CFRP/CFRTP とマルチマテリアルの接合

2. CFRTP と Al の異種接合

細井厚志*

Joining of CFRP/CFRTP and Multi-Material

II : Dissimilar Bonding of CFRTP and Al

by

Atsushi HOSOI*

Key words: CFRTP, Aluminum, Nanostructure, Bonding strength

1 緒 言

我が国の温室効果ガス排出量の9割を占めるエネルギー起源二酸化炭素の排出量は、2013年度に12億3500万トンであり、日本は、2030年度に2013年度比26%削減の9億2700万トンに減らすことを明言している¹⁾。エネルギー起源二酸化炭素の排出量の中で輸送部門は約18%を占める。このような背景を踏まえ、次世代の航空機機体や自動車車体などの輸送機器を軽量化することによって省燃費化を図り、CO₂排出を削減することは喫緊の課題となっている。

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は軽量かつ高強度であることから輸送機器構造の軽量化に適した材料である。その一方、CFRPの材料コストが高いことから、マルチマテリアル構造にせざるを得ない。その場合に金属部材と接合部を設ける必要が生じる。例えば、航空機機体のCFRPと金属の接合にはリベットやボルトなどの機械的締結が採用されている。しかし、リベットやボルトの総重量が大きくCFRPの軽量特性が活かしきれない。そのため接着剤による接合も検討されているが、品質保証の課題が残されている。今後、持続可能な社会を構築する上で、リサイクル性に優れた熱可塑性樹脂を母材とした炭素繊維強化プラスチック (CFRTP) と金属の接合技術の開発が求められている。しかし、一般に熱可塑性樹脂は化学的に不活性で接着特性に優れない。熱可塑性樹脂と金属の接合には、金属に表面処理が施される。その一つに、化学処理により金属表面にポーラス構造を作り、アンカー効果によって接合することで高い接合強度が得られる。ただし、ポーラス構造内部に樹脂を浸透させる必要があり、射出成形などの手法がとられている。その他にもレーザー加熱技術を利用したCFRTPと亜鉛メッキ鋼材の接合技術²⁾、高速回転ツールを利用したCFRTPとアルミニウム合金の摩擦重ね接合技術³⁾、超音波振動ツールを利用したCFRTPとアルミニウム合金の熱溶着技術⁴⁾⁶⁾、高速回転ピンの摩擦熱を利用したCFRTPとアルミニウム合金のスポット接合技術⁷⁾⁹⁾、渦電流による誘導加熱によるCFRTPとアルミニウム合金の接合技術¹⁰⁾などが提案されている。

近年ではアルミニウム合金表面にナノ突起構造を作製しアンカー効果による機械的締結とシランカップリング処理による化学的接合の両方を組み合わせ、ホット

プレスによる熱溶着によって高強度にCFRTP積層板と接合可能な技術が開発されている¹¹⁾。本講座では、その接合技術について紹介する。

2 表面ナノ構造の作製

アルミニウム合金に陽極酸化処理を施すことで、表面の酸化被膜の自己組織化によってナノポーラス構造を形成できる。そのナノポーラス構造を適度にエッチングすることでナノ突起構造を作製可能である¹²⁾。図1にその概略図を示す。具体的には、アセトン中でアルミニウム試験片を超音波洗浄した後に、クエン酸とエチレンジアミンの混合溶液を電解液とし、印加電圧400Vの条件下で陽極酸化処理を行う。陽極酸化処理条件を表1に示す。この陽極酸化処理によって図2に示すような酸化アルミニウムのナノポーラス構造がアルミニウム表面に自己組織化される。ポーラス部の厚さ、平均孔径、および孔密度は、約2 μm, 200 nm, 2.09×10^8 pore/cm²であった。このポーラス構造に対して、表2に示す条件でリン酸およびクロム酸の混合溶液に浸しエッチングすることで、図3に示すような突起構造の表面ナノ構造を得ることができる。図2および図3はアルミニウムA1050の事例であるが、処理条件を選定することで、その他のアルミニウム合金や、チタン、ステンレス鋼などにも応用できる^{11), 13), 14)}。

図1 ナノ突起構造作製プロセスの概略図

表1 陽極酸化処理条件

電解液	2wt%クエン酸 + 2wt%エチレンジアミン (2:1)
電圧 V	400
電流密度 mA/cm ²	16.7
時間 hours	9
処理温度 °C	10

+ 原稿受理 令和元年12月6日 Received Dec.6, 2019©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 早稲田大学理工学術院基幹理工学部機械科学・航空宇宙学科 〒169-8555 東京都新宿区大久保, Dept. of Appl. Mech. Aero. Eng., Waseda Univ., Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555

