研究論文

アルミニウム合金とCFRTP積層板の 異種接合の強度と破壊形態に及ぼす表面ナノ構造の影響

和田 啓汰^{*1}, 大田 宙起^{*1}, 齊 藤 慧^{*1},
クリスティーン ムンク イエスパーセン^{*2}, 細井 厚志^{*3,*5}, 川田 宏之^{*4,*5}

(2020年3月18日受付)

Effect of Nanostructured Surface on Strength and Fracture Morphology in Dissimilar Bonding of Aluminum Alloy and Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics Laminate

Keita WADA,^{*1} Hiroki OTA,^{*1} Kei SAITO,^{*1}
Kristine MUNK JESPERSEN,^{*2} Atsushi HOSOI^{*3,*5} and Hiroyuki KAWADA^{*4,*5}

(Received March 18, 2020)

Abstract: The need for developing technology for joining dissimilar materials, particularly carbon fiber reinforced thermoplastics (CFRTPs) and metals for the progress of multi-material structures, is imperative. In this study, differently shaped surface nanostructures were fabricated by anodizing and etching processes using aluminum alloy A5052. A silane coupling treatment was also performed, and then CFRTP laminates with PA6 (as a matrix resin) and an aluminum alloy with a nanostructure surface were heat-welded using a hot press to prepare single lap joint specimens. Static tensile shear tests evaluated the influence of the surface nanostructure's shape on the bonding strength and fracture morphology. The results clarified that the nanostructure of the interface improved the bonding strength and, from fracture surface observation results, changed the fracture morphology from brittle to ductile. Furthermore, crack growth observation results confirmed that the crack growth rate decreased in the specimens with a nanostructure, and the fracture toughness of the bonding interface improved, resulting in improved bonding strength.

Key words: Nanostructure, Dissimilar materials, Carbon fiber reinforced thermoplastic, Aluminum alloy, Anodizing

1. 緒 言

輸送機器の燃費向上を目的として比強度, 比剛性に優れる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。なかでも炭

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

^{*1} 早稲田大学理工学術院大学院基幹理工学研究科機械科学・航空宇宙専攻 大学院生
Graduate Student, Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Waseda University

^{*2} 神奈川県立産業技術研究所 常勤研究員
Researcher, Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology

^{*3,*4} 早稲田大学理工学術院基幹理工学部機械科学・航空学科
Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Waseda University

^{*3} 准教授 Associate Professor, ^{*4} 教授 Professor

^{*5} 早稲田大学各務記念材料技術研究所 流動研究員
Researcher, Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology

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^{1~3)}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^{4~6)}やレーザー接合^{7~10)}、摩擦重ね接合^{11~13)}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^{7,14)}やシランカップリング剤など薬剤を用いて化学結合を形成する方法^{11,14)}が提案されている。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^{15~21)}。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え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。

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、破面形態の観察やき裂進展速度を評価することで、表面ナノ構造の形状が接合強度と破壊形態に及ぼす影響について評価した。

2. 実験方法

2.1 供試体

本研究では、圧延まま材のアルミニウム合金板 A5052-F と PA6 を母材とした平織 CFRTP 積層板を用いた。使用した A5052 の組成を Table 1 に示す。また、使用した平織 CFRTP 積層板の諸元を Table 2 に示す。

Table 1 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	balance

Table 2 Specifications of CF/PA6.

Matrix resin	Polyamide 6 (PA6)
Melting point °C	225
Fiber volume fraction V_f %	50
Woven carbon fiber	Toray T300B-3K
Stacking sequence	[(0/90) ₉] _T

Fig. 1 Schematic of nanostructure fabrication.

2.2 表面ナノ構造作製

陽極酸化処理およ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 Fig. 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 Fig. 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) 構造およ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 Table 3, Table 4 にそれぞれ示す。OT 構造の作製では、Yu ら¹⁵⁾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

Table 3 Fabrication condition of OT structure.

