al 板、対極を Pt 線、参照極を Ag/AgCl とした。電位範囲 0 V ~ -1.5 V、掃引速度 10 mV/s、液量 50 mL の条件で測定を行った。また、Zn/Ni 膜付 Al 板に対し、電位を -0.5 V、-1.0 V、-1.5 V にそれぞれ固定して Ni-Cu 合金めっき膜を生成した。

#### (2) 特殊形状めっき膜を用いた金属と CFRTP の接合性評価

被接合材として CFRTP (樹脂: ポリアミド 6、 $10 \times 45 \times 3.0 \text{ mm}^3$ ) を、被めっき材としてステンレス鋼 SUS304 ( $10 \times 45 \times 1.5 \text{ mm}^3$ ) とアルミニウム合金 A5052 ( $10 \times 45 \times 1.5 \text{ mm}^3$ ) を用意した。めっき部位の面積を  $10 \times 5 \text{ mm}^2$  とし、SUS304 は下地 Ni めっき膜、A5052 は下地 Zn/Ni めっき膜を生成した。次に下地めっき膜の上に Ni-Cu 合金めっき膜を生成した。Ni-Cu 合金浴は表 1 に示す浴組成 No. 1~3 を使用した。めっき条件は電流密度  $100 \text{ mA/cm}^2 \times 2 \text{ min}$  とした。次に、めっき膜が付与された金属試験片を 200 に加熱し、CFRTP との接合を行った。接合条件は、荷重を 5.0 N、接合時間を 5 min とした。

試験片作製後、万能材料試験機を用いて、ISO19095 に基づき引張せん断試験を実施した。引張速度は 10 mm/min、試験温度は室温とした。また、油圧サーボ疲労試験機を用いて引張せん断疲労試験を実施した。条件は、室温、周波数 10 Hz、応力比 0.1、応力振幅 6~12 MPa とした。試験後に破面観察を行い、破断部の位置を推定した。

#### (3) ガルバニック腐食試験による耐食性評価

CFRTP を正極、金属試験片を負極に接続し、0.06 mol/L NaCl 水溶液に浸漬させ、極間距離を 40 mm に保持した。測定期間は 96 h とし、0~24 h を 25、24~72 h を 60、72~96 h を再度 25 となるよう温度を制御し、大気開放かつ液静止の条件下で両極間に流れるガルバニック電流を測定した。また、ガルバニック電流測定前後の金属試験片について外観観察を実施した。

表 1 各めっき浴の組成と濃度

No.	Concentration [g/L]			
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Ni (NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NNaO <sub>3</sub> S·2H <sub>2</sub> O
1	15	150	30	0.2
2	15	300	30	0.2
3	15	450	30	0.2
4	15	0	30	0.2
5	0	450	30	0.2

#### 4. 研究成果

##### (1) 特殊形状めっき膜の生成メカニズム調査

図1に各めっき浴のLSV曲線を示す。浴組成 No. 4の硫酸銅浴は、電位-0.3 V以降では電流密度は緩やかに増加した。これは、めっき浴中のCuイオン濃度が低く、拡散限界が生じているからである。No. 5のスルファミン酸ニッケル浴は、Niイオンの還元開始点は約-0.8 Vであり、それ以降の電位で電流密度は急激に増加した。したがって、Niの生成は電荷移動によって制御されている。No. 1~3のNi-Cu合金浴は、-0.8 V以上の電位でNi-Cu合金めっきが形成され、負電位の上昇に伴いNiの生成速度が増加した。また、めっき浴中のスルファミン酸ニッケル濃度が高いほどグラフの傾きが大きくなる傾向が見られた。これは、めっき浴中のNiイオン濃度が増加したことでNiの生成速度が上昇したからである。

