

# 界面ナノ構造を有する異種接合技術の開発と評価

早稲田大学 基幹理工学部 機械科学・航空宇宙学科

教授 細井 厚志

(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021216-B3)

キーワード : CFRTP, ナノ構造, 異種接合

## 1. 研究の目的と背景

近年、環境問題への対応として、CO<sub>2</sub>排出量の削減に対する社会的 requirement が急速に高まっている。輸送機器の軽量化は、燃費効率を向上させるための有効な戦略の一つである。その中で、優れた比強度および比剛性を有する炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastic: CFRP)が、自動車や航空機分野において広く採用されている。しかし、CFRP は高コストであることから、金属とのマルチマテリアル構造の採用が依然として必要とされている。両材料を接合する手法としては、ボルトやリベットなどの機械的締結や接着剤を用いた接合が一般的であるが、機械的締結は接合部の重量増加や孔周りの応力集中を引き起こす要因となる。接着剤による接合では、硬化に時間を要するだけでなく、経時的な劣化による接合強度の低下も懸念される。

一方、リサイクルの観点から母材に熱可塑性樹脂を用いた熱可塑性 CFRP(Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic: CFRTP)の溶着技術の開発が進められている。CFRTP の中でも、スーパーエンブラーであるポリエーテルエーテルケトン(polyetheretherketone: PEEK)を母材とする CFRTP(CF/PEEK)は、優れた強度、耐熱性、化学的安定性を備えているが、接着性に乏しいという課題がある。

接着特性においては接着強度と層間破壊靭性の間にトレードオフ関係が存在することが知られている<sup>1)</sup>。しかし、両者を同時に高める技術の研究は未だ十分とは言えない。CF/PEEK と金属との接合性能を総合的に向上させるには、界面構造を物理的かつ化学的に最適化する必要がある。本研究の目的は、接合が困難とされる CF/PEEK とアルミニウム合金を強固に接合し、通常トレードオフとされる接合強度と層間破壊靭性の両立を可能とする接合技術を開発することである。アルミニウム合金表面に形成したナノ構造やレーザー加工が接合界面に与える影響について、接合強度および層間破壊靭性の観点から定量的に評価した。

## 2. 実験方法

### 2・1 試験片

本研究は、アルミニウム合金 A5052 の圧延まま材(as-rolled: AR)及び CF/PEEK 積層板を用いた。これらの諸元をそれぞれ表 1 および表 2 に示す。平織り CF/PEEK 積層板はホットプレスにより成形され、繊維体積含有率は約 50%である。積層構成は[(0/90)<sub>4</sub>]<sub>s</sub> であり、板厚は 2 mm である。シングルラップジョイント(Single Lap Joint: SLJ)試験における試験片寸法は 100 mm × 25 mm × 2 mm、双片持

ち梁(Double Cantilever Beam: DCB)試験における試験片寸法は 140 mm × 25 mm × 2 mm とした。アルミニウム合金は、アセトンに浸漬後、超音波洗浄を施した。

表 1 アルミニウム合金 A5052 の組成 (wt%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
wt%	0.11	0.30	0.03	0.06	2.57	0.22	0.03	0.02	Bal.

表 2 CF/PEEK の諸元

Matrix resin	PEEK
Melting point (°C)	343
Fiber volume fraction, $V_f$ (%)	50
Woven carbon fiber	T300
Stacking sequence of laminates	[(0/90) <sub>4</sub> ] <sub>s</sub>

### 2・2 アルミニウム合金の前処理

本研究では、アルミニウム合金表面に対してレーザー加工、あるいは陽極酸化及びエッチング処理により微細構造を付与し、化学的な結合力を増強するためにシランカップリング処理を施した。

