

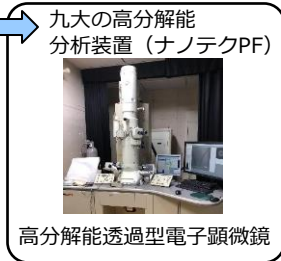
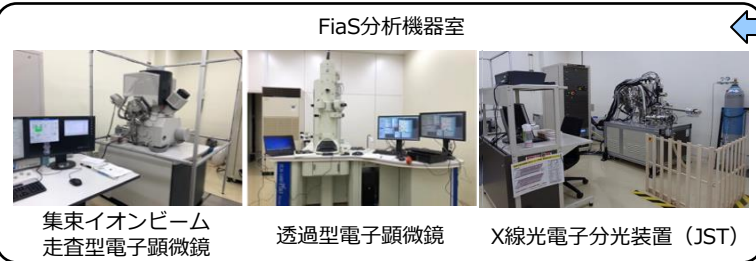
JST未来社会創造事業「界面マルチスケール4次元解析による革新的接着技術の構築」において、「電子顕微鏡を用いた接着界面の構造評価」

について研究しています。具体的には以下の二項目に取り組んでいます。

- (1) 航空機や自動車等の軽量化や強靭化を目的にアルミニウム合金が広く使われています。そこで、アルミニウム金属の表面にナノスケール凹凸構造を形成し、エポキシ系接着剤との接着界面の状態について、引張せん断前後の構造・組成解析を電子顕微鏡やX線光電子分光法等により解析しています。
- (2) 高分子材料の力学特性を向上させるため、無機フィラー等を分散させた高分子コンポジットが注目されています。そこで、エポキシ樹脂内にシリカナノ粒子を分散させたコンポジット薄膜に引張試験を透過型電子顕微鏡 (TEM) 内で行い、破壊靱性に及ぼすナノフィラーの影響などについて解析しています。

## 電子顕微鏡等分析装置の写真

## 材料



**エポキシ樹脂**

主剤: Hydrogenated bisphenol A diglycidyl ether (HDGEBA)

硬化剤: 1,4-cyclohexanebis(methylamine) (CBMA)

(HDGEBA/CBMA) = (2/1 mol/mol)

**シリカナノ粒子**

シリルカップリング剤: Trimethoxyphenylsilane

平均直径: 50 nm

## 電子顕微鏡での静的観察およびIn-situ 観測

### アルミニウム/エポキシ接着界面

### エポキシ/シリカナノ粒子接着界面

**実験方法** Al基板表面ナノ構造化処理 (材料A1050: Al>99.5%)

化学研磨処理 → 陽極酸化処理 (3条件) → 多孔性酸化被膜 → 酸化被膜除去 → ナノ凹凸構造

**引張りせん断接着試験**

Al基板、エポキシ樹脂、当て板

寸法単位: mm

5, 5, 35, 30, 10

**引張せん断破壊面のSEM観察結果**

全体像、接着界面拡大像

Al表面、Epoxy表面

**ナノ構造を有するサンプル (Nano-C)**

全体像、接着界面拡大像

Al表面、Epoxy表面

**引張せん断接着強度**

接着向上

σ<sub>shear</sub> / MPa

Polish, Nano-S, Nano-C, Nano-P, Polish-Y, Nano-C-Y

**実験方法** エポキシ/シリカナノコンポジット薄膜引張試験片の作製

シリコン基板 → ブラン犠牲層 → エポキシ/シリカ ナノコンポジット薄膜 → カミソリ

ブラン犠牲層溶解 → 水面上の薄膜 → TEM内引張試験用カートリッジ

積層薄膜の断面SEM像

TEM内引張試験用カートリッジ上の薄膜のSEM像

ナノコンポジット薄膜のTEM像

**ナノ粒子によるき裂進展の抑制プロセス**

Tensile direction

(a) 00:00, (b) 00:50, (c) 01:37, (d) 01:45, (e) 01:51, (f) 01:52

Scale bar: 1 μm

**ナノボイド形成と成長プロセス**

02:20, 03:30

Scale bar: 1 μm

**X線光電子分光装置による接着界面の分析**

引張せん断破壊面の元素マッピング分析結果

エポキシ樹脂

Al

Al 2p, O 1s, C 1s, N 1s

Al 2p と O 1s は金属側に、C 1s はエポキシ接着剤側に分布

N 1s はAlとエポキシの両方に分布

→ 硬化剤成分が破壊後も両面に残留?

まとめ: サイズの異なるナノスケール凹凸構造を有する金属アルミニウムとエポキシの接着界面において、凹凸構造内部への接着剤の浸透、凹凸構造の形成による接着強度の増大が観測されました。

まとめ: シリカナノ粒子含有エポキシ樹脂薄膜試料の引張試験をTEM内で行い、発生した亀裂がシリカナノ粒子によって抑制されること、シリカナノ粒子周辺にナノボイドが形成されることを観測することに成功しました。