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

Table 4 Fabrication condition of MT structure.

Anodizing		
Solution	1st	0.3 M H_3PO_4
	2nd	0.15 M $(COOH)_2$
	3rd	0.3 M $(COOH)_2$
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	5 wt% H_3PO_4	
Temp. [°C]	25	
Time [min]	1st	150
	2nd	90
	3rd	40

ング処理を行った。また、MT 構造の作製では、Ho ら¹⁶⁾が行った多層的なポーラス構造の作製条件を参考にし、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。

本研究では、OT 構造、MT 構造、および圧延まま材 (as rolled: AR) の三種類の表面形状のアルミニウム合金を用い、表面ナノ構造の形状が接合強度と破壊形態に及ぼす影響について評価した。

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 Table 5 に示す。純水を用いて 1 wt% 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 分間加熱して、接合面にシランカップリング剤を

Table 5 Specification of silane coupling agent.

Manufacturer	Shi-Etsu Silicones
Component	$(C_2H_5O)_3SiC_3H_6N=C=O$
Functional group	Isocyanate

Fig. 2 Schematic of specimen geometry.

結合させた。

2.4 接合試験片作製

長さ 100 mm、幅 25 mm、厚さ 2.0 mm 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、Fig. 2 に示す接合試験片を作製した。

表面ナノ構造作製およ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た 25 mm × 12.5 mm の A5052 と平織 CFRTP を重ね、接合部に 3 分間 0.13 MPa 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を接合した。

2.5 引張せん断試験

引張試験機 (AG-100kNC: 島津製作所製) を用いて Fig. 2 の試験片の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 1.0 mm/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 (field emission scanning electron microscope: FE-SEM) (JSM-7001F: JEOL 製) を用いて観察し、破壊形態を調査した。さらに引張せん断試験中のき裂進展の様子について、デジタル画像相関 (digital image correlation: DIC) 法を用いて観察した。接合試験片の接合部側面を研磨した後にランダムパターンを付与し、引張せん断試験中にカメラを用いて 250 ms 毎に撮影した。試験終了後に DIC 法を用いて表面ひずみ分布を取得することでき裂進展の様子を調べた。

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 Fig. 3, Fig. 4 にそれぞれ示す。Fig. 3(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

(a) Low magnification

(b) High magnification

Fig. 3 OT structure observed by FE-SEM.

造が形成されていったためだと考えられる。また, Fig. 3 (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。Fig. 4(a)から, MT 構造は孔径が約 $1\mu\text{m}$ のポラス構造となっていることが確認できた。また, Fig. 4 (b)から, 孔径約 $1\mu\text{m}$ のポ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可電圧を下げるにつれて, 形成するポラス構造の孔間隔が小さくなったためだと考えられる。

3.2 引張せん断試験結果

引張せん断試験結果を Fig. 5 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-

(a) Low magnification

(b) High magnification

Fig. 4 MT structure observed by FE-SEM.

Fig. 5 Effect of adhesive strength on surface nano-structures.

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 MPa , Si-AR は 17.3 MPa , Si-OT は 22.8 MPa , Si-MT は 24.4 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

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および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。

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Fig. 6に示す。Fig. 6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、Fig. 6(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Fig. 7~9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Fig. 10に示す。Fig. 10の観察結果から、孔径約 $0.2\mu\text{m}$ 、約 $1\mu\text{m}$ の孔が破面上に確認できた。

3.4 DIC法によるき裂進展観察

Si-AR、Si-OT、Si-MTの引張せん断試験中のき裂進展中の最大主ひずみ分布の観察結果をFig. 11~13にそ

(a) Low magnification

(b) Resin-rich area

(c) Fiber-rich area

Fig. 6 Resin thickness of CFRTP.

れぞれ示す。撮影した画像を用いて、試験片破断直前におけるアルミニウム合金先端側から進展したき裂の長さ L を求め、アルミニウム合金先端側からのき裂進展開始

Fig. 7 Fracture surface of Si-AR.