図2 陽極酸化処理を施したアルミニウム表面のナノポーラス構造の観察画像：(a)側面形状；(b)表面形状

表2 エッチング条件

エッチング液	6wt% リン酸 + 1.5wt% クロム酸 (1:1)
処理温度 °C	63
時間 minutes	48

図3 陽極酸化処理およびエッチング処理を施したアルミニウム表面のナノ構造

3 接合方法

ナノ構造を有するアルミニウム合金表面に CFRTP 母材樹脂に適したシランカップリング処理を施すことで、さらに結合強度を向上させることができる。本報では表3に示すような母材樹脂にPA6を用いた熱可塑性CFRTP (CF/PA6) 積層板を用いて評価を行った。一例としてナイロン系の樹脂の場合にはイソシアネート基を有するシランカップリング材が有効である。CF/PA6 積層板と表面処理を施したアルミニウム A1050 をホットプレスによって熱溶着させる。アルミニウム側のホットプレートを290度に加熱し、約0.1~0.4 MPa程度に加圧し接合させた。

表3 CFRTP 積層板の諸元

母材	Polyamide 6 (PA6)
融点 [°C]	225
繊維体積含有率 V_f [%]	50
炭素繊維	Toray T300B-3K (平織)
積層構成	[(0/90) ₉] _T

3 接合強度特性

接合強度を評価するために図4に示す形状のシングルラップジョイント試験片を用いた。異種材料の接合強度を評価するにあたって、各材料の剛性が異なることからシングルラップジョイント試験では曲げの影響を受け、

通常、純粋なせん断強度を得られないことに注意を要する。近年、樹脂と金属の異種接合材の接合界面特性評価法としてISO規格(19095シリーズ)が制定されている。今回はJIS K 6850, ASTM D1002を参考にシングルラップジョイント試験片を作製し、静的引張せん断試験を行った。試験片の形状はCFRTP 積層板、アルミニウムともに、100 mm×25 mm×2.0 mmであり、接合部のオーバーラップ長さを12.5 mmまたは5 mmとした。試験機の引張速度は1.0 mm/minである。

図4 シングルラップジョイント試験片

接合部のオーバーラップ長さを12.5 mmとして接合させると、図5に示すようにアルミニウム部で破断するほど高い接合強度を有する結果が得られた。そこで、表面ナノ構造やシランカップリング剤の影響を評価する場合には、試験片接合部で破断させるために、オーバーラップ長さを5.0 mmとして評価を行った。その接合強度結果を図6に示す。

図5 静的せん断試験後の観察写真

図6 各表面処理におけるせん断強度特性

図6に示した結果から未処理の試験片ではせん断強度が0であり、表面処理を施さないアルミニウムとCF/PA6は接合しないことが分かる。一方、図3に示したような表面ナノ構造をアルミニウム表面に付与することで約11.0 MPaのせん断強度を発現することが分かる。これは表面のナノ構造のアンカー効果によるものである。ホットプレスによる接合において、表面構造がポーラス構造の場合は、孔内に存在する空気によって樹脂の含浸が妨げられることから、高い接合強度は期待できない。エッチングを施すことで、突起構造にするなど空気の逃げ道を作ることで、ホットプレスによる熱溶着においても高い接合強度を発現させることができる。また、シランカップリング処理による化学結合だけでも24.4 MPaと高いせん断強度を発現させることができる。シランカップリング剤のイソシアネート基とポリアミド6がウレア結合したためであると考えられる。表面ナノ構造とシランカップリング処理を施した結果では、せん断強度は24.9 MPaとシランカップリング処理のみの結果とほとんど変わらない。これはナノ構造の影響がないのでは無く、破壊が接合界面ではなくCF/PA6の母材樹脂で生じたためである。つまり、接合強度特性が母材樹脂の破壊特性に支配された結果、ナノ構造の影響が現れなかったと考えられる。母材にPA6より強度特性の高い樹脂を用いることで、更なる接合強度向上が見込まれる。

4 破面観察による評価

表面ナノ構造とシランカップリング処理を施し、接合させた試験片の破面形態の概略図を図7に示す。アルミニウム表面に樹脂が全面的に付着し、平織CF/PA6積層板の織り目が交差するレジンリッチ部分はアルミニウム部分に付着して残る。図8に示した走査型電子顕微鏡(SEM)による観察では、特にCFRTP側の平織構造の織り目交差部で炭素繊維が露出することが観察される。

