

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760083

研究課題名(和文)超音波を利用した高分子材料と金属の直接接合新技術の開発

研究課題名(英文)Development of Novel Direct Joining Technique for Polymer-Metal by Using Ultrasonic Welding

研究代表者

境 英一(Sakai, Eiichi)

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号：70581289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：現在の工業分野，特に自動車のような輸送機械の分野では，化石資源の枯渇化や地球温暖化などの問題から，CO2排出量および燃料消費量の削減を狙いとしたと部材の樹脂化が進められており，それに伴って樹脂-金属間の接合技術への要求も高くなっている．本研究では超音波法を利用した新しい直接接合技術の開発を大きな目的として，優れた表面改質方法，および接合強度と接合界面構造の関係，接合界面構造と接合条件との関係を検討した．結果として，微細孔を付与する金属表面改質により，優れた接合特性を得られる可能性が示唆された．

研究成果の概要(英文)：Current industrial sectors, especially those in transportation industries, have been required to design lightweight structures for reducing CO2 emissions and fuel consumption through the economic and environmental policies. Due to these demands, metallic machine structural components are being increasingly replaced with lightweight polymeric materials. The aim of this work is the development of Novel Direct Joining Technique for Polymer-Metal by Using Ultrasonic Welding. Several surface modification methods were evaluated with the object of joint strength, morphology, and interface structure. As a result, higher joint strength is promised by nano-scale porous structure on the modified metal surface.

研究分野：高分子および高分子複合材料

キーワード：材料設計 プロセス 物性・評価 接合

1. 研究開始当初の背景

現在、自動車業界、電気・電子業界など広範囲において、安価、軽量、成形性が良いなどの特徴をもつ高分子材料(樹脂)の適用例が益々増加してきており、それに伴って樹脂

金属間の接合技術への要求も高くなっている。従来、樹脂と金属の接合は、ほとんどが接着接合により行われてきたが、求められる強度などを満たすことが困難であり、さらには揮発性有機化合物(VOC)を発生させるという問題がある。このため、近年では「樹脂と金属の直接接合技術」が注目されてきている。この技術の多くは、樹脂の改質や金属の表面改質(微小孔を与えて物理的な結合を期待する手法、もしくは有機官能化により化学的な結合を期待する手法)を行った後、プレス成形や射出成形、レーザー透過などによって接合するものである。しかし、プレス成形や射出成形では樹脂(特に結晶性)の収縮により残留応力を生じやすく、また、上述のような接合体を得るためには特殊な金型とその金型に金属を予めインサートする手間が必要となる。レーザー透過では実質的に困難であり、加えて樹脂の種類が限定されてしまうという問題がある。

以上の点を鑑みて、本研究では図1のような超音波を利用した新しい直接接合技術を提案する。これは図のように表面改質を行った金属を超音波振動させ、周りの樹脂を摩擦熱で溶かすことで接合するものである。

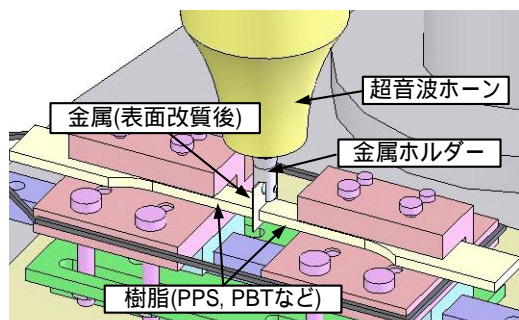


図1 超音波を利用した直接接合新技術

この方法であれば、短時間の接合が可能、残留応力がほとんどない、などのような従来の超音波接合に見られる長所に加え、樹脂の形状、寸法に依存しない、接合過程で金型を必要としない、金属ホルダーを付け替えるだけで丸棒形状の金属も可能、など多くの利点をもつ。

