

レーザープロセスと燃焼合成プロセスを活用した隆起アンカー層の構造制御と金属／樹脂接合体の高強度化

名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻
助教 鈴木 飛鳥
(平成 29 年度 奨励研究助成 A (若手研究者) AF-2017236)

キーワード：アンカー接合，付加製造，燃焼合成

1. 研究の目的と背景

近年，地球温暖化対策のために温室効果ガスの一つである CO₂ 排出量の削減が求められている．そのために，輸送機器の分野ではガソリン車の燃費改善や走行時に CO₂ を排出しない電気自動車の利用が進められている．ガソリン車の燃費改善や電気自動車の航続可能距離向上のためには，車体の軽量化が有効である．そこで，高張力鋼板，アルミニウム合金，炭素繊維強化プラスチック (CFRP) などの複数の材料を適材適所に組み合わせる「マルチマテリアル構造」が注目されている¹⁾．マルチマテリアル構造を実現するためには，金属同士の接合だけでなく，化学的，物理的性質の大きく異なる金属と樹脂の接合技術を確立する必要がある．

金属と樹脂の接合技術は接着剤，ボルトやリベットを用いた機械的締結，アンカー接合などが挙げられる²⁻⁵⁾．これらの接合技術はそれぞれが長所と短所を持っており，一概にどの方法が優れていると述べることはできない．それぞれの技術がもつ短所を解消し，その適用範囲を広げていくことが重要である．本研究では，アンカー接合の欠点の一つである接合強度を改善することをターゲットとした．アンカー接合はレーザー照射⁶⁾，化学エッチング⁷⁾，サンドブラスト⁸⁾などの処理を行うことで金属表面に微細な凹凸を付与し，そこに樹脂を浸透させて機械的に接合する方法である (図 1 (a))．化学的な結合を必要としないため，任意の金属・樹脂の組み合わせに対応できる．また，締結部材を必要としないため，マルチマテリアル化による軽量化効果も大きい．しかしながら，接合強度に課題がある．特に，接合界面に垂直方向の引張強度 (剥離強度) が低いという問題点がある．剥離強度を向上させるには，引張方向に対して平行でない接合部 (undercut) が重要であるという報告がある⁹⁾．しかしながら，通常のアンカー接合のように，金属表面から材料を除去する方法では，そうした構造を作ることは困難である．そこで本研究では，図 1 (b) に示すように，金属表面にポーラス構造を付加製造するプロセス¹⁰⁾を適用した．この付加製造したポーラス構造は金属表面から隆起しているため，隆起アンカー層と呼称する．具体的には，アルミニウム基板表面に Al-Ti-C の混合粉末を敷設し，レーザーを照射することで炭化チタン (TiC) をその場合成し，この TiC を骨格とする粒状生成物からなる隆起アンカー層を作製する¹⁰⁾．

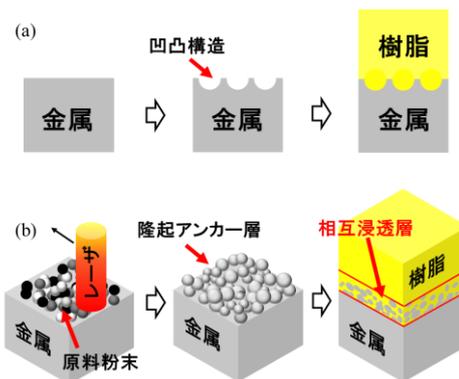


図 1 (a)一般的なアンカー接合，
(b)相互浸透層を介したアンカー接合

本研究では，レーザーの条件 (出力，走査速度) を変化させて隆起アンカー層の構造の制御を試みた．さらに種々の隆起アンカー構造を介して樹脂と接合し，その接合強度を評価した．

