

研究報告 2019 (KISTEC Annual Research Report, 2019)

【研究開発部】

戦略的研究シーズ育成事業

研究テーマ：3D ナノ界面を有する異種接合技術の開発

◆総括・業績..... 241

研究代表者 早稲田大学 細井 厚志

3D ナノ界面を有する異種接合技術の開発

研究代表者：早稲田大学 細井 厚志

【基本構想】

本プロジェクトは、自己組織化により金属表面に高秩序、高密度なナノ空間構造体を創製し、炭素繊維強化熱可塑性プラスチック（CFRTP）積層板と金属の新しい接合技術を開発し、力学的特性と接合・破壊メカニズムを明らかにしたうえで、ボルトレス構造のための異種材料直接接合技術を確立することを目的とする。近年では、航空機や自動車等の輸送機器の軽量化による省燃費化を図り、CO₂ 排出を削減する環境保全対策が進められている。最新鋭民間航空機 B787 の一次構造材料に炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が採用され、従来機と比較して約 20%の燃費削減を実現した。これを受けて量産自動車の一次構造部材に CFRP を採用するための研究開発が急ピッチで進められている。一方、量産自動車においては軽量化を図るために構造材料のマルチマテリアル化が検討されており、CFRP やアルミニウム合金などの更なる適用が期待されている。とりわけ CFRP の適用においては、生産性の向上と生産コスト削減のために、母材が熱可塑性樹脂である CFRTP を用いた一体成形によるスタンピング成形法が検討されている。材料コストの観点から構造すべてに CFRP が採用されるのではなく、金属材料と併用されるため CFRP と金属の接合箇所を設ける必要がある。しかし、ボルト締結では CFRP と金属の切削特性が極端に異なるため、加工性・生産性が悪いといった問題がある。また、ボルト孔に応力が集中し剥離やき裂を生じさせる原因となる。さらに、ボルトを使用することにより重量が増大し軽量である CFRP を使用するメリットを失う原因となる。以上のことから、次世代の自動車や航空機においてボルトレス構造の確立が期待されている。しかし、接着剤を用いた接合では、硬化時間が長く生産性が悪いことや、熱可塑性樹脂は化学的に不活性であり金属材料との接着性に乏しいことが課題となっている。そこで、本研究では新規に開発した異種材接合技術について接合強度等の力学的特性を定量的に評価し、そのメカニズムを明らかにすることによって、格段に接合強度の高い異種材接合技術とその長期信頼性を確立する。本研究の成果によって、一次構造に CFRTP を用いる航空機や自動車の接合技術や、スマートフォンや PC の筐体、電子デバイス等への異種材接合技術への実用化への展開を目指す。

1. 研究目的

プロジェクト 1 年目となる平成 30 年度は、以下を重点項目として研究を推進した。新たな異種接合技術を構築するとともに、異種材接合技術の基礎となる力学的特性、長期耐久性について定量的に評価することを目的とした。

- (1) アルミニウム合金表面上の金属酸化物ナノ空間構造体の創製
- (2) 引張せん断試験における接着強度と破壊形態へ及ぼす表面ナノ構造の影響評価
- (3) 静的双片持ち梁（Double Cantilever Beam: DCB）試験による層間破壊靱性へ及ぼすナノ構造の影響評価
- (4) 疲労 DCB 試験による層間剥離進展へ及ぼすナノ構造の影響評価

2. 研究成果

以下は、平成 30 年度の具体的な研究成果であり、異種接合体の接着特性を力学的に評価し、提案する本技術の有用性を明らかにした。

(1) アルミニウム合金表面上の金属酸化物ナノ空間構造体の創製

本研究では広く構造材料に用いられているアルミニウム合金 A5052 を用いた。アルミニウム合金板の表面を脱脂した後、複数回の陽極酸化処理・エッチング処理を施すことによって、新規に 2 種類の表面ナノ構造を作製した。それぞれを One-Tiered (OT) 構造、Multi-Tiered (MT) 構造と呼称し、作製条件を表 1、表 2 にそれぞれ示す。OT 構造の作製では、クエン酸エチレングリコール混合溶液を用いて同一条件での 2 段階の陽極酸化処理を行った。MT 構造の作製では、異なる条件で 3 段階の陽極酸化処理を行った。

