

# ナノ空間構造を有する金属材料と炭素繊維強化熱可塑性プラスチックの異種材直接接着技術の開発とプレス成形への応用展開

早稲田大学 機械科学・航空宇宙学科

教授 細井 厚志

(2018年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018043-C2)

キーワード：異種接合, CFRTP, アルミニウム合金

## 1. 研究の目的と背景

輸送機器の燃費向上を目的として比強度, 比剛性に優れた炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRPs)の適用が進められている. 中でも炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTPs)は成形性やリサイクル性に優れていることから量産型の自動車などでの適用が期待されている. CFRTP を輸送機器に適用するにあたり, 異種材料を適材適所に配置するマルチマテリアル化が進められており, 異種材料の接合技術の開発は重要である. 現在行われている異種材料の接合方法としてはボルトやリベットを用いた機械的締結や接着剤による接着が多く行われているが, 機械的締結では締結具による重量増加や締結部分への応力集中, 接着剤では硬化時間による生産性の悪さといった問題点も存在する. CFRTP と金属の異種直接接合の研究としては, 超音波振動による接合やレーザー接合, 摩擦重ね接合など異なる加熱方法を用いて直接接合が行われている. なかでもホットプレスを用いた接合は接合面が点や線ではなく面になるため他の手法と比べて大きく, 大気中で容易に接合を行うことができるという利点がある. また, 金属材料と CFRTP の異種直接接合強度向上の手法としては, 金属表面に微細な凹凸構造を作製しそこに樹脂を含浸させてアンカー効果により接合強度を向上させる方法が提案されている<sup>1)</sup>. アルミニウム合金表面にナノ構造を作製する手段としては, 酸性水溶液中で電流印可をする陽極酸化処理技術が提案されており, 処理条件を変えることで表面の微細凹凸の形状を変えることができる<sup>2)-8)</sup>. シランカップリング剤は分子内に有機物および無機物と結合する官能基を併せ持つ薬剤であり, 接合する金属と CFRTP それぞれに適したシランカップリング剤を用いることで高い強度で直接接合を行うことができることが知られている. これまでの研究では, 表面構造を用いることで異種直接接合強度が向上することは確認されているものの, 表面構造の形状が接合強度や破壊形態に与える影響については明らかにされていない. またホットプレスにて CFRTP とアルミニウムの接合と成形を同時に行う技術は開発されていない.

そこで本研究では, アルミニウム合金表面上に異なる形状のナノ凹凸構造を新規に作製し, CFRTP 積層板とアルミニウム合金を接合させたシングルラップジョイント試

験片を用いて, 接合強度を評価した. さらに, 異種接合体のプレス成形性について評価を行った.

## 2. 実験方法

### 2.1 供試体

本研究では, せん断強度試験については PA6 を母材とした平織 CFRTP 積層板と圧延まま材のアルミニウム合金板 A5052 を用いた. サンプルの厚さはそれぞれ 2mm である. プレス成形には母材が MXD6 の CFRTP とアルミニウム A1050 を用いた. サンプルの厚さはそれぞれ, 0.2mm, 0.1mm である. 使用した平織 CFRTP 積層板の諸元を表 1 に, A5052 及び A1050 の組成を表 2 及び 3 に示す.

Table 1 Specifications of CFRTP.

Matrix resin	PA6/ MXD6
Melting point °C	225
Fiber volume fraction $V_f$ %	50
Woven carbon fiber	Toray T300B-3K
Stacking sequence	[(0/90) $_n$ ] $_T$

Table 2 Composition of A5052 (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.11	0.30	0.03	0.06	2.57	0.22	0.03	0.02	96.66

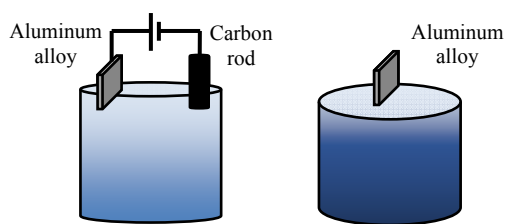
Table 3 Composition of A1050 (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	V	Al
0.04	0.32	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	99.56