図2に浴組成 No. 1~3における各電位で生成しためっき膜の表面写真を示す。これより、スルファミン酸ニッケル濃度に関わらず、電位-1.0 Vおよび-1.5 Vで樹状構造体を持つめっき膜の生成が確認された。電位-1.5 Vにおいて、浴組成 No. 1 (スルファミン酸ニッケル濃度 150 g/L)では最大径 20 μm、No. 3 (スルファミン酸ニッケル濃度 450 g/L)では最大径 30 μmの構造体があり、また、No. 3はNo. 1に比べて構造体の数が少ないことがわかった。以上より、構造体を持つNi-Cu合金めっき膜は、Cuイオン濃度が低くNiイオン濃度が高い合金浴において、一定以上の負電位を印加することで生成されることがわかった。Ni-Cu合金浴において構造体が形成されるメカニズムは以下の通りである。Cuイオンは、Cuの生成により板表面近傍で枯渇し、バルク溶液から最短拡散距離でCu結晶核上部で還元される。これにより、Cuめっきは高さ方向に成長する。一方、Niは、Niイオンが豊富に存在することから、等方的に成長し横方向へのCuの成長を抑制する。その結果、めっき膜上に構造体が形成される。ここで、高Niイオン濃度かつ高負電位の場合、図1に示すようにNi析出速度が上昇するため、NiめっきがCu結晶核を覆ってしまい、構造体の生成が阻害される。しかしながら、一部の構造体が成長したことで、その構造体上部でCuイオンが優先的に還元する。これにより、浴組成 No. 3、電位-1.5 Vのめっき膜は構造体の最大径が大きい、数が少なくなったと考えられる。

##### (2) 特殊形状めっき膜を用いた金属とCFRTPの接合性評価

図3にめっき膜を付与したA5052とCFRTPを接合した接合試験片の断面SEM写真を示す。これより、A5052とCFRTPの接合界面において突起状の構造体が確認された。これは、(1)で述べた樹状の構造体と同じである。さらに、めっき浴中のスルファミン酸ニッケル濃度が高いほど、この構造体の幹部分が太く形成されることが明らかとなった。元素マッピング分析より、構造体からはNiおよびCuが検出された。また、接合界面には空隙やき裂がなく接合されていることを確認した。

図4に引張せん断試験による接合強度の測定結果を示す。SUS304/CFRTP試験片では、本条件における平均接合強度は10 MPa以上を示した。これは、エポキシ樹脂による接着接合同等以上の接合強度であり、特殊形状めっき膜を用いた接合においても十分な強度が得られることが明らかとなった。また、めっき浴中のスルファミン酸ニッケル濃度が高いほど、接合強度が高くなる傾向が見られた。これは、上述の通り、構造体の幹部分が太くなったために破断しにくくなり、接合強度が上昇したと考えられる。特に、浴組成 No. 3の接合強度は18.4 MPaであり、どの

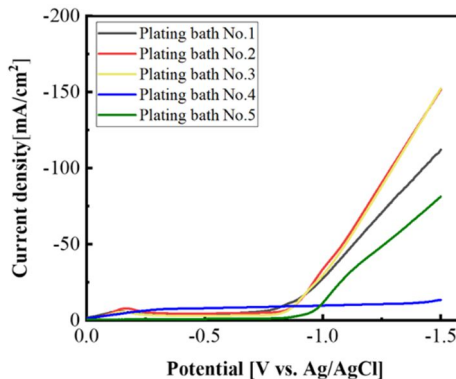


図1 各めっき浴のLSV曲線

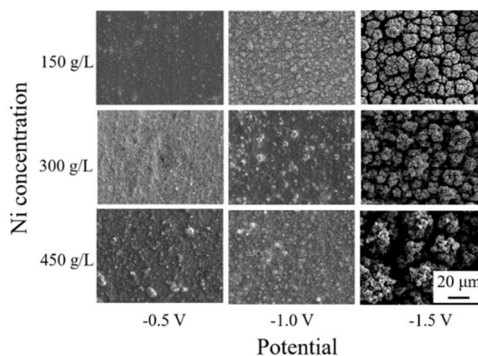


図2 めっき膜表面写真  
(浴組成No. 1~3, 時間: 180 s)

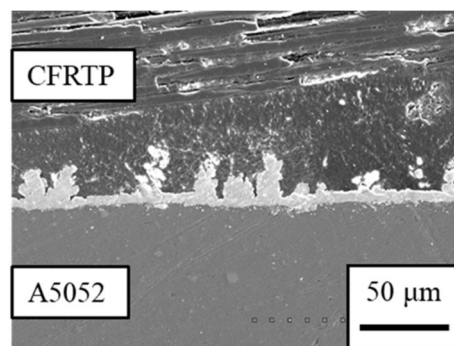


図3 接合部断面写真  
(浴組成No. 2)