シランカップリング処理のみを施した試験片の破面と表面ナノ構造とシランカップリング処理を施した試験片の破面では特徴的な違いが観察された。図9はシランカップリング処理のみを施した場合のCFRTP側の破面とアルミニウム側の破面のSEM画像をそれぞれ示している。アルミニウム側の破面では薄く母材樹脂が張り付いていることが分かる。また、CFRTP側の破面も平滑でありぜい性的に破壊が進行したことが見て取れる。一方、図10は表面ナノ構造とシランカップリング処理を施したCFRTP側の破面を観察したSEM画像を示している。ナノ構造の影響によって樹脂が毛羽立ったような延性破壊を伴いながら破壊が進行する様子が見て取れる。図10(b)では織り目の交差するレジンリッチ部であるが、繊維が界面破壊している様子も観察された。

以上の結果から図6に示したせん断強度試験の結果では、シランカップリング処理を施した試験片について、表面ナノ構造の有無によって接合強度に大きな差はないが、破壊形態に違いが観察された。表面にナノ構造が無い場合、き裂前縁では3軸引張り応力状態となりぜい性破壊が誘起されたものと考えられる。一方、表面にナノ構造を有することで、き裂前縁の応力場が変化し最大せん断応力が増大した結果、樹脂の延性破壊が誘起されたものと思われる。この延性破壊が生じる効果によって破壊じん性が大幅に向上することも最近の研究で明らか

かにされている。つまり、金属表面のナノ構造によるアンカー効果とシランカップリング処理による化学結合の両方を組み合わせることによって、接合強度と層間破壊じん性の両方を向上させることができる。

図7 破面形態の模式図

図8 CFRTP 織り目交差箇所のSEM観察画像

図9 シランカップリング処理を施した試験片破面のSEM観察画像：(a) CFRTP表面；(b) アルミニウム表面

図10 表面ナノ構造とシランカップリング処理を施したCFRTP側破面のSEM観察画像：(a) CFRTP表面の繊維束領域；(b) CFRTP表面の織り目領域

5 非破壊検査

CFRP や CFRTP と金属などの接着において、品質保証が 1 つの大きな課題となっている。接着は接合条件によってはウィークボンドが生じることがある。航空機的一次構造部材に接着継手が採用されない理由の 1 つは、ウィークボンドを定量的に検出できる技術が確立されていないからである。ここでは、トライアルとして、シランカップリング処理を施したアルミニウム合金 A5052 と CF/PA6 をホットプレスにより熱溶着した試験片に対し、接合部の超音波応答と引張せん断試験により得られた接合強度との関係性を評価した結果について紹介する¹⁵⁾。

ウィークボンドを意図的に作製するために接合温度を 240-300℃ の条件でホットプレスにより接合し、図 4 に示すシングルラップジョイント試験片を作製した。非破壊検査には空中超音波探傷装置を用い 400kHz 焦点型のセンサにより接合部を走査した。その後、静的せん断試験を実施し、超音波応答と接合強度の関係性を評価した。

表 4 は各接合温度と超音波応答、アルミニウム合金破断面と接合強度を示している。超音波応答については、色が赤いほど超音波の透過強度が高く、青いほど透過強度が低いことを示している。アルミニウム合金の破面は白っぽくなっている部分は樹脂が付着した箇所である。

表 4 接合温度と超音波応答、アルミニウム合金破断面と接合強度

接合温度℃	超音波応答	A5052 破断面	接着強度 MPa
300			24.1
290			7.04
280			12.2
260			5.80
250			0.16

接合温度 300℃ の結果では、超音波の透過強度が高くなっており、接合強度も高い。その結果アルミニウム合金破面全体に樹脂が付着している様子が見て取れる。接合温度 290℃ の結果では、試験片接合部右側の超音波透過強度が高く、破面の樹脂付着も同様の傾向を示している。接合温度 280℃ の結果では、接合温度 300℃ の結果と比較すると超音波透過強度は全体的に低く、樹脂の付着量も全体的に少ない。その結果接着強度も低下していることが見て取れる。接合温度 250℃ の結果では、超音波はほとんど透過しておらず破面に樹脂の付着はほとんど見られない。また、接合強度もほぼ 0 であった。これらの超音波透過強度と接合強度の関係を図 11 に示す。図から多少のバラつきはみられるが、接合強度と超音波透過強度に相関関係があることが見て取れる。なお、図 6 に示したせん断強度と結果が異なる理由は、用いたアルミニウム合金が異なることと、オーバーラップ長さが異なることによる。本研究ではシランカップリング材を用いた化学結合により接合していることから、接合界面の化学反応によって樹脂の密度や結晶化度が変化してこのような相関が得られたものと思われるが、その原理については明らかとなっておらず、今後の研究課題である。

図 11 各接合温度における超音波透過強度と接合強度の関係

6 プレス成形への応用

図 12 はホットプレスで成形した厚さ 0.5mm の CFRTP とアルミニウムの接合薄板の写真を示している。非対称積層板であるため、熱残留応力が生じることにより反りが生じている。図 13 はこの薄板からプレス成形することでスマートフォン筐体を賦形したものである。アルミニウム単体と比較して約 25% の軽量化が可能である。