### 2.2 表面ナノ構造の作製

陽極酸化処理及びエッチング処理によりアルミニウム合金表面上にナノ構造を作製した. 陽極酸化処理は図 1(a) に示すようにアルミニウム合金を陽極につなぎ, 酸性水溶液中で電気分解を行うことによって, その表面にポーラス状の酸化被膜が自己組織化される. この孔の形状は使用する酸性水溶液や電気分解条件に依存する. また, 陽極酸化処理後に図 1(b)に示すように酸化被膜を酸性水溶液に含浸させることによって, ポーラス構造の孔壁がエッチングされて孔同士がつながり, 結果としてスパイク状の表面ナノ構造を作製することができる. 以上のように, 陽極酸化処理とエッチング処理を組み合わせることによって, アルミニウム合金に任意の形状の表面ナノ構造を作製することができる. ホットプレスによる熱溶着は大気中で行うた

め、高い接合強度を実現させるためには CFRTP の樹脂が気泡を含むことなく表面ナノ構造に含浸させる必要があると考えられる。本研究では、単層でスパイク状の表面ナノ構造である One-Tiered(OT)構造及び多層的で多孔質状の Multi-Tiered(MT)構造を作製した。OT 構造と MT 構造の陽極酸化処理条件およびエッチング処理条件を表 4、表 5 にそれぞれ示す。OT 構造の作製では、Yu ら<sup>2)</sup>が行ったナノスパイク構造の作製条件を参考にして、陽極酸化処理条件を変えずに、2 回陽極酸化処理とエッチング処理を行った。また、MT 構造の作製では、Ho ら<sup>3)</sup>が行った多層的なポーラス構造の作製条件を参考にして、異なる条件下で 3 回陽極酸化処理とエッチング処理を行った。



(a) Anodizing. (b) Etching.  
Fig. 1 Schematic of nanostructure fabrication.

Table 4 Fabrication condition of OT structure.

Anodizing	
Solution	2wt% C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> +2wt% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (2:1)
Voltage [V]	400
Temp. [°C]	10
Time [min]	540
Etching	
Solution	12wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +3.6wt% H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
Temp. [°C]	63
Time [min]	1st 60 2nd 20

Table 5 Fabrication condition of MT structure.

Anodizing	
Solution	1st 0.3M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2nd 0.15M (COOH) <sub>2</sub> 3rd 0.3M (COOH) <sub>2</sub>
Voltage [V]	1st 130 2nd 80 3rd 50
Temp. [°C]	1st 2 2nd, 3rd 0
Time [min]	1st 30 2nd 3.5 3rd 15
Etching	
Solution	5wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Temp. [°C]	25
Time [min]	1st 150 2nd 90 3rd 40

### 2・3 シランカップリング処理

接合強度の向上のために、ホットプレスでの接合前にアルミニウム合金の接合部表面にイソシアネート基を有するシランカップリング処理を施した。用いたシランカップリング剤 KBE-9007N の諸元を表 6 に示す。純水を用いて 1wt% に希釈した KBE-9007N に A5052 の接合面を 15 分間含浸させる。含浸後、100°C のオープン内で 30 分間加熱させて、接合面にシランカップリング剤を結合させた。

Table 6 Specification of silane coupling agent.

Manufacturer	Shi-Etsu Silicones
Component	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> SiC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N=C=O
Functional group	Isocyanate

### 2・4 接合試験片作製

長さ 100mm、幅 25mm、厚さ 2.0mm の A5052、平織 CFRTP をホットプレート上で加熱・加圧することで直接接合し、図 2 に示す接合試験片を作製した。表面ナノ構造作製及びシランカップリング処理後、300°C に加熱したホットプレート上に重ね代 25mm×12.5mm で A5052 と平織 CFRTP を重ね、接合部に 3 分間 0.13MPa の圧力を加えた。その後、ホットプレートの電源を切り空冷することで試験片の接合した。

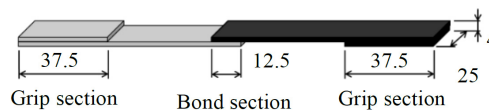


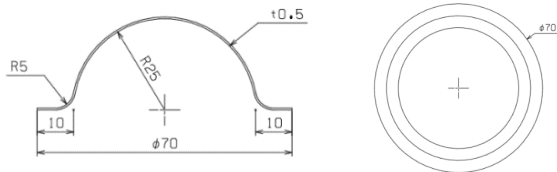
Fig. 2 Schematic of specimen geometry.