2. 実験方法

2・1 隆起アンカー層の作製方法と評価方法

Al (粒径：<45 μm，純度：99.99%)，Ti (粒径：<45 μm，純度：99.9%)，C (粒径：<5 nm，純度：98%) の粉末をモル比が 1:1:1 になるように秤量・混合した．図 2 に本研究で行った隆起アンカー層の作製方法の模式図を示す．Al-Ti-C の混合粉末をアルミニウム合金 (A5052) 基板 (50×20×1 mm³) 上に敷設した．このとき，敷設領域はレーザーを走査する方向に 10 mm，レーザー走査方向と直行する方向に 5 mm で，敷設厚さは 50 μm とした．敷設した粉末に波長 970 nm のパルス式半導体レーザーを照射することで，隆起アンカー層を作製した．パルス持続時間，パルス周波数はそれぞれ 0.7 ms，1 kHz であり，レーザースポット径は約 1.2 mm である．レーザーの出力と走査速度をそれぞれ 200～400 W，10～100 mm/s の範囲で変化させた．具体的なレーザー条件を図 3 に示す．図中のプロットで示したレーザー条件を適用した．また，レーザー条件を整理する指標として以下の式 (1) で示す面積エネルギー密度 (E_d) を用いた．

$$E_d = \frac{P}{v \cdot \sigma} \quad (1)$$

ここで、 P はレーザ出力、 v はレーザ走査速度、 σ はレーザスポット径である。図 3 に示した点線はそれぞれ E_d の値が 1.7, 3.3, 6.7, 13.3, 26.7 J・mm⁻² となる等エネルギー密度線である。それぞれの条件でレーザを照射後、超音波洗浄にて非レーザ照射部の粉末を取り除いた。

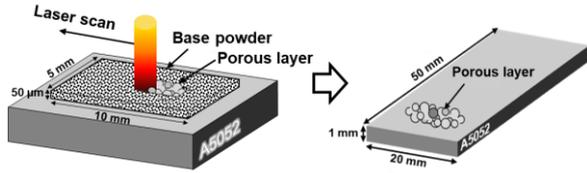


図 2 隆起アンカー層作製手順の模式図

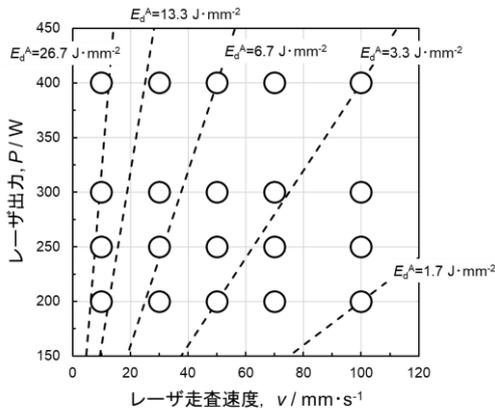


図 3 本研究におけるレーザ条件。図中の破線は等エネルギー密度線を表す。

作製した隆起アンカー層の表面および断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。SEM 像を用いた画像解析により隆起アンカー層の構造を定量的に評価した。具体的に評価した項目は、隆起アンカー層を構成する粒の投影面積率 (f_{Area}) およびアスペクト比 (R_{Aspect}) と粒と基板の接合率 ($R_{bonding}$) である。図 4 に各構造パラメータの定義を示すための代表的な SEM 像を示す。投影面積率は隆起アンカー層表面の SEM 像を二値化し、画像に占める粒の面積率を求めた。また、粒のアスペクト比および接合率は隆起アンカー層断面の SEM 像より算出した。粒のアスペクト比 (R_{Aspect}) は各粒の高さと幅を図 4(b) のように計測し、以下の式を用いて求めた。

$$R_{Aspect} = \frac{\sum_i H_i}{\sum_i W_i} \quad (1)$$

ここで、 H_i と W_i は各粒の高さおよび幅である。また粒の接合率 ($R_{bonding}$) は、基板と粒が接している部分の長さを図 4(c) のように計測し、以下の式を用いて求めた。

$$R_{bonding} = \frac{\sum_i l_i}{\sum_i W_i} \quad (1)$$

ここで、 l_i は粒と基板が接している部分の長さである。

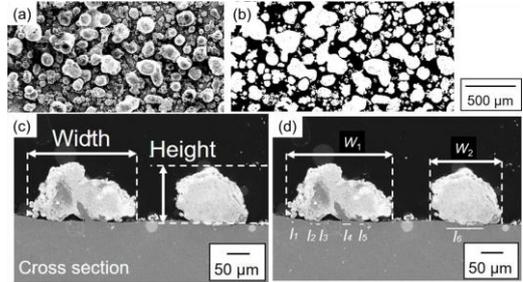


図 4 アンカー構造の定量値に関する定義を示す画像。(a)表面 SEM 像、(b)(a)の二値化画像、(c)高さおよび幅の定義を示す断面像、(d)接合率の定義を表す断面像。