代表者を含む研究グループは、近年、「中間層を挿入した新型超音波接合技術」を提案し、様々な樹脂材料の接合について検討してきた。これは、被接合体間に傾斜組成の中間層シートを挿入し、それを超音波振動させ接合を行うものであり、これにより非相溶な異種高分子材料同士でも良好な接合が可能になることを示した。この中間層を金属に置き換えることで、樹脂と金属の直接接合に応用できると考えられる。したがって、この方法

での樹脂 金属接合を可能とするより優れた表面改質方法の検討が必要であり、次いで、各種樹脂と金属の接合を実施し、接合強度と接合界面構造の関係などを明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、樹脂(主としてポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS))と表面改質を行った金属(主としてアルミニウム(AI))を提案した技術により接合し、接合体の接合強度と接合界面構造の関係、接合界面構造と表面改質法および接合条件との関係を検討することで接合メカニズムを明らかにし、高い強度・気密性・耐熱性・耐久性を得られる接合条件および表面改質法を明らかにする。

3. 研究の方法

(1). 供試材料

本研究では、金属材料として市販の A6063 アルミニウム板材(AI)を、樹脂材料として主にポリフェニレンサルファイド樹脂(東ソー(株), サスティール PPS P-42 コード 11) (PPS)を用いた。

(2). アルミニウムの表面改質

本研究では AI 表面にナノオーダーの微細孔を設ける表面改質を主に行った。

まず、この微細孔付加処理を行う前に、市販 AI 材表面の酸化膜などの除去を目的とした前処理を行った。最初に、研磨剤 $1\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ の順に AI 表面が平滑になるまで鏡面研磨し、酸化物層を除去し、次に 40 の 1wt%塩酸水溶液に 1min 浸漬後、精製水により洗浄した。この AI 材を 40 の 1.5wt%苛性ソーダ水溶液に 2min 浸漬することでアルカリエッチングを行い、水洗後、40 の 3wt%硝酸水溶液に 1min 浸漬することでスマットの除去を行い、水洗することで前処理工程を終えた。次に本処理である微細孔付加処理を行った。

・孔食法

孔食法は AI を薬液により腐食することで表面に微細孔を形成させる方法である。まず、3.5wt%ヒドラジン-水和物水溶液を AI と反応しやすい pH9.9 となるように 68 に調整し、この水溶液に AI を所定の時間(0.5~2.5min)浸漬後、水洗し、40 と 67 の乾燥炉で 10 分ずつ乾燥させた。

・陽極酸化法

陽極酸化法は電解質溶液中で AI を陽極として通電させて多孔質の酸化膜を形成させる方法である。本研究では電解質溶液としてリン酸を用いることとした。まず、8wt%リン酸水溶液中に AI 板材を陽極(+極)として浸漬し、30、30V、0.07A で 1~25min 間電解させた。このとき、陰極(-極)にはアルミニウム箔を利用した。

(3). 樹脂の接合

樹脂の接合は、周波数 15kHz の超音波溶着機(超音波工業(株), UPW1215G3X)に金属板を固定可能な特殊ホーンを取り付け、図 1

の模式図のような固定治具により Al 板を樹脂で挟み込むようにして振動させることで実施した。振動時間は最大で 8 秒とした。

(4) . 接合特性の評価

接合体の接合強度を引張試験により評価した。測定には万能材料試験機(INSTRON(株), Series3360)を用いた。測定条件は JISK 6850 に従い,引張速度 8.3MPa/min とし,室温(23 ± 2)環境下で実施した。

(5) . アルミニウム表面の状態分析

・ 微細構造観察および画像解析

表面改質前後の Al 表面微細構造を冷陰極電界放射型(コールド FE)走査型電子顕微鏡 S-4300 ((株)日立製作所製)(SEM)により観察した。得られた観察結果を画像処理ソフト(ImageJ)により解析することで,範囲 500nm × 500nm における累積孔面積(接合面における孔が占める面積の割合)および累積孔数(接合面における孔数)の面密度を調べた。

・ 原子間力顕微鏡観察

表面改質後の Al 表面を,走査型プローブ顕微鏡多機能ユニット SPI3800M(セイコーインスツルメンツ(株)製)(AFM)の AFM モードにより観察した。観察範囲は用途に合わせて 200nm × 200nm, 1000nm × 1000nm とした。

