

毒劇物を用いない熱硬化性樹脂 CFRPへのめっき方法

埼玉県産業技術総合センター

材料技術・事業化支援室 化学技術担当

主任研究員 熊谷知哉

2021年11月25日

CFRPへのめっきの必要性

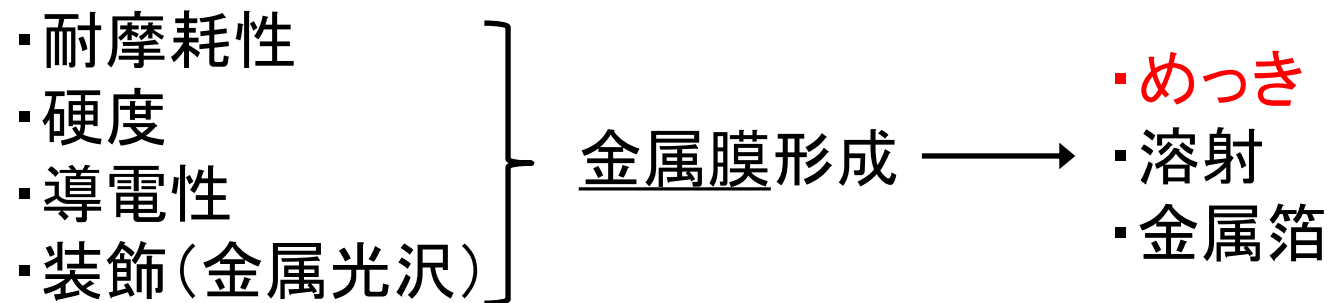


■ 炭素繊維強化樹脂 (CFRP)



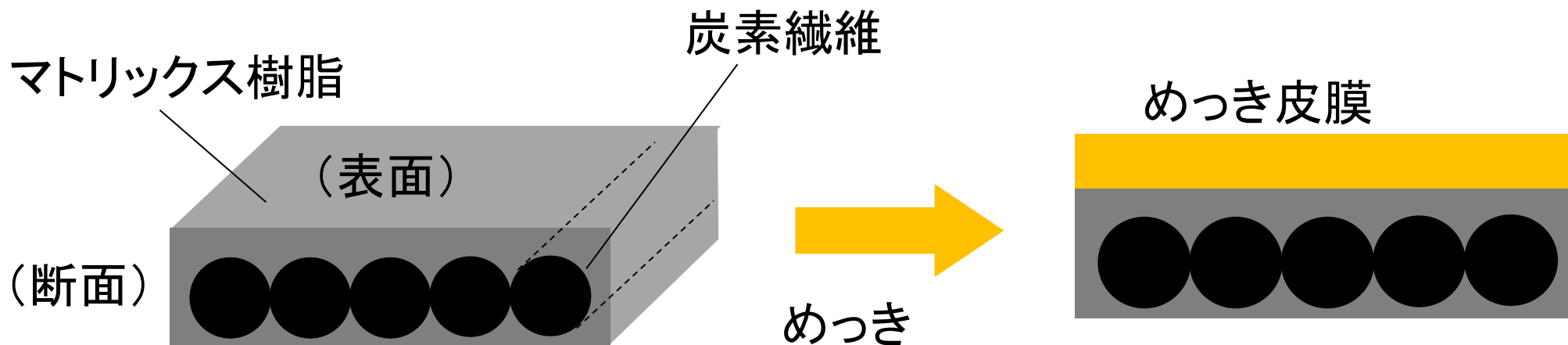
(自動車、航空機、産業機械、エネルギー産業等)

■ CFRP表面は樹脂



▶ (湿式)めっきが作業性、効率の点で有利

従来技術とその問題点

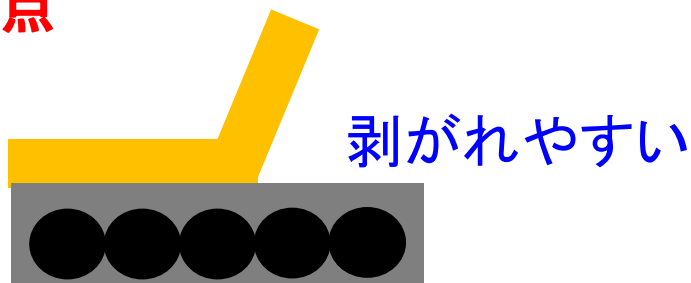


▶CFRPへのめっき＝樹脂へのめっき

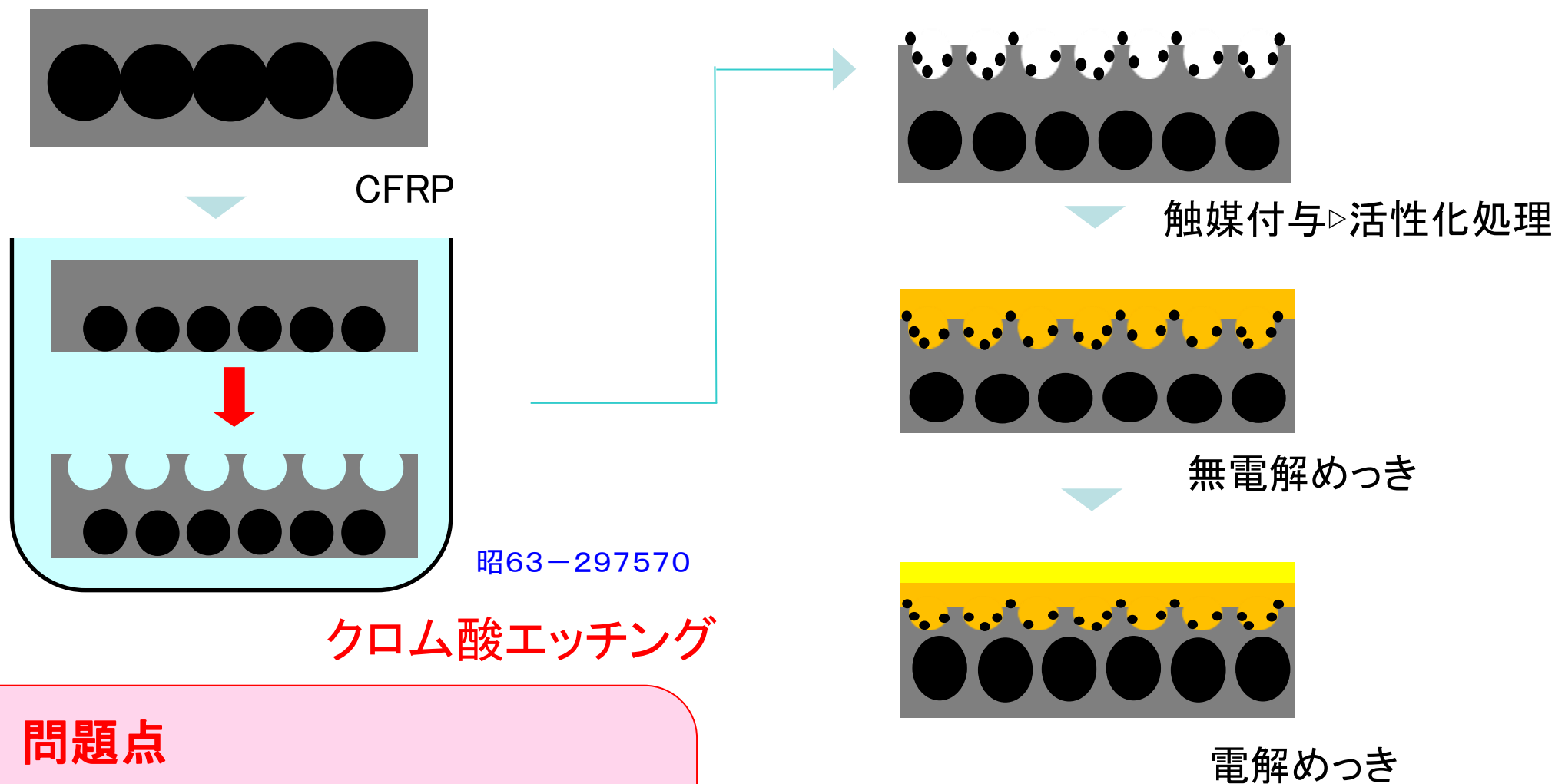
(マトリックスは熱硬化性エポキシ樹脂が大半)