2・2 接合方法および接合強度の評価方法

隆起アンカー層を付与した A5052 基板を熱可塑性樹脂の一つであるポリアミド 6 (PA6) 基板 (50×20×3 mm³) と接合した。接合体の模式図を図 5 に示す。せん断引張試験を行うために、A5052 基板と PA6 基板を 10 mm 重ねて接合した。接合には油圧式ホットプレスを用いた。A5052 基板側のみを 215 °C に加熱し、約 1.8 MPa の圧力を負荷しながら 60 s 保持した¹¹⁾。その後、圧力を負荷しながら 190 °C まで冷却速度約 3.3×10⁻² °C/s で徐冷し、190°C に達した段階で接合体をホットプレスから取り出し、空冷した¹¹⁾。作製した接合体について万能試験機を用いて、室温にてせん断引張試験を行った。このとき、ストローク速度は約 1.7×10⁻² mm/s とした。せん断引張試験後、破面を SEM を用いて観察した。

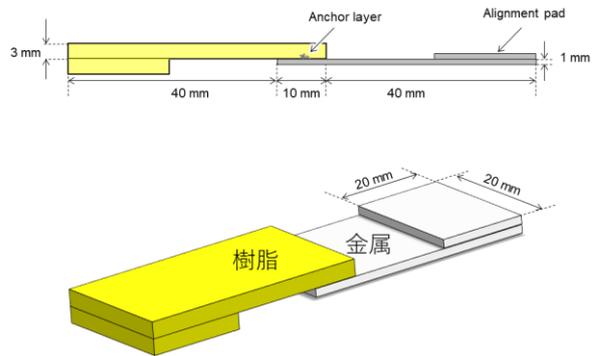


図 5 せん断引張試験片の形状を示す模式図

3. 結果および考察

3・1 レーザ条件とアンカー構造の関係

図 6 に各条件でレーザを照射した A5052 基板表面の代表的な SEM 像を示す。比較的低出力・高走査速度の条件

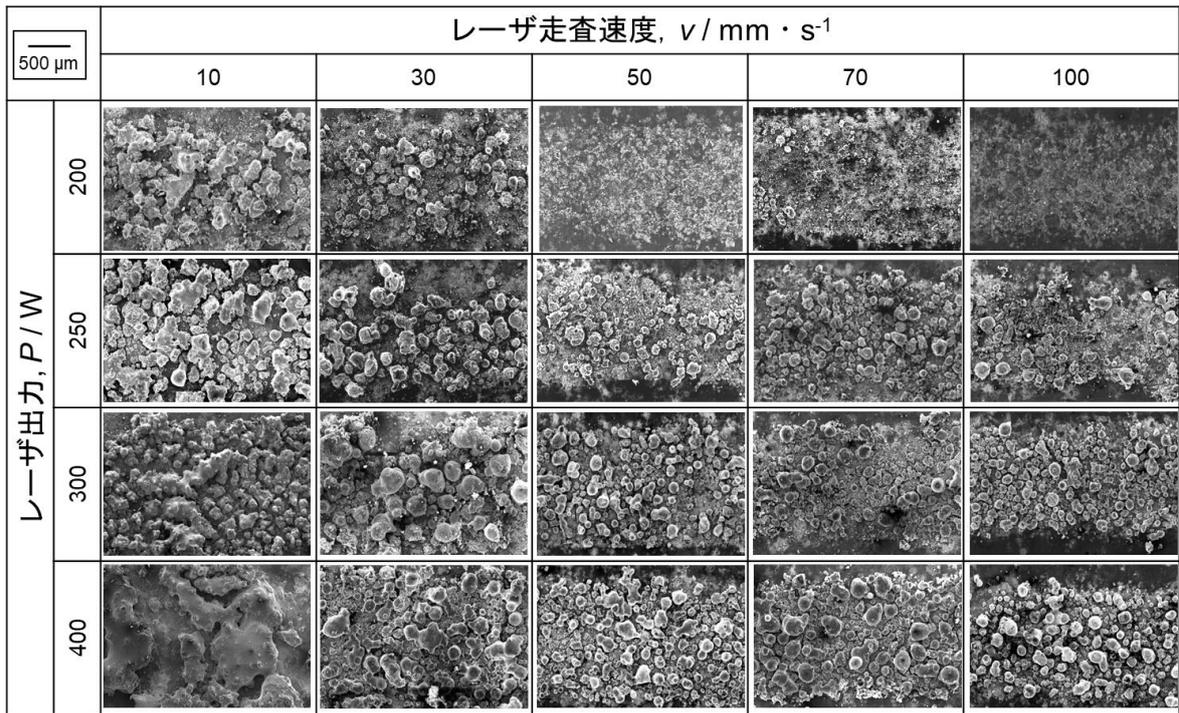


図 6 各レーザ条件で作製した隆起アンカー層表面の SEM 像

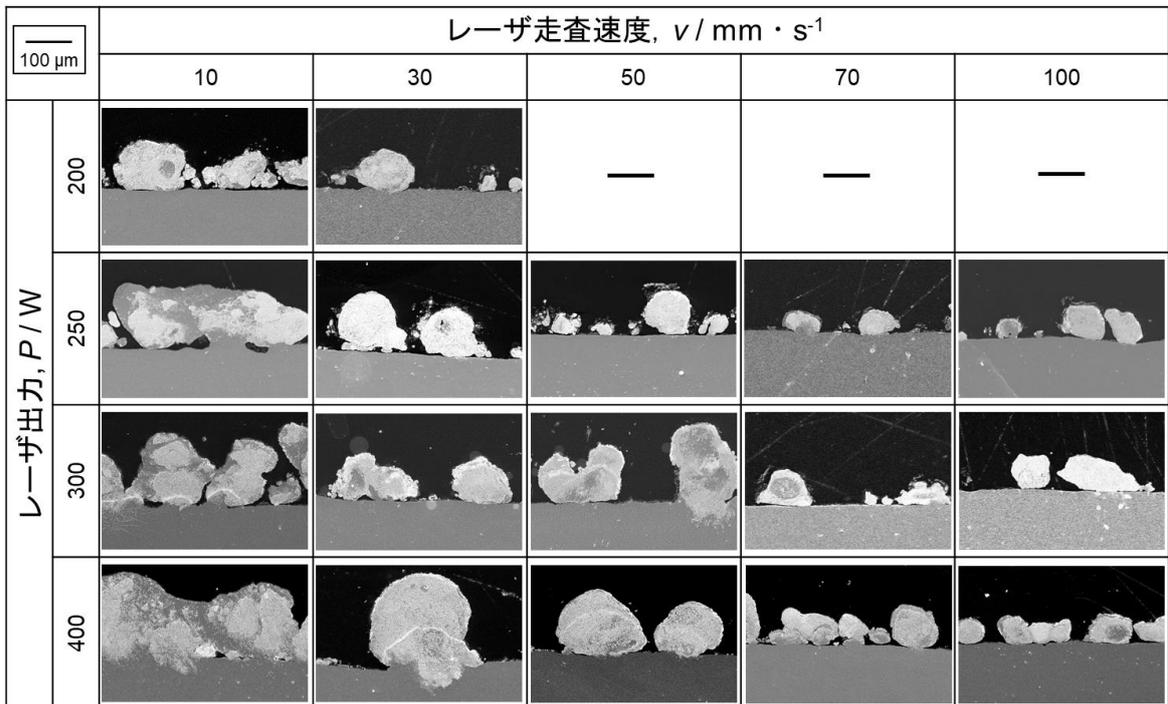


図 7 各レーザ条件で作製した隆起アンカー層断面の SEM 像

である, 200W で $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $70 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の条件では, 基板上に何も形成しなかった. また, 200 W で $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ および $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の条件では粒状生成物が生成したが, その分布はやや不均一であった. 250W, 300 W の条件ではいずれの走査速度においても粒状生成物が均一に生成したことが認められた. 400 W の条件では, 50

$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ および $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ において均一に粒状生成物が生成した. 比較的高出力・低走査速度の条件である $400 \text{ W} \cdot 10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ においては粒状生成物が大きく粗大化した.

