

# 研究報告 2020 (KISTEC Annual Research Report,2020)

## 【研究開発部】

### 戦略的研究シーズ育成事業

研究テーマ：3Dナノ界面を有する異種接合技術の開発

◆総括・業績.....

237

研究代表者：早稲田大学 細井 厚志



# 3D ナノ界面を有する異種接合技術の開発

研究代表者：早稲田大学 細井 厚志

## 【基本構想】

本プロジェクトは、自己組織化により金属表面に高秩序、高密度なナノ空間構造体を創製し、炭素繊維強化熱可塑性プラスチック積層板と金属の新しい接合技術を開発し、力学的特性と接合・破壊メカニズムを明らかにしたうえで、ボルトレス構造のための異種材料直接接合技術を確立することを目的とする。2015年8月に国連で持続可能な開発目標(SDGs)が掲げられ、我が国は2030年度までにエネルギー起源CO<sub>2</sub>の排出量を2013年度比26%削減し9億2700万トンに減らすことを明言している。輸送部門はCO<sub>2</sub>総排出量の約18%を占め、輸送機器によるCO<sub>2</sub>排出を削減することは喫緊の課題となっている。そのような背景の中、輸送機器の電動化が進められているが、それに伴う車両重量の増加が指摘されている。炭素繊維強化プラスチック(CFRP)と金属を組み合わせたマルチマテリアル構造により車両重量を軽量化する試みがなされており、CFRPと金属の異種接合技術の開発が重要課題と位置づけられている。CFRPの中でも熱可塑性樹脂を母材にしたCFRP(CFRTP)は、大掛かりな設備となるオートクレーブが不要で、一体成型によるスタンピング成形も可能となり生産性を向上できるばかりでなく、加熱すると軟化する性質を利用しリサイクル性に優れる。現在CFRPと金属の接合技術は、リベットやボルトなどを用いた機械的締結や接着剤による接合が行われているが、ボルトによる重量増加や応力集中により破壊起点となる課題がある。また、接着剤を用いた接合では、接着剤の硬化に時間を要し生産性が悪いことや、品質保証が困難であること、CFRTPは化学的に不活性で接着強度が低いという課題がある。そこで、本研究では新規に開発した異種材接合技術について接合強度等の力学的特性を定量的に評価し、そのメカニズムを明らかにすることによって、格段に接合強度の高い異種材接合技術とその長期信頼性を確立する。本研究の成果によって、一次構造にCFRTPを用いる航空機や自動車の接合技術や、スマートフォンやPCの筐体、電子デバイス等への異種材接合技術への実用化への展開を目指す。

## 1. 研究目的

プロジェクト1年目は、①アルミニウム合金表面上の金属酸化物ナノ空間構造体の創製、②引張せん断試験における接着強度と破壊形態へ及ぼす表面ナノ構造の影響評価、③静的双片持ち梁(Double Cantilever Beam: DCB)試験による層間破壊靱性へ及ぼすナノ構造の影響評価、④疲労DCB試験による層間剥離進展へ及ぼすナノ構造の影響評価を行い、3D ナノ界面を有する異種接合について基礎となる技術の開発を行った。プロジェクト2年目となる令和元年度は、開発した技術を深化させるために、⑤層間破壊靱性試験における純モードI層間破壊靱性を取得する新たな試験方法の開発、⑥量子化学シミュレーションによるシランカップリング処理の影響評価、⑦実用展開に向けたプレス成形品の試作を行った。

## 2. 研究成果

(1) 層間破壊靱性試験における純モードI層間破壊靱性値を取得する新たな試験方法の開発

異なる線膨張係数を持つ異種材料を熱によって接合した際に、常温環境下では各材料の収縮率が異なるため熱残留応力が生じる。これによって接合試験片は反り、DCB試験により取得する層間破壊靱性値は混合モードとなり、

純モードの層間破壊靱性値を取得できないことが課題であった。そこで、Nairn[1]とYokozeki[2,3]の理論をもとに熱残留応力が混合モードに及ぼす影響を除去し、純モードI層間破壊靱性値を取得する解析的なモデルを構築した。