▶CFRPへのめっき≒エポキシ樹脂へのめっき

問題点



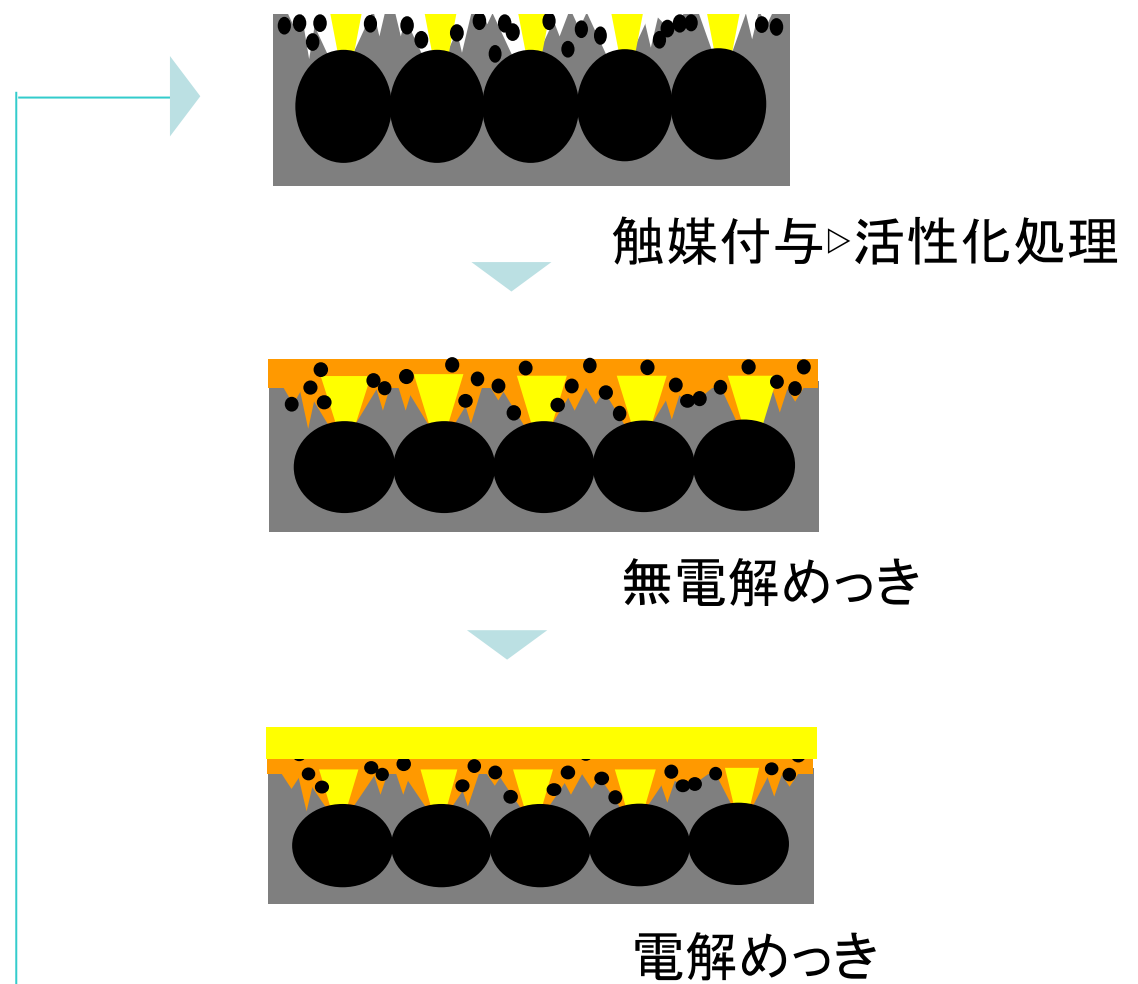
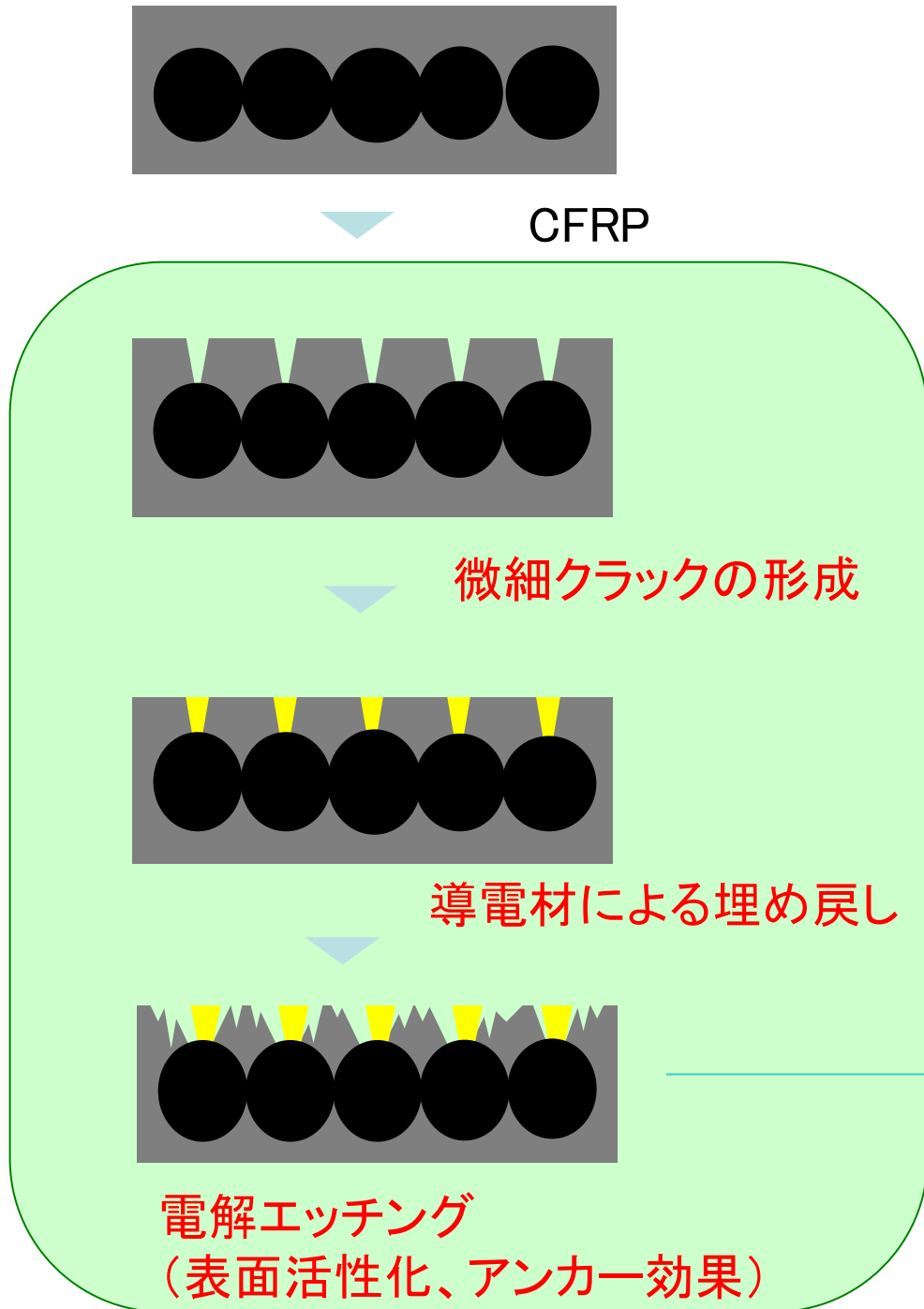
従来技術とその問題点