図 7 に各レーザ条件で作製した隆起アンカー層断面の代表的な SEM 像を示す. なお, 基板表面に何も形成しなかった 200W で $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $70 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の条

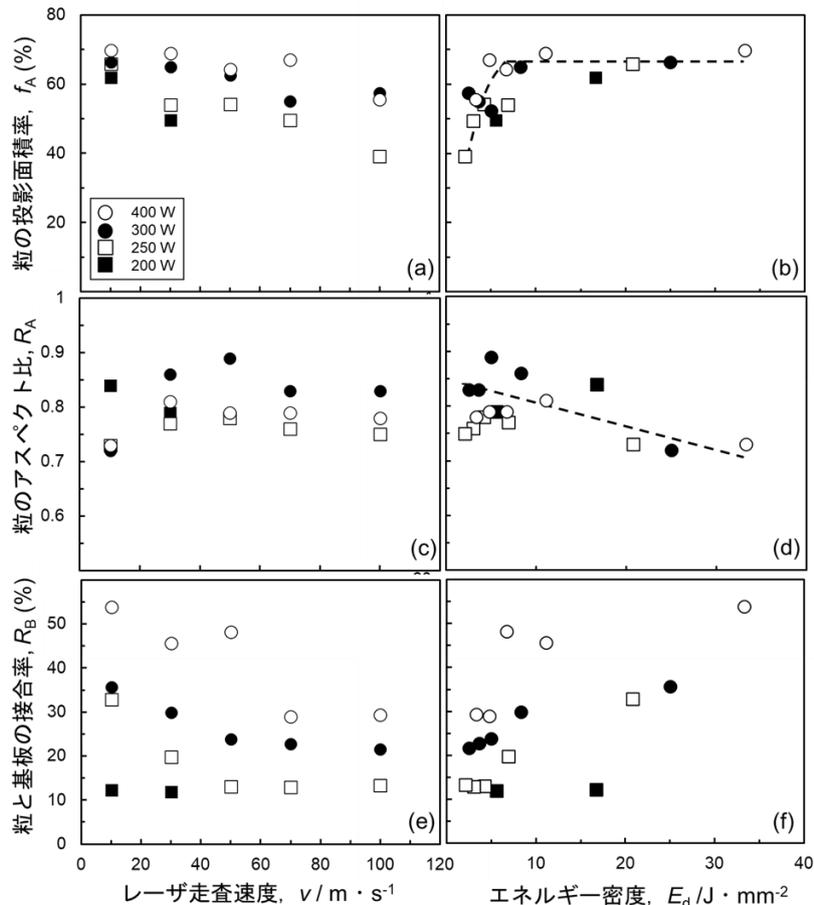


図8 (a, b) 粒の投影面積率, (c, d) 粒のアスペクト比, (e, f) 粒と基板の接合率の(a, c, e) レーザ走査速度, (b, d, f) エネルギー密度に対する変化.

件については省略した. 粒の内部に観察される明部はTiC粒子である. 200 W および 250 W の条件や 300 W-100 mm・s⁻¹ の条件では, 粒と基板との間に多くの空隙が観察され, あまり良好に粒と基板が接合していないことが分かる. 一方, 400 W-10 mm⁻¹ の条件では, ほとんど空隙が見られず良好に接合していることが分かる. 概ね高出力・低走査速度になるほど, 接合性が改善される傾向が見られた. また, 高出力・低走査速度になるほど, TiC 粒子だけでなく, α -Al 相 (暗部) が粒内部にも観察されるようになり, 粒の高さおよび幅が大きくなる傾向が見られた.