図1はモードIとモードIIの混合モードの時に試験片に作用する負荷をモデル化したものである。 $P_{ENF}=0$ の時DCB試験と同様である。図2に示すようなき裂先端の力のつり合いモデルを考え、混合モード層間破壊靱性値をモードI、モードII層間破壊靱性値にそれぞれ分解し、計算を行った。モードI、モードII層間破壊靱性値 $G_I$ 、 $G_{II}$ を式(1)、(2)に示す。

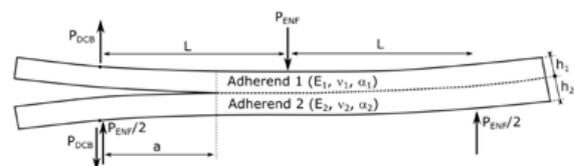


Fig. 1 Geometry and loading of an mixed mode bending (MMB) specimen.

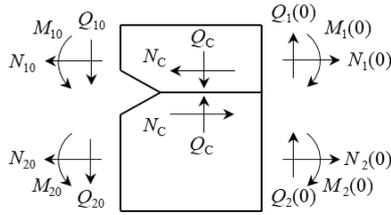


Fig. 2 Forces at crack tip.

$$G_I = \frac{1}{2B} \left( \frac{1}{\kappa C_1} + \frac{1}{\kappa C_2} \right) Q_c^2 \quad (1)$$

$$G_{II} = \frac{1}{2B} \left( a_1 + a_2 + \frac{h_1^2}{4} d_1 + \frac{h_2^2}{4} d_2 \right) N_c^2 \quad (2)$$

また、 $Q_c$ 、 $N_c$ は図2に示すようにき裂先端の力であり、式(3)、(4)のように表される。

$$Q_c = P_{DCB} (1 + \lambda a) - \frac{P_{ENF}}{2} (1 + \lambda a) C_a + C_b \quad (3)$$

$$N_c = \frac{2}{h_1 \xi - 2\eta} \left( - \left( \xi P_{DCB} + \frac{h_2 d_2}{2} \frac{P_{ENF}}{2} \right) a + (a_2 - a_1) \Delta T \right) \quad (4)$$

式(1)-(4)において  $B$  は板幅、 $h$  は板厚、 $a$  はき裂長さを示しており、 $C_i$ 、 $a_i$ 、 $d_i$ 、 $\eta$ 、 $\xi$  は  $i$  ( $=1, 2$ ) 層における材料物性からなる係数を示している。また  $\Delta T$  は成形温度と試験温度の差、つまり応力フリー温度を表している。上式から分かるように、異種接合材においては、従来の DCB 試験を行うだけでは混合モードになってしまうことが分かる。さらに、熱残留応力はモード II として作用していることが分かる。そこで、 $N_c=0$  となる  $P_{ENF}$  を適当に選ぶことで  $G_{II}=0$  となり熱残留応力による層間破壊靱性値を除去することができる。この考えをもとに、DCB 試験中に一定荷重  $P_{offset}$  及び  $P_{ENF}$  を加えることで純モード I 層間破壊靱性値を得ることができる。この試験方法を constant load DCB (CL-DCB) 試験と呼び、図3にその概略図を示す。図3において、(c)と(d)によって得られる層間破壊靱性値は一致する。また、CL-DCB 試験における引張荷重  $P_{CL-DCB}$  は式(5)のように表される。

$$P_{CL-DCB} = P_{DCB} + P_{offset} \quad (5)$$

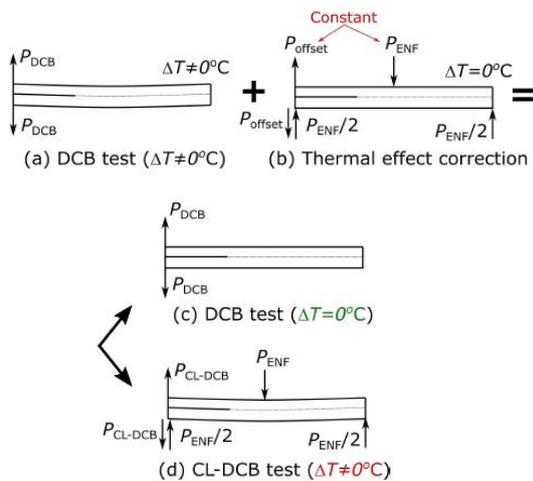


Fig. 3 Superposition principle for cancelling thermal contribution to the energy release rate.