問題点

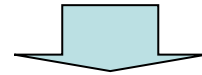
- ・クロム酸など有害物質使用
- ・主にABS樹脂には使えるが、エポキシ樹脂での効果は不明

新技術の特徴

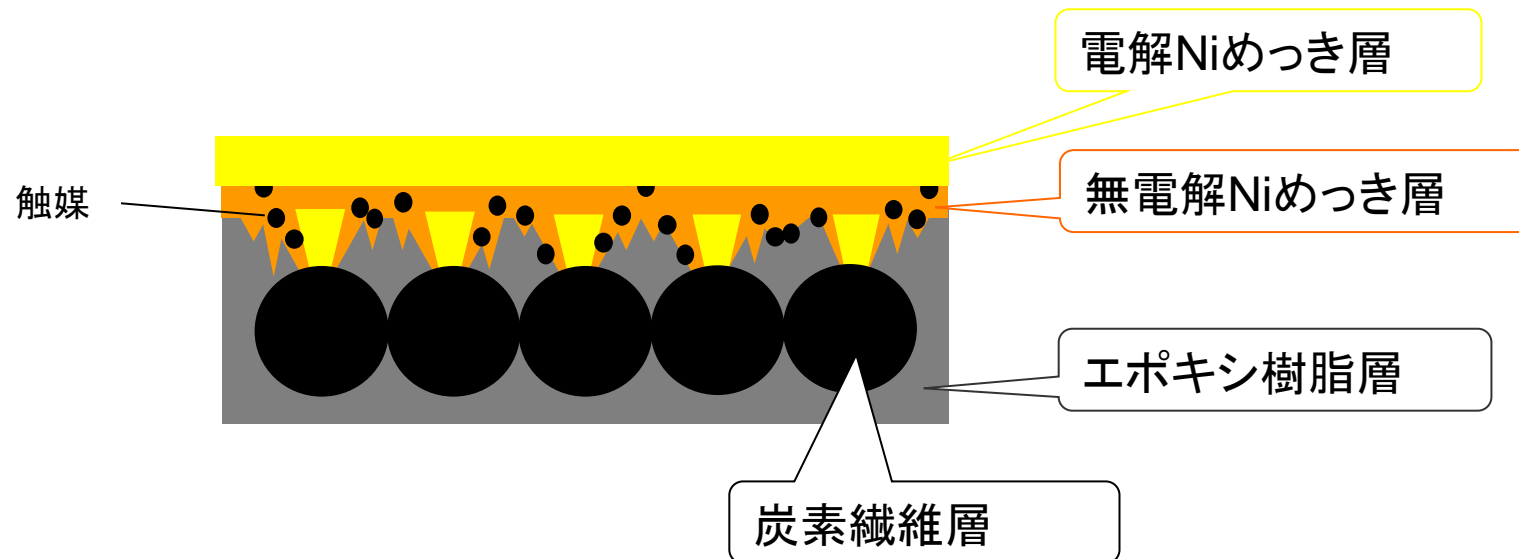


新技術の特徴・従来技術との比較

- ・炭素繊維の導電性をエポキシ樹脂外表面まで誘導
- ・その導電性を活用した前処理とめっき層形成



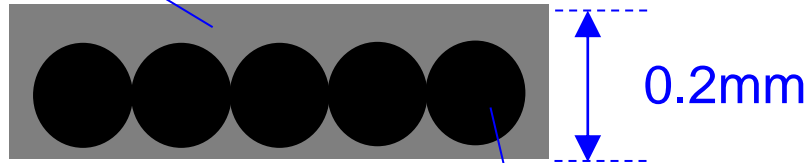
エポキシCFRPに対し、有害物質を使用することなく、丈夫なめっき皮膜を形成できる。



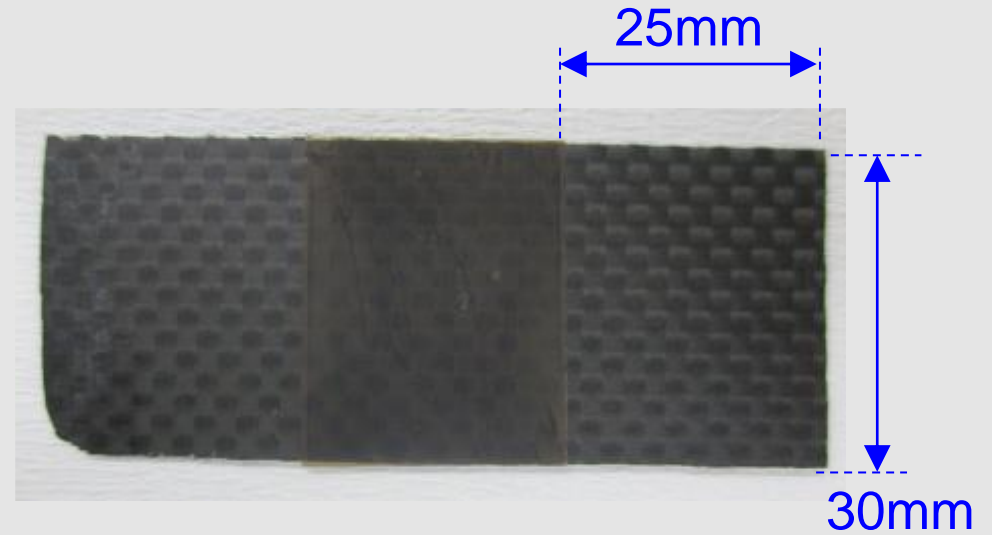
具体的手順

①CFRP試料

マトリックス樹脂



炭素繊維 (CF)



市販品 1層 平織 エポキシCFRP

②微細クラックの生成



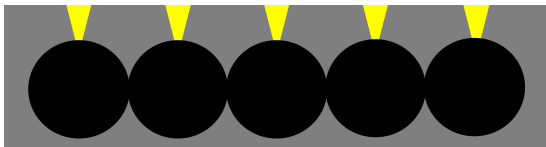
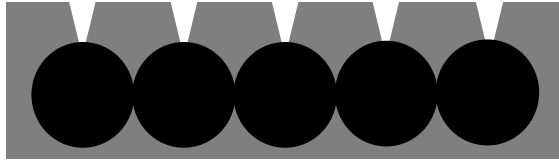
オゾン処理

酸素原料 45000vol-ppm 室温 6h



具体的手順

③導電材料による埋め戻し



ワット浴電解ニッケルめっき

陽極 : ニッケル板
陰極 : 試験片

13mA/cm²、50°C、5min

(めっき液組成)