図8に図6および7のようなSEM像より定量評価した, 粒の投影面積率, 粒のアスペクト比, 粒と基板の接合率を示す. 粒の投影面積率はレーザー走査速度の増加とともに減少した (図8(a)). また, 同じレーザー走査速度で比較すると, 高出力ほど粒の投影面積率は高かった (図8(a)). 図8(b)は粒の投影面積率とエネルギー密度の関係である. 約 7 J・mm⁻² まではエネルギー密度の増加とともに投影面積率は増加し, 7 J・mm⁻² 以上では約 65%で一定となった. 粒のアスペクト比はレーザー走査速度に対して概ね一定であった (図8(c)). また, 同じ走査速度で比較すると, 低出力ほどアスペクト比は大きかった (図8(c)). 図8(d)は粒

のアスペクト比とエネルギー密度の関係である. エネルギー密度が増加するほど, アスペクト比が減少する傾向が見られた. 粒と基板の接合率はレーザーの走査速度の増加に伴い減少した. また, 同じ走査速度で比較すると, レーザ出力が増加するほど接合率は向上した. 図8(f)は粒と基板の接合率とエネルギー密度の関係である. エネルギー密度が大きくなるほど, 接合率が増加する傾向が見られるものの, データのばらつきが大きかった. すなわち, 接合率の変化はエネルギー密度では整理できない. 式(1)に示すように, エネルギー密度では P と v の寄与は数学的に等価である. 一方で, 接合率の変化はエネルギー密度では整理できないため, P と v の接合率への寄与は等価ではないと考えられる. そこで, P と v の寄与を重回帰分析により推定したところ, $P \cdot v^{0.2}$ とすることで, 最も相関係数が高かった. すなわち, 接合率にはレーザー出力の方が走査速度よりも大きく寄与することが分かった.

粒は TiC が骨格となることで形成する¹⁰⁾. また, 粒と基板の接合性は界面反応による Al₃Ti の形成が寄与していることが分かっている¹⁰⁾. 本研究では, Al-Ti-C 混合粉末の組成は固定しているため, 形成する TiC の量は一定とみなせる. そのため, 十分にレーザーのエネルギーが投入され

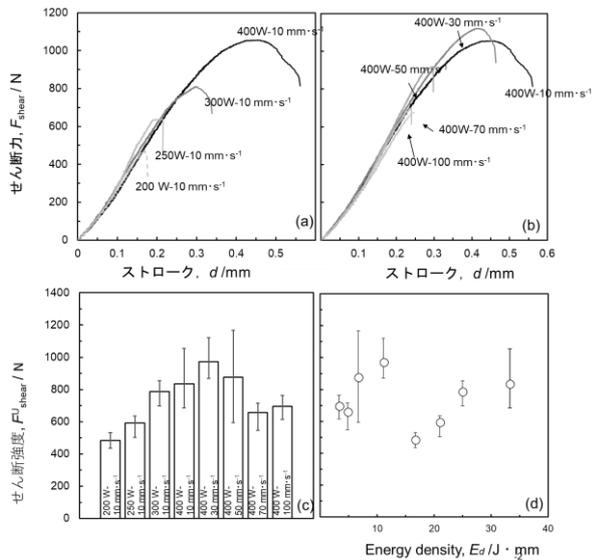


図9 セン断引張試験結果。(a)異なる出力、(b)異なる走査速度でそれぞれ作製したアンカー層を介した接合体の荷重-ストローク曲線。(c)接合強度のまとめ、(d)接合強度とエネルギー密度の関係

ることで形成される粒の面積率はレーザー条件に依らず概ね一定であったと考えられる(図8(b))。また、レーザーのエネルギーが大きい場合には、粒内部に α -Al相のみの部分が観察された(図7)。これはレーザーの投入エネルギーが大きくなることで、基板の一部が熔融し、粒と粒の間へAlが供給されたためであると考えられる。これにより粒の幅が大きくなり、アスペクト比が減少したと考えられる(図8(d))。また、粒と基板の接合率に関しては、 Al_3Ti の形成が顕著となるためには基板の表面付近の温度が上昇することが重要である。Lambiaseらによれば同じ投入エネルギーであっても、レーザーの出力が大きいほどレーザー

が照射された基板の表面温度は上昇する¹²⁾。したがって、本研究においても、出力が大きいほど基板の表面温度が上昇し、界面反応が促進されて接合率が増加したと考えられる(図8(e))。また、こうしたことから、走査速度よりも出力の寄与の方が大きく、エネルギー密度では整理できない結果となったと推察される(図8(f))。

