

# 生物模倣に基づく高強度・高靱性な異種接合技術の開発

早稲田大学 理工学術院

細井 厚志

## 1. はじめに

近年、環境問題への対策として、CO<sub>2</sub>排出量の削減が強く求められている。特に、自動車や航空機などの輸送機器を軽量化することは、燃費の向上に有効である。そのため、優れた比強度および比剛性をもつ炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は、アルミニウム合金などの金属材料に代わる材料として、自動車・航空機分野で広く利用されている。一方で、実際の構造物では、アルミニウム合金と CFRP を組み合わせたマルチマテリアル構造が依然として必要である。これらの材料を接合する方法としては、ボルトやリベットを用いる機械的締結や、接着剤による接合が一般的である。しかし、機械的締結では部材の重量が増加するうえ、締結具を挿入するための孔の周囲に応力集中が生じる。また、接着剤を用いる場合には、硬化に長い時間を要するだけでなく、経年劣化による強度低下も懸念される。

そこで、炭素繊維強化熱可塑性樹脂（CFRTP）のマトリックス樹脂を熔融させ、金属に直接接合する方法が有効であると考えられている。このような接合法には、レーザ溶着、摩擦拡散接合、超音波金属溶接、ホットプレスによる熱溶着などがある。さらに、接合強度を高めるための化学的な表面処理技術も検討されている。また、レーザ加工によって金属表面に微細なパターンを形成すると、継手の機械的強度が向上するだけでなく、界面き裂の発生や進展を抑制できることが知られている。さらに、陽極酸化によって形成されるナノスケールの多孔質構造は、アルミニウム合金と樹脂との接着面積を増やし、アンカー効果を高めることで、界面接合強度の向上に寄与する。加えて、ホットプレス接合において金属表面にナノ構造を形成すると、破面に延性的な破壊が生じやすくなり、層間破壊靱性が向上する可能性も示されている<sup>1)~3)</sup>。

CFRTP の中でも、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）をマトリックス樹脂とする CF/PEEK は、高強度、耐熱性、化学的安定性を有している。しかしその一方で、接着性が低いという課題がある。特に、CF/PEEK は金属との接合性が著しく低く、このことが実用化を妨げる一因となっている。したがって、CF/PEEK とアルミニウム合金との接合部の層間破壊靱性を高めるためには、接合界面の構造を化学的または物理的に改質する必要がある。本研究では、ホットプレスにより CF/PEEK 積層板と熱接合したアルミニウム合金について、表面前処理がせん断強度および層間破壊靱性に及ぼす影響を評価した。特に、自然界の生物が有する微細な表面構造や階層的な接着機構に着目し、これらを模倣した界面設計によって、異種材料接合部の高強度化と高靱性化を図った。

## 2. 材料および接合条件

### 2.1 試験片

本研究では圧延ままの A5052 アルミニウム合金および平織 CF/PEEK 積層板を用いた。CF/PEEK 積層板の繊維体積含有率は  $V_f = 50\%$ 、積層構成は [(0/90)<sub>4</sub>]<sub>s</sub> であり、板厚は 2 mm である。試験片の寸法は、シングルラップ接合試験片では 100 mm × 25 mm × 2 mm、双片持ち梁（DCB）試験片では 140 mm × 25 mm × 2 mm とした。なお、本研究では、表面処理を施していないアルミニウム合金を圧延まま材、すなわち AR 材（as-rolled aluminum alloy）と呼ぶ。

## 2.2 レーザ加工によるアルミニウム合金の前処理

アルミニウム合金表面には、パルスレーザーを用いて微細構造を形成した。シングルラップ接合試験片では、2種類の微細構造を作製した。1つ目は、間隔  $30\ \mu\text{m}$ 、幅  $7\ \mu\text{m}$ 、溝深さ  $40\ \mu\text{m}$  の格子状パターン (A) であり、2つ目は、間隔  $100\ \mu\text{m}$ 、溝深さ  $100\ \mu\text{m}$  の格子状パターン (B) である。また、DCB 試験片では、間隔  $40\ \mu\text{m}$ 、溝深さ  $40\ \mu\text{m}$  の格子状パターン (C) を作製した。実際にアルミニウム合金表面に形成した構造の観察画像を図 1 に示す。