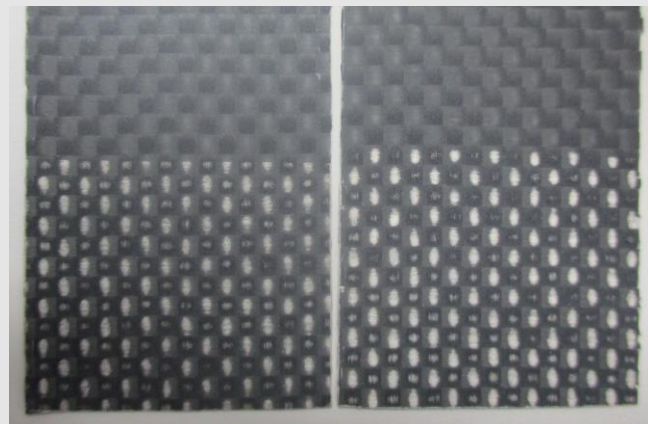
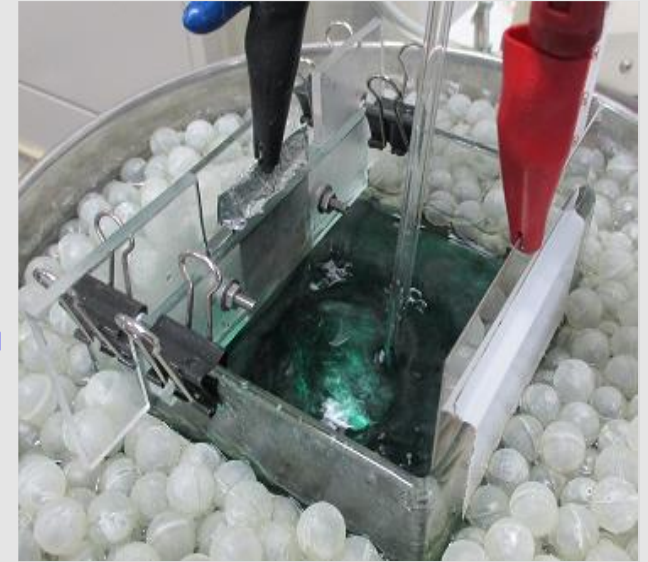
NiSO₄·6H₂O : 240g/L

NiCl₂·6H₂O : 45g/L

B(OH)₃ : 30g/L

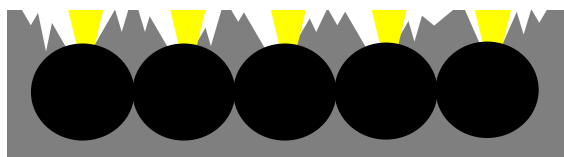
サッカリン酸 : 1g/L

pH : 5~6



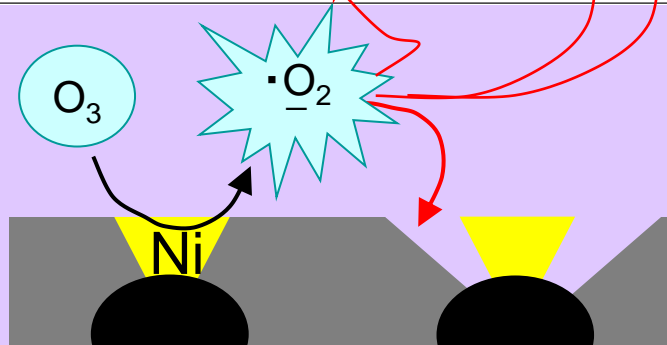
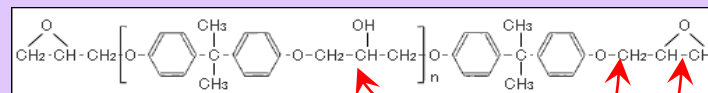
具体的手順

④表面活性化、
アンカー効果付与



オゾン再処理

酸素原料 45000vol-ppm 室温 6h



電解エッチング

陽極: チタン板、
陰極: 試験片

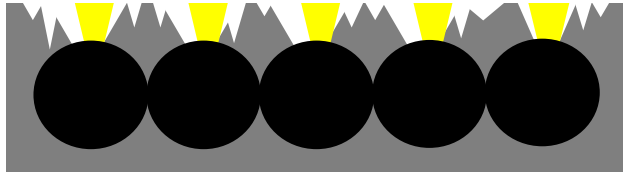
40mA/cm²、10min
or 40mA/cm²、60min
or 190mA/cm²、60min

(電解液)

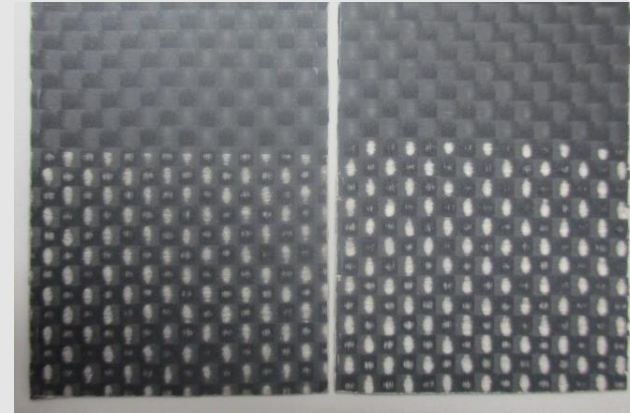
エチレングリコール: 450mL
+ NaCl: 30g



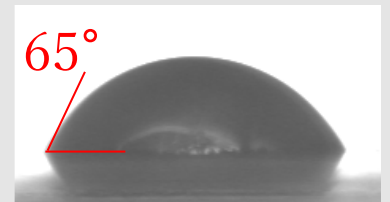
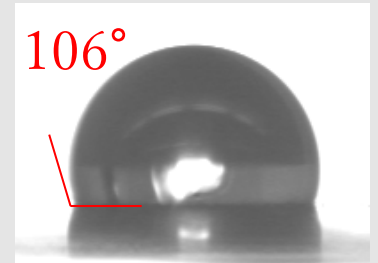
具体的手順



表面の濡れ性評価

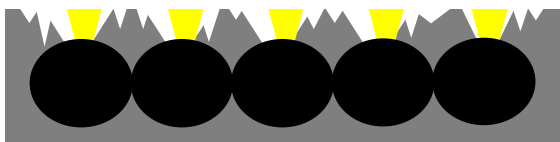


純水2 μ L滴下



具体的手順

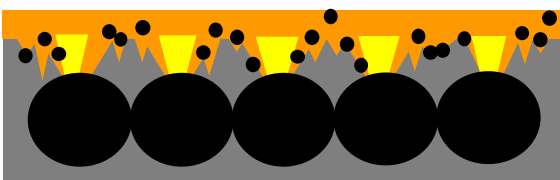
⑤めっき被膜形成



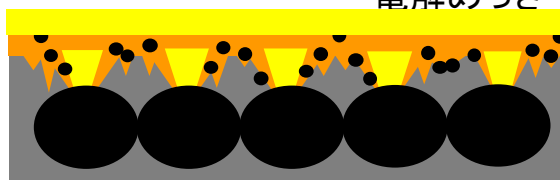
触媒付与、賦活



無電解めっき



電解めっき



テープ引き剥がし

触媒付与

A-30(奥野製薬工業株) 80mL/L、
HCL: 5.5vol-%
室温、2min

触媒賦活

OPC-500 MX-1(奥野製薬工業株)
100mL/L
35°C、5min

無電解めっき

45°C、10min
(めっき液組成)
NiSO₄·6H₂O: 25g/L、
Na₃C₆H₅O₇: 50g/L、
NaH₂PO₂: 25g/L



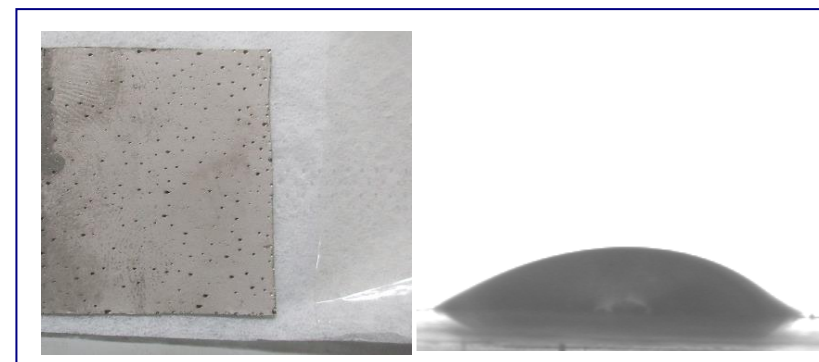
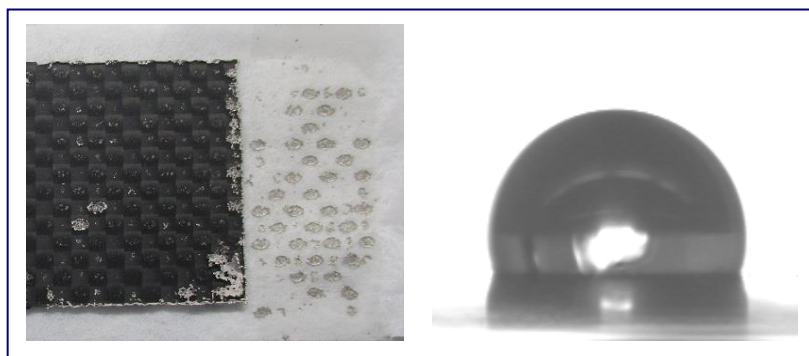
ワット浴電解ニッケルめっき