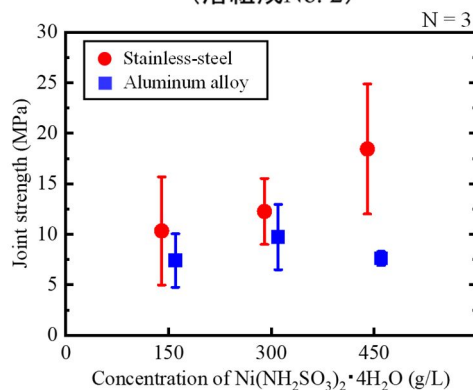


図4 各接合試験片の引張せん断強度

条件よりも高い接合強度を示した。一方、A5052/CFRTP 試験片では、得られた平均接合強度は7~10 MPaの範囲であり、SUS304/CFRTP 試験片と比較して低い傾向にあった。

図5に引張せん断試験後の破面観察結果に基づいた各接合試験片における破断箇所の模式図を示す。SUS304/CFRTP 試験片では、下地 Niめっき膜/Ni-Cu 合金めっき膜界面、Ni-Cu 合金めっき膜、CFRTP の樹脂部で破断が観察された。また、A5052/CFRTP 試験片では、A5052 と下地 Zn/Ni めっき膜の界面、Ni-Cu 合金めっき膜、CFRTP の樹脂部で破断が観察された。界面での破断について、下地 Zn/Ni めっきの生成過程で置換めっきが生じたため、A5052 との密着性が低下したことが考えられる。

図6に引張せん断疲労試験による各接合試験片の応力振幅と破断サイクル数の関係を示す。同じ応力振幅下において、SUS304/CFRTP 試験片は A5052/CFRTP 試験片より破断サイクル数が大きく、疲労特性に優れていることが明らかとなった。試験後の破面観察より、SUS304/CFRTP 試験片では、SUS304 側の破断部には CFRTP の樹脂および炭素繊維が、CFRTP 側の破断部には CFRTP の一部が剥離した跡が観察された。A5052/CFRTP 試験片では、A5052 側の破断部には金属光沢が、CFRTP 側にはめっき膜の一部が付着していることが確認された。以上より、SUS304/CFRTP 試験片では CFRTP 部、A5052/CFRTP 試験片ではめっき層内で破断が生じたことが明らかとなった。SUS304/CFRTP 試験片と比較し A5052/CFRTP 試験片の接合性が劣る理由として、引張せん断試験と同様に、下地めっき膜の生成状態が要因と考える。

### (3) ガルバニック腐食試験による耐食性評価

図7に SUS304/CFRTP 試験片および A5052/CFRTP 試験片のめっき膜有無におけるガルバニック電流の経時変化を示す。SUS304 では、めっき膜無しの場合には $-0.87 \sim -0.78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、めっき膜有りの場合は $-1.73 \sim -0.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の極微少なガルバニック電流が生じた。A5052 では、24~72 hにおいて、めっき膜無しの場合には $-85 \sim -108 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、めっき膜有りの場合は $-62 \sim -89 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のガルバニック電流が生じた。これより、めっき膜有りではガルバニック電流が小さくなることが明らかとなった。このことから、A5052 に Ni-Cu 合金めっき膜を施すことで、耐食性が向上することがわかった。

図8にガルバニック腐食試験前後のめっき膜付試験片表面の光学顕微鏡観察結果を示す。Ni-Cu 合金めっきを施した SUS304 では、めっき部に Cu 系の青色腐食物が生成した。また、SEM による表面観察から、腐食試験によって Ni-Cu 合金めっき膜の樹状構造体が丸みを帯びた形状に変化することが明らかとなった。一方、Ni-Cu 合金めっき膜を施した A5052 では、めっき部には Cu 系の青色腐食物と Al 系の白色腐食物が生成されていた。すなわち、一部のめっき膜生成箇所では A5052 が露出していることがわかった。これについて、下地めっき膜の生成状態を改善することによって耐食性をさらに向上することが可能と考える。

