炭素繊維強化界面を保持する CFRP-CFRM 接合試料の引張試験

三輪 徳良* 平野 充* 田中和 徳* 西 義武

東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 3 (2008), pp. 146-151
© 2008 The Japan Institute of Metals

Tensile Test of Joining Sample with Carbon Fiber-Reinforced Interface between CFRP and CFRM

Noriyoshi Miwa*, Mitsuru Hirano*, Kazunori Tanaka* and Yoshitake Nishi

Graduate School of Metallurgical Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Carbon fiber reinforced polymer (CFRP) had recently been applied to not only wing, but also fan blades of turbo fan engines. To prevent impact force, leading edge of titanium was often mounted on the CFRP fan blades by adhesive force. In order to enhance the joining strength, we suggested a joining method with carbon fiber reinforced interface. By using nickel-coated carbon fibers, we successfully developed a joining sample with carbon fiber-reinforced interface between CFRP and CFRM. The joining sample with nickel-coated carbon fiber exhibited the high tensile strength, which was approximately two times larger than that with non-coated one and was also more than 11 times higher than that with conventional adhesion.

(Received October 17, 2007; Accepted November 20, 2007)

Keywords: carbon fiber, interface, titanium, carbon fiber reinforced polymer (CFRP), hybrid

1. 緒 言

航空機材料は炭素繊維強化高分子材料(CFRP)や Al, Mg, Ti 合金などの軽量高強度部材が広く用いられている。特に、構造材料である CFRP は航空機のような高速移動体の軽量化および高強度化を可能にし^{1,2)}、最近では最新型航空機のターボファンエンジンのファンブレードにも CFRP が用いられている。しかし、CFRP は金属に比べ、衝撃時の破壊に不安があるため、最新のジェット機ではファンブレード前縁部に、耐衝撃の高い Ti が接着されている。優れた接着剤が開発されてはいるが、CFRP, Ti, 接着剤の強度を考えた場合、接着界面強度は他に比べ大きく劣っていることが知られている。

一方、本研究グループでは炭素繊維一本と金属の直接接合技術を始めとして^{3,4)}、炭素繊維により Al-Cu 脆性合金、Al-Fe 脆性合金の強化に成功してきている^{5,6)}。そこで、この技術を応用して炭素繊維で界面を強化した、Ti と CFRP の接合を行った。この炭素繊維の界面強化による接合法により、接着部を強化し、より安心・安全な構造材料の作製を目的とした。

2. 実 験 方 法

2.1 炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料

炭素繊維(M30SC)を介してエポキシ樹脂と Ti を接着した。接合法の第一段階として、炭素繊維と Ti 融体を接触させ FRM 化した。具体的には、炭素増埒内に炭素繊維を配置し、Ti を接触させた。さらに真空中にて電子ビーム照射により Ti を溶解した。毛細管現象を利用し炭素繊維束に溶融 Ti を浸透させた。電子ビーム照射時の条件は、到達真空度 6.0×10^{-5} Pa、電圧を 10 kV と一定にし、 30 ± 5 mA の電流をフィラメントに流した。接合の第二段階として、炭素繊維に Ti が浸透していない炭素繊維束部分にエポキシ樹脂を含浸させ炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料を作製した。この時、FRM 部分をエポキシ樹脂で覆うことによって、炭素繊維強化界面を増大させ接合強度の改善を計り、炭素繊維の界面での強化に目的を絞って実験した。

2.2 Ni コート炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料

本研究では、炭素繊維に Ni をコートし炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料の作製を試みた。始めに、炭素繊維 M30SC(繊維直径 $6 \mu\text{m}$)に DC マグネトロンスパッタリング装置により炭素繊維表面へ Ni をコートした。これは、溶融金属を炭素繊維に容易に浸透させるためのぬれ性の向上、および Ti への炭素の拡散防止の効果もある。マグネトロンスパッタリング装置の使用条件は、リークレート約 $8 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ Pa $\cdot$ m³/s、到達真空度は 1.0×10^{-3} Pa 以

* 東海大学大学院生(Graduate Student, Tokai University)

Carbon fiber-reinforced interface between CFRP and CFRM

Fig. 1 Schematic drawing tensile test sample of hybrid composite materials of carbon fiber interface between CFRP and CFRM.