#### 2・2・1 レーザー加工

アルミニウム合金表面に微細構造を形成するため、パルス波レーザーを用いた加工を実施した。SLJ 試験片に対しては、以下の 2 種類の格子状パターンを形成した : (A) 間隔 30 μm、幅 7 μm、溝深さ 40 μm の格子パターン、(B) 間隔 100 μm、溝深さ 100 μm の格子パターンである。DCB 試験片に対しては、(C) 間隔 40 μm、幅 7 μm、溝深さ 40 μm のスリットパターンを形成した。アルミニウム合金表面に形成された実際の構造の画像を図 1 に示す。すべての構造におけるレーザー加工条件は、走査速度 100 mm/s、出力 5 W、周波数 100 kHz、レーザー波長 355 nm である。レーザー加工の前後には、アルミニウム合金をアセトン中で超音波洗浄し、10 分間脱脂処理を施した。

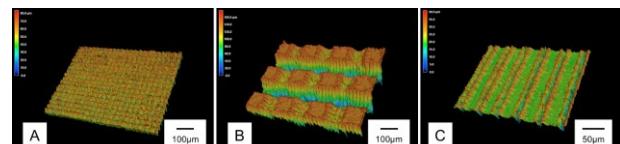


図 1 レーザー顕微鏡により観察したレーザー加工によって形成したアルミニウム合金表面の画像 : (A) 間隔 30 μm、幅 7 μm、溝深さ 40 μm の格子パターン ; (B) 間隔 100 μm、溝深さ 100 μm の格子パターン ; (C) 間隔 40 μm、幅 7 μm、溝深さ 40 μm のスリットパターン。

## 2・2・2 陽極酸化及びエッティング処理

アルミニウム合金表面にナノポーラス構造を形成するため、陽極酸化およびエッティング処理を3回実施した。処理条件は、Wadaらの手法<sup>2)</sup>に基づいて設定した。まず、多孔質酸化膜を形成するために陽極酸化処理を行い、その後エッティング処理により孔径の拡大を図った。陽極酸化処理には炭素棒をカソードとして使用した。陽極酸化過程においては発熱が生じることから、電解液を攪拌しつつ冷却して温度を一定に保った。このような条件下で形成される表面構造は、異なる孔径を有する多孔質構造が層状に重なった多階層(Multi-Tiered : MT)構造であり、孔径約1μmのポーラス構造と、孔径約0.2μmのポーラス構造が混在して構成される。処理後の表面構造は、電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope : FE-SEM)によって観察を行い、その結果を図2に示す。

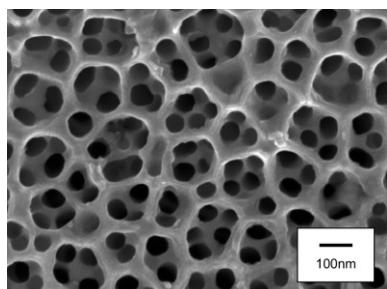


図2 アルミニウム合金表面に作製したナノ構造

## 2・2・3 シランカップリング処理

シランカップリング処理は、有機材料と無機材料間の接合強度を向上させる手法として有効であることが、先行研究により報告されている。本研究では、シランカップリング剤として表3に示すアミノシランを使用した。アミノシランとPEEKとの間には、絡み合いや水素結合に加え、PEEKのケトン基との間に共有結合が形成されることが期待される。したがって、本研究ではシランカップリング剤を用いてアルミニウム合金表面に官能基を導入し、有機材料であるCF/PEEKと無機材料であるアルミニウム合金との間に化学結合を形成させることで、接合強度の向上を図った。紫外線(UV)照射を行い、アルミニウム合金表面に水酸基を生成して濡れ性を向上した。シランカップリング剤は、200 rpmで10分間攪拌して10 wt%に希釈した。UV照射を施したアルミニウム合金をこの希釈液に10分間浸漬した後、130°Cのオーブンで60分間乾燥させ、アミノシランの脱水縮合を促進することで、アルミニウム合金表面に官能基を導入した。

表3 シランカップリング剤の諸元

Manufacturer	Shin-Etsu Silicones
Model	KBE-903
Components	$(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$
Functional group	amino