### 2・5 引張せん断試験

図 2 の試験片を用いて引張せん断試験を行い、接合強度の評価を行った。引張速度は 1.0mm/min の変位制御で行い、接合強度は接合面積あたりの最大せん断荷重 ( $\tau = P/A$ ) として評価した。また、引張せん断試験後の試験片破面を電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察し、破壊形態を調査した。

### 2・6 ホットプレス成形

油圧式プレス機を用いて図 3 に示すような半球形状のホットプレス成形を行い、A1050 と CFRTP の FML の成形性の評価を行った。240°C に加熱した下部金型に下から A1050、CFRTP の順番で重ねて板材を配置し、上部金型を下げた 1 分間保持した。その後、パンチを降下してプレス成形を行い、荷重を加えたまま保持し装置を水冷した。なお、降下途中のパンチ荷重は 6.2ton、下死点でのパンチ荷重は 21.5ton、板抑え部にはバネにより 0.896ton の荷重が加えられている。装置の温度が 80°C になったところでパンチを上昇して除荷させ、成形品を取り出した。今回は上述の 2 種類のアルミニウム表面処理を用いて、直接接合及びホットプレス成形を行った。

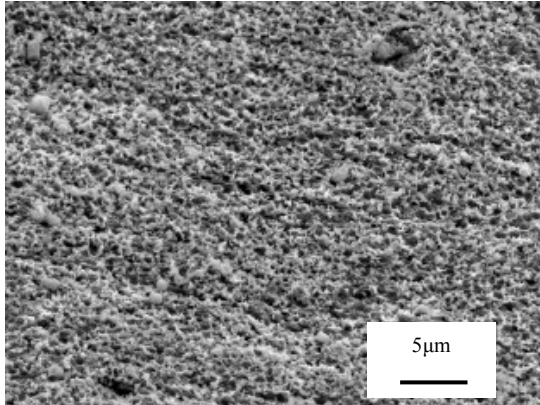


(a) Side view. (b) Top view  
Fig. 3 Schematic of hemisphere model.

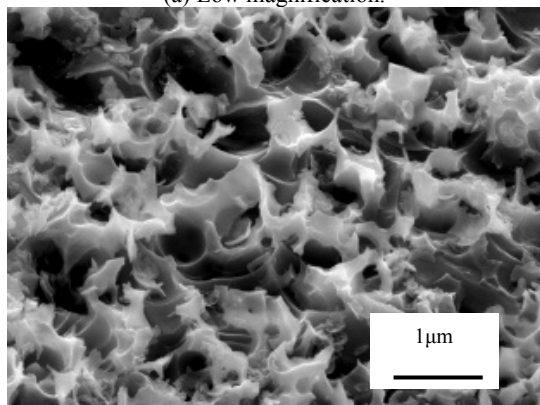
### 3. 実験結果

#### 3・1 表面ナノ構造作製結果

作製した OT 構造, MT 構造の FE-SEM による観察結果を図 4, 5 にそれぞれ示す. 図 4(a)から, OT 構造は全体的に均一な表面ナノ構造となっていることが確認できる. 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. また, 図 4(b)からその形状がスパイク状となっていることが確認できた. 図 5(a)から, MT 構造は孔径が約  $1\mu\text{m}$  のポーラス構造となっていることが確認できた. また, 図 5(b)から, 孔径約  $1\mu\text{m}$  のポーラスの内部にさらに孔径約  $0.2\mu\text{m}$ ,  $0.1\mu\text{m}$  程度の 2 種類のポーラスが形成されていることが確認できた. これは, 陽極酸化処理時の印加電圧を下げるにつれて, 形成するポーラス構造の孔間隔が小さくなったためだと考えられる.

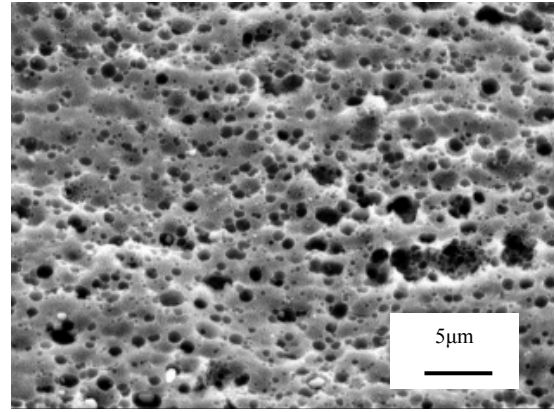


(a) Low magnification.