4 . 研究成果

(1) . 表面改質条件の決定

提案した超音波接合は,表面改質条件の検討が難しいことが予想された。このため,最適な表面改質条件を射出接合により作製した試験片の接合特性を評価することとした。

・ 孔食条件と接合強度の関係

図 2 に処理時間と接合強度の関係を示す。

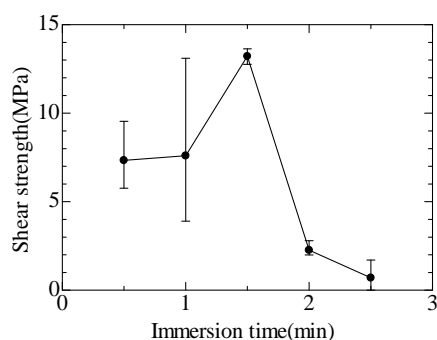


図 2 孔食処理時間と接合強度の関係

接合強度は,処理時間 1.5min で最大接合強度約 14MPa のピークを示し,それ以降は低下している。処理時間 0.5min, 1min では強度のバラツキが大きい。特に処理時間 1min では,最大接合強度を得られた 1.5min と同等の強度を得られる場合がある。それ以降ではバラツキも小さく安定した接合強度であるが,処理時間 2.5min では,接合に至らなかったものがあつた。この接合に用いた Al 表面の微細構造を SEM で観察した結果を図 3 に示す。ここでの未処理は前処理後を示す。

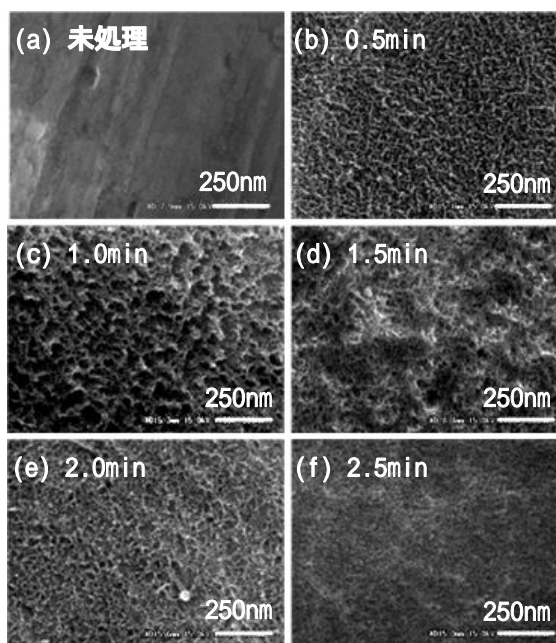


図 3 孔食による Al 表面微細構造の変化

図 3 より,改質後の Al 表面によりナノオーダーの微細孔が認められる。また 0.5min では 10~20nm 程度であるが,1.0min では 50nm 程度に拡大しており,1.5min では百 nm 周期の凹凸とその表面に 10~20nm 程度の微細孔が形成されている。これは,時間の増大につれて孔が成長して隣り合う孔と合体してさらに拡大する一方で,その微細孔内部の孔食が進むためである。しかし,2.0min, 2.5min では微細孔の凹端部まで孔食されるため,微細孔が小さくなっている。

処理時間 1.5min において高接合強度を得られたのは,上述のようなグループ性をもった表面形状により樹脂と接触する表面積が大きくなるためと考えられる。特にこの数百 nm 周期の凹凸が重要と目される。孔径が処理時間 1.5min と同様な 0.5min には,この周期性は見られない。処理時間 1.0min で強度に大きなバラツキが見られたのは,孔径が他の処理時間と比べて大きいため,樹脂が浸入しやすくなる一方で,応力集中によりすぐ破断する場合もあるためと考えられる。処理時間 2.0min, 2.5min のバラツキは小さいが,孔径の減少によりアンカー効果が小さくなるため強度が低下すると考えられる。