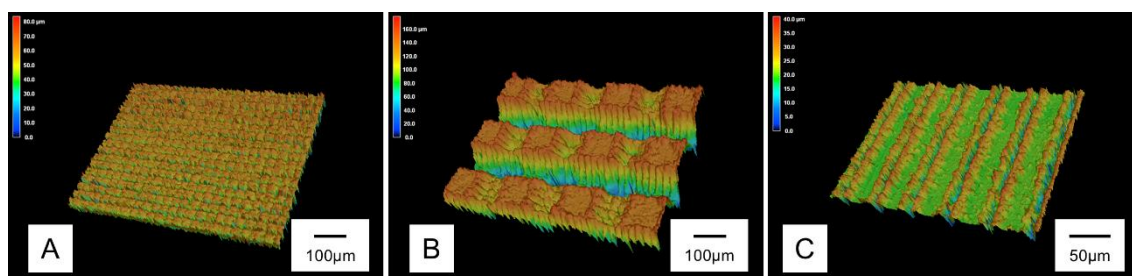


図 1 レーザ加工したアルミニウム合金表面の観察像

## 2.3 陽極酸化およびエッチング

陽極酸化およびエッチング処理を行いアルミニウム合金表面にナノ多孔質構造を形成した。まず、陽極酸化によって多孔質の酸化皮膜を形成し、その後、エッチング処理によって孔を拡大し、これを3回くりかえした。この多段階構造を MT 構造と呼ぶ。MT 構造は、直径約  $1\ \mu\text{m}$  の孔を有する多孔質構造と、直径約  $0.2\ \mu\text{m}$  の孔を有する多孔質構造が混在したものであり、全体として約  $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$  の孔径をもつナノ多孔質構造である。陽極酸化およびエッチング処理後の表面構造は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した。その結果を図 2 に示す。

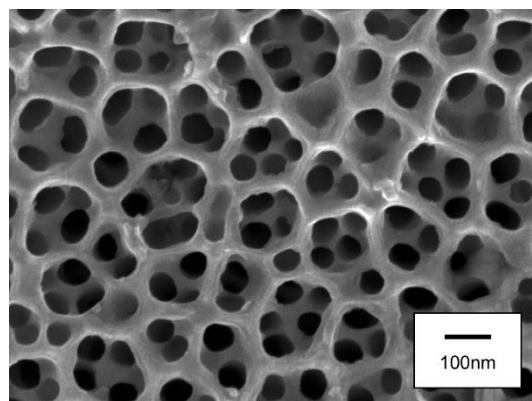


図 2 陽極酸化及びエッチング処理により作製したアルミニウム合金表面のナノ構造

## 2.4 シランカップリング処理

本研究では、アミノシランをシランカップリング剤として用いた。シランカップリング剤と PEEK の間では、分子鎖の絡み合いや水素結合に加え、PEEK のケトン基との共有結合も期待される。シランカップリング剤は、 $200\ \text{rpm}$  で 10 分間攪拌して  $10\ \text{wt}\%$  に希釈した。その後、

UV 処理を施したアルミニウム合金を、希釈したシランカップリング剤中に 10 分間浸漬した。さらに、130 °C のオーブンで 60 分間乾燥させることで、アミノシランの脱水縮合反応を進行させ、アルミニウム合金表面に官能基を付与した。