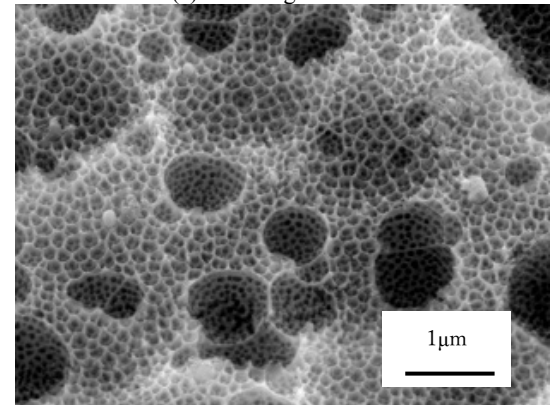


(b) High Magnification.

Fig. 4 OT structure observed by FE-SEM.



(a) Low magnification.



(b) High Magnification.

Fig. 5 MT structure observed by FE-SEM.

#### 3・2 引張せん断試験結果

引張せん断試験結果を図 6 に示す. なお, OT 構造にシランカップリング処理を施した後に接合した試験片を Si-OT, MT 構造にシランカップリング処理を施さずに接合した試験片と施した後に接合した試験片を 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合した試験片と施した後に接合した試験片を AR, Si-AR とそれぞれ呼称する.

引張せん断試験結果から, 各試験片の接合強度の平均値は, MT は  $15.3\text{MPa}$ , Si-AR は  $17.3\text{MPa}$ , Si-OT は  $22.8\text{MPa}$ , Si-MT は  $24.4\text{MPa}$  となった. なお, AR については, 引張せん断試験を行う前に破断したため  $0\text{MPa}$  とした. シランカップリング処理を施していない試験片について接合強度を比較すると, 圧延まま材を用いて作製した AR の接合強度よりも表面ナノ構造を有するアルミニウム合金板を用いて作製した MT の接合強度の方が高くなっていることが確認できた. また, シランカップリング処理を施して作製した試験片について接合強度を比較すると, 圧延まま材を用いて作製した Si-AR の接合強度よりも表面ナノ構造を有するアルミニウム合金板を用いて作製した Si-OT 及び Si-MT の接合強度の方が高くなっていることが確認できた.

Si-OT と Si-MT について比較すると, Si-OT と比較して Si-MT の方が接合強度の最大値が高いことが確認できた.

また Si-MT と比較して Si-OT の方が接合強度の幅が小さくなっていることが確認できた。

以上から、シランカップリング処理を施していない場合とシランカップリング処理を施した場合の両方について、表面ナノ構造の作製による接合強度の向上が確認できた。

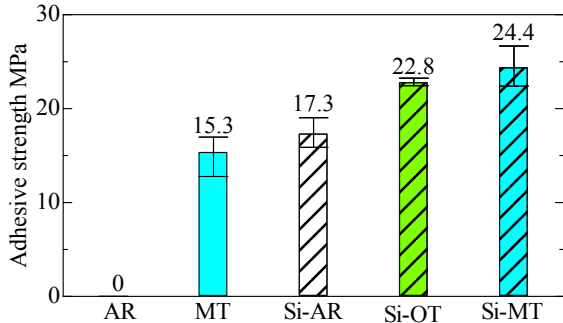


Fig. 6 Effect of adhesive strength on surface nano-structures.

### 3・3 接合破面観察結果

CFRTP の表層付近の樹脂厚さについて調べるために、CFRTP の樹脂埋めを行いレーザー顕微鏡を用いて観察した結果を図 7 に示す。図 7 に示すように、CFRTP の表層付近には縦糸と横糸の境目にあり樹脂厚さが最大で約 60 $\mu\text{m}$  の Resin-rich 部と糸が近く樹脂厚さが最大でも 3 $\mu\text{m}$  程度の Fiber-rich 部が存在する。試験片の接合破面観察において、図 7(a) に示す Resin-rich 部と Fiber-rich 部の境界近傍において接合破面観察を行った。