作製した OT 構造と MT 構造の SEM 観察結果を図 1、2 にそれぞれ示す。図 1 より、同一条件での陽極酸化処理により均一な表面ナノ構造の形成が確認できた。これは、一段階目の陽極酸化処理・エッチング処理で表面に凹凸構造が形成され、二段階目の陽極酸化処理においてその凹凸を起点として表面ナノ構造が形成されていったためだと考えられる。図 2 より、異なる条件の陽極酸化処理により孔

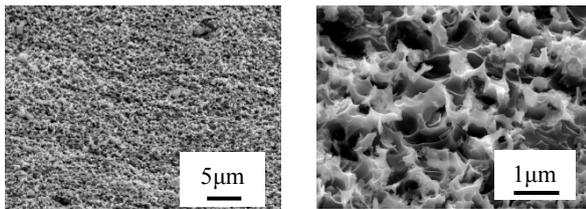
径の異なるポーラスからなる多層的なナノ構造の形成が確認できた。これは、陽極酸化処理時の印加電圧を低下するにつれて、形成するポーラス構造の孔間隔が小さくなったためである。

Table 1 Fabrication condition of OT structure.

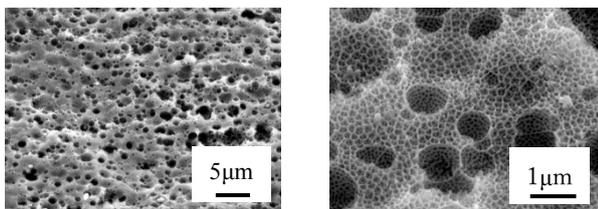
	Solution	Temperature °C	Voltage V	Time min
Anodizing	2wt% C ₆ H ₈ O ₇ +2wt% C ₂ H ₆ O ₂ (2:1)	10	400	540
Etching	12wt% H ₃ PO ₄ +3.6wt% H ₂ CrO ₄	63	-	60
Anodizing	2wt% C ₆ H ₈ O ₇ +2wt% C ₂ H ₆ O ₂ (2:1)	10	400	540
Etching	12wt% H ₃ PO ₄ +3.6wt% H ₂ CrO ₄	63	-	20

Table 2 Fabrication condition of MT structure.

	Solution	Temperature °C	Voltage V	Time min
Anodizing	0.3M H ₃ PO ₄	2	130	30
Etching	5wt% H ₃ PO ₄	25	-	150
Anodizing	0.15M (COOH) ₂	0	80	3.5
Etching	5wt% H ₃ PO ₄	25	-	90
Anodizing	0.3M (COOH) ₂	0	50	15
Etching	5wt% H ₃ PO ₄	25	-	40



(a) Low magnification. (b) High Magnification.
Fig. 1 Aluminum surface observed by SEM (OT structure).



(a) Low magnification. (b) High Magnification.
Fig. 2 Aluminum surface observed by SEM (MT structure).

(2) 引張せん断試験における接着強度と破壊形態へ及ぼす表面ナノ構造の影響評価

表面ナノ構造を有するアルミニウム合金若しくは表面処理を施していない平滑なアルミニウム合金を 1wt% シランカップリング水溶液に 15 分間含浸させた後、100 °C のオーブンで乾燥させた。その後、アルミニウム合金と CFRTP 積層板を 300 °C に加熱したホットプレート上で重ね、接着部に 0.13 MPa の圧力を 3 分間与えた後空冷を行い、図 3 に示すシングルラップ試験片を作製した。なお、試験片形状は JIS K6850 を参考にし、長さ 100 mm、幅 25 mm、厚さ 2.0 mm のアルミニウム合金と CFRTP 積層板を接着し、引張せん断試験において用いる引張せん断試験片を作製した。本試験に用いる CFRTP の諸元を Table 3 に示す。

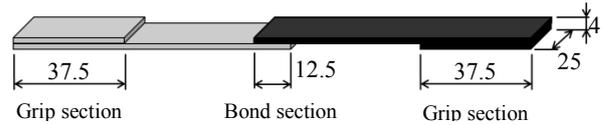


Fig.3 Schematic of specimen geometry for static shear test.