## 2.5 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 を、ホットプレスによって直接接合した。これにより、JIS K6850 に準拠したシングルラップ接合試験片、および JIS K7086 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。レーザ加工による表面構造を有するシングルラップ接合試験片および DCB 試験片では、樹脂不足を防ぐために、2 つの材料の間に厚さは 150  $\mu\text{m}$  PEEK フィルムを挿入した。また、DCB 試験片では、層間に予き裂を導入するために、試験片端部から 60 mm の位置に厚さ 12.5  $\mu\text{m}$  ポリイミドフィルムを 2 つの材料の間に挿入した。ホットプレス接合では、アルミニウム合金側の温度を 390 °C に設定した。接合圧力は 2.0 MPa とし、この圧力を 3 分間加えた。その後、圧力を保持したまま、接合部を 50 °C まで冷却した。

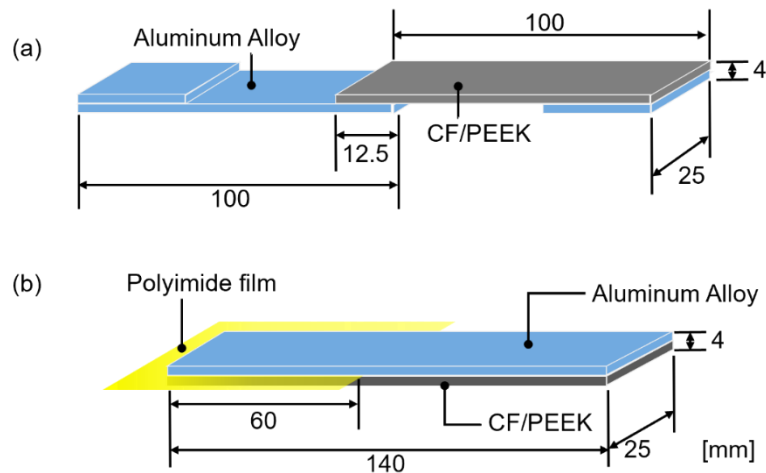


図 3 試験片形状：(a)シングルラップジョイント試験片；(b)DCB 試験片

## 3. 試験方法

### 3.1 引張せん断試験

試験片は、アルミニウム合金が上側、CF/PEEK が下側になるように試験機に取り付けた。試験は、引張速度 1 mm/min で実施した。接合強度  $\tau_b$  は、引張せん断試験で得ら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算出した。

### 3.2 DCB 試験

DCB 試験では、表面処理の異なる 3 種類の試験片を作製した。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に加えてレーザ加工を施した試験片を Si-Laser、シランカップリング処理に加えて陽極酸化処理を施した試験片を Si-MT とした。DCB 試験において開口荷重を加えるため、試験片には SUS304 製のピン負荷ブロックを取り付けた。また、デジタル画像相関法によりき裂の発生および進展を観察した。ポリイミドフィ

ルムによって形成される予き裂よりも鋭いき裂を導入するため、試験に先立って開口荷重を加え、き裂をあらかじめ進展させた。試験速度は 0.5 mm/min とし、荷重および変位を測定しながら、き裂が進展するまで荷重を加えた。エネルギー解放率の導出には Nairn<sup>4),5)</sup>のモデルを採用し熱残留応力の影響を考慮した。

#### 4. 試験結果

##### 4.1 せん断強度に及ぼすレーザ加工構造の影響

レーザ加工を施した試験片の条件を表 1 に示し、接合強度の結果を図 4 に示す。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。これに対して、微細構造 A を形成した試験片では接合強度が 28~78%向上し、微細構造 B を形成した試験片では 78~97%向上した。この結果から、アルミニウム合金表面に微細構造を付与することで、接合強度が向上することが確認された。また、レーザ加工のみを施した試験片と比較すると、レーザ加工とシランカップリング処理を組み合わせた試験片では、接合強度が 85~158%向上した。したがって、微細構造によるアンカー効果と、シランカップリング処理による化学的な結合効果を組み合わせることで、接合強度を大きく向上できることが示された。さらに、接合界面に PEEK フィルムを挿入することで、接合強度は 28~78%向上した。このことから、接合強度を最大化するためには、レーザ加工によって形成された溝や凹部に樹脂を十分に充填させることが重要であると考えられる。