なお、実際に試験を行う場合には図4に示すように、DCB試験中に任意の一定荷重  $P_{offset}$  及び  $P_{ENF}$  を加えることができるような負荷機構を試験機に組み込むことで容易に純モードの破壊靱性の評価を行うことができる。

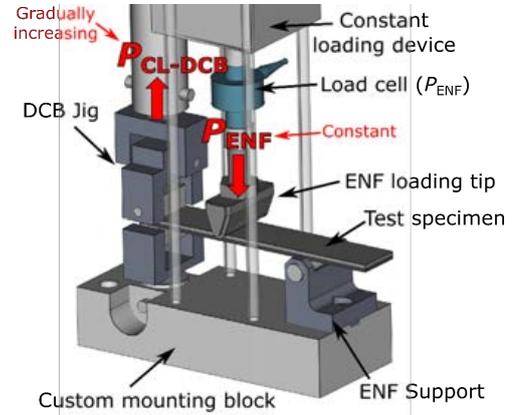


Fig. 4 Possible test setup of the CL-DCB test.

開発した試験法の確からしさを検証するために数値シミュレーションによる評価を行った。作製した数値解析モデルを図5に示す。図5(a)には DCB 試験のモデル、図5(b)には CL-DCB 試験のモデルを示し、最小メッシュサイズはき裂先端付近で 0.2 mm であり収束した解が得られた。また、試験片作製時の試験片の冷却は初期負荷ステップにおいて再現を行った。CL-DCB 試験における  $P_{ENF}$  及び  $P_{offset}$  は別の負荷ステップで一定負荷により適用し、その後  $P_{DCB}$  を徐々に変位制御によって負荷した。剛性特性が異なる場合 (Case A:  $E_1 h_1^2 \neq E_2 h_2^2$ ) の計算においては、試験片高さ  $h_1=3.0$  mm、 $h_2=2.0$  mm を用い、剛性特性が等しい場合 (Case B:  $E_1 h_1^2 = E_2 h_2^2$ ) には、試験片高さ  $h_1=2.0$  mm、 $h_2=2.24$  mm を用いた。使用した物性値は表1に示した。

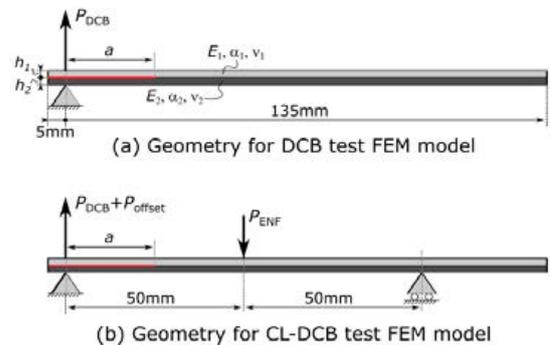


Fig. 5 Specimen geometry for (a) DCB and (b) CL-DCB specimen used for the FEM analyses.

材料の界面には混合モードの結合力モデル (Cohesive Zone Model: CZM) を適用し、本研究では異なる3つの特性を用いて数値解析計算を行った。用いた界面の cohesive law を表2に示す。表2において、 $T_I$  及び  $T_{II}$  は cohesive law における各モードの最大応力を示し、パラメータ  $\eta$  は

Benzegagh-Kenane(BK)の破壊基準[4]で用いられる混合モード破壊を記述するパラメータである。モード I における特性は  $G_I=0.2$  N/mm と統一され、CL-DCB 試験によって熱残留応力の影響を除去できていれば、得られる層間破壊靱性値は 0.2 N/mm に近い値になっているはずである。

Table 1 Properties of aluminum alloy and CFRTP laminates.

	Aluminum alloy	CFRTP laminate
Elastic modulus $E$ GPa	67.1	53.4
Thermal expansion $\alpha$ $10^{-6}/K$	25.8	2.8
Specimen width $B$ mm	25	
Stress-free temperature $^{\circ}C$	206	

Table 2 Interface properties used for BK mixed mode cohesive law.

