

# 金属材料と CFRTP の異種直接接合技術の開発及び成形技術への応用

早稲田大学 理工学術院 教授 細井 厚志

## 1. 緒言

近年、持続可能な社会を実現するために CO<sub>2</sub> 排出削減や省エネルギー化が求められている。自動車の車体や航空機の機体を軽量化することで燃費を削減し、CO<sub>2</sub> 排出量を低減できる。このような背景から、これらの構造部材に軽くて強度特性の優れる炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastic: CFRP) の適用が年々拡大している。その中でもリサイクル性や成形性、生産性の観点から、母材に熱可塑性樹脂を用いた CFRP (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic: CFRTP) が注目を集めている。一方、CFRP の材料コストが高いことから、すべての金属部材が CFRP に置き換わるのではなく、適材適所に材料を配置したマルチマテリアル構造が想定され、金属部材と CFRP の接合部を設ける必要が生じる。従来、航空機の機体ではリベットやボルトを用いて CFRP と金属を接合してきたが、多くのリベットやボルトを使用することによる重量増加が課題となっている。また、熱可塑性樹脂は一般に化学的に不活性で接着しにくいという特性があり、CFRTP と金属の接合技術の開発が喫緊の課題となっている。近年、CFRP と金属の異種接合について多くの取り組みがなされているが、本研究では、金属表面に微細凹凸構造を作製し、シランカップリング処理を施すことで、機械的なアンカー効果に加え化学的な共有結合を付与させた CFRTP と金属の異種接合技術の開発及びその成形技術へ応用することを目的とした。

## 2. 試験方法

### 2.1 試験材料

接合強度特性評価においては、圧延まま材のアルミニウム合金板 A5052 と PA6 を母材とした平織 CFRTP 積層板を用いた。またプレス成形技術への応用については冷延鋼板の一種である SPCC 材と MXD6 を母材樹脂とする平織 CFRTP 積層板を用いた。それぞれの材料の緒言を表 1~3 に示す。

表 1 CFRTP 積層板の諸元

	Bonding Strength	Press Forming
Matrix resin	Polyamide 6 (PA6)	Polyamide MXD6
Melting point °C	225	237
Fiber volume fraction $V_f$ %	50	50
Woven carbon fiber	Toray T300B-3K	Toray T300B-3K
Stacking sequence	[(0/90) <sub>9</sub> ]	[(0/90) <sub>1</sub> ]

表 2 アルミニウム合金 A5052 の化学成分 (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

表 3 SPCC の化学成分 (mass%)

C	Mn	P	S
Under 0.15	Under 1.00	Under 0.010	Under 0.035

## 2.2 微細凹凸構造の作製

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微細な凹凸構造を作製した。陽極酸化処理は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。さらに、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。

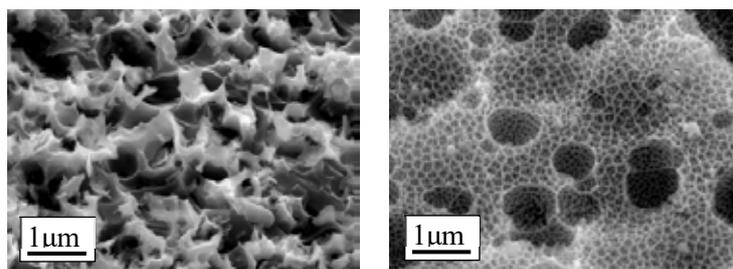
引張せん断試験に用いた試験片には、単層でスパイク状の表面ナノ構造である One-Tiered(OT)構造及び多層的で多孔質状の Multi-Tiered(MT)構造を作製した。OT 構造と MT 構造の陽極酸化処理条件およびエッチング処理条件を表 4 及び表 5 にそれぞれ示す。OT 構造の作製では、Yu ら[1]が行ったナノスパイク構造の作製条件を参考にして、MT 構造の作製では、Ho ら[2]が行った多層的なポーラス構造の作製条件を参考にした。作製した微細凹凸構造を図 1 にそれぞれ示す。

表 4 OT 構造の作製条件

Step	Solution	Temperature (°C)	Time (min)
1 <sup>st</sup> anodizing	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)	10	540
1 <sup>st</sup> etching	12wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 3.6wt% H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	63	60
2 <sup>nd</sup> anodizing	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)	10	540
2 <sup>nd</sup> etching	12wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 3.6wt% H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	63	20