引張せん断試験後の Si-AR, Si-OT, Si-MT の Resin-rich 部と Fiber-rich 部の境界近傍の FE-SEM による破面観察結果を図 8-10 にそれぞれ示す。破面観察結果から、Resin-rich 部付近では樹脂が厚く付着していることが確認でき、凝集破壊が起こっていると考えられる。また、Fiber-rich 部付近について観察すると、Si-AR については破面が全体的に平滑となっていることが確認できた。一方で Si-OT, Si-MT については、全体的に樹脂が延性的に伸びていることが確認できた。また、Si-MT の表面構造への樹脂の含浸の状態について調べるために、樹脂厚さが小さい Fiber-rich 部においてアルミニウム合金側の破面観察した結果を図 11 に示す。図 11 の観察結果から、最小 0.1 $\mu\text{m}$  程度から最大 1 $\mu\text{m}$  程度の窪みが破面上に確認できた。

### 3・4 プレス成形結果

アルミニウム側にナノ構造を施さずにシランカップリング処理のみを施したもの、ナノ構造とシランカップリング処理の両方を施してプレス成形を行った結果を図 12 及び 13 にそれぞれ示す。表面処理条件について比較すると、表面ナノ構造を作製した成形品のみ半球部の赤円で囲んだ部分でのクラックの発生が確認できた。原因としては、表面構造の凹凸部分における応力集中により成形時に破断しやすくなるためだと考えられる。また、アルミニウム層の半球部頂点から各方向への変形について確認すると、

CFRTP 層の繊維配向と同じ 0°/90°方向に対してはあまり変形しておらず、 $\pm 45^\circ$ 方向に対しては正方形からひし形状に大きく変形していることが確認できた。

FML の接合条件が各層の変形挙動に与える影響について評価するために、汎用有限要素解析ソフト LS-DYNA を用いてプレス成形シミュレーションを行った。アルミニウム層は弾塑性体シェルモデル、CFRTP 層は膜要素とシェル要素を組み合わせたシェル-膜モデルを採用した。成形条件としてパンチが成形時間内に 23.5mm の押込み深さに達するように変位制御した。また層間の接合による影響を比較するために、各層が強固に接合された状態と接合されていない状態を層間での摩擦係数の大小で仮定し、異なる層間の摩擦係数条件下で有限要素解析を行った。

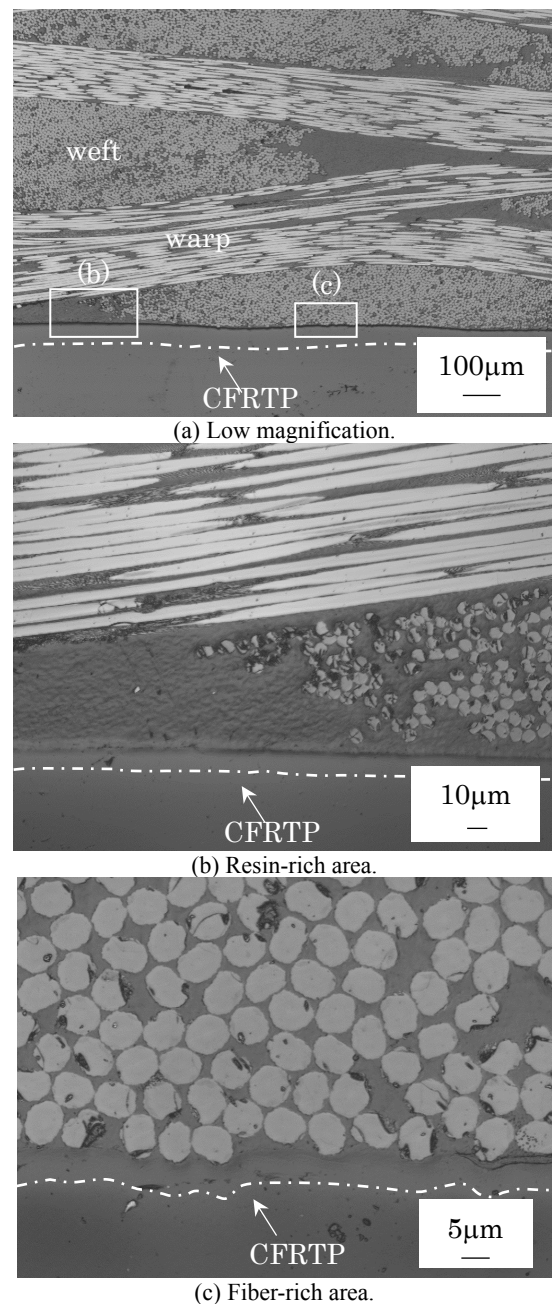
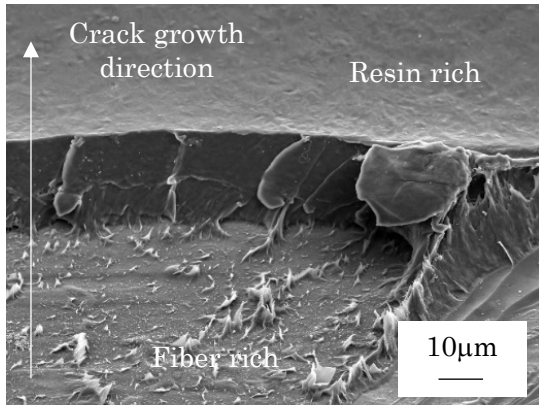
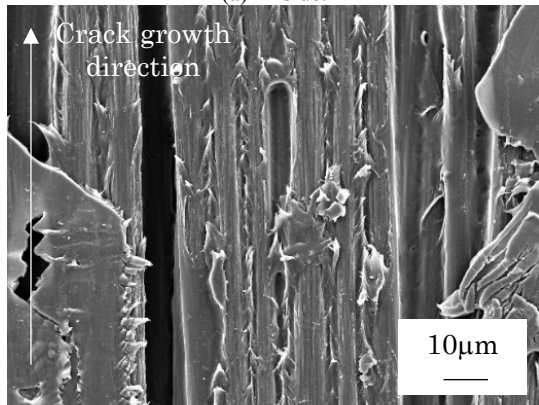