Table 3 Specification of CFRTP.

Matrix resin	Polyamide 6 (PA6)
Melting point °C	225
Fiber volume fraction V _f %	50
Carbon fiber	Toray T300B-3K
Stacking sequence	[(0/90) _n] _T

接着強度を最大せん断荷重あたりの接着面積 ($\tau_{ad} = P/A$) として評価した。OT 構造にシランカップリング処理を施した後に接着した試験片を Si-OT、MT 構造にシランカップリング処理を施さずに接着した試験片と施した後に接着した試験片を MT、Si-MT、圧延まま材にシランカップリング処理を施さずに接着した試験片と施した後に接着した試験片を AR、Si-AR とそれぞれ呼称する。また、引張せん断試験中の接着部分の側面を撮影し、デジタル画像相関 (Digital Image Correlation: DIC) 法にてひずみ分布を取得した。

引張せん断試験結果を図 4 に示す。図 4 より、ナノ構造を作製することにより接着強度が向上することが確認された。これは、ナノ構造の作製による表面積増加とアンカー効果によるものと考えられる。

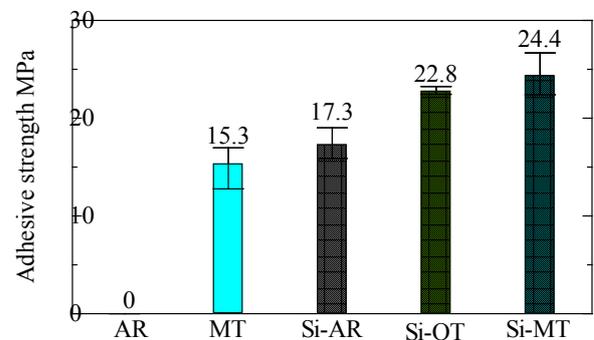


Fig. 4 Effect of adhesive strength on surface nano-structures.

き裂進展開始時の Si-AR、Si-OT、Si-MT のき裂先端の主ひずみ方向を図 5 にそれぞれ示す。図 5 から、き裂進展開始時の各試験片のき裂先端での主ひずみ方向は、Si-AR は接着面に対して約 45° 方向であるのに対して、Si-OT、Si-MT については約 50~60° 方向になっていることが確認できた。これは、表面ナノ構造の作製により接着強度が向上し、き裂進展開始時までの接着部近傍におけるアルミニウム合金の塑性変形量が増加するためだと考えられる。Si-AR については、接着強度が低いために塑性変形が起こる前に純せん断方向の荷重のみでき裂が進展開始したと考えられる。一方、Si-OT と Si-MT については、せん断方向の荷重のみではき裂が進展せず、荷重増加により接着部付近で塑性変形するのに伴い、荷重方向が純せん断方向からせん断方向と垂直方向の混合となることでき裂が進展

開始したと考えられる。以上より、主ひずみ方向の解析結果から、Si-AR についてはモード II による破壊が起こっているのに対して、Si-OT と Si-MT については表面ナノ構造作製による接着強度の向上により、モード I とモード II の混合モードによる破壊が起こっていることが示された。

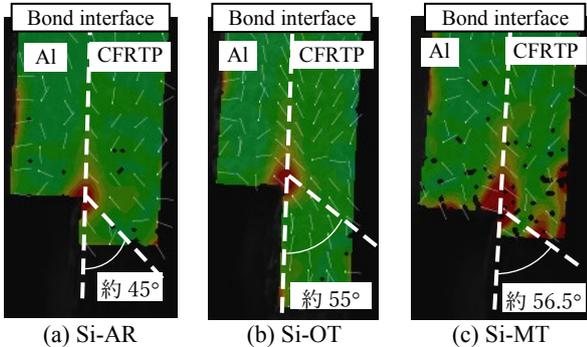


Fig. 5 First major principal strain direction just before crack growth.