表 5 MT 構造の作製条件

Step	Solution	Temperature (°C)	Time (min)
1 <sup>st</sup> anodizing	0.3M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	30
1 <sup>st</sup> etching	5wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	25	150
2 <sup>nd</sup> anodizing	0.15M (COOH) <sub>2</sub>	0	3.5
2 <sup>nd</sup> etching	5wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	25	90
3 <sup>rd</sup> anodizing	0.3M (COOH) <sub>2</sub>	0	15
3 <sup>rd</sup> etching	5wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	25	40



(a) OT 構造

(b) MT 構造

図 1 アルミニウム合金表面に作製した微細凹凸構造

### 2.3 シランカップリング処理

接合強度の向上のために、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 のオーブン内で 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。

表 6 シランカップリング剤の諸元

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

### 2.4 引張せん断試験

表面微細凹凸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 25 mm×12.5 mm で A5052 板と平織 CFRTP 積層板を重ね、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を接合した。図 2 に試験片の寸法を示す。接合強度を評価するために、引張試験機を用いて試験片の引張せん断試験を行った。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。

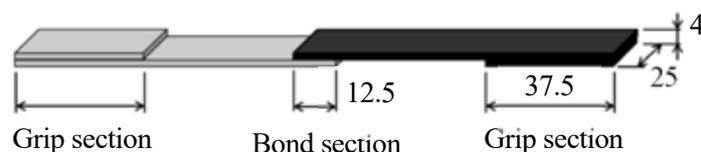


図 2 引張せん断試験に用いた試験片形状

## 2.5 ホットプレス成形

試験片は直径 103 mm の円形であり，板厚は SPCC が 0.1, 0.3, 0.5 mm の計 3 種を用意し，CFRTP は 1 プライの板厚が 0.2 mm である．また SPCC については表面粗さの異なる材料を用意し，それぞれ以降は A と B と呼称する．それぞれの材料の算術平均表面粗さ Ra の値を表 7 に示す．SPCC/CFRTP からなる FML の一体プレス成形を実施し，図 3 のような半球形状を持つ成形品へと加工を行った．予め SPCC の表面にシランカップリング剤を処理し，成形時には CFRTP の母材樹脂をある程度軟化させる必要があるため，金型をあらかじめ融点近傍の 240℃ に加熱しておき，材料自体は金型に乗せることで加熱を行った．

表 7 SPCC の表面粗さ [Ra]

		A	B
Thickness	0.1mm	0.1207	—
	0.3mm	0.1162	0.9172
	0.5mm	—	0.8529

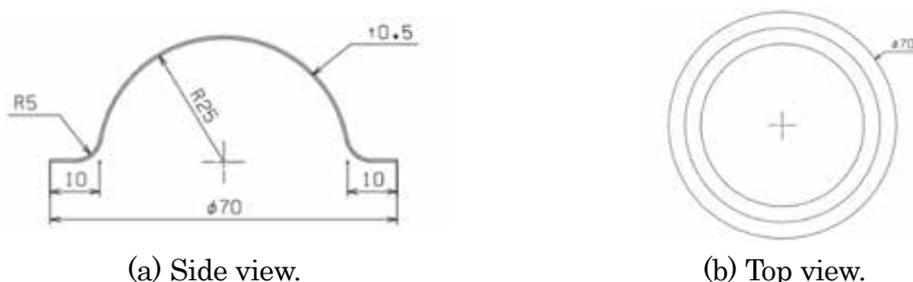


図 3 異種プレス成形後の概略図

## 3. 結果と考察

### 3.1 引張せん断試験

引張せん断試験結果を図 4 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 15.3MPa，Si-AR は 17.3MPa，Si-OT は 22.8MPa，Si-MT は 24.4MPa 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 0MPa とした．