Fig. 7 Resin thickness of CFRTP.



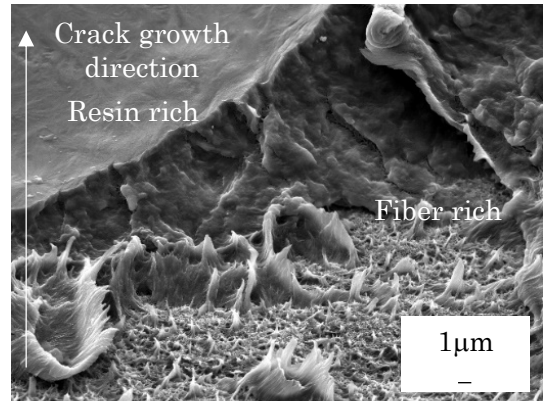


(a) Al side.

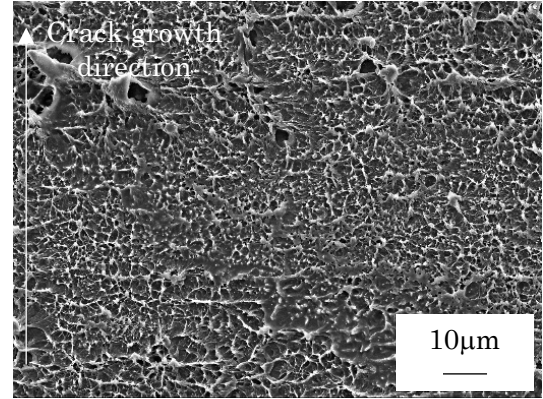


(b) CFRTP side.

Fig. 8 Fracture surface of Si-AR.

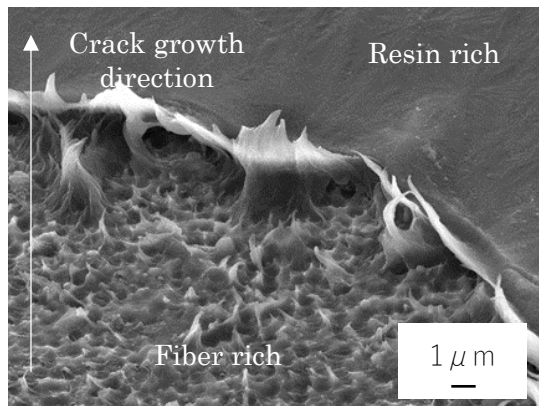


(a) Al side.