図 4 に累積孔面積および累積孔数の面密度の変化を示す。ここでの孔面積とは,平面情報であり,解析範囲における孔端部を除いた部分の面積を意味する。図の累積孔面積の面密度は,1.5min まで上昇した後に低下する傾向を示しており,図 2 の接合強度とほぼ同様の变化を示しており,累積孔数の面密度は処理時間 0.5~1min にかけて急激に減少,それ以降は緩やかな上昇を示している。累積孔数の面密度が全試料で同じサイズである接合面において多いということは,孔径が小さいことを意味する。孔径が小さいと樹脂の浸入

は困難になり、接合強度が低くなると考えられる。しかし、孔数が最も少ない値を示したのは処理時間 1.0min となっており、最も高い接合強度を示した 1.5min よりも少ない。したがって接合強度向上のためには、接合面に占める孔の大きさよりも接合面に占める孔の面積割合が高いことが重要であるといえる。

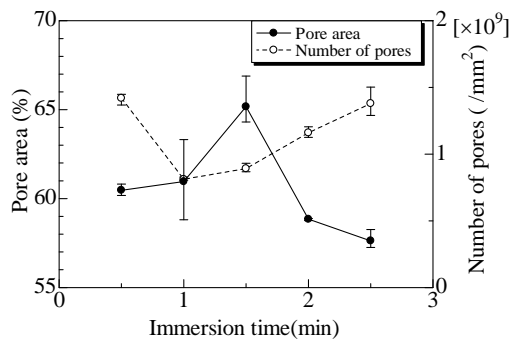


図4 孔食AI表面の累積孔面積および累積孔数の面密度

次に、範囲 200nm×200nm で AFM 測定を行った。図5にAI表面のAFM画像から解析した断面形状の変化を示す。

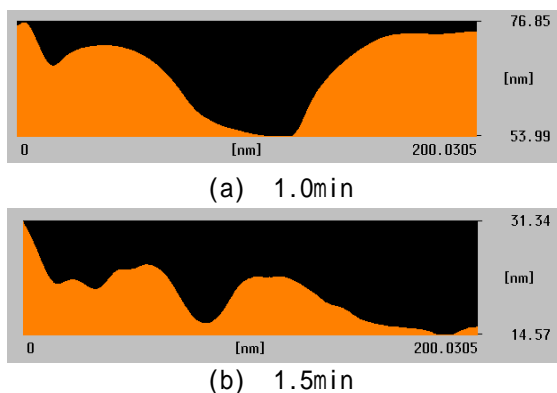


図5 孔食AIの断面形状

処理時間 1.0min では、深さ 20~30nm 程度の凹凸が認められ、全試料中で最も大きい値を示している。深さが大きいと樹脂との接触面積も増大すると考えられるが、一方でアンカー端部にかかる応力集中が大きくなる。このため低強度の接合体となる。一方、処理時間 1.5min の結果から、孔径 10~20nm 程度の孔が存在している孔径数百 nm の孔は、同じ深さ 20nm 程度である一方で、なだらかな斜面をもつことが分かる。この斜面に沿って、10~20nm 程度の極小孔が形成されており、これが平面的に見て累積孔面積の面密度を高くした理由と考えられる。極小孔のみでは樹脂の浸入が困難であるが、数百 nm の孔の傾斜に沿って形成されたことで浸入が容易になったと推測される。またその構造が応力集中をより小さくするため、強固な接合を可能にすると考えられる。

・陽極酸化条件と接合強度の関係

図6に陽極酸化法における陽極酸化処理時間と接合強度の関係を示す。接合体は最初に重ね部 5mm×10mm で作製したが、処理時間 15min 以上では全て母材破断を起こしたため、15min 以降では重ね部面積を半分の 2.5mm×10mm とした。

