

複合材接着構造の表面処理プロセスへの短パルスレーザーの適用性評価

東京大学大学院 工学系研究科
准教授 横関 智弘
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014201)

キーワード：表面処理, 接着構造, 短パルスレーザー

1. 研究の目的と背景

航空機・自動車をはじめとする輸送システムの環境性能向上のため、部材軽量化・高性能化が求められており、炭素繊維強化複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP) をはじめとする複合材料が、本格的に主要構造部材に適用されはじめている。一方で、大規模構造を製造する際には部材同士を接合することが不可避であり、構造の軽量化を達成するためには、複合材料同士あるいは複合材料／金属などの異種材を接合するための信頼性の高い接合技術の確立が求められる。複合材料を使用する場合、強度性能・プロセス性を勘案し、接着接合が有力な方法の 1 つとなっており、接着接合に関する強度信頼性、及び製造性を両立する技術が必要となる [1-4]。

CFRP の通常の接着プロセスにおいては、接着面を研磨 (主に人手による研磨紙やブラスト装置を使用した研磨) 後、洗浄 (必要であれば化学的処理も施す)、接着剤を塗布、もしくは接着フィルムを貼り付け、その後硬化させる手順となる。製造性を考慮すると、研磨プロセスの品質安定化と短時間化が求められ、製造性・信頼性を両立する複合材料用の研磨・接着プロセスが確立すれば、構造の軽量化が一層進むと考えられる。

CFRP の表面処理としては、サンドペーパー処理やブラスト処理などの機械的な研磨のほか、ピールプライの使用、プラズマ処理、各種化学的処理などが挙げられる [5]。本研究では、レーザー処理を表面処理に適用することを検討する。レーザー処理の中でも、レーザー照射による洗浄 (表面異物の除去) や塗装剥離を目的としたものもあるが、レーザーによる表面の凹凸の形成なども目的としたいいわゆるレーザーアブレーション法をターゲットとする。エキシマレーザーを用いた紫外線 (UV) 処理方法は多くの検討がなされているが、固体レーザー技術の進展に伴い、レーザー処理の検討は、近年さらに盛んに検討されてきている。Belcher ら [6] は UV レーザー (波長 355nm) を用いたレーザー処理を CFRP の接着の前処理に適用した結果を報告している。また、Fisher ら [7] は、UV レーザー (波長 308nm) や近赤外レーザー (波長 1064nm) を適用した CFRP の接着強度に関する検討を行っている。

本研究では、接着前の研磨プロセスとして、短パルス炭酸ガスレーザー照射による表面処理を複合材接着構造に適用することを検討する。短時間に一定の品質で広い面積

の表面研磨・処理を行える可能性を有しており、複合材料に対しても適用可能であり、自動化も容易なことから、接着プロセスの品質安定化、短時間化、クリーン化に寄与できると考えられる。本研究では、レーザー処理を施した CFRP について、表面状態の分析を行うと共に、接着フィルムを用いて接着試験片を作成し、接着強度評価を行う。従来の研磨プロセスの場合と比較して、複合材接着構造へのレーザー処理の適用性を評価する。

2. 実験方法

2・1 レーザー処理

本研究で採用するレーザー処理装置は、ドイツ SLCR 社製短パルス炭酸ガスレーザー (型番: ML 105E、波長 10.6 μm 、最大エネルギー: 6.5 J/pulse、パルス周波数: 50 Hz、最大出力: 250 W) である。この波長帯は有機物への吸収率がよいため、レーザー処理により CFRP 表面の樹脂のみを処理・加工することができ、CFRP 表面の離型成分除去、凹凸形成に適用できると考え、採用した。照射エネルギー、レーザーのスポット面積や走査レートを変えることにより、処理条件を変えることができる。窒素吹付による窒素環境下での処理も可能であるが、今回は大気雰囲気中で処理を実施した。尚、レーザー処理後はエタノール等の洗浄プロセスは省いており、今回のレーザー処理は紛体・溶剤を使用しない完全な非接触プロセスである。