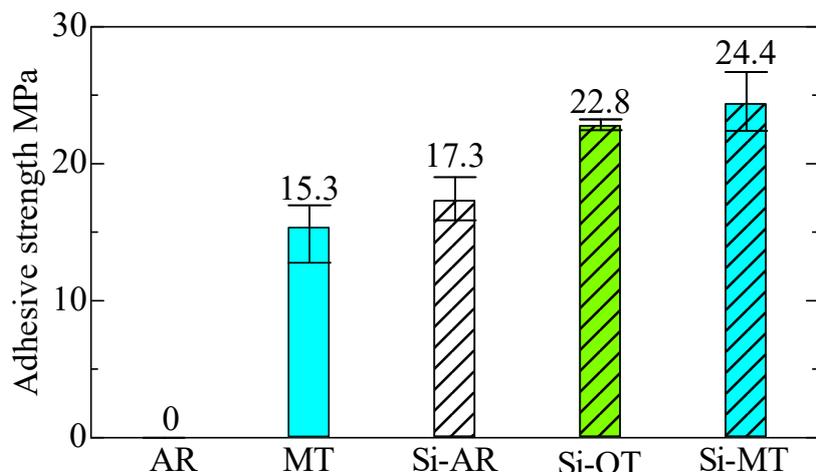


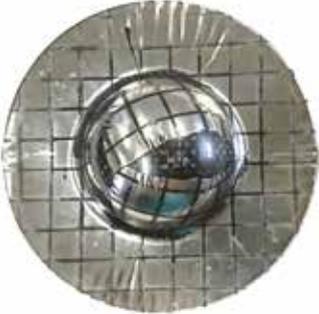
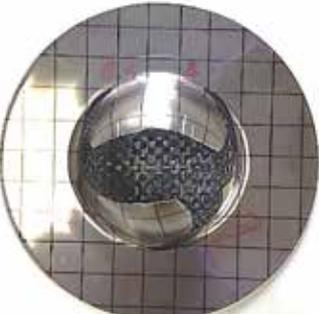
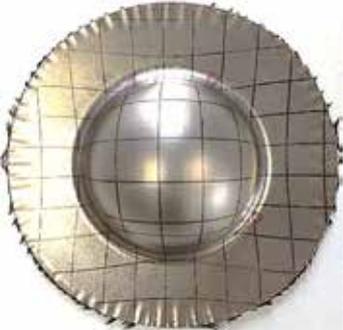
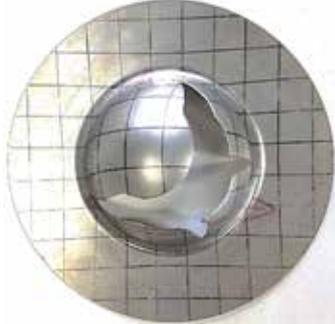
図4 接合強度に及ぼす微細凹凸構造及びシランカップリング処理の影響

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微細凹凸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わかる。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 の方が接合強度のばらつき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、表面微細凹凸構造の作製による接合強度の向上が確認できた。

### 3.2 プレス成型

プレス成型で得られた成形品を SPCC 側から撮った写真を表 8 に示す。なお SPCC 材には、プレス成型による材料の移動がどのようにして起こるか視覚的に観察できるよう、あらかじめ表面に 10 mm 間隔の格子状パターンを描いた。なお画像の横方向が SPCC の圧延方向である。表 8 から CFRTP 単体及び、Type B の板厚 0.3mm の SPCC と板厚 0.2mm の CFRTP の場合で割れが生じずに成形することができた。一方で、SPCC 単体では割れが生じた。Type A 及び Type B を比較すると表面が粗い方が CFRTP との接合性が良く、CFRTP との摩擦によって SPCC は半球部への流入が促進され、結果として成形性が向上したと考えられる。

表 8 プレス成形後の上面からの画像

CFRTP Thickness	SPCC Thickness	A	B
0.4 mm	0.0 mm		
0.4 mm	0.1 mm		—
0.2 mm	0.3 mm		
0.0 mm	0.5 mm	—	

成形品の断面観察を行うため、表 8 に示す B-0.3 で得られた成形品の切断をファインカッターにて行い、その断面をデジタルマイクロスコープにて観察した。切り出しは図 5 に示すように圧延方向を基準に 0°と 45°方向に切り込みを入れて行った。切り出し後、断面観察を行った際の観察結果を図 6 に示す。観察は数か所実施したがここでは代表的な画像

を示す。いずれの観察箇所においても SPCC と CFRTP の接着状態は良好であった。しかし図 7 に示すように層間にボイドが一部確認された。SPCC の粗さによってこのようなボイドの発生率は変化すると考えられるものの、パンチ荷重を増加するなどの方法によって樹脂の流動を促進させることで SPCC との密着性が向上し、こうしたボイドは消滅すると考えられる。また各方向・各板材の板厚分布の取得も同時に行った。

