EB-Irradiation Induced Adhesion under Optimal O₂ Partial Pressure in N₂ Atmosphere of CFRP/Al Lamination for Airplane

航空機用 CFRP/Al 積層体の窒素雰囲気における最適酸素分圧の電子線照射誘起接着

Daisuke KITAHARA and Akiko MINEGISHI

Graduate School of Engineering, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: x81-463-58-1211(EX. 6166) FAX: x81-463-69-1961 e-mail: 6bajm018@mail.u-tokai.ac.jp

Takahiro H. UCHIDA

School of Engineering, Tokai University, 2-28-4 Tomigaya, Shibuya-ku, Tokyo, 151-8677 Japan

TEL: x81-463-58-1211 FAX: x81-463-69-1961 e-mail: helmutuchida@tsc.u-tokai.ac.jp

Masae KANDA and Noriyuki INOUE

Center of Applied Superconductivity & Sustainable Energy Research, 1200 Matsumoto, Kasugai, Aichi 487-8501 Japan

TEL: x81-0568-51-1111 e-mail: mk0527@hotmail.co.jp

Yoshihito MATSUMURA and Yoshitake NISHI

School of Engineering, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: x81-463-58-1211(EX. 6166) FAX: x81-463-69-1961 e-mail: west@tsc.u-tokai.ac.jp

(Received 3 February, 2017 Accepted 26 May, 2017)

Adhesion induced by homogeneous low voltage EB-irradiation (HLEBI) under O₂ partial pressure from 0.02 mol% to 20 mol% in N₂ gas atmosphere of CFRP/Al lamination has been successfully developed. Its adhesive tensile shear strength of CFRP/Al with 0.30 MGy-HLEBI under optimal O₂ partial pressure in N₂ atmosphere of 0.2 mol% is 8.2 MPa, which is about 1.4 times higher than that (5.9 MPa) of CFRP/Al untreated.

Keywords : Electron beam, CFRP, Al, Adhesion, Irradiation

I. INTRODUCTION

近年、地球温暖化の原因の一つとされる二酸化炭素の排出量の削減を目指し、低燃費化のための、安価な Al 合金に代表される軽量・高強度材料に関する研究が輸送機器分野を中心に活発に行われている。一方、炭素繊維強

化ポリマー(CFRP)複合材料は従来の金属材料と比較してはるかに高い比強度を示すことから、航空機をはじめとした輸送機器分野などでの応用が広がっている。¹

さらに、本研究室では、優れた機械的性質を持つ CFRP と、安価な汎用軽金属の Al を接着させた CFRP/Al 積層体を提案・作製することにより、CFRP 単体と比較して安価で、且つ軽量・高強度な複合材料も提案している。積層体において、実際に製品利用されることを考慮した

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2016 SAS Symposium.

場合、安全性の観点から材料間の接着性は非常に重要である。異種材料の接着を考える際に最も一般的であるのが接着剤を用いる方法であるが、経時変化による劣化などが懸念される。本研究室では均質低エネルギー電子線照射(HLEBI)処理を用いた新たな接着方法を提案しており、過去に異種高分子間、高分子金属間の接着発現及び接着強度改善を報告しており、CFRP/Al 積層体についても HLEBI 処理により接着強度が向上することを見出している。^{2,5} さらに、XPS の結果から、HLEBI 処理によりエポキシ樹脂や Al 不動態膜表面の終端原子が活性化し、それらが相手材料の終端原子と直接化学結合する場合、及び接触間隙に酸素を介在し間接的に結合する確率が高まり、接着強度が向上する可能性がある」と結論付けている。²そこで、本研究では、さらに、HLEBI 処理雰囲気中の酸素濃度を変化させることで、HLEBI 処理による CFRP/Al 積層体の接着強度向上において重要であると考えられる酸素の影響について検討することを目的とした。

II. METHODS AND MATERIALS

II-A. Sample preparation

試料は Al((株)ニラコ, 品番 AL-013557)と炭素繊維強化高分子(CFRP: carbon fiber reinforced polymer) (GH Craft Ltd Co., Ltd, 3K 平織り 333 g m⁻² 目付け (繊維 200 g 樹脂 133g)) を使用した。炭素繊維の含有量は 60% である。CFRP は二方向のプリプレグであり、Al と CFRP の接着部面積は 10 mm × 10 mm = 100 mm² とした。試料作製手順を次に示す。

