

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01219

研究課題名（和文）三次元ナノ空間構造体による接合界面の応力場制御と異種接合技術への展開

研究課題名（英文）Control of Stress Field at Bonding Interface by Three-Dimensional Nanospace Structures and its Application to Dissimilar Bonding Technology

研究代表者

細井 厚志（Hosoi, Atsushi）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：60424800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：アルミニウム合金表面にレーザー加工や陽極酸化及びエッチング処理により微細構造を作製し、さらにその表面にシランカップリング剤を付与することで、熱可塑性炭素繊維強化プラスチックと高強度、高靱性な接合特性を有する異種接合技術の開発を行った。実験及び量子化学計算によってイソシアネート系シランカップリング剤とPEEK母材樹脂の化学結合について評価を行い、水素結合及び分子の絡み合いが接合特性向上に寄与していることを明らかにした。また、界面の微細構造によってき裂進展時にナノブリッジングが生じ、このブリッジングがき裂先端の変位開口を抑制し、接合強度や破壊靱性を大幅に向上しているメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、トレードオフ関係にある強度と靱性の両方を向上可能な金属と繊維強化プラスチックの異種接合技術が開発された。界面の微細構造によってき裂進展時に繊維強化プラスチックの樹脂がナノスケールでブリッジングすることによって、き裂の開口を抑制し強度と靱性を両立させていることが明らかとなった。またブリッジングを生じさせるためには適切な界面強度が存在し、それらはシランカップリング剤の処理条件で制御可能なが分かった。これらの原理を応用して幅広い接合技術に応用できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：The microstructure of aluminum alloy surfaces was fabricated by laser machining, anodizing and etching treatment, and the surfaces were then coated with a silane coupling agent to develop a dissimilar bonding technology that provides high strength and high toughness to thermoplastic carbon fiber-reinforced plastics. The chemical bonding between the isocyanate silane coupling agent and the PEEK matrix resin was evaluated experimentally and by quantum chemical simulations, and it was clarified that hydrogen bonding and molecular entanglement contributed to the improved bonding properties. The microstructure of the interface also produced nano-bridging during crack propagation, and the mechanism by which this bridging suppressed the displacement opening at the crack tip and significantly improved the bond strength and fracture toughness was clarified.

研究分野：材料力学

キーワード：異種接合 強度 靱性 CFRP

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、輸送機器による環境汚染、地球温暖化が進む中で、自動車などの輸送機器の重量削減による燃費向上が求められている。そこで、既存の金属材料を比強度、比剛性に優れている炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRPs) に置き換えて適材適所に異種材料を配置するマルチマテリアル構造とする必要がある。また、自動車などの大量生産が求められる産業では、プレス成型が可能でリサイクル性が高い、母材樹脂を熱可塑性樹脂とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTPs) の適用が期待されている。従来行われているボルトやリベットを用いた機械的締結ではそれ自体の重量増加や応力集中源となることや、接着剤接合では生産性や接合強度に課題があり、優れた接合特性を有する CFRTP と金属の直接接合技術の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、接合特性を向上させる目的でシランカップリング処理に加えて、アルミニウム合金表面にレーザー加工や陽極酸化・エッチング処理による微細構造を作製し、その形状と層間破壊靱性との関係性を評価した。これまでアルミニウム合金に微細構造を施すことで層間破壊靱性が向上することは確認されてきたが、特定の構造による評価に留まっており、界面構造の形状が及ぼす影響が未解明であることが課題であった。また、シランカップリング処理においてポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 樹脂を母材とする CFRTP (CF/PEEK) が接合強度向上に寄与するメカニズムは明らかとなっていなかった。そこで、シランカップリング処理による接合強度向上のメカニズムについて量子化学計算を用いて解析および考察した。また、微細な界面構造が層間破壊靱性に及ぼす影響を評価した。