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

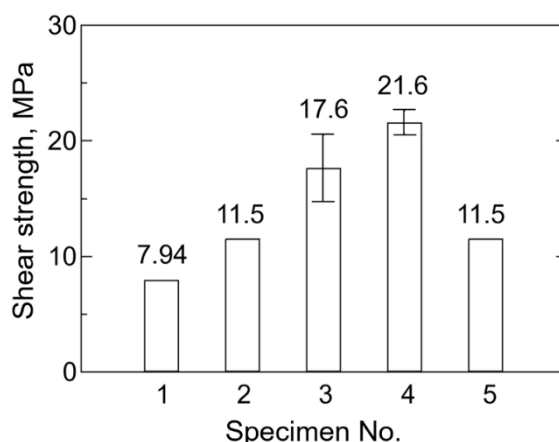


図 4 せん断引張試験結果

##### 4.2 層間破壊靱性に及ぼす表面構造の影響

表 2 に示す各条件の試験片について DCB 試験を行い、層間破壊靱性を評価した。また、得られた荷重-変位線図を図 5 に示す。表 2 より、作製した 3 種類の試験片、すなわち Si-AR、Si-Laser、Si-MT の中で、最も高い層間破壊靱性を示したのは、レーザ微細構造を形成した Si-Laser であった。熱残留応力による層間破壊靱性への寄与は 0.196 kJ/m<sup>2</sup>と見積もられた。この値が各試験片の層間破壊靱性に占める割合は、Si-AR で 37.9%、Si-Laser で 13.4%、Si-MT で 19.0%であった。

表 2 DCB 試験の条件及び結果

Name	Treatment on aluminum alloy	PEEK film	$G_c$ kJ/m <sup>2</sup>
Si-AR	silane coupling	-	0.517
Si-Laser	silane coupling + laser structure C	○	1.46
Si-MT	silane coupling + nanostructure fabrication	-	1.03

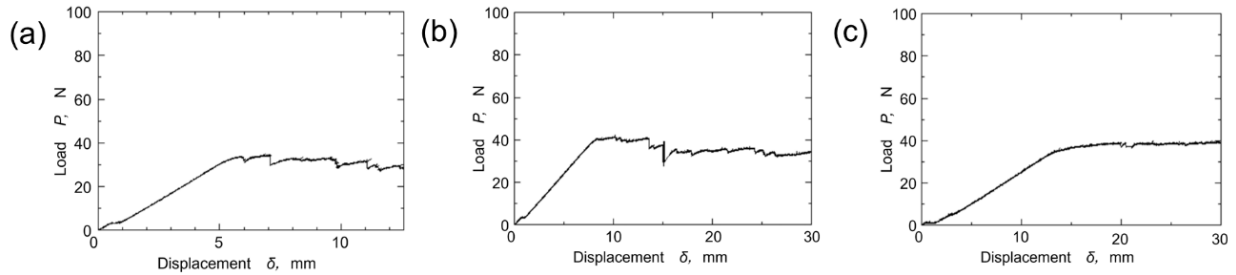


図 5 DCB 試験のける負荷荷重とストロークの関係 : (a) Si-AR ; (b) Si-Laser ; (c) Si-MT

#### 4.3 シングルラップジョイント試験片における破面観察

図 6 に、微細構造 A を形成した試験片の破面を SEM で観察した結果を示す。図 6(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 樹脂で覆われていた。また、図 6(b) に示すように、CF/PEEK 側では樹脂が剥離し、炭素繊維が表面に露出していた。このことから、き裂は剥離した樹脂フィルム上ではなく、CF/PEEK 内部を進展したことがわかる。このような破壊形態は、微細構造 A による強いアンカー効果と、シランカップリング処理による高い接合効果が発現したことを示している。