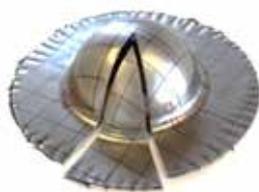


図 5 切り出し



図 6 断面観察画像

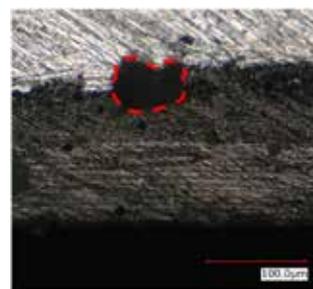
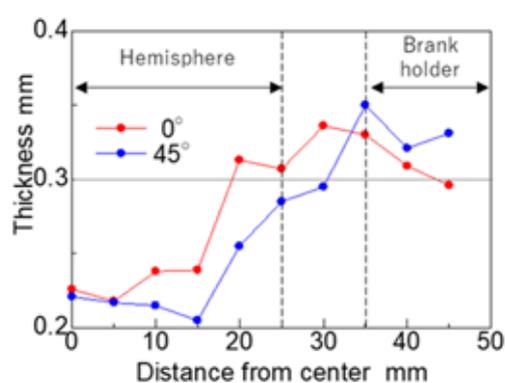
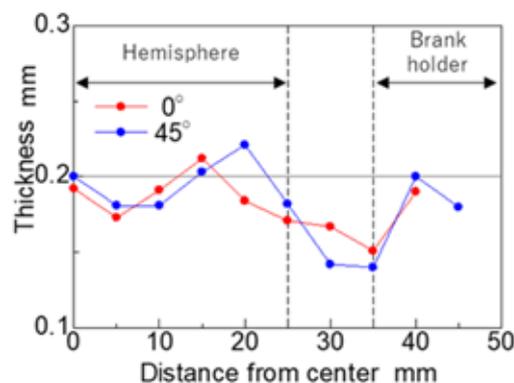


図 7 接合界面のボイド

測定点は成形品の中心を原点とし、水平方向に 5 mm 間隔である。測定の結果得られた板厚分布を以下の図 8 にそれぞれ示す。図 8(a)を見ると SPCC に関して、45°方向において半球部近傍での板厚減少およびフランジ部での板厚増加が顕著であることが分かる。この 45°方向において、CFRTP は主にせん断変形を起こすことが表 8 の成形品画像より読み取れる。したがって SPCC も摩擦によってこのせん断変形に追従するような変形を起こし、延伸したことによって板厚の減少がより顕著になったと考えられる。また CFRTP に関しては、パンチの平坦部である 25~35 mm の領域において大きく板厚が減少している。これはパンチの荷重によって溶融した樹脂が流動しているためである。



(a) SPCC.



(b) CFRTP.

図 8 それぞれの材料の板厚分布

### 3.3 プレス成形の有限要素解析

実施したプレス成形試験について有限要素解析ソフトLS-DYNAを用いた解析によって再現を試みた。使用した解析モデルを図9に示す。ここでパンチ、ダイ、ブランクホルダーは剛体モデル、SPCCは等方弾塑性体モデル、CFRTPは繊維強化熱可塑性モデルを適用した。プレス成形の再現にあたってパンチは解析時間内に25mmの押し込み深さに達するよう変位制御を与え、ブランクホルダーは18tで材料を押さえるよう設定した。これらのモデルは1mmサイズとなるよう要素分割し、各パーツの要素数はパンチが26524、ダイが32761、ブランクホルダーが7200、各板材が8548となっており合計要素数は81178である。各パーツ同士の摩擦についてはクーロン摩擦を仮定し、その摩擦係数は工具/SPCC間で0.7、CFRTPが接触する部分で0.2とした。また各種材料定数などについてはそれぞれ設定した値を表9に示す。