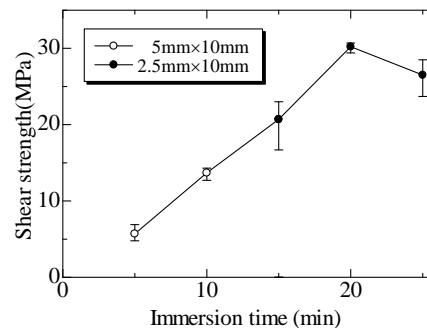


図6 陽極酸化処理時間と接合強度の関係

接合強度は、処理時間が長くなるにつれてほぼ直線的に上昇し、20min で最大接合強度 30.2MPa のピークを示した後、25min で低下している。この接合に用いた AI 表面の微細構造を SEM で観察した結果を図7に示す。

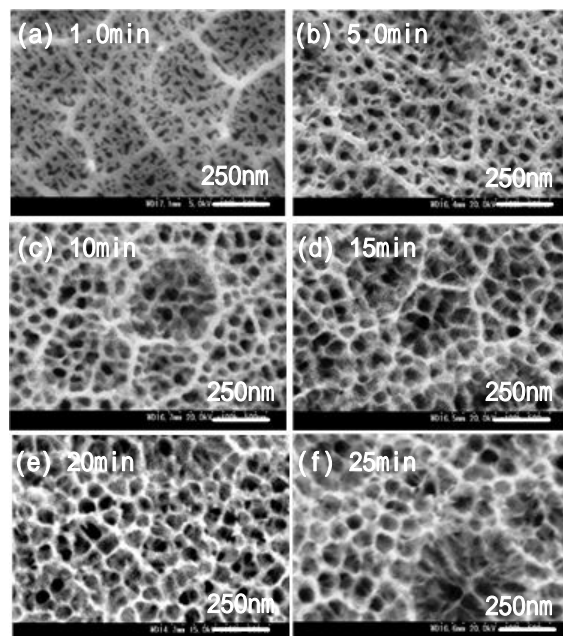


図7 陽極酸化によるAI表面微細構造の変化

図において、処理時間 1.0min では微細孔がいびつであり、5.0min ではいびつさが解消される一方で孔径が 20~50nm で不均質である。また、微細孔間の孔膜が大きく、未発達であることが伺える。処理時間の増加につれて、微細孔は均質化しており、20~25min では孔径が約 60~100nm まで成長している。また、十数個の微細孔が、リン酸陽極酸化被膜特有の約 500nm 周期で配列するグループ性を示している。このときの範囲 500nm×500nm における累積孔面積および累積孔数の面密度を調べた。図8に累積孔面積および累積孔

数の面密度の変化を示す。

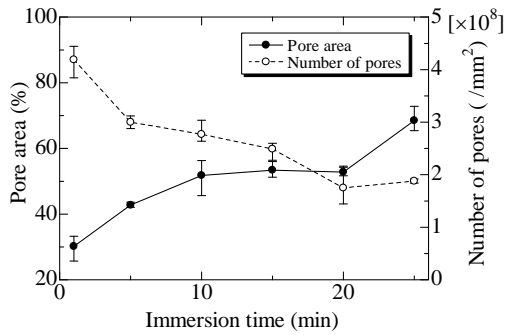


図8 陽極酸化Al表面の累積孔面積および累積孔数の面密度

累積孔面積の面密度は、処理時間 10min 以降でほぼ変化せず、処理時間 25min で再び増加する挙動を示しており、孔食法のような接合強度との明確な関係を示さない。これは、陽極酸化被膜の孔が、ある程度均質化すると高さ方向にのみ成長する特性をもつためと考えられる。25min ではその成長が過大となり、被膜が軟化して部分的に斜面化して見かけ上の面積が高くなると考えられる。

累積孔数の面密度は、20min でピークを示しており、接合強度との関係性が伺える。上述の通り、累積孔数の面密度の減少は孔径の拡大を意味する。したがって陽極酸化では孔径の拡大による樹脂侵入の容易さが接合強度向上に関係していると考えられる。SEM により陽極酸化被膜の断面を観察後、被膜厚さを計測した。図9に陽極酸化処理時間と被膜厚さの関係を示す。