使用した CFRP サンプルは東レ製 T800S/2592 一方向材プリプレグをクロスプライ積層し、130°C にてオートクレーブ成形したものである。尚、成形時に離型剤及びフッ素系の離型フィルムを使用している。幾つかの処理条件でレーザー処理を検討したが、ここでは、レーザー出力や走査レートは同じとし、スポット面積を変化させた 2 条件 (条件 A 及び条件 B) についての結果を報告する。実施した 2 条件の CFRP の表面状態写真を図 1 に示す。表面状態が変化していることが見て取れる。

2・2 表面分析

レーザー処理を行った CFRP サンプル (条件 A 及び条件 B)、及び、比較として未処理サンプル及びサンドペーパー処理 (#240 及び #400 粗さのサンドペーパーを順に使用し、研磨後、エタノールにて表面を洗浄したもの) を施したサンプル (計 4 種類のサンプル) を用いて、以下の表面状態分析を実施した。

- ・レーザー顕微鏡観察
- ・FT-IR 分析 (ATR 法、ダイヤモンドプリズム)
- ・XPS 分析

これにより、表面の凹凸状態、官能基状態、元素分析を実施し、物理的、化学的な表面状態の比較を実施した。

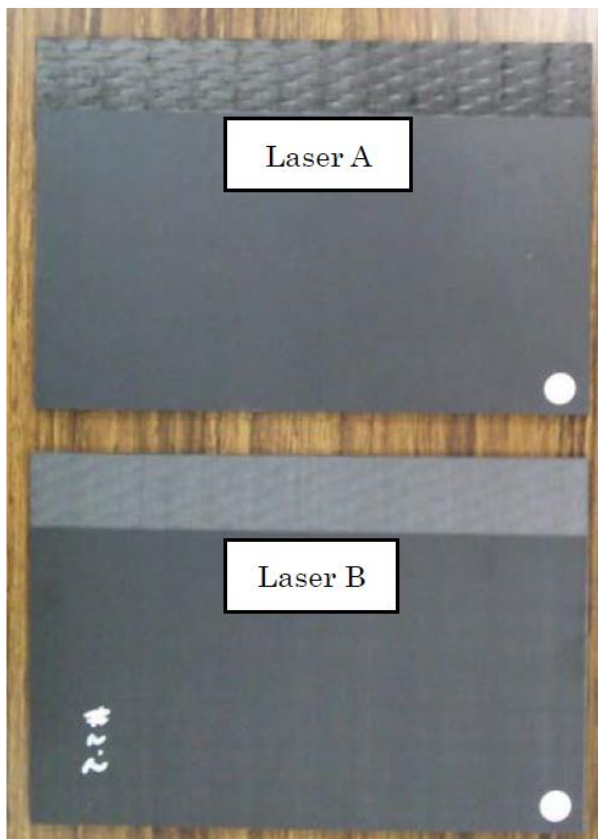


図1 レーザー処理を施した CFRP 表面の様子

2・3 接着せん断強度試験

2.2 と同様の 4 種類の処理の CFRP サンプルを用いて、接着せん断強度の取得を行った。接着剤としては、AF-163 フィルム接着剤 (3M 製) を使用し、硬化条件は 110°C90 分、加圧条件は約 100kPa とした。接着層厚さはいずれも約 0.20mm であった。試験片形状や試験方法は JIS K6850 に従い、各 5 本ずつの試験を行った。

接着構造の強度性能などの機械特性に関しては、多くの検討がなされ、接着層厚さ、熱残留応力、湿度の影響など、数多くの因子が機械特性に影響する。そのため、表面処理前後は CFRP サンプルを低湿槽 (相対湿度 25%以下) に保管し、吸湿管理を行い、処理・接着・硬化及び試験のタイミングは全サンプル同時に実施した。尚、静的な接着せん断強度だけでなく、衝撃強度、破壊力学的特性、疲労特性なども検討する必要があるが、ここでは、JIS K6850 に準拠した接着せん断強度を評価し、機械特性に関するサンドペーパー処理とレーザー処理の比較を行った。