## 2・3 ホットプレス接合

シランカップリング処理を施したアルミニウム合金とCF/PEEKは、ホットプレスにより直接接合され、JIS K6850<sup>3)</sup>に準拠したSLJ試験片及びJIS K7086<sup>4)</sup>に準拠したDCB試験片を作製した。試験片の模式図を図3に示す。レーザー加工を施したSLJ試験片及びDCB試験片には、樹脂不足を防止する目的で、材料間に厚さ150μmのPEEKフィルムを挿入した。DCB試験片においては、層間に予き裂を導入するため、試料端部から45mmの位置に厚さ12.5μmのポリイミドフィルムを材料間に挿入した。

ホットプレスにおいては、アルミニウム合金側の加熱温度を390°Cに設定した。接合圧力2.0 MPaを3分間加えた後、圧力を維持したまま50°Cまで冷却した。さらに、接合中のマトリックス樹脂の漏れおよび試料の位置ずれを防止するため、SUS304製の金型を使用した。

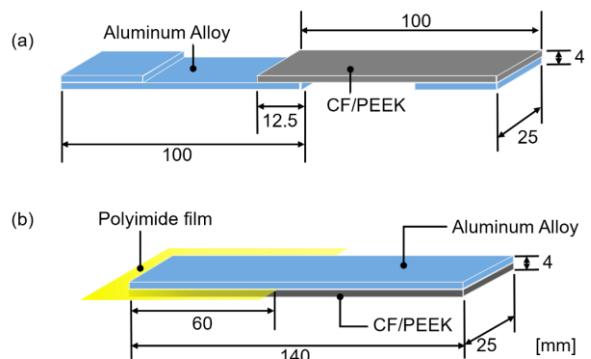


図3 試験片形状：(a) SLJ 試験片；(b) DCB 試験片

## 2・4 引張せん断試験

引張せん断試験は、万能試験機を用いて実施した。試験片は、アルミニウム合金を上側、CF/PEEKを下側に配置して固定し、引張速度1mm/minで試験を行った。接合強度 $\tau_b$ は、引張せん断試験において測定された最大せん断荷重 $P$ を、アルミニウム合金とCF/PEEKの接合面積 $A$ で除することにより評価した。

## 2・5 DCB試験

### 2・5・1 試験方法

DCB試験においては、3種類の表面処理を施した試験片を作製した。シランカップリング処理のみを施した試験片をSi-AR、シランカップリング処理およびレーザー加工を施した試験片をSi-Laser、シランカップリング処理および陽極酸化・エッティング処理を施した試験片をSi-MTとそれぞれ名付けた。デジタル画像相関法(Digital Image Correlation : DIC)によりき裂の進展挙動を観察するため、試験片表面には白色塗料で下地処理を施し、その上に黒色塗料でランダムドットパターンをスプレー塗布した。

DCB試験はJIS K 7086<sup>4)</sup>に準拠して実施した。まず、あらかじめ試験片に予き裂導入し、その後ピンローディング

ブロックを介して万能試験機に試験片を取り付けた。ポリイミドフィルムによって形成される予き裂よりも先鋭なき裂を導入するため、試験開始前に開口荷重を加えてき裂を進展させた。試験速度は 0.5 mm/min とし、荷重を加えながらき裂が進展するまでの荷重および変位を測定した。試験中は、CCD カメラにより試験片側面の画像を撮影した。き裂長は、DIC 法により測定した。

### 2・5・2 層間破壊靭性の算出

390°Cでホットプレス接合を行う際、アルミニウム合金と CF/PEEK との間で線膨張係数が異なるため、熱残留応力の影響を考慮する必要がある。き裂先端近傍に機械的および熱的荷重が作用する破壊力学に基づき、Nairn<sup>5,6)</sup>はエネルギー解放率を以下の式により導出している。

$$G = \frac{1}{B} \frac{d}{da} \left( \frac{1}{2} \int_S \vec{T}^0 \cdot \vec{u}^m dS + \int_S \vec{T}^0 \cdot \vec{u}^r dS + \frac{1}{2} \int_V \boldsymbol{\sigma}^r \cdot \boldsymbol{\alpha} \Delta T dV \right) \quad (1)$$