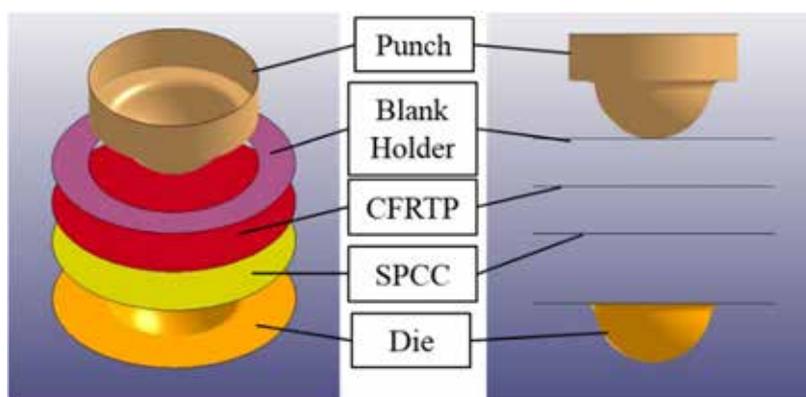
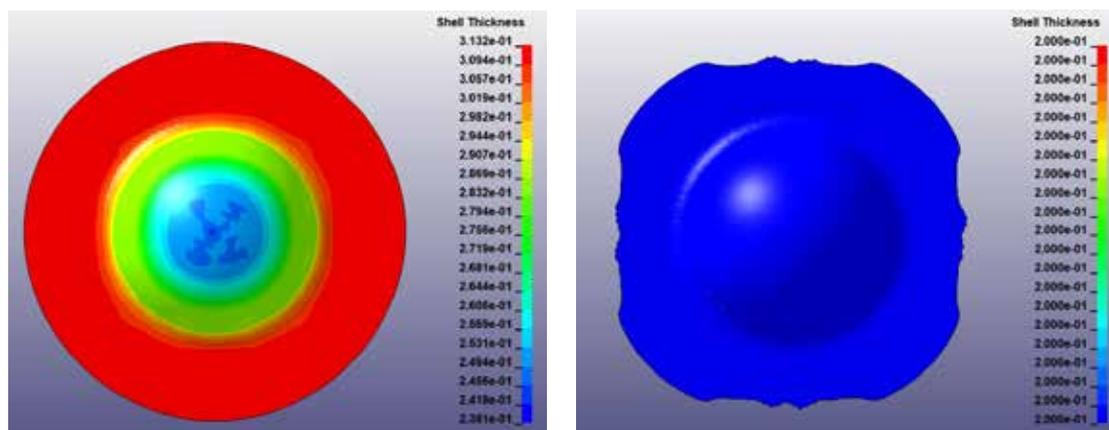


図9 解析モデル

表9 解析に用いた材料物性

Material properties		value
SPCC	Mass density $\text{g/cm}^3$	7.874
	Young's modulus GPa	188.2
	Poisson's ratio	0.33
	Strength coefficient $A$	530
	Hardening exponent $n$	0.2
	r-value in $0^\circ$ direction $r_0$	1.46
	r-value in $45^\circ$ direction $r_{45}$	1.26
	r-value in $90^\circ$ direction $r_{90}$	1.98
CFRTP	Mass density $\text{g/cm}^3$	4.305
	Young's modulus GPa	50.57
	Poisson's ratio	0.33

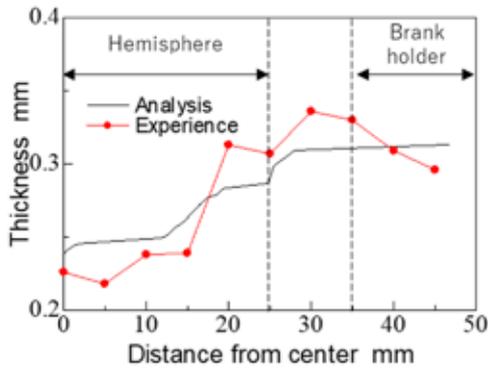
ここでは SPCC は厚さ 0.3 mm, CFRTP は 1ply (0.2mm) で解析を実施した. この解析結果から得られた SPCC 材と CFRTP 材の板厚分布を図 10 に, また各板材の 0° および 45° 方向における断面での板厚分布を実験値と併せて図 11 にそれぞれ示す. 図 11(a)(c) より解析結果の SPCC 板厚は実験と同様に半球部において減少し, 逆にフランジ部では増加する傾向が見られた. しかしその変化率は実験より小さいものであった.