3. 研究の方法

3. 1. 供試材および試験片作製

本研究の供試材料として、平織り CF/PEEK 積層板を用いた。積層構成は $[(0/90)_9]_T$ 、繊維体積含有率は 50% である。アルミニウム合金には A5052 を用いた。熱溶着の際 CFRTP の母材樹脂である PEEK の官能基と A5052 接合面との間に化学的な結合を持たせることによる接合強度の向上を目的として、A5052 の接合面に対しシランカップリング処理を行った。シランカップリング処理はイソシアネート系またはアミノ系シランカップリング剤を用いた。シランカップリング剤をスターラーにより 10 分から 130 分間攪拌することにより、1 wt% または 10 wt% に希釈した。その後、A5052 を希釈したシランカップリング剤に直接浸漬させた。浸漬した A5052 をシランカップリング剤から取り出し乾燥させた。表面処理を施した A5052 と CF/PEEK を熱溶着により直接接合を行った。A5052 側だけを 400 °C まで加熱したホットプレスを用いて 10 分間加圧し、その後、加圧したまま 50 °C まで除冷した。接合強度の評価にはシングルラップジョイント試験片、層間破壊靱性の評価には双片持ち梁 (DCB) 試験片を作製した。

3. 2. 接合界面微細構造作製

アルミニウム合金界面に接合強度の向上を目的として、レーザー加工によって微細構造を施した。き裂進展方向に対して垂直なスリット構造を作製した。波長 355nm のパルス波レーザー加工機を使用し、40 μ m ピッチでスリットを導入した。また、スリット構造の高さのみを 40, 70, 100 μ m と変化させた。また、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にナノ構造を作製した。それらの観察画像を図 1 及び 2 に示す。

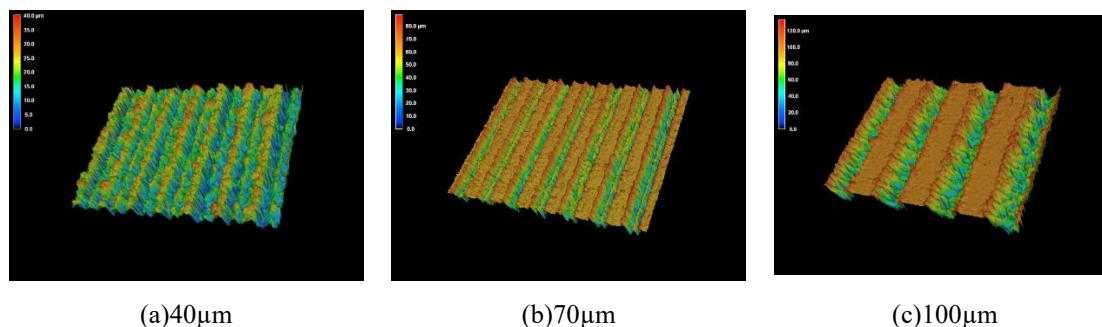


Fig.1 Variation of structure height by laser processing machine.



Fig. 2 Nanostructure on A5052 fabricated by anodizing & etching treatment.

3. 3. 静的引張せん断試験

界面の接合強度特性評価を目的として、静的引張せん断試験を行った。作製したシングルラップ試験片を用いて接合強度を測定し、アルミニウム合金表面に施した化成処理が及ぼす影響評価を行った。接合強度 τ_b の算出は、破断時のせん断荷重 P を接合面積 A で除したものとした。

3. 4. 層間破壊靱性試験

接合試験片の層間破壊靱性の評価には、DCB 試験を実施した。層間き裂進展に伴うエネルギー解放率の算出には Nairn[1] または Toftgaard ら[2] が提案した手法を用いた。これらのモデルでは接合時に生じる熱残留応力を考慮している。

3. 5. 量子化学計算による構造の最適化と振動数計算

イソシアネートシランの一量体と枝分かれした三量体の分子 (Monomer, Branched tetramer), 攪拌し加水分解した際に発生したエタノールとウレタン結合した分子 (Urethan) の初期構造を作製し、汎用ソフト Matlantis を使用して構造最適化を行った。その後、汎用ソフト Gaussian16 を使用して再度構造と遷移状態の最適化、振動数 (IR スペクトル) の計算を行い化学反応と分子の状態の調査をした。この計算では、汎関数として ω B97XD を基底関数として 6-31G(d) を用いた。最適化計算から各種反応の活性化エネルギーの取得、振動数計算から実験過程で生成された化学結合の性状を検討した。