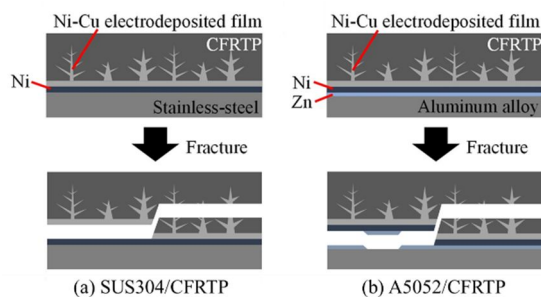


図5 各接合試験片におけるき裂伝播経路の模式図

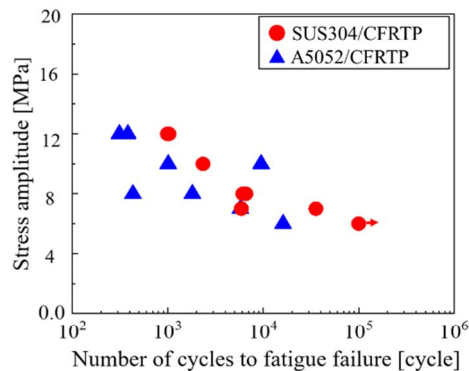


図6 応力振幅と破断繰返し数の関係

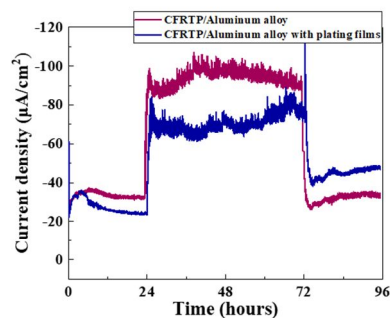
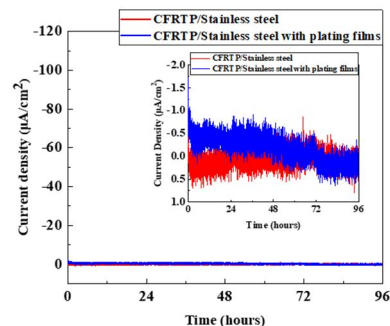


図7 各金属試験片とCFRTP間のガルバニック電流密度挙動

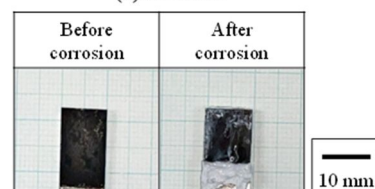
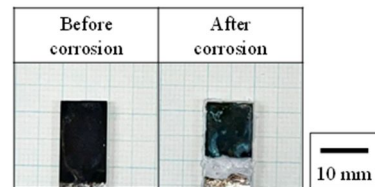


図8 ガルバニック腐食試験前後の各金属試験片の外観

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kobayashi Tatsuya, Kubo Akifumi, Shohji Ikuo	4. 巻 -
2. 論文標題 Formation of Cu-Ni Alloy Plating Film for Improving Adhesion between Metal and Resin	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MC2022002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi T., Shohji I.	4. 巻 1
2. 論文標題 Joining process of dissimilar materials using three-dimensional electrodeposited Ni-Cu film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials and Manufacturing Processes	6. 最初と最後の頁 1~8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/10426914.2021.1885708	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Tatsuya, Shohji Ikuo	4. 巻 1016
2. 論文標題 Fabrication of Three-Dimensional Microstructure Film by Ni-Cu Alloy Electrodeposition for Joining Dissimilar Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 738~743
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.738	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 特殊めっき膜を用いた金属-CFRTP 接合におけるガルバニック腐食の抑制評価
2. 発表標題 清水 颯, 荘司 郁夫, 小林 竜也
3. 学会等名 Mate 2023(Microjoining and Assembly Technology in Electronics)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Yamazaki, I. Shohji, T. Kobayashi
2. 発表標題 Joining of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic to Metal using Electrodeposited Film
3. 学会等名 3rd International Conference on Materials Science and Engineerin (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三次元構造Ni-Cu合金めっきの生成メカニズムの調査
2. 発表標題 Pham Thai Anh, 荘司郁夫, 小林竜也
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山崎康平、荘司郁夫、小林竜也
2. 発表標題 特殊形状めっき膜を用いた金属/CFRTPの接合特性
3. 学会等名 Mate 2022(Microjoining and Assembly Technology in Electronics)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------