(3) 静的 DCB 試験による層間破壊靱性へ及ぼすナノ構造の影響評価

接着界面の層間破壊靱性に及ぼす表面ナノ構造の影響を評価するために、静的 DCB 試験を行った。アルミニウム合金及び CFRTP 板の試験片寸法はそれぞれ、140 mm × 25 mm × 2 mm とした。予き裂導入のためのポリイミドフィルムを 45 mm 挿入し、ホットプレス機を用いて 400 kPa、300 °C で 3 分間加圧し、圧力を加えたまま 50 °C まで急冷した。試験片形状を図 6 に示す。表面にナノ構造を有するアルミニウム合金にシランカップリング処理を施して CFRTP と接着させた試験片、平滑なアルミニウム合金にシランカップリング処理のみを施して CFRTP と接着させた試験片をそれぞれ、Si-NS、Si-AR と呼称する。

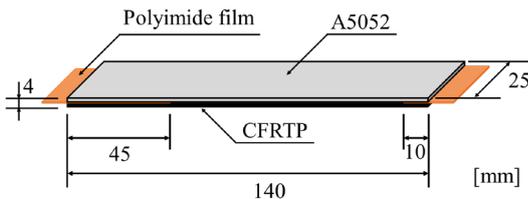


Fig. 6 Specimen geometry for static DCB test.

JIS K 7086 に基づき静的 DCB 試験を行った。静的 DCB 試験の概要を図 7 に示す。試験は精密万能試験機を用いた。試験前に予め一度引張荷重を負荷することにより、き裂を進展させ、鋭い予き裂を導入した。引張速度は 0.5 mm/min とし、き裂が進展するまで荷重を負荷した。き裂長さは荷重線からき裂先端までの長さとし、CCD カメラで試験片側面を撮影し、DIC 法によってき裂進展長さを測定した。荷重とき裂開口変位(Crack Opening Displacement: COD)を測定し、荷重-COD 線図を取得した。試験後に、き裂進展部の A5052 及び CFRTP の破面を走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM)によって表面を観察した。

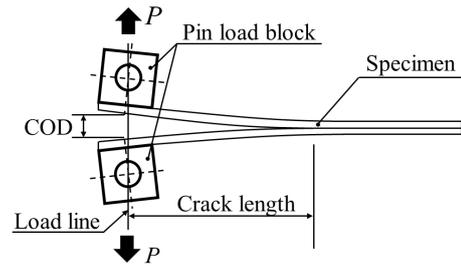


Fig. 7 Schematic of DCB test.

機械的影響の算出においては、JIS K 7086 に基づき、き裂先端の局所変形を考慮した修正コンプライアンス較正法を用いた。用いた式を式(1)に示す。

$$G_{mech} = \frac{3}{2H} \left(\frac{P_c}{B} \right)^2 \frac{(B\lambda)^{\frac{3}{2}}}{\alpha_1} \quad (1)$$

ここで、式(1)の H は試験片板厚、 B は試験片幅、 P_c は初期限界荷重、 λ は荷重-COD 線図から得られたコンプライアンスである。また、 α_1 はき裂長さ a とコンプライアンス λ によって求められる係数であり、式(2)の関係より算出した。

$$\frac{a}{H} = \alpha_1 (B\lambda)^{\frac{1}{3}} + \alpha_0 \quad (2)$$

A5052 と CFRTP の線膨張係数は異なるために、接着時に加えた熱によって接着試験片に熱残留応力が発生する。熱残留応力は層間破壊靱性値に影響を及ぼすため、熱残留応力によるエネルギー解放率を算出する必要がある。ここでは式(3)に示す Nairn^[1]によって提案されたモデルを参考にした。

$$G_{thermal} = \frac{H(\Delta\alpha\Delta T)^2}{4} \frac{E_1 E_2 (E_1 + E_2)}{(E_1 - E_2)^2 + 16E_1 E_2} \quad (3)$$