3. 実験結果

3・1 表面状態の比較

レーザー顕微鏡による表面状態観察結果 (視野 256 μm ×256 μm) を図 2 に示す。レーザー条件 A では表面の樹脂が概ね除去されており、条件 B では部分的に除去されている状態であることが確認できる。未処理サンプルは樹脂に覆われており、サンドペーパー処理は条件 A に近い状態 (A よりも全体的に均一に少し樹脂が残っている状態) であった。今回のレーザー処理においては、処理面内 (サンプルの面内方向) について V 字型の走査方法であり、スポット面積、走査レートによりレーザー処理の実効時間が場所によって変わる。そのため、場合によっては周期的な斑模様になる。今回の条件 A では比較的その影響が現れており、繊維が露出している箇所と樹脂が覆っている箇所が混在していることが観察から明らかとなった。レーザー処理により、表面樹脂の除去が行われていることが確認できた。

FT-IR 分析結果を図 3 に示す。尚、図 3 のスペクトルは絶対的な比較ではなく、相対的な比較を容易にするため、曲線を上下にずらして表示している。未処理サンプルは樹脂に覆われているため樹脂特性が反映されたスペクトルとなっており、条件 B ではその特性が主に反映されていると考えられ、顕微鏡観察結果と一致する。一方、条件 A とサンドペーパーは似たピーク (C=O や C-O 由来のものなど) を有していることがわかる。条件 A では繊維が露出している部分もあり、スペクトルが長波長側では大きなシグナルとなる湾曲した形を呈しているが、これは炭素繊維の特徴が表れたものと判断できる。

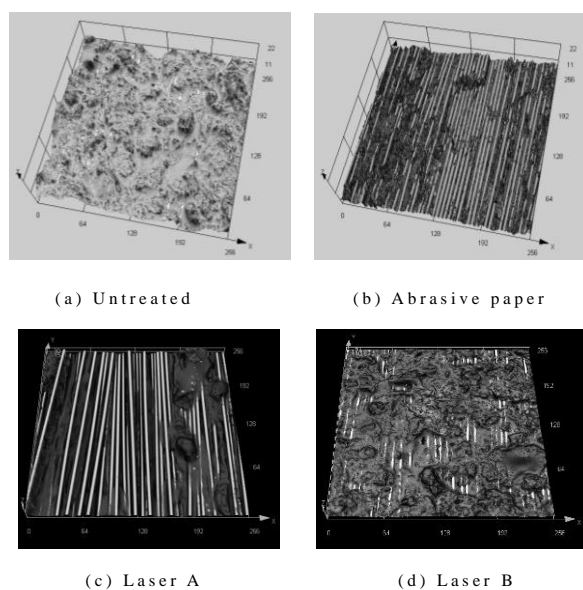


図2 レーザー顕微鏡による CFRP 表面状態観察結果

XPS 分析により、ワイドスペクトル分析を実施した結果、図 4 に示す。未処理サンプル表面にはフッ素 (F) 及びシ

リコン (Si) 成分などが検出された。これは成形時に使用した離型剤及び離型フィルムの成分が表面に残存しているためと考えられる。4種類のサンプルに対し、ナロー分析により表面の元素成分比率を定量し、表1にまとめた。未処理サンプルではフッ素やシリコン成分が多く観察され、サンドペーパーではそれらの成分が完全に除去されていることがわかる。また、レーザー処理でもフッ素やシリコン成分が少なくなっていることがわかる。特に、条件Aではかなりの成分が除去されていることが判明した。

レーザー顕微鏡観察、FT-IR分析、XPS分析の結果から、レーザー条件Aの方がサンドペーパー処理に表面状態は近く、表面の離型成分の除去もある程度行われていることがわかった。