3・2 接合強度

図9にせん断引張試験の結果を示す。図9(a)はレーザー走査速度を $10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ に固定し、レーザー出力を変化させて作製したアンカー層を介した接合体の荷重-ストローク曲線である。レーザー出力が高くなるほど、接合強度が向上することが分かる。また、図9(b)はレーザー出力を 400 W に固定し、レーザー走査速度を変化させて作製したアンカー層を介した接合体の荷重-ストローク曲線である。走査速度が $10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の場合に比べて、 $30\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の方が接合強度が高いことが分かる。また、 $30\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上では走査速度が大きくなるほど、接合強度が減少することが分かる。各条件で3回のせん断引張試験を行い、接合強度の平均値をまとめたものを図9(c)に示す。本研究の範囲では、 $400\text{ W}\cdot 30\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の条件で最も接合強度が高かった。図9(d)に接合強度とエネルギー密度の関係を示す。接合強度はエネルギー密度に対して、特定の相関関係を示さなかった。

図10は隆起アンカー層表面とA5052基板側破面のSEM像を示す。上段のアンカー層を介して接合した試料の引張試験後、同じ位置の破面が下段に示されている。接合強度の低かった $200\text{ W}\cdot 10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の試料では、PA6だけでなく粒もほとんど残っていなかった。これは、せん断引張荷重によって粒が基板から剥離したことを示している。接合強度が改善した $400\text{ W}\cdot 100\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の試料では、粒が少し残っており、その周囲にはPA6が残存していた。さらに、接合強度が最も高かった $400\text{ W}\cdot 30\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の試料では、大

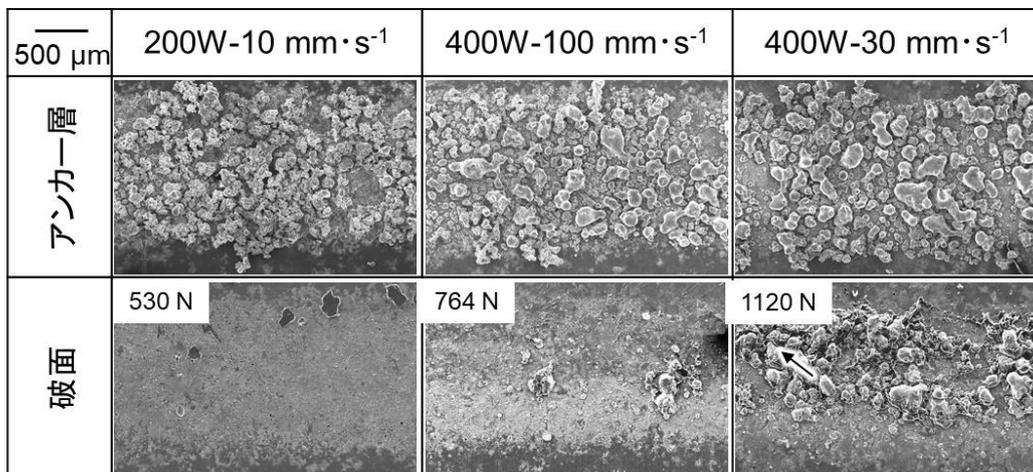


図10 各レーザー条件で作製したアンカー層(上段)とそのアンカー層を介した接合体の引張試験後の同一視野の破面(下段)。

部分の粒が残存しており、その間には PA6 が残存していた。

図 11 に接合強度とアンカー構造の関係を示す。図 11(a), (b) は接合強度と粒の投影面積率およびアスペクト比の関係である。これらの図では、特定の相関関係は見られない。一方、図 11(c) は接合強度と接合率の関係である。接合強度は接合率と正の相関を示すことが分かる。このとき、相関係数 R^2 値は 0.66 であった。このことから、本研究では接合率の寄与が最も大きかったと考える。これは接合強度が高くなるほど、基板から剥離した粒が少なかった破面観察の結果とも対応している。また、図 11(d) は接合強度と面積率、アスペクト比、接合率の積の関係である。この場合、より線形的な関係が得られ、 R^2 値は 0.79 であった。すなわち、面積率とアスペクト比も接合強度に寄与したと考えられる。しかしながら、本研究では接合率が最も大きく変化していた (図 8)。そのため、接合強度と接合率の相関関係が最も強かった。しかしながら、図 11 の結果より、接合強度に面積率やアスペクト比も寄与し、これらが大きくなるほど接合強度は大きくなる。以上のことより、基板と強固に接合したアスペクト比の大きな粒が多数存在するほど、接合強度が高くなることが明らかとなった。