図 7 には、微細構造 B を形成した試験片の破面を SEM で観察した結果を示す。図 7(a) に示すように、レーザ加工によって形成された特徴的な溝構造の内部には、PEEK 樹脂が充填されていた。また、加工時に生じたデブリに囲まれた未加工領域は凹部を形成しており、その部分にも PEEK 樹脂が付着していた。微細構造 A と B の試験片を比較すると、微細構造 B では加工深さが大きいため、より強いアンカー効果が発現したと考えられる。その結果、き裂の進展が抑制され、接合強度が向上したと推察される。

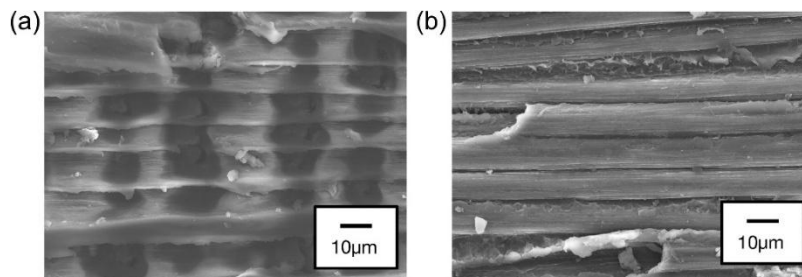


図 6 微細組織 A を有するシングルラップ接合試験片の破面 SEM 写真 : (a) アルミニウム合金 ; (b) CF/PEEK

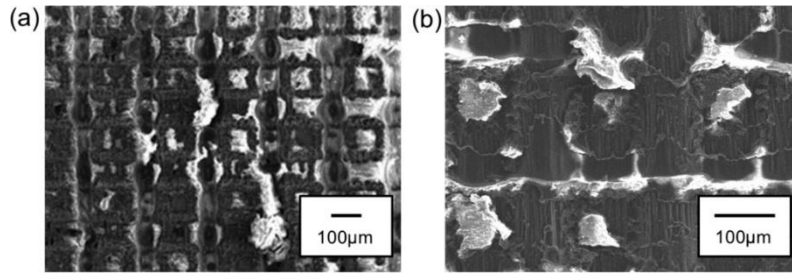


図 7 微細組織 B を有するシングルラップ接合試験片の破面 SEM 写真：(a) アルミニウム合金；(b) CF/PEEK

#### 4.4 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。得られた破面観察結果を図 8 に示す。本研究では平織りの CF/PEEK 積層板を使用しているため、繊維束が交差する部分では樹脂が多く存在する樹脂リッチ領域が形成される。一方で、それ以外の領域では樹脂量が比較的少ない。これらの領域では破壊形態が異なると考えられるため、アルミニウム合金表面について、樹脂リッチ領域と樹脂の少ない領域の両方を FE-SEM で観察した。