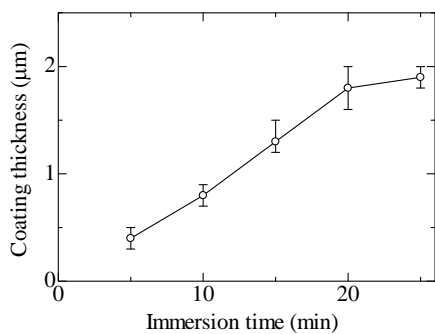


図9 陽極酸化処理時間と被膜厚さの関係

図より、処理時間 20min にかけて急激に上昇し、それ以降では緩やかになっている。20min と 25min では被膜厚さが同等である。つまり、Al の溶解速度と被膜の生成速度が平衡状態となり、被膜が成長限界に達したと考えられる。陽極酸化で形成される微細孔は比較的均質であるため、接合面における応力集中は発生しにくい。したがって、陽極酸化では樹脂の浸入口となる孔径の大きさと樹脂の浸入深さが強度向上と密接に関わるといえる。被膜厚さ(樹脂の浸入深さ)が同等なのにも関わらず、20min と 25min に強度の

差が出たのは、処理時間 25min では処理が長いことから、被膜が酸性溶液により軟化し、被膜/PPS 層の力学特性が低下したためと考えられる。

・接合界面の力学特性マッピング

接合界面の分析として、微小硬さ試験による力学特性マッピングを行った。図10にその結果を示す。図の横軸は、Al-PPSの界面を0としたときの界面からの距離を示している。

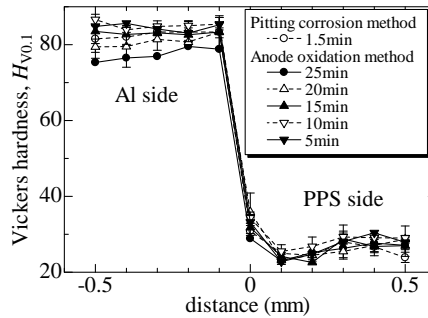


図10 接合界面付近の力学特性

図より、孔食法、陽極酸化法に関わらず接合界面近傍で PPS が軟化している。これは、射出成形時にせん断熱が発生し、樹脂を軟化させる役割を示したためである。一般に、射出成形でナノオーダーの凹凸を転写することは特殊なものを除いて困難であるが、この現象により樹脂の浸入可能になったと考えられる。これより接合メカニズムを推定することができた。

(2) 接合特性

以上の知見をもとに、孔食法もしくは陽極酸化法で表面改質した Al を用いて、提案超音波接合を行った。しかし、PPS ではその融点の高さから十分な溶融が困難であることがわかった。このため PPS より低融点かつ流動性の高いポリアミド6 (PA6) およびポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いた。

結果として、高圧・高振幅の条件で超音波を8秒印加させることで PMMA および PA6 で接合できたが、非常に低い強度のものしか得られなかった。これは、接合後に熱処理を加えることや、接合環境を予め高温状態とすることで達成可能と目され、今後の課題として残った。しかし、本研究の目的の一つである表面改質方法の検討については達成された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) Eiichi Sakai et al., Microstructural Investigation Aluminum Surface for Joining with Thermoplastic Resin, Proceedings of the 11th China-Japan Joint Conference on Composite Materials, 査読無, vol.11, 2014,

pp.203-206.

- (2) Eiichi Sakai et al., Joining of PC and PMMA by Inserting Their Injection Molding Blends into the Interface, Proceedings of the 11th China-Japan Joint Conference on Composite Materials, 査読無, vol.11, 2014, pp.311-314.
- (3) Eiichi Sakai et al., Ultrasonic Weld Between Amorphous and Crystalline Polymer with Inserting Interposed Material, Proceedings of the 11th China-Japan Joint Conference on Composite Materials, 査読無, vol.11, 2014, pp.125- 129.
- (4) Eiichi Sakai et al., Improving the Shear Strength by Silane Treatments of Aluminum for Direct Joining of Phenolic Resin, Journal of Materials Processing Technology, 査読有, vol.212, 2012, pp.2406-2412.
- (5) Eiichi Sakai et al., Relationship Between The Joint Strength And Silane Treatment Conditions On The Aluminum-Polymer Resin Hybrids, Proceedings of the 10th China-Japan Joint Conference on Composite Materials, 査読無, vol.10, 2012, pp.352- 355.