陽極: ニッケル板、陰極: 試験片

33mA/cm²、50°C、60min
(めっき液組成)
NiSO₄·6H₂O: 240g/L
NiCl₂·6H₂O: 45g/L
B(OH)₃: 30g/L
サッカリン酸: 1g/L pH: 5~6



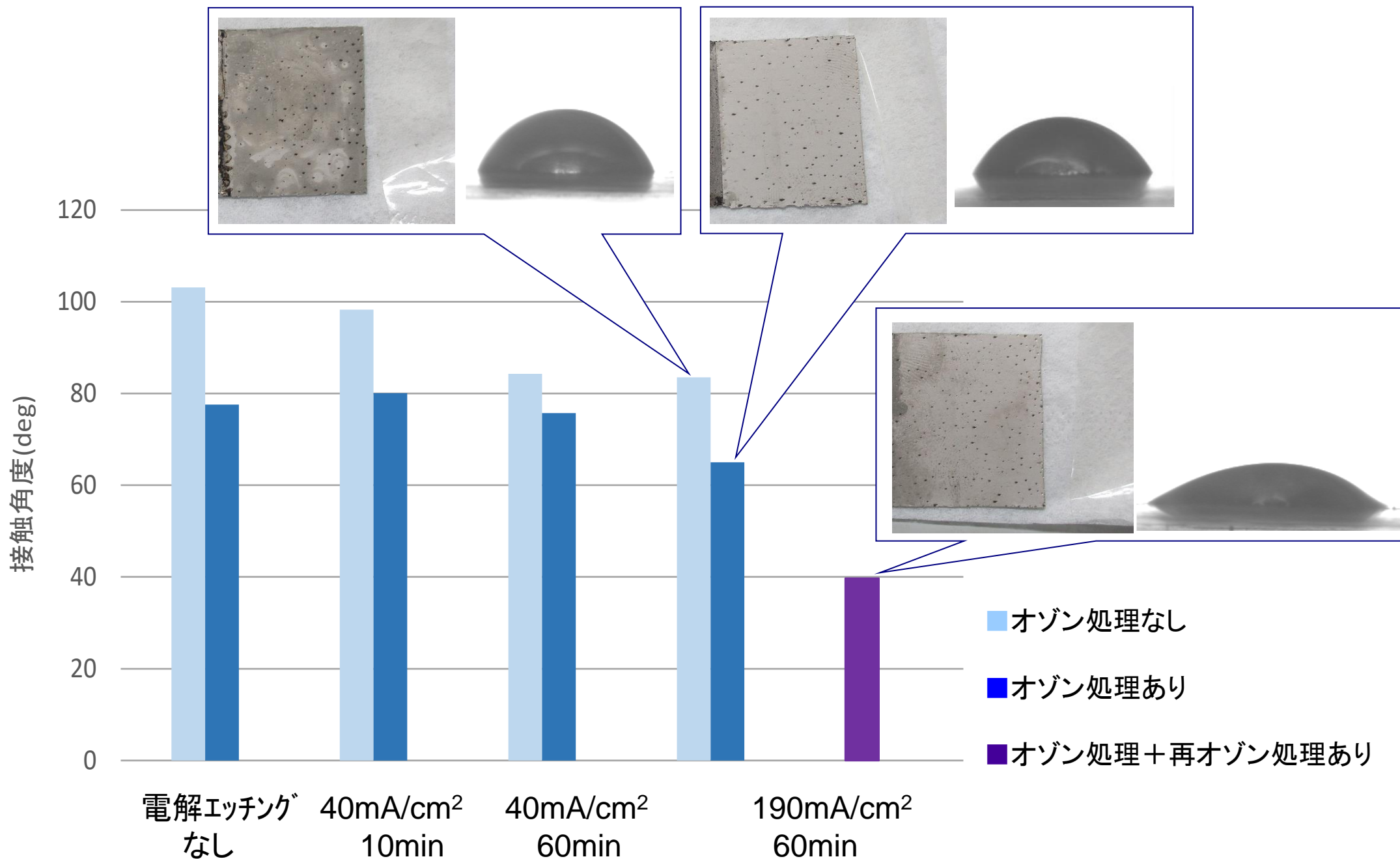
新技術の効果



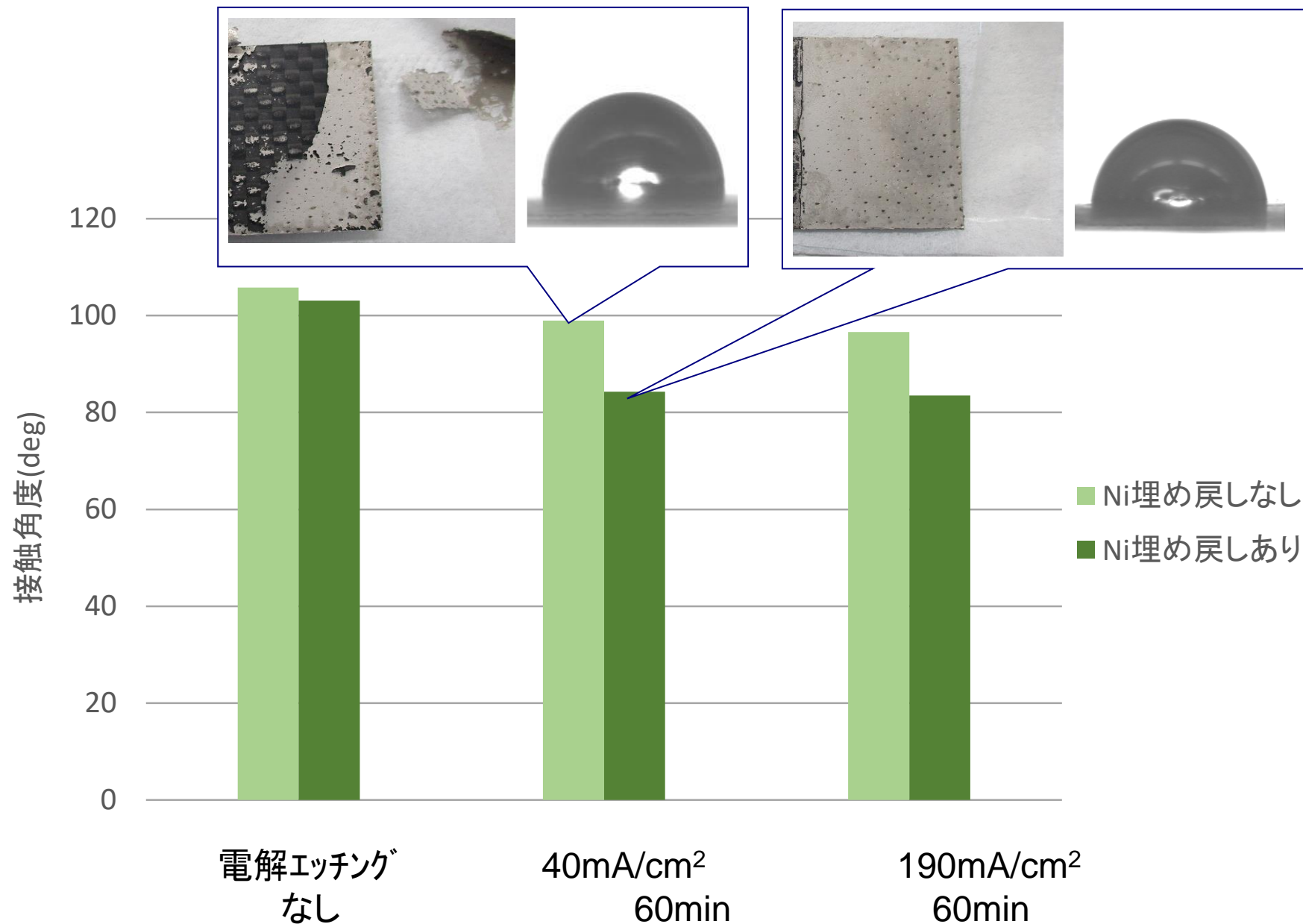
クラック形成(オゾン処理)									●	●	●	●	●	
ニッケル埋め戻し(電解めっき)			●		●		●	●	●	●	●	●	●	
クラック増大 表面活性化	(オゾン再処理)												●	
	(電解エツ チング)	40mA/cm ² ・10min			●				●					
		40mA/cm ² ・60min			●		●				●			
		190mA/cm ² ・60min					●		●				●	●
濡れ性評価	接触角(deg)		100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
			100		100		100		100		100		100	
無電解めっき～電解めっき									●					
テープ試験		×	○	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	