下、スパッタリング時のアルゴンガス圧を 5.0×10^{-1} Pa, スパッタリング電力 200 W と一定とし成膜した。スパッタリング時間は 1 時間とした。尚、膜形成速度は $2 \mu\text{m/h}$ である。次に、Ni コート炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料を作製するため、電子ビームによって Ti を溶融、Ni コートした炭素繊維束に浸透させた。その後、炭素繊維に樹脂を含浸させることで試料を作製した。

本研究では炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料の接合部分の強度評価を行うために、Fig. 1 の形状の試験片試料を作製した。試料長さ 30 mm, 平行部長さ 9 mm, 平行部幅 6.5 mm, つかみ部幅 10 mm, つかみ部長さ 5 mm, 厚さ 2 mm である。

強度評価にはインストロン社製引張試験機を用い、歪速度は 0.002 s^{-1} で行った。炭素繊維界面強化による接合の効果を比較するために、Ti と CFRP をアラルダイト (Huntsman Advanced Materials/Araldite) により接着した試料⁷⁾, および試料作製に用いたエポキシ樹脂の強度評価も行った。

引張試験より得られた応力-歪曲線より、破断応力 (σ_f) と破断歪 (ϵ_f), 変形抵抗率 ($\Delta\sigma/\Delta\epsilon$) を求めた。

また、試料中の炭素繊維の観察は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JSM 6300F, JEOL 社製) を用い、炭素, Ti の分布状態はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS; JSM-6301F, JEOL 社製), さらに炭素と Ti の反応物の推定には X 線回折装置 (XRD; 理学社製 MiniFlex, 線源 Cu-K α) を用いた。

3. 結 果

3.1 炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料の応力-歪曲線

Fig. 2 に炭素繊維界面強化した CFRP-CFRM 接合試料 (●) と繊維界面強化しない試料 (◆) の応力-歪曲線を示す。炭素繊維界面強化しない CFRP-CFRM 接合試料 (◆) の応力-歪曲線は歪 0.006 まで、変形抵抗は 7 MPa まで増大し、金属の降伏現象に類似した巨視的応力緩和現象が生じ、一定応力 (約 6 MPa) で歪 0.046 まで伸びる。その後、金属の加工硬化現象に類似した変形で、変形抵抗が増大し、歪 0.08 において最大変形抵抗 (接合引張強度) 17 MPa で破壊した。

Fig. 2 Stress-Strain curves of composite materials with untreated carbon fiber reinforced joint of CFRM-CFRP and Ni coated carbon fiber reinforced joint of CFRM-CFRP.

炭素繊維界面強化した CFRP-CFRM 接合試料 (●) の応力-歪曲線を示す。図示した様に再現性が良くないが、炭素繊維で界面を強化した試料は、界面を強化しない試料よりも接合強度が増加することを確認した。なお、溶融 Ti 中での高温保持時間が長すぎると、この接合強度は出ず、この接合条件の再現性は簡単でないことを付記する。条件の最適な炭素繊維界面強化した CFRP-CFRM 接合試料 (●) の応力-歪曲線は歪 0.01 で、変形抵抗が 9 MPa まで増大し、一定応力 (約 8 MPa) で歪 0.024 まで伸び、やはり巨視的応力緩和現象が生じるが、この変形領域は小さくなる。その後の変形に伴い変形抵抗が増大し、歪 0.045 で最大変形抵抗 (接合引張強度) 25 MPa を示し、見掛けの破壊歪 0.096 で破壊した。すなわち、炭素繊維で界面を強化した試料は、界面を強化しない試料よりも接合強度が約 1.4 倍増加することを確認した。なお、溶融 Ti 中での最適処理時間の設定が困難で、処理時間が長く、処理温度が高くなると TiC 生成が顕著になり、セラミックスのように脆くなり、再現性が極端に低い。当然、再現性がないと技術にならないので、炭素と Ti の反応を抑制し、試料の作製条件が設定しやすくするために、炭素繊維に Ni をコートした。

3.2 Ni コートした炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料の応力-歪曲線

Fig. 2 に Ni コートした炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料 (○, ◎) の応力-歪曲線を示す。この 2 つの曲線から明らかに再現性が良くなることがわかる。Ni コートした炭素繊維界面強化した CFRP-CFRM 接合試料 (○) の応力-歪曲線は歪 0.01 で、変形抵抗が 12 MPa まで増大し、一定応力ではないが、やはり巨視的応力緩和現象が生じ、約 15 MPa で歪 0.044 まで伸び、この変形領域は Ni コートしていない炭素繊維界面強化した CFRP-CFRM 接合試料 (●) より