	$G_I$ N/mm	$G_{II}$ N/mm	$T_I$ MPa	$T_{II}$ MPa	$\eta$
Interface a	0.2	1.0	10	20	1.8
Interface b	0.2	0.5	10	20	1.8
Interface c	0.2	1.0	10	20	1.2

Case A, B における各界面特性(Interface a, b, c)について、荷重-変位線図からコンプライアンス較正法によって計算した層間破壊靱性値の計算結果を図 6 にそれぞれ示す。図 6 には、界面特性として設定したモード I 層間破壊靱性値  $G_I=0.2$  N/mm を比較のため併記し、モード混合率  $\phi$  をそれぞれ示す。

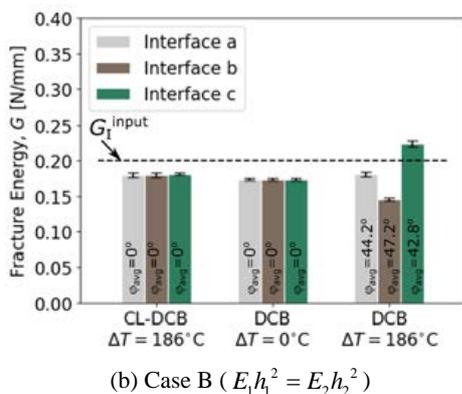
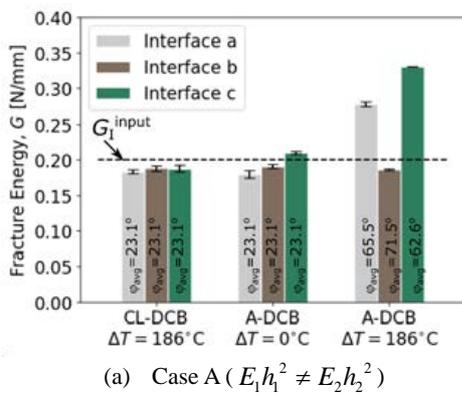


Fig. 6 Fracture energies calculated based on the virtual CC test compared to the input fracture energy.

図 6(a)より、Case A において熱残留応力の影響によって層間破壊靱性値が過大評価される可能性があることが分かる。また、Case A においては熱残留応力のない DCB 試験においても剛性特性が異なるため混合モードとなり、CL-DCB 試験によって純モード I 層間破壊靱性値を取得することはできないが、モード I 層間破壊靱性値に対して剛性特性の影響よりも熱残留応力の方が大きいことが示唆された。図 6(b)より、Case B では熱残留応力が層間破壊靱性値に及ぼす影響は Case A よりも小さくなっていることが分かる。また、CL-DCB 試験の計算結果は Case A, Case B ともに用いた界面特性に大きく依存しないことが分かる。界面特性として設定したモード I 層間破壊靱性値  $G_I=0.2$  N/mm と比較すると、CL-DCB 試験及び熱残留応力のない DCB 試験の結果は全てわずかに小さい値を示しているが、剛性特性が等しい DCB 試験の結果においても同様に 0.2 N/mm よりも小さい値を示しているため整合性はとれていると考えられる。したがって、CL-DCB 試験によって熱残留応力の影響を十分に除去できることが示された。

(2) 量子化学シミュレーションによるシランカップリング処理の影響評価

1年目の研究で金属表面ナノ構造に加えて、シランカップリング処理によって化学的な共有結合を付与することで接合強度が大幅に改善できることを示した。しかし、シランカップリング剤の官能基と CFRTP の母材樹脂との化学結合性が非常に重要であるが、その結合メカニズムは明らかにされていなかった。そこで、シランカップリング剤による強度発現のメカニズム解明を目的として、量子化学計算を行った。

本研究では量子化学計算のためのソフトウェアは Gaussian16 を使い、GUI として GaussView6 を用いた。計算方法としては広く利用される密度汎関数 (DFT) 法の B3LYP を使い、基底関数には 6-31G(d,p) を用いた。全体の計算フローを図 7 に示す。主な計算としては、①単分子の最適化計算では Opt 計算、②単分子の重合計算と③異種分子の結合計算では Opt 計算・TS 計算・Freq 計算を用いた。反応経路計算については、活性化エネルギーと反応熱に注目し進みやすい反応の経路を調査した。