図 12 ホットプレスで成形した厚さ 0.5 mm の CFRTP とアルミニウム成形板

図 13 プレス成形によるスマートフォン筐体

7 今後の展望

本報では CFRTP とアルミニウムにおける異種接合技術について紹介した。金属表面のナノ構造によるアンカー効果とシランカップリング処理による化学結合の両方を組み合わせることで、接合強度と破壊じん性の両特性を向上させることが可能である。この接合技術ではホットプレスによって接合できることから寸法や板厚などの形状の制限が少ない利点がある。今後、輸送機器や電子機器分野など様々な分野において CFRTP と金属の異種接合技術の応用展開が期待される。

参考文献

- 1) Ministry of the Environment website:
<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2020.html>
- 2) K.W. Jung, Y. Kawahito, M. Takahashi and S. Katayama, "Laser direct joining of carbon fiber reinforced plastic to zinc-coated steel", *Materials & Design*, Vol. 47, pp. 179-188 (2013).
- 3) K. Nagatsuka, S. Yoshida, A. Tsuchiya and K Nakata "Direct joining of carbon-fiber-reinforced plastic to an aluminum alloy using friction lap joining", *Composites Part B-Engineering*, Vol. 73, pp. 82-88 (2015).
- 4) F. Balle, G. Wagner and D. Eifler, "Joining of aluminium 5754 alloy to carbon fiber reinforced polymers (CFRP) by ultrasonic welding", *Aluminum Alloys: Fabrication, Characterization and Applications II*, pp. 191-196 (2009).
- 5) F. Balle and D. Eifler, "Statistical test planning for ultrasonic welding of dissimilar materials using the example of aluminum-carbon fiber reinforced polymers (CFRP) joints", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 43, No. 4, pp. 286-292 (2012).
- 6) G. Wagner, F. Balle and D. Eifler, "Ultrasonic welding of aluminum alloys to fiber reinforced polymers", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 15, No. 9, pp. 792-803 (2013).
- 7) S.M. Goushegir, J.F. dos Santos and S.T. Amancio, "Influence of process parameters on mechanical performance and bonding area of AA2024/carbon-fiber-reinforced poly (phenylene sulfide) friction spot single lap joints", *Materials & Design*, Vol. 83, pp. 431-442 (2015).
- 8) S. M. Goushegir, "Friction spot joining (FSJ) of aluminum-CFRP hybrid structures", *Welding in the World*, Vol. 60, No. 6, pp. 1073-1093 (2016).
- 9) N. M. Andre and S.M. Goushegir, J.F. dos Santos, L.B. Canto and S.T. Amancio, "Friction Spot Joining of aluminum alloy 2024-T3 and carbon-fiber-reinforced poly (phenylene sulfide) laminate with additional PPS film interlayer: Microstructure, mechanical strength and failure mechanisms", *Composites Part B-Engineering*, Vol. 94, pp. 197-208 (2016).
- 10) P. Mitschang, R. Velthuis, S. Emrich, and M. Kopnarski, "Induction heated joining of aluminum and carbon fiber reinforced nylon 66". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 22, No. 6, 767-801 (2009).
- 11) H. Abe, J.C. Chung, T. Mori, A. Hosoi, K.M. Jespersen and H. Kawada, "The effect of nanospike structures on direct bonding strength properties between aluminum and carbon fiber reinforced thermoplastics", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 172, pp. 26-32 (2019).
- 12) R. Yu, K.L. Ching, Q.F. Lin, S.F. Leung, D. Arcrossito and Z.Y. Fan, "Strong light absorption of self-organized 3-D nanospike arrays for photovoltaic applications" *ACS NANO*, Vol. 5, No. 11, pp. 9291-9298 (2011).
- 13) J. Macák, H. Tsuchiya and P. Schmuki, "High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, pp. 2100-2102 (2005).
- 14) W. Zhan, H. Ni, R. Chen, X. Song, K. Huo and J. Fu, "Formation of nanopore arrays on stainless steel surface by anodization for visible-light photocatalytic degradation of organic pollutants", *Journal of Materials Research*, Vol. 27, pp. 2417-2424 (2012).
- 15) K. Okamoto, J.C. Chung, H. Abe, A. Hosoi, N. Ishida, S. Matsukawa, K.M. Jespersen and H. Kawada, "Direct bonding between carbon fiber reinforced thermoplastics and aluminum alloys and its soundness evaluation by non-contact ultrasonic testing", *Proceedings of 26th International Conference on Composites/Nano Engineering*, (2018) (on Web-site).