明確に伸びる。

その後の変形に伴い変形抵抗が増大し、歪 0.096 で最大変形抵抗(接合引張強度)41.4 MPa を示し、破壊した。すなわち、Ni コートし、炭素繊維で界面を強化した試料(○)は、Ni コートしない炭素繊維で界面を強化した試料(●)よりも接合強度が約 1.6 倍、さらに、炭素繊維で界面を強化しない試料(◆)よりも接合強度が約 2.5 倍も増加することを確認した。なお、接合技術としては、Ni コートした炭素繊維界面強化が非常に再現性の高い接合強度であることを付記する。

なお、熔融 Ti 中での処理時間が長くなると TiC 生成が顕著になり、セラミックスのように脆くなり、再現性が低い。本研究の方法で炭素繊維表面に形成した Ni コートにより、再現性が高くなることを確認している。

4. 考 察

4.1 CFRP-CFRM 接合試料の応力-歪曲線への炭素繊維界面強化の効果

Fig. 3 に Fig. 2 の Ni コートした炭素繊維で界面強化した CFRP-CFRM 接合試料(○)、炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料(●)、CFRP-CFRM 接着試料(◆)に加え、CFRP(△)⁸⁾、Ti(▲)、エポキシ樹脂(■)、CFRP と Ti の接着試料(◇)の応力-歪曲線を示す。

炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料(●)の引張強度は Ti(▲)や CFRP(△)⁸⁾に比べると低下するが、エポキシ樹脂(■)よりも高い値が得られた。さらに、Fig. 3(b)は Fig. 3(a)左下四角部を拡大した図である。炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料(●)と Ti-CFRP 接着試料(◇)、CFRP-CFRM 接着試料(◆)の最大強度を比較すると、各々 7 倍と 2 倍程度増大することを確認した。すなわち、炭素繊維で界面強化することにより接合強度が明らかに向上することを確認した。

Fig. 2 に見られるように、Ni コートした炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料(○)の応力-歪曲線を炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料(●)と比較すると、炭素繊維に Ni コートしたことにより炭素繊維界面強化の効果は 24.8 MPa から 41.4 MPa へ向上した。

一方、試料作製に用いたエポキシ樹脂(■)との比較も行ったところ、エポキシ樹脂(■)の引張強度(37 MPa)よりも、Ni コートした炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料(○)は、同程度か高めの接合強度(41.4 MPa)が得られた。さらに、最大変形抵抗(接合強度)での歪が 0.064 から 0.096 に高まることがわかった。

最後に、航空機のターボファンエンジンのファンブレード前縁部に使用されている CFRP と Ti を接着した試料(◇)と比較した所、Ni コートした炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料(○)は、約 11 倍大きいことが確認できた。これは本研究で開発した接合方法が安心・安全技術としてのポテンシャルの高さを示すものである。

4.2 接合試料の観察

Fig. 4(a)に炭素繊維界面強化型接合と接着接合、さらに、

Fig. 3 Stress-Strain curves of composite materials with Ni coated and untreated carbon fiber interface between CFRP and CFRM, adhesive joint of Ti-CFRP, adhesive joint of CFRM-CFRP, epoxy resin, CFRP and Ti.

Fig. 4(b)に Ni コートした炭素繊維界面強化型接合の破壊した試料を示す。炭素繊維界面強化型試料の破壊は、接合部付近の CFRM(Ti)内で観察された。これは、チタンが炭素繊維と反応した可能性があり、炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料の接合強度はエポキシ樹脂の引張強度の 60%であった。さらに、反応により炭素繊維が細くなり、破断強度が減少する可能性が高く、Ni コートしない炭素繊維による界面強化(●)がそれ程大きくないことを説明できる。なお、この試料の破断面は微視的な凹凸が見られ、光の反射が鈍く、多くの繊維が引き抜けた可能性が高い。

一方、Fig. 2 に Ni コートした炭素繊維界面強化型接合試料(○)の応力-歪曲線を示した。破壊した試料は Ni コートしない試料(●)に比べ、接合強度が高い。さらに、Ni コートしない試料(●)は接合強度値近傍で変形抵抗率が零になる変形領域が存在するが、Ni コートした炭素繊維界面強化型接合試料(○)の接合強度値近傍で変形抵抗率は常に正の値を示し、零になる変形領域は存在しない。一般の金属・合金の

Fig. 4 SEM micrographs of sample surface of Ti on CF (a): CF reinforced interface and (b): Ni coated CF reinforced interface.