実験結果

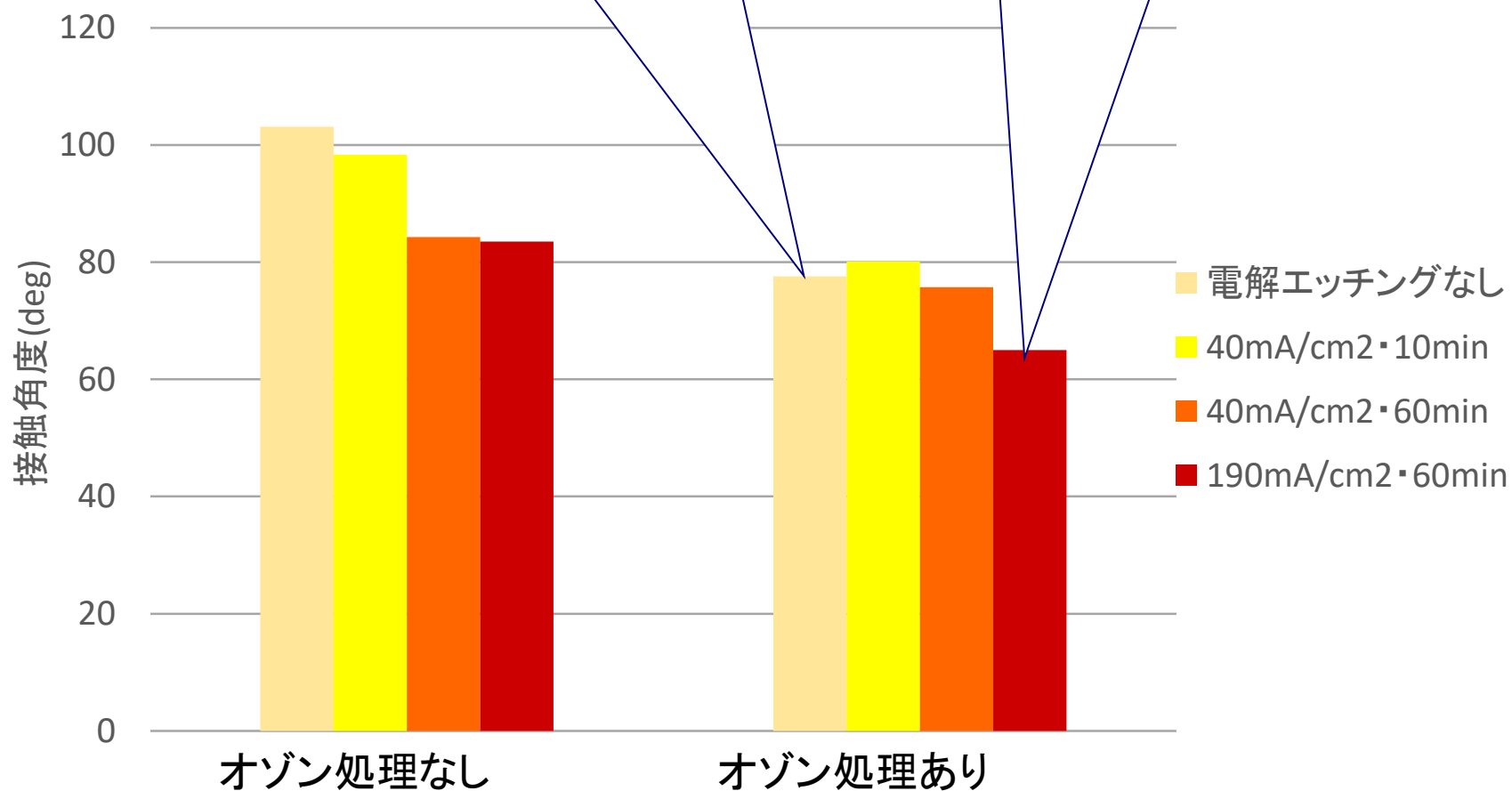
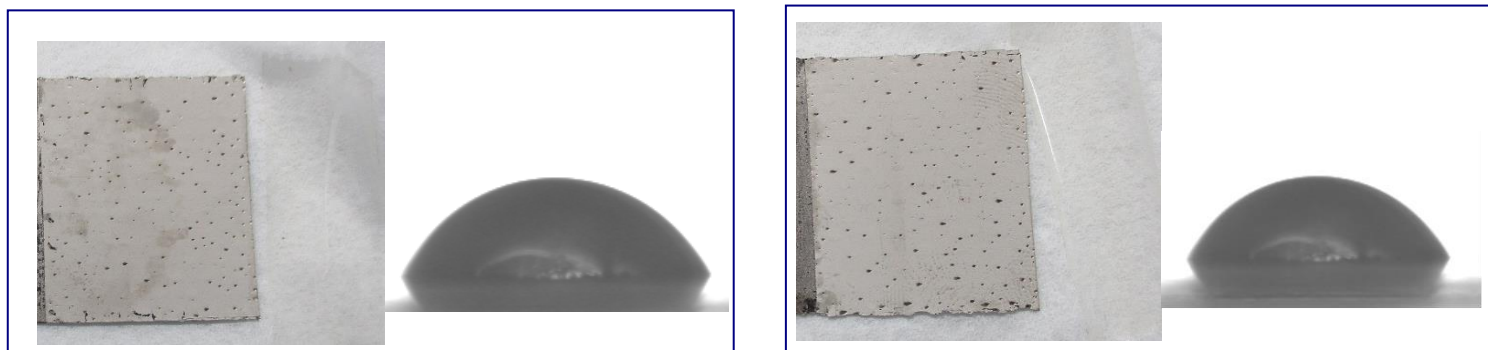
新技術の効果