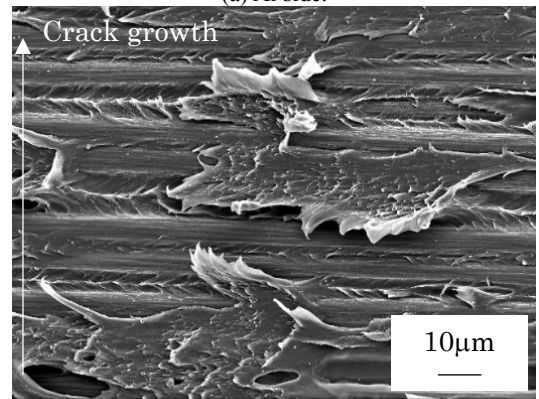


(b) CFRTP side.

Fig. 10 Fracture surface of Si-MT.



(a) Al side.



(b) CFRTP side.

Fig. 9 Fracture surface of Si-OT.

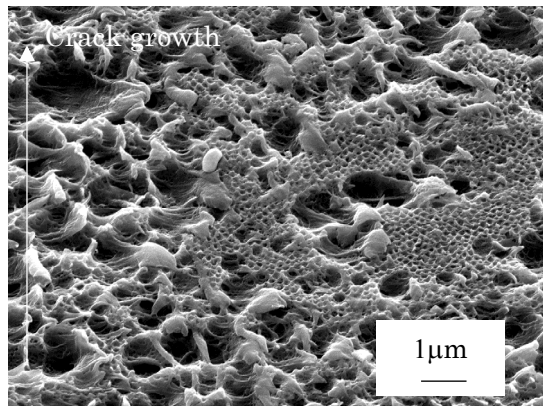


Fig. 11 Fracture surface of Si-MT in Fiber-rich area (Al side).

異なる層間摩擦係数 0.2, 1.0 での有限要素解析結果を図 14 及び 15 にそれぞれ示す。図の赤部が CFRTP 層、黄部がアルミニウム層であり、摩擦係数を高くすることでアルミニウム層が CFRTP 層に追従して変形し、プレス成形終了時の形状が近くなることが確認できた。また図 16(a), (b)より、成形終了時のアルミニウム層の厚さについて比較すると、摩擦係数が低い場合では半球部に変形が集中し板厚が最小約 0.03mm となっているのに対し、摩擦係数が高い場合では半球部と板抑え部での板厚の差が小さく板厚は最小約 0.06mm となり、摩擦係数の上昇により半球部での局所的な伸びが低減することが確認できた。また図 17(a), (b)より最大主ひずみ分布を調べると、摩擦係数の

増加により最大主ひずみは頂点から $\pm 45^\circ$ 方向のダイ肩近傍において大きくなることが確認できた。以上より今回の成形品においては、最大主ひずみの値が大きく板厚の減少が起きている図 13(a)の赤円領域においてクラックが発生したと考えられる。

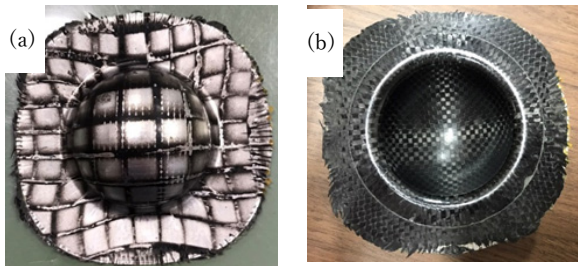


Fig. 12 (a)Top and (b)bottom view of the specimen with silane coupling treatment.

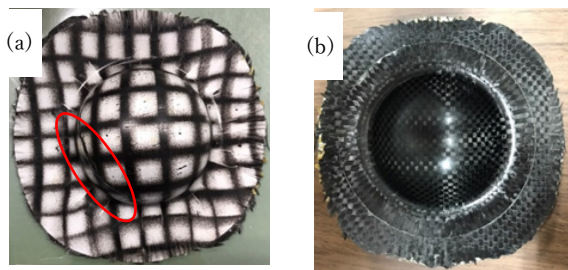


Fig. 13 (a)Top and (b)bottom view of the specimen with interlaminar nanostructure.