ここで、 $\vec{T}^0$ 、 $\vec{u}$ 、 $\boldsymbol{\sigma}$ 、 $\alpha$ 、 $\Delta T$  はそれぞれ、応力ベクトル、変位ベクトル、応力テンソル、線膨張係数テンソル、および温度変化を表す。添字 m および r はそれぞれ機械的荷重および熱残留応力を示す。DCB 試験の場合、機械的荷重と熱残留応力のカップリング項は消え、エネルギー解放率は以下の式で表すことができる。

$$G_{\text{total}} = G_{\text{mechanical}} + G_{\text{thermal}} \quad (2)$$

JIS 規格<sup>4)</sup>に準拠し、プロセスゾーンにおける局所的な変形を考慮する修正コンプライアンス法を用いて、実験により得られたき裂長および荷重-変位線図に基づき、以下の式 (3)、(4) により層間破壊靭性  $G_{\text{mechanical}}$  を評価した。

$$G_c = \frac{3}{2(2h)} \left( \frac{P_c}{B} \right)^2 \frac{(B\lambda)^3}{\alpha_1} \quad (3)$$

$$\frac{a}{2h} = \alpha_1 (B\lambda)^3 + \alpha_0 \quad (4)$$

$G_c$ : 臨界エネルギー解放率

$2h$ : 試験片厚さ

$P_c$ : 臨界荷重

$B$ : 試験片幅

$\lambda$ : コンプライアンス

$\alpha_0, \alpha_1$ : 実験より得られる材料定数

$a$ : き裂長さ

アルミニウム合金と CF/PEEK の線膨張係数の差異により、接合試験片内に熱残留応力が生じる。これらの熱残留応力は、層間破壊靭性に影響を及ぼすため、その影響を評価する上では熱残留応力の解放を考慮することが重要である。本研究では、Nairn<sup>5,6)</sup>によって提案された手法に基づき、式 (5) を用いて計算を行った。なお、使用したアルミニウム合金および CF/PEEK の物性値を表 4 に示す。

$$G_{\text{thermal}} = \frac{h(\Delta\alpha\Delta T)^2}{4} \frac{E_1 E_2 (E_1 + E_2)}{(E_1 - E_2)^2 + 16E_1 E_2} \quad (5)$$

$G_{\text{thermal}}$ : 熱残留応力によるエネルギー解放率

$E_i$ : 弹性係数

$h$ : 試験片厚さ

$\alpha_i$ : 線膨張係数

$\Delta T$ : 応力フリー温度と試験温度の差

$i = 1$ : アルミニウム合金

$i = 2$ : CF/PEEK

表 4 評価に用いた材料物性

	Al 合金	CF/PEEK
Width, $B$ (mm)	25	
Thickness, $h$ (mm)	2	
Thermal expansion coefficient, $\alpha$ ( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )	25.8	1.68
Young's modulus, $E$ (GPa)	67.1	57.2
Stress-free temperature, $T$ (°C)		233

### 3. 試験結果

#### 3・1 せん断強度に及ぼす界面構造の影響

レーザー加工を施した試験片の条件を表 5 に示し、接合強度の結果を図 4 に示す。なお、エラーバーは標準偏差を示し、棒グラフ上の数値は平均値を表している。シランカップリング処理のみを施した試験片の接合強度は 11.5 MPa であった。一方、微細構造 A を有する試験片では、それよりも 28~78%高い強度が得られ、微細構造 B を有する試験片では 78~97%高い強度が得られた。この結果は、アルミニウム表面に微細構造を付与することにより、接合強度が向上することを示している。さらに、レーザー加工のみを施した試験片と比較すると、レーザー加工とシランカップリング処理を併用した試験片では、接合強度が 85~158%向上しており、両者を組み合わせることにより顕著な接合強度の向上が得られた。PEEK フィルムを挿入することで、接合強度は 28~78%向上した。したがって、接着強度を最大化するためには、レーザー加工領域を樹脂で適切に充填することが必要であると結論づけられる。