オゾン前処理有無による接触角度の違い

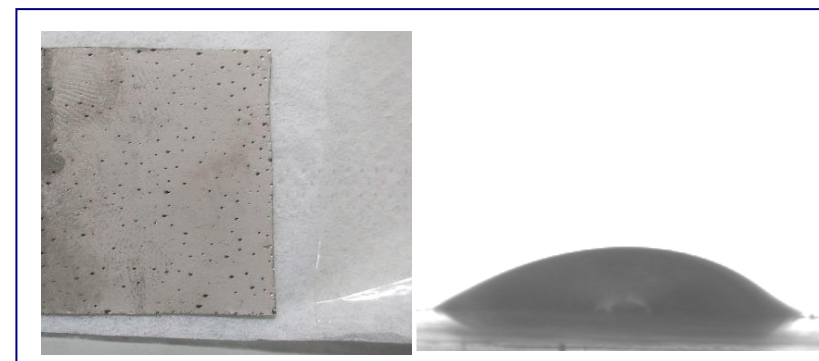
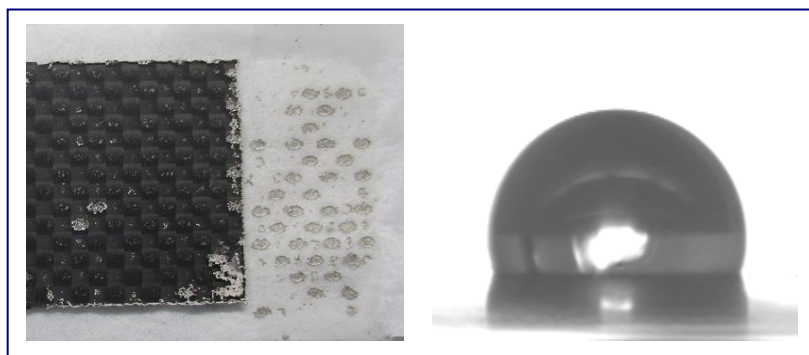


ニッケル埋め戻し処理による接触角度の違い



電解エッチング処理による接触角度の違い

新技術の効果

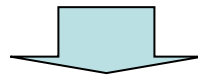


クラック形成(オゾン処理)									●	●	●	●	●	
ニッケル埋め戻し(電解めっき)			●		●		●	●	●	●	●	●	●	
クラック増大 表面活性化	(オゾン再処理)												●	
	(電解エツ チング)	40mA/cm ² ・10min			●				●					
		40mA/cm ² ・60min			●		●				●			
		190mA/cm ² ・60min					●		●			●	●	
濡れ性評価	接触角(deg)	100	100	100	100	100	85	85	80	78	75	65	40	
		無電解めっき～電解めっき												●
		テープ試験												×
														○
														×
														×
														○
														○
														○
														○
														○
														○
														○

実験結果

新技術の特徴・従来技術との比較

- ・炭素繊維の導電性をエポキシ樹脂外表面まで誘導
- ・その導電性を活用した前処理とめっき層形成



エポキシCFRPに対し、有害物質を使用することなく、丈夫なめっき皮膜を形成できる。

補 足

オゾン処理(微細クラック形成)、電気ニッケルめっき(導電材埋め戻し)、電解エッチング(アンカー効果付与)、各操作単独でも相応の効果があり、併用により効果増大

実用化に向けた更なる検討(溶媒浸漬との併用)

CFRP



微細クラック形成



導電材埋め戻し



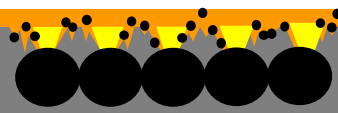
表面活性化、
アンカー効果付与



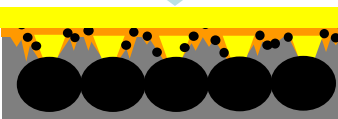
触媒付与>活性化処理



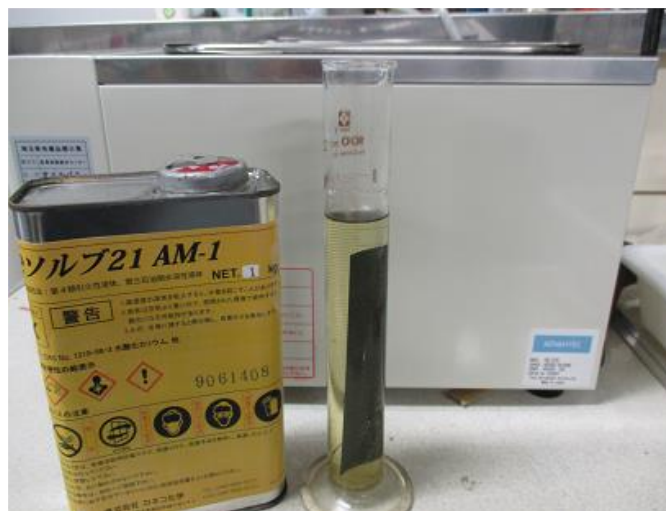
無電解めっき



電解めっき



溶媒浸漬



樹脂溶解剤

市販品

水酸化カリウム ~4wt%
炭化水素系溶剤(主・副)

温度:90°C

浸漬時間:3h、6h、24h



試験片概観(24h浸漬後)



試験片概観(浸漬前)
(重り:55g袋ナット)

実用化に向けた更なる検討(溶媒浸漬との併用)

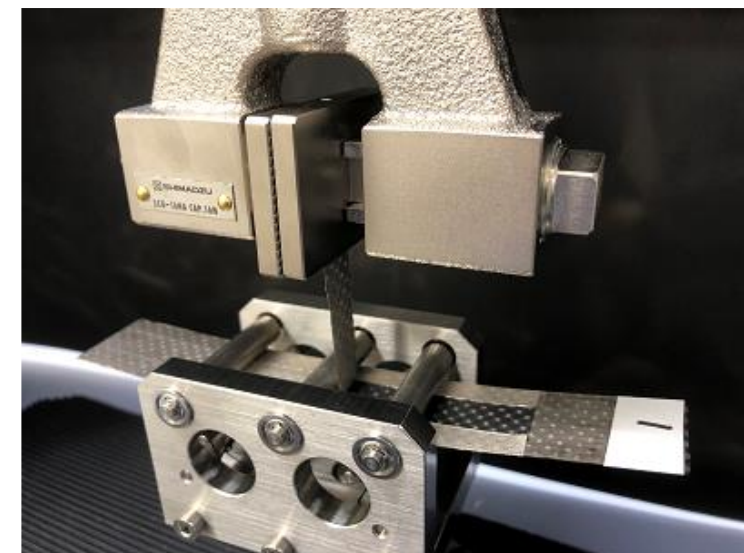
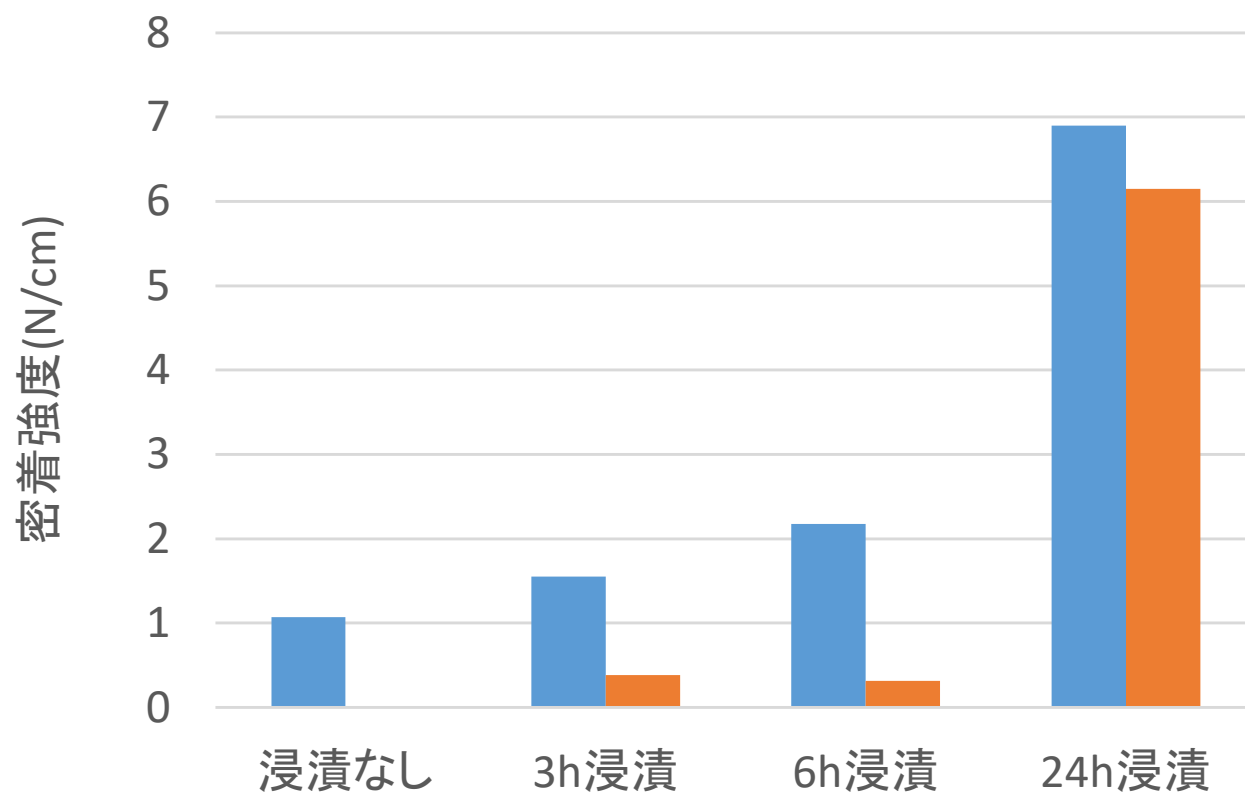