- ① Al と CFRP を 10 mm × 40 mm の寸法に切り出す。
- ② それぞれの表面に HLEBI 処理を施した。
- ③ HLEBI 処理を施した面に CFRP を積層させた。
- ④ Al/CFRP 試料をホットプレス機を用いて温度 401 ± 0.5 K、負荷圧力なし、2 時間の条件でオートクレーブ成型を行った。

II-B. Homogeneous Low Energy Electron Beam Irradiation(HLEBI)

均質低エネルギー電子線照射(HLEBI)処理には電子線照射装置 ((株)岩崎電気 Type CB250/30/10 mA)を用いた。処理条件は加速電圧 170 kV、照射電流 4.7 mA とし、処理雰囲気は窒素ガス流量を調節することで制御し、酸素センサー(TORAY ENGINEERING Co., Ltd., LC750H)により酸素濃度を検出した。HLEBI 処理は試料を 300 mm 角の純アルミニウムの試料フォルダ上に置いたものをベルトコンベアに載せ、コンベアスピード 10 m min⁻¹ で処理した。また、温度の上昇を避けるため、一回の照射時間を 0.23 秒と一定とした。照射直後における試料の表面

温度は 323 K 以下である。HLEBI 線量は照射回数を増加することにより制御した。照射線量の校正は RCD 線量フィルム(FWT-60-00: FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州)と吸光度測定用専用リーダー(FWT-92D: FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州)からなるラジオクロミックフィルムナイロン線量計を用いた。

また本研究では、過去の研究結果から CFRP/Al の引張せん断接着強度向上に最も効果的であると考えられる 0.30 MGy の条件で処理を行った。

II-C. Tensile shear test

本研究では「接着剤-剛性被着材の引張せん断接着強度試験方法」(JIS K 6850)に準拠し、HLEBI 処理が及ぼす引張せん断接着強度への影響について検討した。Fig. 1 に引張せん断接着試験の模式図を示す。

Fig. 1. Schematic drawing of tensile shear testing sample.

試験機には引張試験機(SHIMAZU Co., AUTOGRAPH)を用い、試験速度 1.0 mm min⁻¹ で試験を行った。荷重と変位の測定結果から引張せん断応力と剪断歪を算出し、引張せん断応力(τ)-歪(ϵ)曲線から最大の引張せん断応力を引張剪断接着強度(τ_B)として接着強度の評価を行った。

また、材料の強度評価についてせん断破壊累積確率(P_s)を用いて検討を行った。 P_s の算出には、(1)式に示したメディアン・ランク法を用いた。⁶

$$P_s = (I - 0.3) / (n + 0.4) \quad (1)$$

式中の I と n はそれぞれ破壊順序数と破壊したサンプル総数である。なお、破壊順序数とは引張せん断試験結果を昇順にランク付けした各試料の順序数である。式中の 0.3 と 0.4 の定数は経験的に求められた値であり、広く用いられている。⁶ (1)式は、破壊が単純な機構であると仮定した場合に適用が可能であり、サンプル数が多くなくても傾向をつかめる利点を持つ。なお、サンプル数は 1 条件 11 本とした。

II-D. Observation by scanning electron microscope

破壊形態の違いを観察するために、各条件における試験後試料の Al 側接着表面を走査型電子顕微鏡(JEOL Co., JCM-6000)を用いて観察した。また、エネルギー分散型 X

線分光器(EDS)により元素分析を行った。

III. RESULTS

Fig. 2 に破壊の累積確率の中間値($P_f=0.50$)における HLEBI 処理雰囲気中の酸素濃度と引張せん断接着強度の関係を示した。酸素濃度 0.02mol% から 0.2mol% 雰囲気中で HLEBI 処理を施し、積層接着した CFRP/Al 試料の全ての引張せん断接着強度(7.35 $\pm$ 0.80 MPa)は向上し、未処理試料強度(5.9 MPa)よりも高い。

一方、雰囲気中の酸素濃度変化に伴って CFRP/Al の引張せん断接着強度も変化するを見出した。雰囲気中の酸素濃度 0.02mol% から 0.2mol% にかけて CFRP/Al の引張せん断接着強度が 8.2 MPa まで向上し、0.02mol% の酸素を含む窒素雰囲気中で処理した試料で最大の引張せん断接着強度を示し、未処理試料と比較して約 40% 向上した。処理雰囲気中の酸素濃度が 0.02mol% より高くなっていくと引張せん断接着強度は減少し、酸素濃度 20mol% で 6.50 MPa まで低下することを見出した。

Fig. 2. Changes in tensile shear strength of CFRP/Al treated by HLEBI against oxygen concentration in process zone.