Fig. 8 Fracture surface of Si-OT.

Fig. 9 Fracture surface of Si-MT.

Fig. 10 Fracture surface of Si-MT in fiber-rich area (Al side).

から試験片破断直前の時間 t で除することで、アルミニウム合金先端側から進展するき裂の進展速度 $v = L/t$ を算出した。Si-AR は 0.64 mm/s, Si-OT は 0.063 mm/s, Si-MT は 0.13 mm/s となり、圧延まま材を用いて作製した Si-AR と比較して、表面ナノ構造をもつ Si-OT, Si-MT のき裂進展速度が極端に低い値となっていることが確認された。

4. 考 察

Fig. 5 から、表面ナノ構造を作製することによって接合強度が向上することが確認できた。これは、表面ナノ構造の作製による表面積増加と表面ナノ構造への樹脂流入によるアンカー効果の向上によるものであると考えられる。OT 構造と比較して MT 構造の方が最大接合強度が大きくなっている。これは、MT 構造が多層的な構造となっているため、OT 構造と比較して表面積が大きくなりアンカー効果の向上やシランカップリング処理面積増加の影響が大きくなっているためだと考えられる。一方で、MT 構造と比較して、OT 構造の方が接合強度のばらつきが小さくなった。これは、MT 構造と比較して OT 構造が均一な表面ナノ構造となっていることや、MT 構造が OT 構造と比べて気泡が入りやすく気泡の存在によって応力集中が起こり接合強度が低下してしまうためだと考えられる。また、Fig. 8, 9 から、Si-OT と Si-MT の破面において樹脂の延性破壊が起こっていることから、今回得られた接合強度は CFRTP の母材樹脂強度によるものであると考えられる。

Fig. 7～9 の各破面の fiber-rich 部における破壊形態を調べると、Si-AR についてはアルミニウム合金と樹脂間

Fig. 11 Crack propagation of Si-AR.

Fig. 12 Crack propagation of Si-OT.

Fig. 13 Crack propagation of Si-MT.

の界面破壊が起こっている一方で Si-OT, Si-MT については表面ナノ構造を作製することによって樹脂の延性破壊が起こりやすくなっていると考えられる。表面ナノ構造の形状と樹脂厚さの関係について Fig. 3, 4 と Fig. 6 を確認すると、Si-OT と Si-MT の fiber-rich 部においては表面ナノ構造深さと樹脂厚さが同程度になっているのに対して resin-rich 部においては樹脂厚さの方がかなり大きくなっていることから、樹脂厚さが大きくなると樹脂凝集部において脆性的に破壊しやすくなると考えられる。

Fig. 11~13 から、表面ナノ構造を作製することで引張せん断試験中のき裂進展速度が低下することが確認できた。破面観察結果を考えると、これは表面ナノ構造を作製することで破壊形態が脆性破壊から延性破壊に代わり破壊靱性値が高くなるためだと考えられる。また、Si-MT と比べて Si-OT のき裂進展速度が遅くなっていることから、表面ナノ構造の凹凸によって接合界面におけるき裂の進展が阻害されることも原因として考えられ、ポーラス状の表面ナノ構造よりもスパイク状の表面ナノ構造の方がき裂進展が起りにくくなると考えられる。

Fig. 4(b) と Fig. 10 から MT 構造への樹脂の含浸の様子について調べると、Fig. 4(b) の MT 構造で見られた孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ の孔が Fig. 10 においては確認できず、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ の孔表面がなだらかになり、樹脂が孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ の表面に付着している様相が観察できることから、MT 構造に樹脂が含浸したと思われる。破面観察より fiber-rich 部の接合界面で延性破壊が生じており、き裂進展抵抗が向上したことに加え、MT 構造は多段構造となっており界面の表面積も大きいことから、結果として最大接合強度が高くなったと考えられる。