表 5 試験片の接合条件

No.	Silane coupling	Laser structure	PEEK film
1	-	A	○
2	○	-	○
3	○	A	○
4	○	B	○
5	○	A	-

#### 3・2 界面構造が層間破壊靭性に及ぼす影響

層間破壊靭性は、表 6 に示す各条件下で DCB 試験を実施することにより評価した。表 6 から明らかのように、3 種類の試験片(Si-AR、Si-Laser、Si-MT)のうち、最も高い層間破壊靭性を示したのはレーザー微細構造を有する試

験片(Si-Laser)であった。また、この結果のうち、熱残留応力が層間破壊靭性に及ぼす影響は  $0.196 \text{ kJ/m}^2$  と算出された。

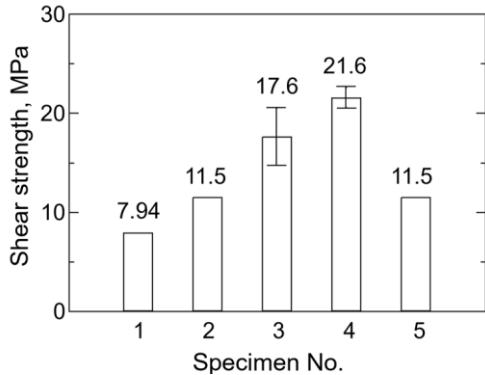


図 4 各接合条件におけるせん断強度

表 6 DCB 試験の結果

	Treatment on aluminum alloy	PEEK film	$G_c \text{ kJ/m}^2$
Si-AR	silane coupling	-	0.517
Si-Laser	silane coupling + laser structure C	○	1.46
Si-MT	silane coupling + nanostructure fabrication	-	1.03

### 3・3 SLJ 試験における破面観察

図 5 には、微細構造 A を有する試験片の破面を FE-SEM で観察した画像を示す。図 5(a)に示すように、アルミニウム合金側の破面はほぼ全面が PEEK 樹脂で覆われていることが確認できる。一方、図 5(b)に示す CF/PEEK 側では、炭素繊維が表面に露出しており、き裂は PEEK フィルムまたはその界面ではなく、CF/PEEK 内を進展したことが分かる。これらの破壊様式は、微細構造 A による強固なアンカー効果およびシランカップリング処理による強い結合効果を反映したものと考えらえる。

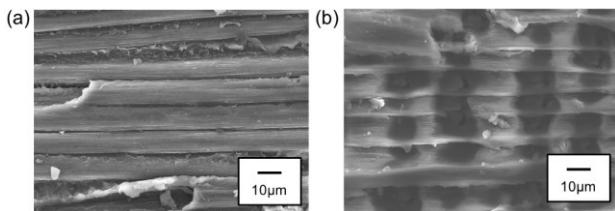


図 5 微細構造 A を有する SLJ 試験片の破面 SEM 画像 : (a)アルミニウム合金側、(b)CF/PEEK 側

図 6 には、微細構造 B を有する試験片の破面を FE-SEM で観察した画像を示す。図 6(a)に示すように、アルミニウム合金表面では、特徴的な溝形状には PEEK フィルムが溶けて充填されている。なお、 $30 \mu\text{m}$  ピッチの構造においては、PEEK 樹脂はアルミニウム合金表面を完全には覆っていない。

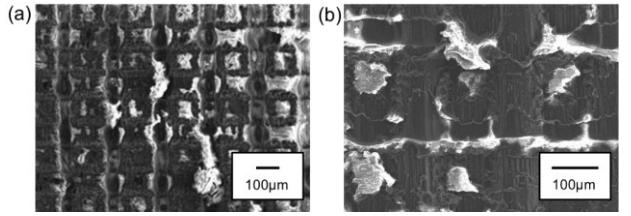


図 6 微細構造 B を有する SLJ 試験片の破面 SEM 画像 : (a)アルミニウム合金側、(b)CF/PEEK 側

CF/PEEK 表面では、顕著な界面破壊は観察されなかつた。微細構造 A と B の試験片を比較すると、微細構造 B の方が加工深さが大きいため、アンカー効果がより強く働き、き裂の進展が抑制され、接合強度が向上したと考えられる。