IV. DISCUSSION

XPS の結果から、HLEBI 処理は、Epoxy 樹脂や Al 不働態膜表面の終端原子を活性化し、積層した相手材料の終端原子と接触間隙に酸素を介し間接的に結合する確率が高まることで接着強度を高める可能性が高い。² ところで、本研究では、HLEBI 処理雰囲気中の酸素濃度を変化させ、CFRP/Al 積層体の剥離後の Al 側接着界面の

EDS による観察を行った。Fig. 3 に未処理と HLEBI 処理試料の EDS による元素マッピングをそれぞれ示した。

Fig. 3 より、すべての条件において Al のほかに CFRP の構成元素の大部分を占める炭素が検出されていることから、Al 側に CFRP が残留していることが確認できた。また、0.2mol% の酸素を含む窒素雰囲気中で処理した試料が未処理試料、20mol% の酸素を含む窒素雰囲気中で処理した試料と比較して残留面積が大きいことを見出した。

Fig. 3. EDS maps of Al side fracture surface that (a) untreated and CFRP/Al lamination irradiated in (b) 0.2mol% O₂ (c) 20mol% O₂.

このことから、CFRP/Al の破壊が Epoxy/Al 接着界面で起こる破壊よりも CFRP の Epoxy 母材での破壊や CF/Epoxy 界面剥離が多くなったことが考えられ、0.2mol% の酸素を含む窒素雰囲気中で HLEBI 処理により CFRP-Al 間の接着力が向上したと考えられる。

これまでの研究で、HLEBI 処理によりエポキシ樹脂及び Al 不動態表面の終端原子が活性化され、①相手材料の終端原子と直接化学結合する場合と、②接触間隙に酸素を介して間接的に結合する可能性が高まり、接着強度が向上した可能性を報告している。² 本研究の結果より、HLEBI 処理雰囲気中の酸素濃度を最適濃度にすると CFRP/Al の引張せん断接着強度を向上し、HLEBI 処理による CFRP/Al の引張せん断接着強度向上において酸素分子の介在が支配因子である可能性が高く、②の機構を裏付ける結果であると考えられる。

一方、Fig. 2 の 20mol% の酸素を含む窒素雰囲気中で HLEBI 処理した場合、CFRP-Al 間の接着力は低下するが、Fig. 3 (c) の残留炭素量の極端な減少に対応する。これは、酸素が 0.2mol% の雰囲気中で照射すると、界面における接合子として結合電子が 2 個の酸素が 1 層であれば強固な接合が期待出来るが、酸素が 20mol% 以上の雰囲気中で照射すると、結合に関与しない酸素が増加し、界面強度が劣化する可能性が高いと考察した。

V. CONCLUSION

本研究では、均質低エネルギー電子線照射(HLEBI)処理による CFRP/Al 積層体の接着強度向上において影響を与えられと考えられる酸素について、HLEBI 処理雰囲気中の酸素分圧を変化させて検討を行った。

その結果、HLEBI 処理雰囲気中の酸素濃度の変化に伴

って CFRP/Al の引張せん断接着強度も変化することを見出し、0.2mol% の酸素を含む窒素雰囲気中で処理した試料で最大の引張せん断接着強度を示した。

これにより、HLEBI 処理によりエポキシ樹脂及び Al 不動態表面の終端原子が活性化され、接触間隙に酸素を介して間接的に結合することで接着強度が向上するという機構の可能性が高まったと考えられる。

以上のことから、HLEBI 処理による CFRP/Al の引張せん断接着強度向上において酸素分子が影響している可能性を見出し、過去の研究と併せて、0.2mol% の酸素を含む窒素雰囲気、0.30 MGy の HLEBI 処理が、最適条件であることを見出した。

REFERENCES

- ¹ M. Kimura, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, 81, pp. 494-497(2015).
- ² T. Okada, M. Kanda, M. C. Faudree, and Y. Nishi, Mater. Trans., 55, pp. 1587-1590(2014).
- ³ S. Takase, C. Kubo, M. Kanda, Y. Matsumura, and Y. Nishi, Mater. Trans., 57, pp. 943-948(2016).
- ⁴ M. Kanda, Y. Miyazawa, M. Uyama, and Y. Nishi, Mater. Trans., 54, pp. 1795-1799(2013).
- ⁵ A. Minegishi, T. Okada, M. Kanda, M. C. Faudree, and Y. Nishi, Mater. Trans., 56, pp. 1169-1173 (2015).
- ⁶ T. Nishida and E. Yasuda, *Evaluation of Dynamic Properties of Ceramics (Ceramics no Rikigaku Tokusei Hyouka in Japanese)*, (Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1986), pp. 50-51.