引張試験では、応力が増加せずとも変形が進行する場合は、均質変形領域から不均質変形領域に遷移した場合であるが、Ni コートしない試料(●)は何本かの繊維の切断による不均質変形の発生が考えられる。Ni コートした炭素繊維界面強化型接合試料(○)では高い応力まで、ほとんどの炭素繊維が切断しなかったため、高い破断応力で、いっせいに炭素繊維

が瞬間的に切断した可能性が高い。

Fig. 4(a)の写真では明確な判別は困難であるが、Ni コートした炭素繊維界面強化型接合試料の破断面はガラスの脆性破面のように光を反射していることを確認している。しかし、未処理の炭素繊維界面強化型接合試料の破断面は光の反射が鈍く、表面が粗い。これから、繊維の引き抜けが表面に

Fig. 5 SEM micrograph of cross section (a) carbon fiber reinforced interface and (b) Ni coated carbon fiber reinforced interface.

おける反射光の鈍さに対応する可能性が高い。

4.3 巨視的緩和現象

Fig. 2 より, Ni コートした炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料(○), 炭素繊維界面強化型 CFRP-CFRM 接合試料(●), 繊維界面強化しない試料(◆)では, 降伏現象に似た巨視的な応力緩和現象が確認された. なお, エポキシ樹脂(■)でも, 巨視的応力緩和が確認されている. もし, 絡み合ったエポキシ高分子群が変形により, 方向性のある集合組織が形成され, 巨視的応力緩和現象開始により, より異方性の高い集合組織にいつせいに変換していく過程で, 応力の緩和現象が生ずると仮定すると, 界面形成(●, ◆, ■)により, その巨視的応力緩和を開始する応力を低下させることがわかる.

一方, 炭素繊維界面強化 CFRP-CFRM 接合試料(●)の緩和開始応力(10 MPa)は繊維界面強化しない試料(◆)の巨視的緩和応力(6 MPa)の約 2 倍である. これは, 絡み合ったエポキシ高分子群が変形により, 方向性のある集合組織が形成し, さらに, より異方性の高い集合組織にいつせいに変換していく過程の巨視的緩和現象開始応力が炭素繊維により高まったことによると仮定すると, この増加が説明できる.

さらに, Fig. 2 に見られるように, Ni コートした試料(○)の巨視的緩和開始応力(10 MPa)と緩和開始歪(0.01)は Ni コートしていない試料(●)と同一であるが, Ni コートした試料(○)の緩和終了応力(14 MPa)と緩和終了歪(0.044)は Ni コートしていない試料(●)の緩和終了応力(10 MPa)と緩和終了歪(0.024)より高いことが見られ, Ni コートが巨視的緩和現象の終了歪を伸ばすことを確認した.

4.4 Ni コートによる炭化物生成の抑制

Fig. 4 に Ti を浸透させた炭素繊維(a: 未処理, b: Ni コート)強化試料の断面の SEM 像とその EDS 線分析結果を示す. EDS 線分析結果より, 炭素繊維間に Ti が確認された. また, Fig. 4(b)においては, 炭素繊維表面に Ni が検出

Fig. 6 Relationships between reduced height of x-ray intensity of TiC at different peak angles (2θ) of 41.53, 38.53 and 60.44 deg and tensile strength of carbon fiber reinforced composite materials constructed with CFRM and CFRP.

され, Ni コート炭素繊維間に Ti の浸透が確認された. 一方, Ni コート炭素繊維中で, チタンの拡散は確認できなかった.

Fig. 5 は接合試料破断面の SEM 像を示す. Fig. 5(a)の炭素繊維界面強化接合試料では破断面に中央に存在する CFRM 部が平面のように見えるのに対し, Fig. 5(b)の Ni コート炭素繊維界面強化接合試料では破断面中央に大きな引抜け痕が確認できる. これは Fig. 4(b)からも確認できる.

Fig. 6 は炭素繊維界面強化接合試料(a: 未処理, b: Ni コート)接合界面での表面 X 線回折結果を示す. Ti と炭素繊維の破断面界面では, TiC のピークが検出された. すなわち, 炭素繊維界面強化型接合試料では炭素繊維と Ti が反応し, 脆性を示す TiC の生成を確認できた. 一方, Ni コート

Fig. 7 X-ray diffraction peaks of interface of (a-1, a-2) Ni coated hybrid composite material and (b) hybrid composite materials.