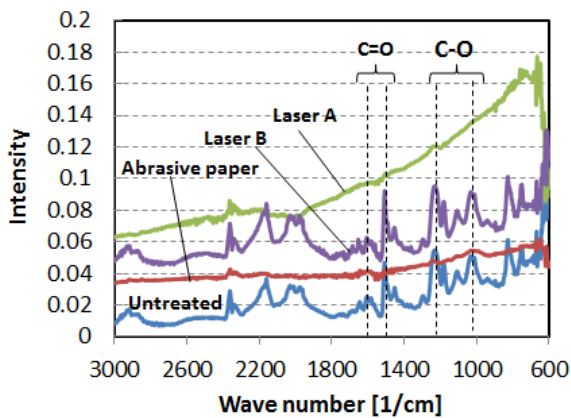


図3 CFRP表面のFT-IR分析結果

5に接着強度の比較を示す。未処理（平均：19.4MPa、変動係数：21%）と比較してサンドペーパー処理（平均：36.2MPa、変動係数：1.0%）は非常に高い強度を示し、レーザー条件A（平均：34.7MPa、変動係数：1.2%）はサンドペーパー処理とほぼ同等の強度及びばらつきを示している。条件B（平均：33.2MPa、変動係数：2.9%）はそれらに比べるとわずかながら低い強度及び大きなばらつきを示した。

試験後の接着部の破断面の様子を図6に示す。サンドペーパー処理及び条件Aは凝集破壊の様相を呈しており、条件Bは界面破壊も目立つ結果となっている。この結果から、レーザー条件Aは、接着強度や破壊モードがサンドペーパー処理と同等であることが確認でき、接着前処理としてのレーザー処理が適用できる可能性を示しているといえる。

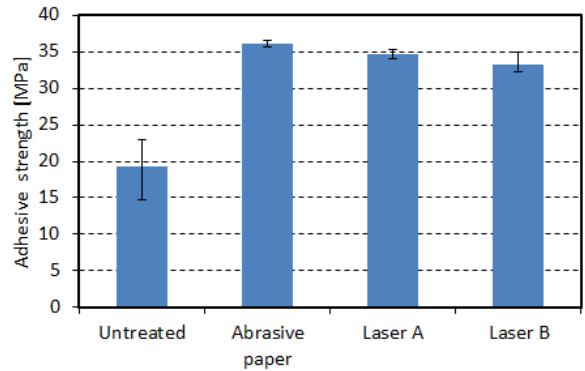


図5 接着せん断強度の比較

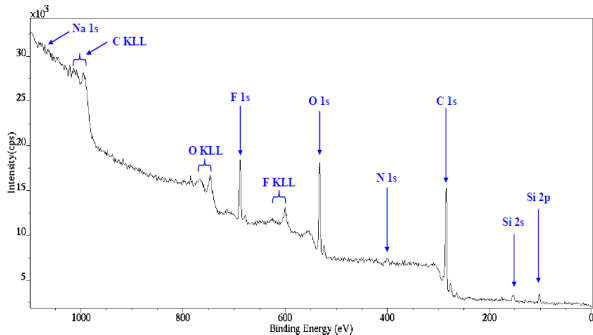


図4 CFRPの未処理表面におけるXPSスペクトル

表1 各表面の元素成分比率

	F 1s [%]	Si 2p [%]	Others [%] (C 1s, O 1s, etc.)
Untreated	13.1	3.8	83.1
Abrasive paper	0.0	0.0	100
Laser A	1.4	1.2	97.4
Laser B	4.7	2.7	92.6

3・2 接着せん断強度

4種類の表面処理状態のCFRPサンプル（試験片数：各5本）について、接着せん断強度を常温にて取得した。図

レーザー処理条件はパラメータも多くあり、どの条件が対象とするCFRPサンプルにとって最適化を判断することが事前が必要となる。本研究では、接着強度を取得する前段階として、3種類の表面分析を行い、サンドペーパーとの比較データを得た。今回の検討では、実際の接着強度は表面分析結果と一致する点が多く、表面状態がサンドペーパーに近い条件Aが接着強度もサンドペーパーと同等であることが示された。このことから、レーザー条件の事前検討として、表面分析を適用することで、ある程度の目処を得て、パラメータを絞ったうえで実際に接着強度試験を行うことにより、条件抽出が効率的に行えるものと思われる。