E_1 、 E_2 は A5052 及び CFRTP の曲げ弾性係数、 $\Delta\alpha$ は A5052 と CFRTP の線膨張係数の差、 ΔT は室温と接着試験片の応力フリー温度との差を表す。

DCB 試験によって測定した Si-NS と Si-AR の代表的な荷重-COD 線図を図 8 に示す。また、層間破壊靱性値の算出結果を図 9 に示す。図 9 に示す層間破壊靱性値は、式(1)と式(3)の和である。Si-NS の層間破壊靱性値は $G_c = 0.984 \text{ kJ/m}^2$ であり、Si-AR の層間破壊靱性値 $G_c = 0.380 \text{ kJ/m}^2$ と比べて約 2.6 倍向上することが明らかとなった。なお、熱残留応力が層間破壊靱性値に及ぼす影響は $G_{thermal} = 0.136 \text{ kJ/m}^2$ であり、Si-NS においては 13.8%、Si-AR においては 35.8%の影響が確認された。

破面観察の結果、A5052 側は全面的に樹脂で覆われており、樹脂部を破壊していることが分かった。さらに詳しく観察すると、樹脂で厚く覆われている樹脂リッチ部と、樹脂が薄い破面が確認された。樹脂リッチ部では、A5052、CFRTP とともに、Si-NS 及び Si-AR で同様に脆性的な破壊形態が確認された。Si-NS と Si-AR との破面の違いは、樹脂が薄く残った部分で観察された。図 10 に示すように、

Si-NS では微小な樹脂の毛羽立ちが無数に確認され、樹脂の延性破壊が確認された。Si-AR では表面に Si-NS でみられた毛羽立ちはなく、脆性的な破面が確認された。Si-NS においては、表面ナノ構造によって破壊が延性的に進行することにより、層間破壊靱性が向上したと考えられる。

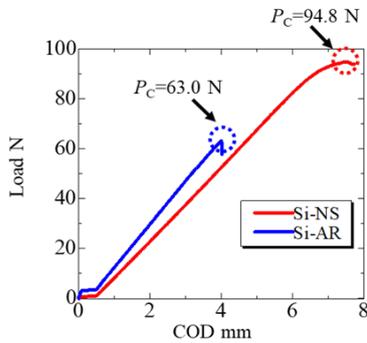


Fig. 8 Representative load-COD diagram (Si-NS vs Si-AR).

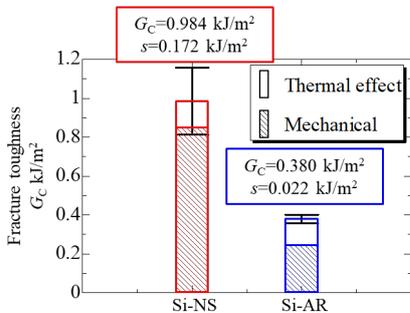


Fig. 9 Fracture toughness (Si-NS vs Si-AR).