した炭素繊維界面強化型接合試料では明確な Ti のピークが検出されたが、TiC は微小なピークしか検出されなかった。一方、X 線ピーク強度は結晶の並進性、格子欠陥の種類や量、結晶の集合状態、結晶の体積率が影響を与える。もし、プロセスが同一であるため、体積率のみが影響を与えると仮定した場合、TiC 化合物の X 線ピーク強度は炭素繊維をチタニウムが侵食して形成された TiC 化合物の量に対応する可能性が高い。そこで、Fig. 7 にバックグラウンド強度 (I_b) で換算した TiC 化合物の X 線ピーク強度の換算値 ($[I - I_b] / I_b$) と接合強度の関係を示す。TiC のピーク強度が低い Ni コートした試料は、高い接合強度を示すことがわかる。一方、Ni コートせず、TiC 生成が多いと思われる試料は接合強度が低いことが明らかになった。Ni コートした試料は Fig. 6 に示す関係再現性良く従うことが明確である。Ni コート炭素繊維界面強化した CFRP-CFRM 接合試料は Fig. 6 の TiC の X 線ピーク高さと引張強度の関係に沿い、最大誤差は ± 4 MPa である。Ni コートにより、TiC 生成量が引張強度を決定することを確認した。すなわち、Ni コートすることで、熔融 Ti の炭素繊維との反応を防ぎ、炭化物の生成を抑制したことによって、強度低下を防いだと結論付けられる。現在、製造条件を検討し、強度の誤差を低下すべく、努力を重ねており、さらなる低下が期待できる。

4.5 変形抵抗率 ($d\sigma/d\varepsilon$)

Fig. 8 は Fig. 3 に示した各試料における引張強度(接合強度)までの応力-歪曲線から求めた変形抵抗率 ($d\sigma/d\varepsilon$) の歪依存性である。Fig. 8 の歪 0.045 以上の歪形では Ni コート炭素繊維界面強化型接合試料 (○) の変形抵抗率 ($d\sigma/d\varepsilon$) は、CFRP (△) や Ti (▲) の値に近いが、僅かに小さいが、CFRP-CFRM 接着試料 (◆) やエポキシ樹脂 (■) より大きいことがわかる。さらに、歪が 0.045 以下の小さい歪形領域において、Ni コート炭素繊維界面強化型接合試料 (○) の変形

Fig. 8 Deformation resistivity ($d\sigma/d\varepsilon$) of Ni coating carbon fiber reinforced joint between CFRP and CFRM, hybrid composite materials, adhesive joint of CFRM-CFRP, epoxy resin, epoxy adhesive, CFRP, Ti, adhesive joint of Ti-CFRP.

抵抗率 ($d\sigma/d\varepsilon$) は、CFRP-CFRM 接着試料 (◆) や CFRP と Ti の接着試料 (◇) の値より高いことがわかる。

5. 結 論

炭素繊維界面強化接合によって接着よりも 7 倍高い接合強度を確認した。さらに、炭素繊維に Ni コートすることによって、Ti に対する炭素繊維の拡散、および炭化物の生成を抑制し炭素繊維界面強化接合試料の接合強度を接着接合よりも 11 倍に高めた。

このことから、ポリマーと金属の接合には炭素繊維による界面強化が有効であることが、本研究により確認された。最新型航空機のターボファンエンジンのファンブレードに使用される CFRP を用いられており、衝撃時の破壊に不安解消のためのファンブレード前縁部に Ti が接着されている。この部分に、本研究の炭素繊維界面強化機構を利用することで、高強度の高分子と金属の接着が可能となり、安全・安心の重要技術となる可能性が高い。

文 献

- 1) D. K. Thomas: *Plastics Rubber Inter.* **8**(1893) 53-57.
- 2) M. B. Dowell: *Plastics Eng.* **33**(1977) 31-32.
- 3) A. Mizutani, N. Uchida, K. Oguri and Y. Nishi: *J. Japan Inst. Metals* **68**(2004) 158-161.
- 4) N. Uchida and Y. Nishi: *J. Adv Science* **16**(2004) 41-45.
- 5) K. Tanaka and Y. Nishi: *Materials Transactions* **47**(2006) 1821-1825.
- 6) K. Tanaka and Y. Nishi: *J. Japan Inst. Metals* **69**(2005) 1064-1068.
- 7) C. Matz: *Titan Sci. Technol.* **2**(1985) 1321-1324.
- 8) K. Inoue, K. Iwata, Y. Nishi, T. Morishita, A. Tonegawa and M. Salvia: *J. Adv. Sci.* **18**(2006) 20-23.