5. 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。陽極酸化処理とエッチング処理を行うことによって、二種類の表面ナノ構造を作製した。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。DIC 法による引張せん断試験中のき裂進展の観察結果から、表面ナノ構造を作製することでき裂進展速度が低下することが確認できた。また、Si-OT を作製した試験片の方が Si-MT を作製した試験片よりもき裂進展速度低下の効果が高いことから、スパイク状の構造の方がポーラス状の構造よりもき裂進展抵抗の効果が高いと考えられる。以上のことから、アルミニウム合金と PA6 を母材とする CFRTP 積層板の異種接合において、アルミニウム合金表面上に CFRTP 積層板の表面の樹脂の厚さと同程度のサイズの表面ナノ構造を作製することで、破壊靱性を向上させかつ、引張せん断強度を向上できることが示された。

独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所の研究事業の一環として行われたものであり、ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) V. Reitz, D. Meinhard, S. Ruck, H. Riegel & V. Knoblauch : *Compos. Part A-Appl. S.*, **96** (2017), 18-27.
- 2) H. Wang, X.F. Hao, K. Yan, H.M. Zhou & L. Hua : *J. Mater. Process. Tech.*, **257** (2018), 213-226.
- 3) H.-J. Gudladt & St. Frommel : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **88** (2019), 74-80.
- 4) F. Lionetto, F. Balle & A. Maffezzoli : *J. Mater. Process. Tech.*, **247** (2017), 289-295.
- 5) F. Balle & D. Eifler : *Adv. Mater. Res-switz.*, **43**, 4 (2012), 286-292.
- 6) G. Wagner, F. Balle & D. Eifler : *Adv. Eng. Mater.*, **15**, 9 (2013), 792-803.
- 7) Z. Zhang, J.G. Shan, X.H. Tan & J. Zhang : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **70** (2016), 142-151.
- 8) Z. Zhang, J.G. Shan & X.H. Tan : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **32**, 4 (2018), 390-406.
- 9) K.W. Jung, Y. Kawahito, M. Takahashi & S. Katayama : *Mater. Design*, **47** (2013), 179-188.
- 10) X.H. Tan, J. Zhang, J.G. Shan, S.L. Yang & J.L. Ren : *Compos. Part B-Eng.*, **70** (2015), 35-43.
- 11) K. Nagatsuka, H. Tanaka, X. Bolyu, A. Tsuchiya & K. Nakata : *Weld. Int.*, **32** (2018), 328-337.
- 12) S.T. Amancio, C. Bueno, J.F. dos Santos, N. Huber & E. Hage : *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **528**, 10-11 (2011), 3841-3848.
- 13) L.H. Wu, K. Nagatsuka & K. Nakata : *J. Mater. Sci. Technol.*, **34**, 1 (2018), 192-197.
- 14) H. Abe, J.C. Chung, T. Mori, A. Hosoi, K.M. Jespersen & H. Kawada : *Compos. Part B-Eng.*, **172** (2019), 26-32.
- 15) R. Yu, K.L. Ching, Q.F. Lin, S.F. Leung, D. Arcossito & Z.Y. Fan : *ACS Nano*, **5**, 11 (2011), 9291-9298.
- 16) A.Y.Y. Ho, H. Gao, Y.C. Lam & I. Rodríguez : *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 14 (2008), 2057-2063.
- 17) J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R.B. Wehrspohn & U. Gosele : *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 2 (2003), 763-766.
- 18) G.D. Sulka : *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (1st Ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2008), pp. 1-116.
- 19) G.D. Sulka & W.J. Stepniowski : *Electrochim. Acta*, **54**, 14 (2009), 3683-3691.
- 20) W. Lee & S.J. Park : *Chem. Rev.*, **114**, 15 (2014), 7487-7556.
- 21) C. Mijangos, R. Hernandez & J. Martin : *Prog. Polym. Sci.*, **54-55** (2016), 148-182.

本研究の一部は、JSPS 科研費 18H01342 および地方