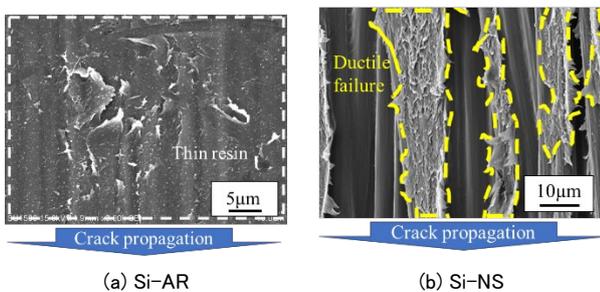


Fig. 10 Fracture surface of specimen

(5) 疲労 DCB 試験による層間剥離進展へ及ぼすナノ構造の影響評価

アルミニウム合金と CFRTP を直接接着した試験体に対し疲労 DCB 試験を行い、Paris 線図を描くことにより層間剥離進展へ及ぼすナノ構造の影響を定量的に評価した。予き裂は静的 DCB 試験を行うことで導入した。変位制御にて引張荷重を負荷し、荷重の減少が確認できた点でき裂が進展したと判断した。予き裂長さは、前節と同様に DIC 法を用いて計測した。繰返し負荷によって進展するき裂長さは前節の式(2)に示したコンプライアンス法を用いて計測した。本試験は JIS K7086 の破壊靱性試験を参考に、繰返し荷重を加えることによって行った。試験には電磁式

疲労試験機を用いた。疲労試験の概略図を図 11 に示す。ASTM D6115-97 を参考に、エネルギー解放率が層間破壊靱性の 50%、80%になるように開口変位を制御し、変位比を 0.1、周波数は 5Hz とし、データ取得のサンプリング周波数は 500Hz とした。また、各サイクルごとのコンプライアンスと最大荷重 P_{max} 、最小荷重 P_{min} をそれぞれ取得し式(4)を用いてエネルギー解放率範囲を算出した。き裂進展部における、Paris 線図(式(5))の形に近似できる領域について、両対数グラフの傾き m の比較をすることで疲労特性の評価を行った。

$$\Delta G = \frac{3}{2H} \left(\frac{P_{max}^2 - P_{min}^2}{B^2} \right) \frac{(B\lambda)^{\frac{3}{2}}}{\alpha_1} \quad (4)$$

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta G)^m \quad (5)$$

データの処理は Python を用いたプログラムにて行った。各サイクルにおけるコンプライアンスとき裂長さを算出したのち、200 サイクルごとにデータの間引きを行った。間引いたコンプライアンスとき裂長さのデータを python の scipy パッケージにある Savitzky-Golay フィルターを用いてフィッティングする。フィッティングされたデータが初めに算出したプロットから大幅にずれていないことを確認し、フィッティング後のコンプライアンスをエネルギー解放率範囲の計算に、平滑化後のき裂長さをき裂進展速度の計算に用いた。き裂進展速度は、200 サイクルごとに取得したフィッティング後のき裂長さの差をサイクルの差(=200)で除したものとした。

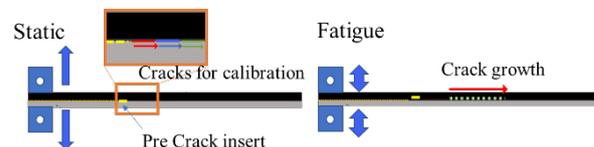


Fig. 11 Schematic of DCB test.

接着剤 (adhesive) の試験片を用いて開口変位 50%で行った疲労試験、Si-AR の試験片を用いて開口変位 80%で行った疲労試験、Si-NS の試験片の開口変位 80%で行った疲労試験のサイクル数とき裂長さの関係を図 12 にそれぞれ示す。図 12 のいずれの試験片においても実験データに対して、フィッティングラインが合致していることが確認される。このことから、平滑化後の直線を用いて Paris 線図を取得した。また、図 12(c)を図 12(a)、(b)と比較すると、平滑化前のデータのばらつきが最も少ないことも認できる。これは、Si-NS は試験時の最大荷重 P_{max} が adhesive や Si-AR よりも高かったため、出力されたデータが微細なノイズに影響されにくかったためであると考えられる。また、図 12 (b)、(c)における A~C 部において、傾きが変化していることが確認できる。A 部についてはボイドなどが形成されていることによってその部分でき裂進展が早くなっている可能性が考えられる。B 部と C 部についても、同様の理由も考えられるが、拡張ポーラス構造が形成できてい