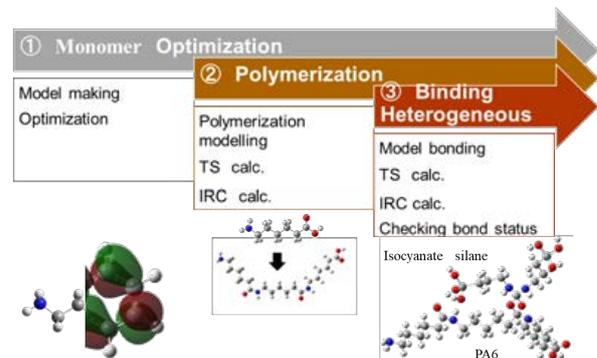


Fig. 7 Calculation flowchart of quantum chemistry simulation for PA6 and silane coupling agent.

量子化学計算において初期構造の設定は重要である。GaussView6 を用いて PA6 の三量体とイソシアネートシランの単分子の構造作製を行った。その後、Gaussian16 を用いて分子構造の最適化計算を行い、系のエネルギーが収束する安定状態を確認した。計算における溶媒条件は PA6 では空気、イソシアネートシランでは純水を用いた。イソシアネートシランの処理工程の中には図 8 のように純水希釈行程と、乾燥工程が存在する。実際の処理を模し、シランカップリング剤溶液中の分子構造の確認を目的として各処理工程における反応経路を調査した。さらに PA6 の三量体とイソシアネートシランの反応経路計算を行った。系はエネルギーの低い方向へ反応を進める傾向があるため、分子の様々な構造状態と位置関係において計算を行い、各反応経路において活性化エネルギーと結合状態の確認を行った。また、結合強度の評価としては、反応物に対する生成物の相対エネルギーを表す反応熱に注目し、生成物の安定状態を確認した。

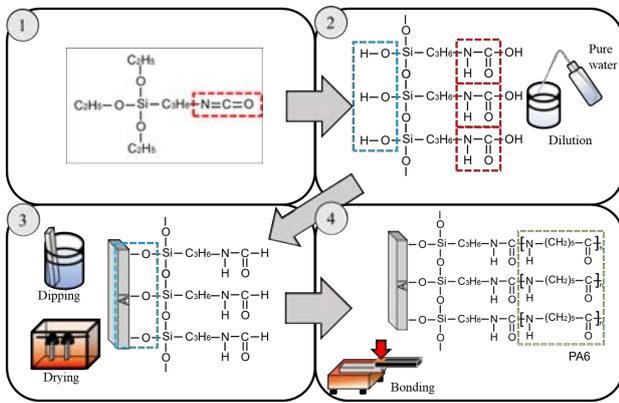
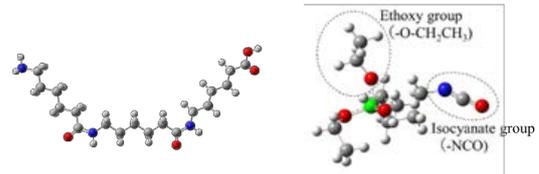


Fig. 8 Process of silane coupling treatment.

図 9 は作製及び最適化した PA6 の三量体とイソシアネートシランの単分子構造を示している。最適化計算後の系のエネルギーは初期構造よりも低い値に収束し安定していることを確認した。また、図 10 は純水希釈したイソシアネートシランの主な反応経路計算結果を示している。黒の実線はイソシアネートシランが水分子を伴い反応する経路を示す。初期構造の(i)のエトキシ基が加水分解しエタノールと、シラノール基を有する(ii)を生成した。その後、他の水分子とイソシアネートシランと反応し二量体(iv)を形成した。一方、赤の破線はイソシアネートシランがエタノールと反応する経路を示す。(ii)と、(i)から(ii)への反応時に生成したエタノールが反応しウレタン化した(iii)を生成した。エネルギーが低い(iii)や(iv)は存在し易いと言えるが、1 wt%に純水希釈した分子同士の反応は少ないと考えられる。また、分子量の大きい分子は熱により乖離する可能性が高いため、PA6 と反応する分子は主に(ii)であると考えられる。図 10 における(ii)と(iii)のイソシアネートシラン分子の点線で囲われた部分と PA6 の反応計算後の結合状態を図 11 に示す。イソシアネートシランは、PA6 の三量体と各分子の反応における活性化エネルギーと反応熱はそれ