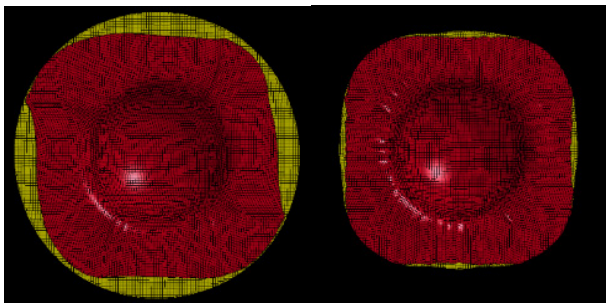
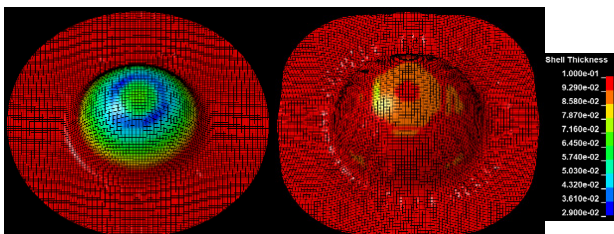
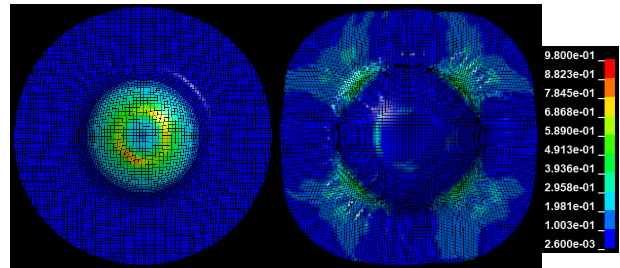


Fig. 14 Result of FEA of low friction coefficient.

Fig. 15 Result of FEA of high friction coefficient.



(a) Low friction coefficient. (b) High friction coefficient.  
Fig. 16 Thickness of Al after forming.



(a) Low friction coefficient. (b) High friction coefficient.  
Fig. 17 Maximum principal strain of Al after forming.

#### 4. 結言

アルミニウム合金に二種類の表面ナノ構造を新規に作製し、その形状が接合強度と破壊形態に与える影響についての評価を行った。作製した表面ナノ構造を用いて引張せん断試験を行ったところ、表面ナノ構造を作製することで接合強度が向上した。試験片破断後の破面観察の結果から表面ナノ構造を作製することで接合界面の破壊の進行が生じにくくなることが確認された。また、異なる表面処理を施したアルミニウムと CFRTP のホットプレス加工を行い接合界面の処理方法が形成性に与える影響を評価した。実験結果とシミュレーション結果は良い一致を示し、界面の摩擦係数の増加によりアルミニウム層が繊維層に追従する挙動が観察された。界面ナノ構造を付与したアルミニウムと CFRTP の成形において CFRTP が $\pm 45^\circ$ 方向に大きくせん断変形し、アルミニウム側の半球部根元でひずみが増大しクラックが発生したと考えられる。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の研究助成を受けて実施した。ここに記し謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) H. Abe, J.C. Chung, T. Mori, A. Hosoi, K.M. Jespersen, H. Kawada: *Compos. Part B-Eng.*, 26-32 (2019), 172.
- 2) R. Yu, K.L. Ching, Q.F. Lin, S.F. Leung, D. Arcrossito, Z.Y. Fan: *ACS Nano*, 9291-9298 (2011), 5.
- 3) A.Y.Y. Ho, H. Gao, Y.C. Lam, I. Rodríguez: *Adv. Funct. Mater.*, 2057-2063 (2008), 18.
- 4) J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R.B. Wehrspohn, U. Gosele: *J. Vac. Sci. Technol. B*, 763-766 (2003), 21.
- 5) G.D. Sulka: *Nanostructured Materials in Electrochemistry (1st Ed.)* pp. 1-116, (2008), Wiley-VCH.
- 6) G.D. Sulka, W.J. Stepniowski: *Electrochim. Acta.*, 3683-3691 (2009), 54.
- 7) W. Lee, S.J. Park: *Chem. Rev.*, 7487-7556 (2014), 114.
- 8) C. Mijangos, R. Hernandez, J. Martin: *Prog. Polym. Sci.*, 148-182 (2016), 54-55.