る部分とそうでない部分の差や、ポーラス径の微細な違いによっても、進展の速さに変化が生じている可能性があると考えられる。

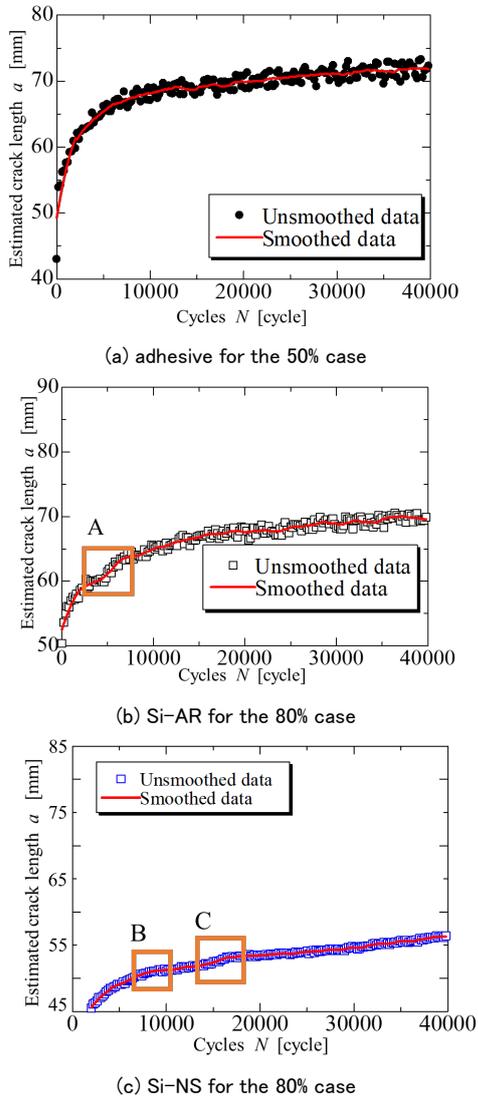


Fig. 12 Relationship between cycles and estimated crack length

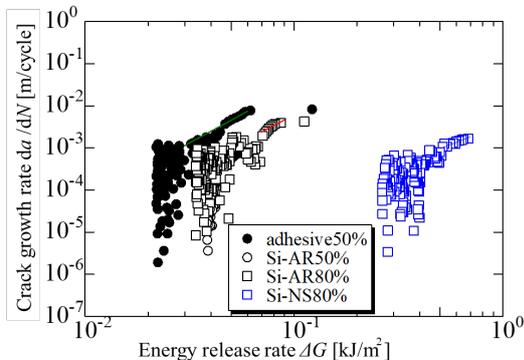


Fig. 13 Paris diagram.

adhesive (50%)、Si-AR(50%)、Si-AR (80%)、Si-NS(80%)を同時にプロットした Paris 線図を図 12 に示す。同じき裂

進展速度で比較を行うと、エネルギー解放率範囲 ΔG が Si-NS は adhesive や Si-AR よりも 1 桁程度大きいことが確認できる。また、Si-AR も adhesive よりも同じき裂進展速度におけるエネルギー解放率範囲 ΔG が大きいことが確認される。次に、Paris 則を適用できる右端の直線部の傾きを比較すると、adhesive と Si-AR、Si-NS の傾きは $m_{\text{adhesive}} = 2.72$ と $m_{\text{Si-AR}} = 2.59$ 、 $m_{\text{Si-NS}} = 1.89$ であり、大小関係は $m_{\text{adhesive}} > m_{\text{Si-AR}} > m_{\text{Si-NS}}$ となっている。Si-NS は Si-AR、adhesive よりもき裂が発生してもき裂進展速度が上昇しにくく、き裂進展が進みにくい傾向があることが確認された。Si-NS の疲労特性の向上は接着界面の樹脂の延性破壊が生じている可能性や、き裂進展をナノ構造が阻害している可能性が考えられる。前節に示したように、ナノ構造によって樹脂が局所的に塑性変形し、き裂進展時に必要なエネルギーが大きくなるため、き裂進展速度の抑制があったと考えられる。また、Si-AR と、Si-NS のき裂進展の概略図を図 14 に示す。図 14 (a) に示すように、ナノ構造がない場合には、炭素繊維と A5052 表面の間に樹脂があり、A5052 表面が炭素繊維に直接干渉していないことが予想される。このとき、樹脂内をき裂が進展するときはこれを阻害するものがなく、き裂進展速度を抑制する要素が少ないと考えられる。一方で、図 14 (b) に示されるように、ナノ構造を持っているとき、微細なナノ構造が CFRTP の炭素繊維に直接干渉することで、き裂が樹脂内を通り抜けようとする際に停滞することが考えられる。