ぞれ(ii)では 35.7、11.13 kcal/mol、(iii)では 47.6、40.16 kcal/mol であった。両反応ともに吸熱反応であり、活性化エネルギーの低い(ii)と PA6 の反応が進む可能性が高いことが示唆された。また、両反応ともにイソシアネートシランと PA6 の C 原子同士が O 原子を介して四員環の結合を生じ、A5052 と PA6 の高い接合強度に起因すると示唆された。



(a) PA6 trimer. (b) Isocyanate silane (i).

Fig. 9 Molecular structure of PA6 and isocyanate silane (H, white; C, gray; N, blue; O, red; Si, green).

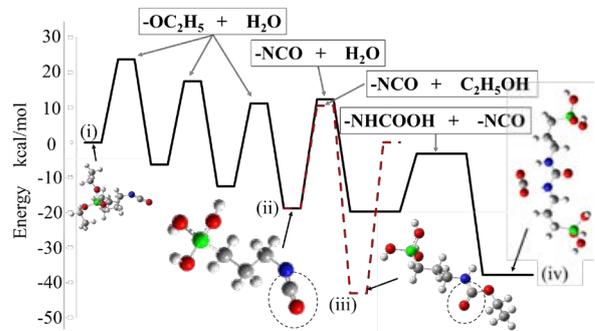
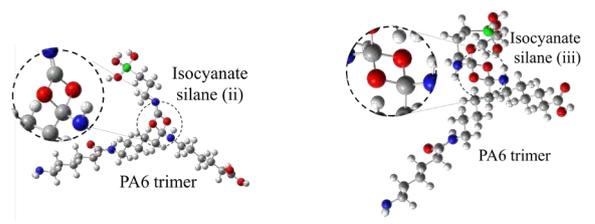


Fig. 10 Reaction path of isocyanate silane in water dilution.



(a) Isocyanate silane (ii).

(b) Isocyanate silane (iii).

Fig. 11 Bonding state of isocyanate silane in Fig. 10 and PA6 from quantum chemical simulation.

(3) 実用展開に向けたプレス成形品の試作

本技術を応用して、スピーク株式会社と共同でアルミニウムと母材に PA6 を用いた CFRTP を接合させプレス成形品を試作した。試作品の写真を図 12 に示す。アルミニウムや CFRTP が損傷することなく深絞りの半球形状を作製することができた。提案している接合技術による成形は先に接合させた後に成形することも可能であるし、プレス成形と同時に接合させることも可能であることから、設計に自由度ができるメリットがある。



Fig. 12 Hemispherical press-formed product made of aluminum and CFRTP.

### 3. 今後の展望

本プロジェクトでは、CFRTP と金属の異種接合において、接合界面の金属表面に作製したナノ構造によって、接合強度と破壊靱性の両方を向上できる接合技術の開発に成功した。また、表面ナノ構造によって疲労き裂進展抵抗を格段に向上することに明らかにした。さらに、純モードの層間破壊靱性を評価する手法を新規に開発した。この成果によって、異種材接合における正確なき裂進展シミュレーションの実施が可能となった。これに加えて、シランカップリング剤を用いた化学的処理による接合強度向上メカニズムを量子化学計算により原子・分子スケールで明ら

かにし、種々の樹脂で構成される CFRTP への応用展開の可能性も示唆された。実用展開においてはプレス成形の試作に成功し、自動車や航空機、電子機器部品への応用展開が期待できる。今後は、開発した接合技術の実用展開を図るために、CFRTP 自動積層技術と組み合わせた接合技術の開発に取り組む。

### 【参考文献】

- [1] J.A. Nairn, International Journal of Fracture 139, 267-293, 2006.
- [2] T. Yokozeki, T. Ogasawara, and T. Aoki, Composites Science and Technology 68, 760-767, 2008.
- [3] T. Yokozeki, Engineering Fracture Mechanics 77, 84-93, 2010.
- [4] M. L. Benzeggagh and M. Kenane, Composites Science and Technology 56, 439-449, 1996.