図5 ピール試験機による90度剥離試験結果

■ 溶媒浸漬+オゾン+Ni埋め戻し+電解エッチング+オゾン → 無電解Niめっき → 電解Niめっき

■ 溶媒浸漬 → → → → → → → → → 無電解Niめっき → 電解Niめっき

実用化に向けた課題

- 炭素繊維の導電性を生かした電解エッチング前処理と、樹脂溶解剤浸漬処理との併用により密着強度6.5N/cmを得た。
- 実用化のためには、更に高い密着強度を狙うと同時に、樹脂溶解剤の利用を少なく抑えていく検討が必要である。
- 前処理からめっき被膜形成までの一連の工程を仔細に検討することにより、更なる密着強度向上が期待できる。
 - ex (電解エッチング)PR電解法 / 樹脂溶解剤中での電圧印加・・・
 - (無電解めっき)スルホン基導入 / 無電解めっき液高pH化 / 焼入れ・・・
 - (電解めっき)パルスめっき法・・・

表1 CFRPめっき100m²あたりコスト試算

工程		使用量	費用
原料CFRP	素材	10cm × 10cm	313 円
溶媒処理	試薬	市販樹脂溶解剤14mL	421 円
オゾン処理	酸素、電力、装置メンテ	1g-O ₃	0.73 円
埋め戻し	試薬	硫酸ニッケル6水:1.1g / 塩化ニッケル6水:0.11g / ホウ酸:0.14g / サッカリン酸Na:0.006g / 水酸化ナトリウム:若干	11 円
	電力	0.083Wh	0.0025 円
促進酸化処理	酸素、電力、装置メンテ	1g-O ₃	0.73 円
電解エッチング	試薬	エチレングリコール:26mL / 塩化ナトリウム:1.7g	50 円
	電力	26Wh	0.77 円
無電解めっき	試薬	硫酸ニッケル:1.8g / クエン酸三ナトリウム:3.6g / 次亜りん酸ナトリウム:1.8g / 市販コンディショナー:0.071mL / 市販キャタリスト液:0.57mL / 市販アクセレータ:0.71mL	68 円
電解めっき	試薬	硫酸ニッケル6水:20g / 塩化ニッケル6水:2g / ホウ酸:2.5g / サッカリン酸Na:0.1g / 水酸化ナトリウム:若干	194 円
	電力	1.4Wh	0.043 円
その他	洗浄水	5.7L	2.3 円
	洗浄用アセトン	11mL	21 円

注1)電極等の消耗費、温調用電力、人件費、諸加工費含まない。

注2)オゾン発生費は、富塚和男:最新のオゾン利用技術:紙・パ技協誌 第50巻第2号(1996)より引用

試薬代:768円

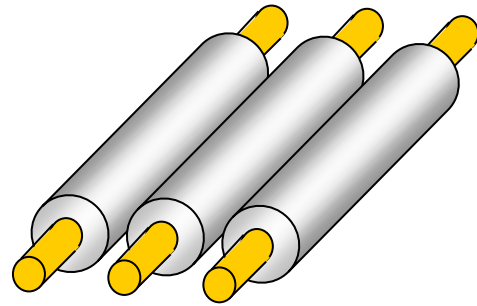
電力代他:2.3円

めっき代計:771円

想定される用途

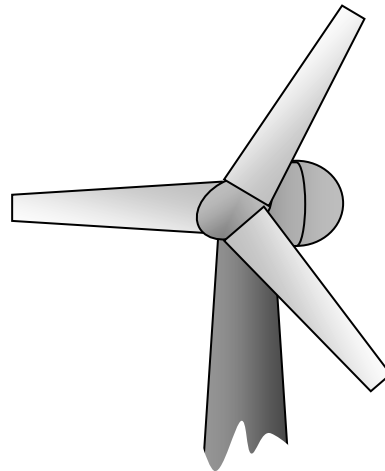
■ 耐摩耗性が要求される生産機械

- ・搬送ロール
- ・ガイドロール



■ 導電性が要求される屋外構造物

- ・風力発電機
- ・避雷針



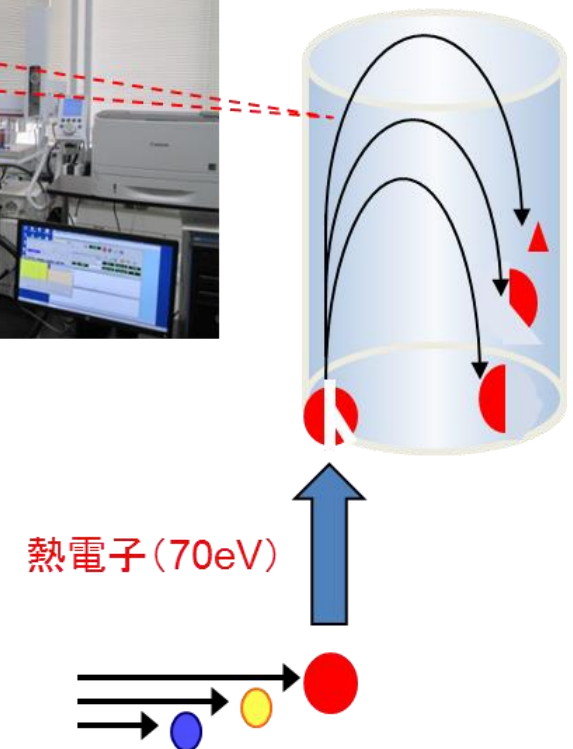
■ 軽量化が要求される輸送機部品

- ・自動車フロントサスペンションストラット

■ 化学分析装置

- ・最先端の質量分析手段
(TOFフライトチューブ内壁)

特開2012-064437



企業様へ期待すること

- 今回お示した方法を、企業様のご経験と技術で深彫りすることにより、更なる密着強度向上を得られると考えています。
- 企業様にもお試しいただくと共に、受託研究、共同研究等も視野に意見交換を進めていければ幸いです。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 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
- 出願番号 : **特開2021-50387**
- 出願人 : 埼玉県
- 発明者 : 熊谷知哉、出口貴久、須川真希代

その他の参考文献

- ・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
埼玉県産業技術総合センター研究報告 第18巻(2020)
- ・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
埼玉県産業技術総合センター研究報告 第17巻(2019)

お問い合わせ先

埼玉県産業技術総合センター 企画総務室
企画担当 主任 大澤 直幸

TEL 048-265-1368

FAX 048-265-1334

e-mail osawa.naoyuki@pref.saitama.lg.jp