### 3・4 DCB 試験における破面観察

DCB 試験後、き裂進展領域の破面を FE-SEM により観察した結果を図 7 に示す。本研究では、平織 CF/PEEK 積層板を用いており、試験片表面には繊維束の交差部に樹脂が集中して樹脂リッチ領域が形成され、それ以外の部位では樹脂層が薄くなる樹脂リーン領域がある。これら 2 種類の領域では破壊形態が異なると考えられることから、アルミニウム合金表面の両領域について FE-SEM 観察を行った。

Si-AR 試験片では、図 7(a)に示すように、樹脂が部分的にアルミニウム合金表面に付着しており、ミクロスケールの樹脂の毛羽立ちや局所的な延性破壊面が確認された。しかし、図 7(b)に示すように、表面の大部分は滑らかであり、脆性破壊を示していた。

Si-Laser 試験片では、レーザー加工による溝構造を PEEK フィルムが厚く覆っており、図 7(c)に見られるように、溝内に樹脂の繊維状の盛り上がりが観察された。

Si-MT 試験片では、図 7(e)に示すように、樹脂表面に延性破壊が観察され、細かな樹脂の毛羽立ちが広範囲にわたって確認された。また、図 7(f)に示すように、破断した炭素繊維と樹脂がアルミニウム合金表面に付着している領域も見られた。

接合界面にナノ構造を形成することで、層間破壊靭性は最大で 2.0 倍向上した。図 7(b)の Si-AR 破面は滑らかであり、脆性破壊モードであることに対して、図 7(e)の Si-MT 破面は、き裂進展とともに樹脂が引き延ばされ、延性破壊モードであると考えられる。Si-MT 試験片では、CF/PEEK 側に炭素繊維が露出し、き裂が炭素繊維近傍のマトリックス樹脂内を進展した。したがって、MT 構造内に樹脂が浸透し、き裂進展時に樹脂の塑性変形によってエネルギーが消費されたことにより、層間破壊靭性が向上したと考えられる。

Si-Laser 試験片の破面では、レーザー加工により形成さ

れた溝構造に樹脂の延伸痕跡が見られ、樹脂が構造内部へ浸透していたことが示唆される。このような破面形態は、樹脂リッチ領域と非リッチ領域の両方において観察された。破壊は、樹脂内部での凝集破壊、または PEEK フィルムと CF/PEEK 積層板の界面での破壊であると推察される。Si-MT と比較して、Si-Laser ではより広い範囲で PEEK フィルムの塑性変形にエネルギーが消費されたことで、き裂進展が抑制されたと考えられる。

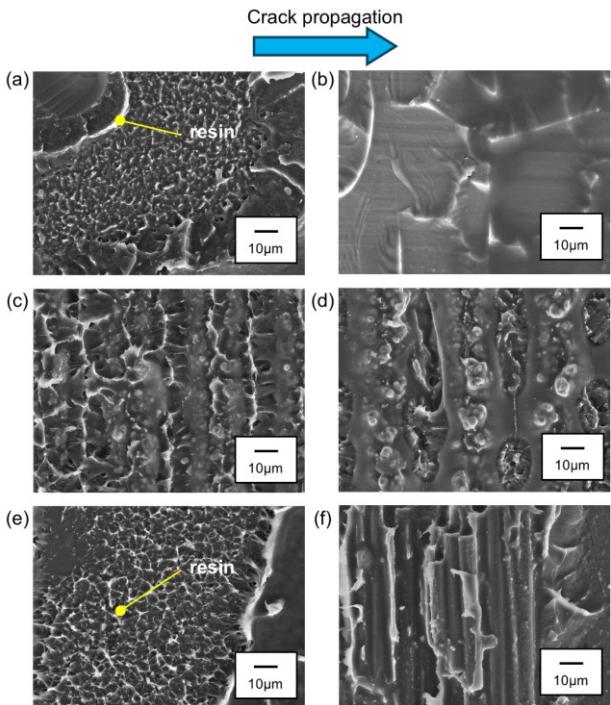


図 7 DCB 試験におけるアルミニウム合金側の破面 SEM 像 : (a)Si-AR の樹脂リーン領域、(b)Si-AR の樹脂リッチ豊富な領域、(c)Si-Laser の樹脂リーン領域、(d)Si-Laser の樹脂リッチ領域、(e)Si-MT の樹脂リーン領域、(f)Si-MT の樹脂リッチ領域