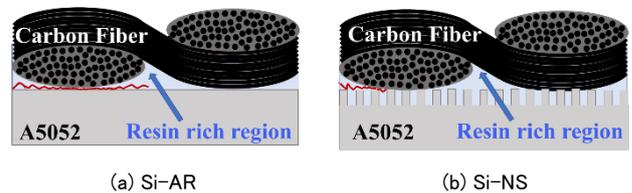


Fig. 14 Schematic of expected fracture mechanism.

3. 今後の展望

本研究の成果によって、接着界面のナノ構造によって表面積増大やアンカー効果によって接着強度を向上させ、延性的な破壊を促すことで破壊靱性を向上させることが明らかとなった。また、それによって疲労き裂進展抵抗を格段に向上することが明らかとなった。一方、求めた破壊靱性値はモード I とモード II の混合モードによる評価となっているため、純モードによる評価方法を健闘する必要がある。また、実用化にむけて、シームレス接合への展開や様々な樹脂や金属への適用可能性について検討を進める。

【参考文献】

[1] J.A. Nairn, International Journal of Fracture 139, 267-293, 2006.

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 18H01342 の研究事業の一環として行われたものである。ここに記し謝意を表する。

業 績

【原著論文】

1. H. Abe, J.C. Chung, T. Mori, A. Hosoi, K.M. Jespersen and H. Kawada
The effect of nanospike structures on direct bonding strength properties between aluminum and carbon fiber reinforced thermoplastics
Compos. Part B, **172**, 1, 26-32 (2019)
5. 齊藤慧, Kristine Munk Jespersen, 阿部暉, 大田宙起, 和田啓汰, 細井厚志, 川田宏之
アルミニウム合金および CFRTP 積層板の直接接着部における 疲労はく離成長特性の評価
日本複合材料学会第 10 回日本複合材料会議, 2019 年 3 月, 東京

【総説】

1. 細井厚志
3D ナノ構造を有するアルミニウムと熱可塑性炭素繊維強化プラスチックの直接接合技術
プラスチック, 2018 年 10 月号, 23-25.

【特許】

- (1) 国内特許出願 0 件
- (2) 国外特許出願 0 件

【書籍】

なし

【口頭発表】

1. K. Okamoto, J.C. Chung, H. Abe, A. Hosoi, N. Ishida, S. Matsukawa, K.M. Jespersen and H. Kawada
Direct bonding between carbon fiber reinforced thermoplastics and aluminum alloys and its soundness evaluation by non-contact ultrasonic testing
26th International Conference on Composites/Nano Engineering, 2018 年 7 月, フランス
2. 和田啓汰, 阿部暉, Kristine Munk Jespersen, 細井厚志, 川田宏之
アルミニウム合金と CFRTP の接着強度に及ぼす表面ナノ構造の影響
日本材料学会 2018 年度 JCOM 若手シンポジウム, 2018 年 8 月, 箱根
3. K.M. Jespersen, J.C. Chung, K. Okamoto, H. Abe, A. Hosoi and H. Kawada
Damage mechanisms of directly bonded carbon fibre reinforced thermoplastics and aluminium with nanostructured surface
39th Risø International Symposium on Materials Science, 2018 年 9 月, デンマーク
4. 阿部暉, 大田宙起, 齊藤慧, 和田啓汰, Kristine Munk Jespersen, 細井厚志, 川田宏之
アルミニウム合金と CFRTP 積層板の直接接着継手における破壊靱性の評価
日本機械学会第 26 回機械材料・材料加工技術講演会, 2018 年 11 月, 山形.