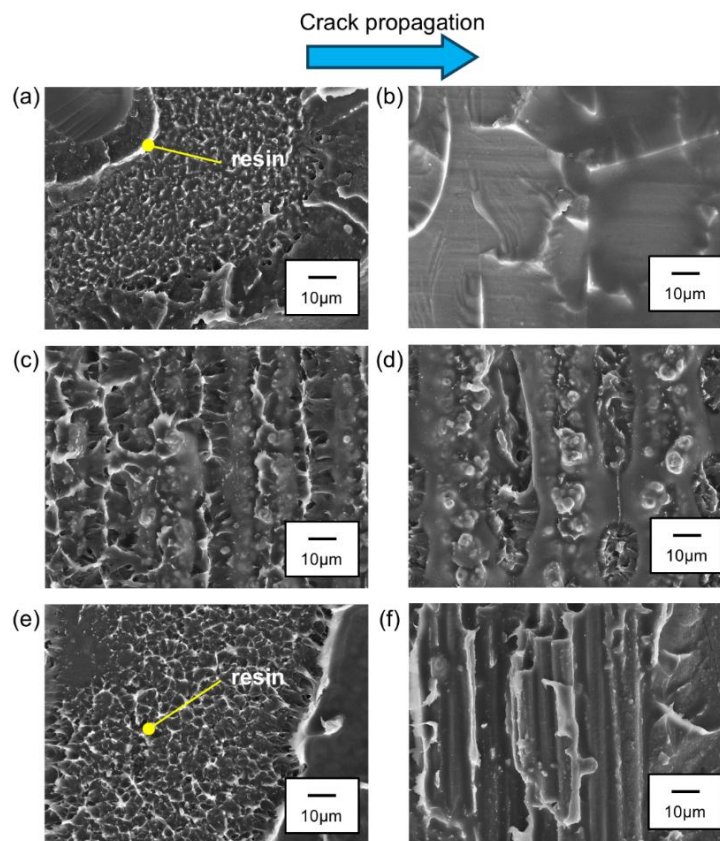


図 8 アルミニウム合金の破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）画像：(a) Si-AR の樹脂含有量が少ない部分；(b) Si-AR の樹脂含有量が多い部分；(c) Si-Laser の樹脂含有量が少ない部分；(d) Si-Laser の樹脂含有量が多い部分；(e) Si-MT の樹脂含有量が少ない部分；(f) Si-MT の樹脂含有量が多い部分

Si-AR 試験片では、アルミニウム合金表面の一部に樹脂の付着が見られ、図 8(a)に示すように、局所的にはマイクロスケールの樹脂の毛羽立ちや延性的な破面が確認された。しかし、図 8(b)に示すように、多くの領域では表面が滑らかであり、脆性的な破壊形態を示した。Si-Laser 試験片では、レーザ加工によって形成された溝構造を覆うように、PEEK フィルムが厚く付着していた。また、図 8(c)に示すように、溝構造内では樹脂の毛羽立ちや引き延ばされたような形態が観察された。Si-MT 試験片では、図 8(e)に示すように、樹脂表面に延性的な破壊形態が確認された。特に、より微細な樹脂残留物が広範囲に残っており、マイクロスケールの樹脂の毛羽立ちも広く観察された。さらに、図 8(f)に示すように、破断した繊維や樹脂がアルミニウム合金表面に付着している領域も確認された。

## 5. 考察

接着強度および層間破壊靱性を向上させるメカニズム、ならびにその限界について考察した。図 4 に示すように、No. 4 の見かけの接着強度は 21.6 MPa であり、本研究の試験条件において最も高い接着強度であった。著者らによる先行研究では、シングルラップ接合試験において、ラップ接合部の端部から短い亀裂が安定して伝播した後、不安定な破壊が生じることが観察された。これは、界面の見かけの破壊靱性が向上したことで亀裂伝播に対する抵抗性が向上し、接着強度が向上したことを示唆している。一方、図 6 及び 7 に示す破断面を観察したところ、レーザ加工部に樹脂が浸透しており、CF/PEEK 表面の樹脂は完全に剥離しており、接着界面での破断点はほとんど見られず、全体的に凝集破壊が生じていることが確認された。したがって、本研究の試験条件下では、上限に近い値が得られたと推定される。しかし、シングルラップジョイント試験を用いてせん断強度を評価する際には、見かけの接着強度は試験片の形状や重ね長さに依存して変化することに留意する必要がある。これは、試験片の非対称性による曲げ変形や、接着エッジでの応力集中が結果に影響を与えるためである。重ね長さが増加すると、接着面積が増加し、見かけの接合強度は低下する傾向にある。本研究の試験は JIS K 6850 に従って実施されたことに留意する必要がある。