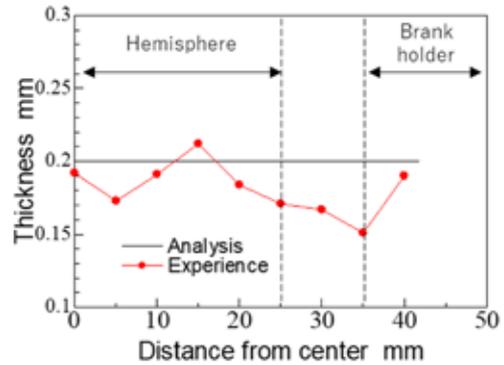
(a) SPCC

(b) CFRTP

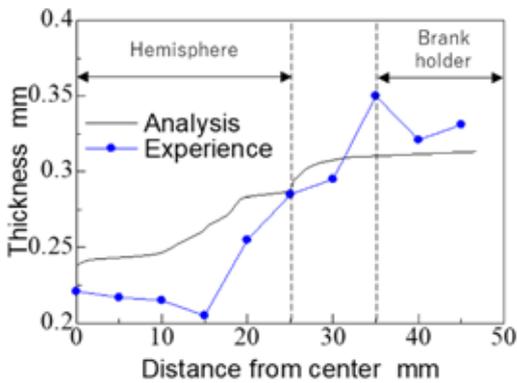
図 10 解析によって得られた成形後の厚さ分布



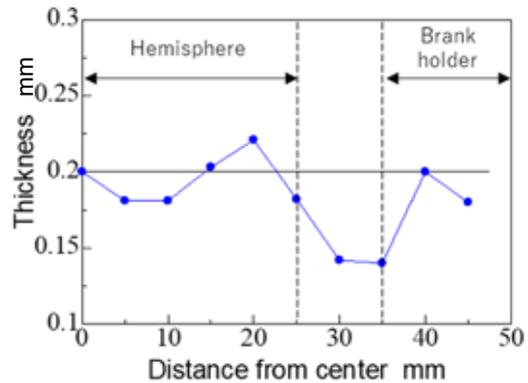
(a) 0°, SPCC



(b) 0°, CFRTP



(c) 45°, SPCC



(d) 45°, CFRTP

図 11 0°, 45° 方向の各板材の厚さ分布における実験及び解析結果の比較

この結果より、解析においてはパンチによる引き込みが実現現象よりも引き起こされていたことが分かる。原因としては設定した工具/SPCC 間での摩擦係数が小さく、不十分であったためであると考えられる。これを受け、該当箇所の摩擦係数を増加させたうえで再度計算を実施したが、計算が収束せずに解析が終了する結果となった。一方で CFRTP に関して、解析結果での板厚の変化率は図 10(b)で示すよう非常に小さく、およそ  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  程度のオーダーであった。したがって実験で見られたような樹脂の流動に起因する CFRTP 層の板厚変化は確認されず、モデルの修正が必要である。

#### 4. 結言

本研究では CFRTP と金属の異種接合技術の開発及びプレス成形への応用について評価を行った。アルミニウム合金と織物 CFRTP 積層板の接合特性においては、金属表面に微細凹凸構造を設けることによるアンカー効果と、表面にシランカップリング処理を施し接合界面に共有結合を付与させることで、大幅に接合強度を向上させることに成功した。また、SPCC と織物 CFRTP 積層板を用いてホットプレスにより接合と成形を同時に行う技

術を開発した。織物 CFRTP は  $45^\circ$  に配向された繊維が変形しやすく、金属も CFRTP の変形に影響され成形された。また、SPCC の表面粗さが大きい方が CFRTP との摩擦によって SPCC は半球部への流入が促進され、結果として成形性が向上したと考えられる。

## 謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2021 年度技術研究助成の支援を受け実施された。ここに記し謝意を表する。

## 参考文献

- [1] R. Yu, K.L. Ching, Q.F. Lin, S.F. Leung, D. Arcrossito, Z.Y. Fan, Strong light absorption of self-organized 3-D nanospike arrays for photovoltaic applications, ACS Nano, 2011, 5, 11, 9291-9298.
- [2] A.Y.Y. Ho, H. Gao, Y. C. Lam, I. Rodríguez, Controlled fabrication of multitiered three-dimensional nanostructures in porous alumina, Advanced Functional Materials, 2008, 18, 14, 2057-2063.