また、レーザー表面処理後の表面状態は、CFRPの樹脂特性に依存すると考えられ、最適な処理条件は、樹脂組成によっては相手側の接着剤との組み合わせにも影響を受けると考えられる。特に、レーザー処理によりCFRP表面の樹脂変性が生じる可能性もあり、その詳細な表面分析も必要であり、接着剤との組み合わせも分析結果を基に判断する必要もあるかもしれない。そのため、今回はCFRPとしてT800S/2592、接着剤としてAF163を使用し、検討を行ったが、これ以外の組み合わせや異種材においても

今回のレーザー処理が適用できるかの検討を行う必要がある。

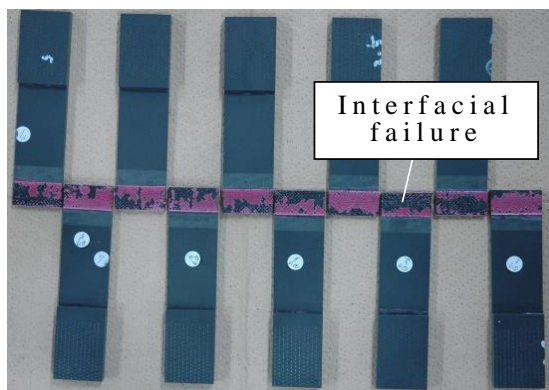
尚、今回採用したレーザー処理とは別のレーザー処理を行っている例もある[8,9]。どの処理が適用できるのか、工程的に有利なのか、更には長期的な信頼度(疲労特性など)に関する検討など、総合的な検討も必要と考えられる。



(a) Abrasive paper



(b) Laser A



(c) Laser B

図6 接着せん断強度試験後の破壊モードの様子

4. 結論

本研究では、接着前の研磨プロセスとして、短パルス炭酸ガスレーザー照射による表面処理を複合材接着構造に適用することを検討した。レーザー条件を選択することで従来のサンドペーパー処理と同等の表面状態及び接着性能が得られることを示し、レーザー処理が CFRP に適用できることを示した。

レーザー処理はクリーンプロセスであり、研磨プロセスの品質安定化と短時間化に寄与すると考えられ、今回用いた CFRP や接着剤以外の場合や異種材接着への適用性など、より一層の検討が必要である。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、レーザー処理において株式会社 GIS クレオスのご協力、及び表面分析においては島津製作所のご協力をいただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 佐藤千明：日本複合材料学会誌、38(2012)、222-227.
- 2) R. D. Adams, J. Comyn & W. C. Wake: Structural Adhesive Joints in Engineering, 2nd edn., Chapman & Hall, (1997).
- 3) L. Tong & G. P. Steven: Analysis and Design of Structural Bonded Joints, Kluwer Academic Press, (1999).
- 4) G. Wachinger, C. Thum, L. Llopart, A. Maier, H. Wehlan & T. Stöven: The 19th International Conference on Composite Materials, Montreal, Canada, July 28- August 2, (2013).
- 5) A. J. Kinloch: Adhesion and Adhesives, Chapman & Hall, (1987).
- 6) M. A. Belcher, C. J. Wohl, J. W. Hopkins & J. W. Connell: 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, Hungary, June 7 - 10, (2010).
- 7) F. Fischer, S. K. Kreling & K. Dilger: The 19th International Conference on Composite Materials, Montreal, Canada, July 28- August 2, (2013).
- 8) L. J. Hart-Smith: Int. J. Adhes. Adhes., 19(1999), 181-191.
- 9) B. R. K. Blackman, B. B. Johnsen, A. J. Kinloch & W. S. Teo, The Journal of Adhesion, 84(2008), 256-276.