層間破壊靱性について、Si-Laser 条件で最も高くなった。本研究では、き裂発生段階における破壊靱性を評価した。定常的なき裂進展時の破壊靱性は、これよりも高い可能性があるが、本研究の条件下では、破壊靱性値の上限を決定することは困難である。図 8 に示すように、表面処理を施さない場合、破断面は平滑で脆性的な破壊を示したが、表面処理を施すと、破壊モードは延性破壊へと変化した。塑性変形を伴う破断により、層間破壊靱性が大幅に向上したと考えられる。一般に、DCB 試験において異種材料間の界面での破断は、各材料の変形特性の違いや熱残留応力の影響により、モード I とモード II の混合モードとなる。Si-Laser を用いた接合条件は、主に溝構造に起因してモード II の見かけの破壊靱性を向上させる。さらに、この構造はき裂先端でのき裂拡大を抑制し、モード I の見かけの破壊靱性も向上させる。したがって、高い荷重が加えられた場合でも破壊の進行が困難となり、塑性変形を伴う破壊が生じたと考えられる。また、Si-Laser ではアルミニウム合金のわずかな塑性変形が観察されており、これも見かけの破壊靱性の向上に寄与した可能性がある。

## 6. 結論

本研究では、A5052 アルミニウム合金と CF/PEEK という異種材料の接合において、表面前処理が接合強度および層間破壊靱性に及ぼす影響を調査した。得られた知見を以下に示す。

(1) 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。これに対して、30  $\mu\text{m}$  の微細構造とシランカップリング処理を組み合わせた試験片では、接合強度が 28～78%向上した。また、100  $\mu\text{m}$  の微細構造とシランカップリング処理を組み合わせた試験片では、接合強度が 78～98%向上した。これらの結果から、アルミニウム合金表面に微細構造を形成することでアンカー効果が高まり、接合強度が向上することが示された。

(2) シランカップリング処理のみを施したアルミニウム合金と CF/PEEK 積層板の直接接合体における層間破壊靱性は、0.517 kJ/m<sup>2</sup>であった。また、熱残留応力が層間破壊靱性に及ぼす影響は、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加工による溝構造を形成した試験片では、層間破壊靱性が最大で 1.46 kJ/m<sup>2</sup>となり、表面構造を形成していない試験片の約 2.8 倍に向上した。一方、陽極酸化およびエッチングによりナノ構造を形成した試験片では、層間破壊靱性は 1.03 kJ/m<sup>2</sup>となり、構造を形成していない試験片の約 2.0 倍に向上した。これらの結果から、層間破壊靱性の向上には、陽極酸化およびエッチングによるナノ構造よりも、レーザ加工による微細構造の方が有効であることが示唆された。

(3) DCB 試験片の破面観察では、レーザ加工、ならびに陽極酸化およびエッチングによって表面構造を形成したアルミニウム合金側に、樹脂が引き伸ばされた痕跡が確認された。このことから、き裂進展時にマトリックス樹脂の局所的な塑性変形が生じたと考えられる。マトリックス樹脂の塑性変形によってひずみエネルギーが消費されたため、Si-AR 試験片と比較して層間破壊靱性が向上したと考えられる。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) Abe H, Chung JC, Mori T, Hosoi A, Jespersen KM, Kawada H (2019) The effect of nanospike structures on direct bonding strength properties between aluminum and carbon fiber reinforced thermoplastics. *Compos Part B-Eng*, 172:26–32.
- 2) Ning H, Li Y, Hu N, Arai M, Takizawa N, Liu Y, Wu L, Li J, Mo F (2015) Experimental and numerical study on the improvement of interlaminar mechanical properties of Al/CFRP laminates. *J Mater Process Technol*, 216:79–88.
- 3) Ota H, Jespersen KM, Saito K, Wada K, Okamoto K, Hosoi A, Kawada H (2020) 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-Appl S*, 139:106101.
- 4) Nairn JA (1997) Fracture mechanics of composites with residual thermal stresses. *J Appl Mech*, 64:804–810.
- 5) Nairn JA (2006) On the calculation of energy release rates for cracked laminates with residual stresses. *Int J Fracture*, 139:267–293.