#### 4. 結論

本研究では、異種材料であるアルミニウム合金と CF/PEEK の接合において、表面処理が接合強度および層間破壊靭性に及ぼす影響を調査し、以下の知見が得られた。

シランカップリング処理のみを施した試験片の接合強度は 11.5 MPa であった。30 μm のマイクロ構造とシランカップリングを施した試験片では、接合強度が 28~78% 増加した。同様に、100 μm のマイクロ構造とシランカップリングを施した試験片では、接合強度が 78~98% 増加した。これは、マイクロ構造の追加によってアンカー効果が高まり、接着が向上することを示している。レーザー加工とシランカップリングを併用した試験片では、レーザー加工のみを施した試験片と比較して接合強度が 85~158% 向上した。これは、マイクロ構造のアンカー効果とシランカップリングの併用によって接合強度が改善されることを示している。

CF/PEEK 積層板に直接接合したアルミニウム合金の層間破壊靭性は、シランカップリングのみを施した場合、0.517 kJ/m<sup>2</sup> であった。熱残留応力に伴うエネルギー解放率は 0.196 kJ/m<sup>2</sup> と算出された。アルミニウム合金表面にレーザー加工による溝構造を形成した場合、最大 1.46 kJ/m<sup>2</sup> の層間破壊靭性が得られた。これは、構造のない試験片と比較して約 2.8 倍高い値である。陽極酸化およびエッチングによってナノ構造を付与した試験片の層間破壊靭性は 1.03 kJ/m<sup>2</sup> であり、構造のない試験片と比較して約 2.0 倍であった。レーザー加工によって付与されたマイクロ構造の方が、陽極酸化およびエッチングによって付与された構造よりも、見かけ上の層間破壊靭性の改善により適していることがわかった。

DCB 試験片の破面観察では、レーザー加工または陽極酸化およびエッチングによって得られた構造を有するアルミニウム合金表面に、樹脂が引き延ばされた痕跡が観察され、き裂進展中にマトリックス樹脂の局所的な塑性変形が発生したことが示唆された。き裂進展時に樹脂の塑性変形が発生し、Si-Laser および Si-MT の層間破壊靭性は、Si-AR と比較して改善されたと考えられる。以上のメカニズムによって、CF/PEEK とアルミニウム合金における接合強度と層間破壊靭性が共に向上することが示された。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2021 年度一般研究開発助成 AF-2021216-B3 の支援を受けて実施した。ここに記し謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) Banea MD, da Silva LFM, Campilho RDSG, The effect of adhesive thickness on the mechanical behavior of a structural polyurethane adhesive, *J Adhesion*, 91:331-346 (2015).
- 2) Wada K, Ota H, Saito K, Jespersen KM, Hosoi A, Kawada H, Effect of nanostructured surface on strength and fracture morphology in dissimilar bonding of aluminum alloy and carbon fiber reinforced thermoplastics laminate, *J Jpn Soc Compos Mater*, 46:162-169 (2020).
- 3) Adhesives—Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies, Japanese Industrial Standards, JIS K6850.
- 4) Testing methods for interlaminar fracture toughness of carbon fibre reinforced plastics, Japanese Industrial Standards, JIS K 7086.
- 5) Nairn JA, Fracture mechanics of composites with residual thermal stresses. *J Appl Mech*, 64:804-810 (1997).
- 6) Nairn JA, On the calculation of energy release rates for cracked laminates with residual stresses, *Int J Fracture*, 139:267-293 (2006).