4. 研究成果

4. 1. 引張せん断強度と FT-IR の結果

イソシアネート系シランカップリング剤の加水分解時間を 10 分から 130 分で変化させながら取得したせん断強度を図 3 に示す。この試験結果から、攪拌時間 110 分まではせん断強度が減少し、110 分以降に増加していることが分かる。このことから、シランカップリング剤の加水分解時間がせん断強度に影響を及ぼしていることが分かる。せん断強度とシランカップリング剤の分子構造の関係を調査するために、シランカップリング剤の攪拌時間が 10, 110, 130 分のときの FT-IR スペクトルを取得した。取得した FT-IR スペクトルを図 4 に示す。

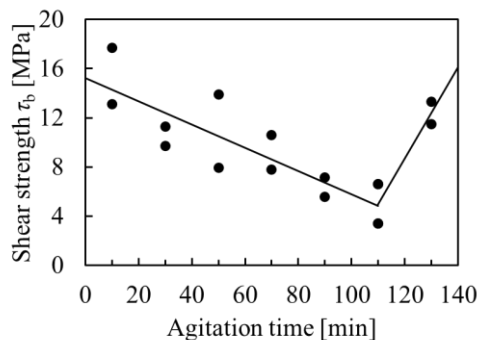


Fig. 3 Relationship between shear strength and agitation time of silane coupling agent.

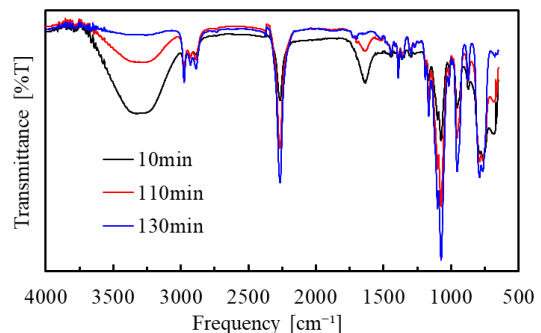


Fig. 4 FT-IR spectra at each agitation time. (10,110,130min).

4. 2. 量子化学計算の結果

量子化学計算と FT-IR で得られた IR スペクトルの比較を図 5 に示す。量子化学計算の結果得られたものを実線で、FT-IR で得られたものを破線で示した。赤色の四角で囲んだ①から④の特徴的なピークを GaussView にて分子の振動を確認することでピークの識別を行った。ピークの高さの変化とそれぞれの官能基の被着体との化学反応及び相互作用を表 1 にまとめた。この結果から、シラノール(-Si-OH)が減少しシロキサン(-Si-O-Si-)が増加していることからシランカッ

プリング剤同士の脱水縮合が進展していること、ウレタン結合(-NHC(=O)O-)が減少しイソシアネート基(-N=C=O)が増加していることからイソシアネート基とエタノールが反応してウレタン結合していたものからエタノールが遊離しイソシアネート基に戻る反応が起こっている可能性が示唆された。攪拌時間が短いときは A5052 表面への付与量の増加と PEEK 樹脂との水素結合によりせん断強度が向上し、長くなると A5052 表面へウレタン結合し PEEK 樹脂とシランカップリング剤の分子鎖の絡み合いによりせん断強度が向上する可能性が示唆された。

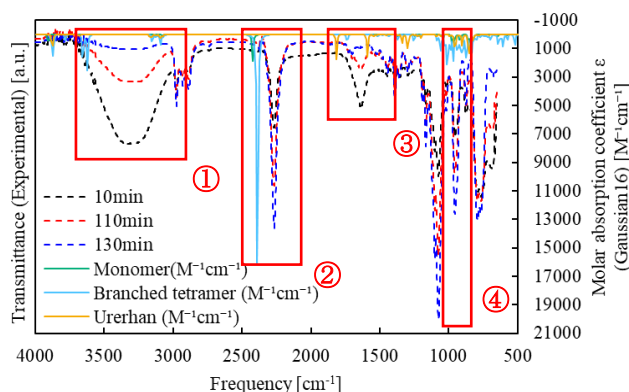


Fig. 5 Comparison of experimental transmittance and molar absorption coefficient from Gaussian16 calculations.