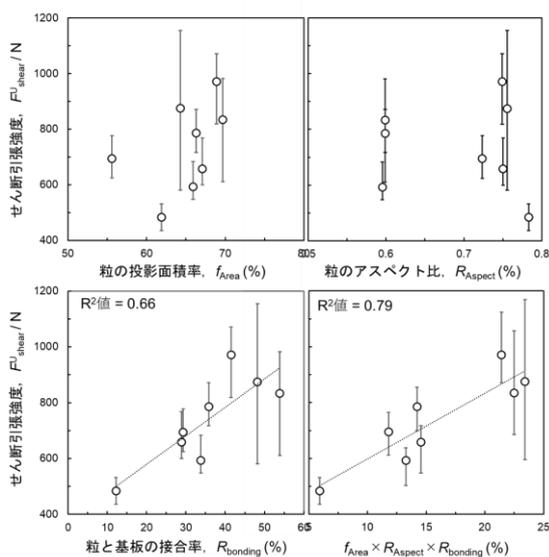


図 11 接合強度と(a)粒の投影面積率 (f_{Area}), (b)粒のアスペクト比 (R_{Aspect}), (c)粒と基板の接合率 ($R_{bonding}$), (d) $f_{Area} \times R_{Aspect} \times R_{bonding}$ の関係

4. まとめ

本研究では、樹脂接合用隆起アンカー層構造に及ぼすレーザー条件の影響およびアンカー層構造と接合強度の関係を調査し、以下の知見を得た。

- (1) 隆起アンカー層を構成する粒の面積率はレーザーの面積エネルギー密度が $7 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$ を超えると概ね一定となる。
- (2) 粒のアスペクト比はエネルギー密度の増加とともに減少する。
- (3) 粒と基板の接合率はエネルギー密度では整理することができない。また接合率には、レーザーの出力が大きく寄与する。
- (4) 接合強度は粒と基板の接合率と正の相関を示した。また、面積率やアスペクト比を考慮することで線形性が改善した。これらのことから、基板と強固に接合したアスペクト比の大きな粒が多数存在するほど、接合強度が高くなることが明らかとなった。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の奨励研究助成 A の支援を受けたものである。ここに特記して謝意を記す。

参考文献

- 1) M. Goede, M. Stehlin, L. Rafflenbeul, G. Kopp, E. Beeh, Eur. Transp. Res. Rev. 1 (2009), 5–10.
- 2) S.T. Amancio-Filho, J.F. dos Santos, Polym. Eng. Sci. 49 (2009), 1461–1476.
- 3) P. Kah, R. Suoranta, J. Martikainen, C. Magnus, Rev. Adv. Mater. Sci. 36 (2014), 152–164.
- 4) G. Boothroyd, L. Alting, CIRP Annals 41 (1992), 625–636.
- 5) J.D. Venables, J. Mater. Sci. 19 (1984), 2431–2453.
- 6) J.B. Nielsen, J.V. Boll, A.H. Holm, R. Højsholt, P. Balling, Int. J. Adhesion & Adhesives 30 (2010), 485–488.
- 7) W.S. Kim, I.H. Yuh, J.J. Lee, H.T. Jung, Int. J. Adhesion & Adhesives 30 (2010), 408–417.
- 8) Y. Kajihara, Y. Tamura, F. Kimura, G. Suzuki, N. Nakura, E. Yamaguchi, CIRP Annals - Manufacturing Technol. 67 (2018), 591–594.
- 9) T. Kleffel, D. Drummer, Compos Part B 117 (2017), 20–25.
- 10) S.G. Kim, A. Suzuki, N. Takata, M. Kobashi, J. Materials Processing Technol. 270 (2019), 1–7.
- 11) S.G. Kim, A. Suzuki, N. Takata, M. Kobashi, J. Materials Processing Technol. 276 (2020), 116388.
- 12) F. Lambiase, S. Genna, Int. J. Adhesion & Adhesives, 84 (2018), 265–274.