### 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 18H01342 の研究事業の一環として行われたものである。ここに記し謝意を表する。

## 業 績

### 【原著論文】

1. H. Abe, J.C. Chung, T. Mori, A. Hosoi, K.M. Jespersen, H. Kawada  
The effect of nanospikes on direct bonding strength properties between aluminum and carbon fiber reinforced thermoplastics  
Compos. Part B, **172**, 1, 26-32 (2019)
2. 和田啓汰, 大田宙起, 齊藤慧, クリスティーン イエスパーセン ムンク, 細井厚志, 川田宏之  
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  
日本複合材料学会誌, **46**, 4, 162-169 (2020)
3. K. M. Jespersen, H. Ota, K. Harada, A. Hosoi, H. Kawada  
Method for experimentally measuring the pure mode I fracture toughness for dissimilar material joints with significant thermal residual stresses  
Eng. Fract. Mech., (2020) submitted.
4. H. Ota, K. M. Jespersen, K. Saito, K. Wada, K. Okamoto, A. Hosoi, H. Kawada  
Effect of the interfacial nanostructure on the interlaminar fracture toughness and damage mechanisms of directly bonded carbon fiber reinforced thermoplastics and aluminum  
Compos. Part A, (2020), submitted.
2. K. M. Jespersen, H. Abe, H. Ota, K. Saito, K. Wada, A. Hosoi, H. Kawada  
Damage mechanisms and mechanical properties of directly bonded CFRTP and aluminium with nano-structured surface  
36th Conference & 30th Symposium of the International Committee on Aeronautical Fatigue and Structural Integrity (ICAF2019), 2019年6月, ポーランド
3. 大田宙起, K. M. Jespersen, 齊藤慧, 和田啓汰, 岡本和起, 細井厚志, 川田宏之  
CFRTP 積層板とアルミニウム合金の直接接着における層間破壊靱性へ及ぼす界面ナノ構造の影響  
第 61 回構造強度に関する講演会, 2019年8月, 長野
4. J. M. Kristine, 阿部暉, 齊藤慧, 大田宙起, 和田啓汰, 細井厚志, 川田宏之  
直接接合されたナノ構造を有するアルミニウム合金と CF/PA 積層板の強度発現及び損傷メカニズム  
日本機械学会 2019 年度年次大会, 2019年9月, 秋田
5. K. Saito, K. M. Jespersen, H. Ota, K. Wada, K. Okamoto, A. Hosoi, H. Kawada  
The effect of nano-structured surface of aluminum alloy directly bonded to CFRTP on fatigue delamination growth properties  
1st Russia-Japan Joint Workshop on Composite Materials (RJCM-1), 2019年10月, ロシア

### 【総説】

1. 細井厚志  
CFRTP と AI の異種接合材料 (2020), 印刷中
6. 原田和樹, Jespersen Kristine Munk, 大田宙起, 齊藤慧, 和田啓汰, 細井厚志, 川田宏之  
CFRTP 積層板とアルミニウム合金の直接接合における層間破壊靱性の評価  
日本機械学会関東支部第 26 期総会・講演会, 2020年3月, 東京

### 【書籍】

1. 細井厚志, Kristine Munk Jespersen,  
アルミニウム合金へのシランカップリング処理による CFRTP との接合強度の向上, シランカップリング剤の使い方と応用事例,  
サイエンス&テクノロジー社, 第 8 章, 273-279, (2019)
7. 岡本和起, 曾澤諒, 空岡利奈, 細井厚志, 国吉ニルソン, リコウ, K. M. Jespersen, 川田宏之  
熱溶着による CF/PA6 積層板と AI 合金板の接合強度に及ぼす表面処理の影響及び量子化学シミュレーションによる評価  
第 11 回日本複合材料会議 (JCCM-11), 2020年3月, 大阪

### 【口頭発表】

1. 和田啓汰, Kristine Munk Jespersen, 大田宙起, 齊藤慧, 細井厚志, 川田宏之  
アルミニウム合金と CFRTP 積層板の接着強度と破壊形態に及ぼす表面ナノ構造の影響  
日本繊維機械学会第 72 回年次大会, 2019年5月, 大阪

### 【特許】

- (1) 国内特許出願 1 件
- (2) 国外特許出願 0 件