Table 1 IR spectral assignments and peak heights for each frequency per time (10, 110, 130 min)

Frequency cm^{-1}	Identified functional group	Agitation time			A5052 Reaction (-OH)	PEEK resin	
		10 min	110 min	130 min		Hydrogen bond (C=O)	Entanglement (Molecular chains)
About 3,300	-Si-OH	High	Medium	Low	✓	-	-
About 2,260	-N=C=O	Low	Medium	High	✓	-	-
About 1,630	-NHC(=O)O-	High	Medium	Low	-	✓	-
About 960	-Si-O-Si-	Low	Medium	High	-	-	✓

4. 3 層間破壊靱性試験の結果

接合界面の条件を変更させた試験片を用いて DCB 試験を実施し、層間破壊靱性を評価した。比較したサンプルはシランカップリング処理のみ (Sample A), 40 μm ピッチにスリットを導入したレーザー加工及びシランカップリング処理 (Sample B), 陽極酸化及びエッチング処理により作製したナノ構造及びシランカップリング処理 (Sample C) の 3 種類である。Sample A における臨界層間破壊靱性値は $G_c = 0.32 \text{ kJ/m}^2$, Sample B における臨界層間破壊靱性値は $G_c = 1.22 \text{ kJ/m}^2$, Sample C における臨界層間破壊靱性値は $G_c = 1.87 \text{ kJ/m}^2$ であり、このうち熱残留応力に相当するエネルギー解放率は $G_{th} = 0.17 \text{ kJ/m}^2$ であった。図 6 に Sample C のアルミニウム合金表面の破面観察像を示す。ナノ構造に伴い樹脂が多数毛羽立っている様子が観察された。この毛羽立ちはき裂進展時にき裂先端近傍で形成され、き裂先端の開口変位が抑制されることにより、破壊靱性が大幅に向上したと考えられる。