〔学会発表〕(計 14 件)

- (1) Eiichi Sakai et al., Microstructural Investigation Aluminum Surface for Joining with Thermoplastic Resin, 11th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJJCC-11), 2014 年 10 月 18-23 日, 重慶市 (中華人民共和国).
- (2) Eiichi Sakai et al., Joining of PC and PMMA by Inserting Their Injection Molding Blends into the Interface, 11th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJJCC-11), 2014 年 10 月 18-23 日, 重慶市 (中華人民共和国).
- (3) Eiichi Sakai et al., Ultrasonic Weld Between Amorphous and Crystalline Polymer with Inserting Interposed Material, 11th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJJCC-11), 2014 年 10 月 18-23 日, 重慶市 (中華人民共和国).
- (4) 境 英一ら, レーザー直接溶着したポリ乳酸接合体の溶着特性および界面構造, 日本複合材料学会第 39 回複合材料シンポジウム, 2014 年 9 月 18-19 日, 秋田大学 (秋田県秋田市).
- (5) 境 英一ら, Al 陽極酸化処理による PPS との接合における表面微細構造と接合特性の関係, 日本複合材料学会第 39 回複合材料シンポジウム, 2014 年 9 月

18-19 日, 秋田大学 (秋田県秋田市).

- (6) 境 英一ら, 射出成形による PC-PMMA の接合およびその界面構造解析, 日本複合材料学会第 39 回複合材料シンポジウム, 2014 年 9 月 18-19 日, 秋田大学 (秋田県秋田市).
- (7) 境 英一ら, 異種材料の接合強度に及ぼす POM/PMMA 中間層特性の影響, 日本複合材料学会第 39 回複合材料シンポジウム, 2014 年 9 月 18-19 日, 秋田大学 (秋田県秋田市).
- (8) 境 英一ら, 超音波接合した PC/POM 接合体の強度と界面構造の関係, 日本機械学会東北支部第 49 期秋季講演会, 2013 年 9 月 20 日, 岩手大学(岩手県盛岡市).
- (9) 境 英一ら, アルミニウムの表面微細構造と熱可塑性樹脂との接合特性の関係, 日本機械学会東北支部第 49 期秋季講演会, 2013 年 9 月 20 日, 岩手大学(岩手県盛岡市).
- (10) 境 英一ら, 表面処理による PPS/Al の射出接合およびその接合強度の検討, 日本機械学会東北支部第 49 期秋季講演会, 2013 年 9 月 20 日, 岩手大学(岩手県盛岡市).
- (11) 境 英一ら, 中間層射出により形成された PC-PMMA の溶着強度と界面構造, 日本機械学会東北支部第 49 期秋季講演会, 2013 年 9 月 20 日, 岩手大学(岩手県盛岡市).
- (12) Eiichi Sakai et al., Takao Komiyama and Takashi Aoyama, Relationship Between The Joint Strength And Silane Treatment Conditions On The Aluminum-Polymer Resin Hybrids, 10th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJJCC-10), 2012 年 9 月 7-9 日, 成都市 (中華人民共和国).
- (13) 境 英一ら, シランカップリング剤を用いた高分子-金属接合体の作製, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 2012 年 9 月 15-16 日, 秋田大学(秋田県秋田市).
- (14) 境 英一ら, PPS-Al 接合体の接合強度と接合条件の関係, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 2012 年 9 月 15-16 日, 秋田大学(秋田県秋田市).

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 邱 建輝, 境 英一, 技術情報協会, 高分子における劣化・破壊現象の写真・データ事例集 (第 4 章第 2 節), 2014, pp.99-109.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

境 英一 (SAKAI, Eiichi)

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号: 70581289