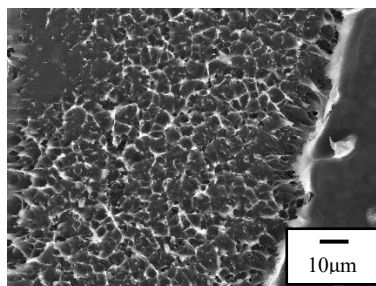


Fig. 6 Fracture Surface of Aluminum alloy with nanostructure

<引用文献>

- [1] J.A. Nairn, On the calculation of energy release rates for cracked laminates with residual stresses Int. J. Fract., 139 (2006), pp. 267-29.
- [2] H.L. Toftegaard and B.F. Sørensen, General J integral solution for specimens loaded by moments, axial forces and residual stresses – A unifying stiffness formulation, Eng. Fract. Mech., 217 (2019), 106500.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 細井厚志	4. 巻 23
2. 論文標題 熱可塑性CFRPと金属の高強度・高靱性な異種接合および成形技術とその可能性	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 18-21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 細井厚志	4. 巻 608
2. 論文標題 熱可塑性CFRPと金属の高強度・靱性な異種接合および成形技術	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 コンバーテック	6. 最初と最後の頁 49-51
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harada Kazuki, Jespersen Kristine Munk, Shima Momoka, Hosoi Atsushi, Kawada Hiroyuki	4. 巻 224
2. 論文標題 Experimental evaluation of mode I fracture toughness of dissimilar-material joints with thermal residual stresses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Composites Science and Technology	6. 最初と最後の頁 109459
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.compscitech.2022.109459	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Saito Kei, Jespersen Kristine M, Ota Hiroki, Wada Keita, Hosoi Atsushi, Kawada Hiroyuki	4. 巻 55
2. 論文標題 Fatigue delamination growth characterization of a directly bonded carbon-fiber-reinforced thermoplastic laminates and aluminum alloys with surface nanostructure using DCB test	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Composite Materials	6. 最初と最後の頁 3131 ~ 3140
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1177/00219983211009282	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 OTA Hiroki, JESPERSEN Kristine Munk, SAITO Kei, WADA Keita, HOSOI Atsushi, KAWADA Hiroyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Effect of interfacial nanostructure on mode mixity in directly bonded carbon fiber reinforced thermoplastic laminates and aluminum alloy considering thermal residual stress	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing	6. 最初と最後の頁 JAMDSM0051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/jamdsm.2021jamdsm0051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Kaori Kometani, Kazuki Yokota, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Effect of surface pretreatment on Interlaminar fracture toughness of dissimilar bonding of CF/PEEK laminates and aluminum alloys
3. 学会等名 The 2nd Japan-China-Korea Joint Symposium on Composite Materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuki Goto, Rina Soraoka, Atsushi Hosoi, Nilson Kunioishi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Evaluation of the effect of silane coupling treatment on the bond strength of aluminum alloy and CF/PEEK laminates
3. 学会等名 Leading Edge Manufacturing/Materials & Processing LEM&P 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 後藤勇樹, 米谷華織, 今井文哉, 細井厚志, 国吉ニルソン, 川田宏之
2. 発表標題 アルミニウム合金とCF/PEEK積層板の接合強度に及ぼすシランカップリング処理の影響評価
3. 学会等名 日本機械学会関東支部第30期総会・講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 米谷華織, 小野涼真, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 アルミニウム合金とCFRTPの異種接合材の層間破壊靱性における接合界面形状の影響
3. 学会等名 自動車技術会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Momoka Shima, Kazuki Harada, Kei Saito, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Effect of nanostructures fabricated on aluminum alloy on mode I fracture toughness in dissimilar joints of carbon fiber reinforced thermoplastics and aluminum alloy
3. 学会等名 25th International Conference on Composite Structures (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤勇樹, 原田和樹, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 熱残留応力を考慮したJ積分による異種材料の層間破壊靱性評価法の提案
3. 学会等名 66th FRP CON-EX 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Hosoi, Kei Saito, Hiroki Ota, Kristine Munk Jespersen, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Effect of interfacial nanostructure on fatigue delamination growth in dissimilar joining of CFRTP laminates and aluminum alloys
3. 学会等名 the 8th International Conference on Fatigue of Composites (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuki Harada, Kristine Munk Jespersen, Momoka Shima, Atsushi Hosoi, Hiroyuki Kawada
2. 発表標題 Evaluation of fracture toughness of thermally welded joints by removal of thermal residual stress
3. 学会等名 1st Virtual ESIS TC4 Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 會澤諒, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 平織CFRTP/アルミニウムFMLのホットプレス成形性及びす異種接合表面処理条件の影響
3. 学会等名 公益社団法人自動車技術会2021年春季大会学生ポスターセッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島桃花, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 CFRTP積層板/アルミニウム合金異種接合体における純モードI層間破壊靱性評価及び界面ナノ構造の影響
3. 学会等名 公益社団法人自動車技術会2021年春季大会学生ポスターセッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島桃花, 齊藤慧, 細井厚志, 川田宏之
2. 発表標題 Post-stretch 処理によるアルミニウム合金と CFRTP の 異種接合体における熱残留応力低減及びその力学的特性評価
3. 学会等名 65th FRP CON-EX 2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 執筆：60名、技術情報協会	4. 発行年 2023年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 547
3. 書名 “ぬれ性”の制御と表面処理・改質技術	

1. 著者名 細井厚志他	4. 発行年 2022年
2. 出版社 S&T出版	5. 総ページ数 448
3. 書名 接着界面解析と次世代接着接合技術	

1. 著者名 細井厚志他	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 680
3. 書名 自動車マルチマテリアルに向けた 樹脂複合材料の開発	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	須賀 健雄 (Suga Takeo) (10409659)	早稲田大学・理工学術院・准教授 (32689)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岩瀬 英治 (Iwase Eiji) (70436559)	早稲田大学・理工学術院・教授 (32689)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関