

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14147

研究課題名(和文)熱可塑性エンブラと金属とのレーザー直接接合機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of laser direct joining mechanism between thermoplastic engineering plastic and metal

研究代表者

川人 洋介(Kawahito, Yousuke)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：70379105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：樹脂と金属との異材接合は、低炭素社会の移動体の軽量化における取り組むべき課題である。本研究では、現在の接着剤や機械的締結以外の、“第三の接合法が本当に存在するのか”との研究課題に挑戦する。研究代表者らは接着剤等の介在物を使用せず、樹脂と金属とをレーザー直接接合できることを見出した。そこで、低炭素社会で要請のある熱可塑性エンジニアリングプラスチックに対し、金属とレーザー直接異材接合を行い、接合界面に対し、原子レベルの構造解析および量子力学に基づく電子軌道計算を行った。得られた結果から、“本異材接合機構に何が重要であるのか”を明らかにし、レーザー直接異材接合法が第三の接合法として成りえるかを明確にした。

研究成果の概要(英文)：Dissimilar material joining of plastic and metal is a critical issue in weight saving of transportation in low carbon society. In this research, we will challenge research subjects such as "Is there really a third bonding method other than adhesives and mechanical fastening?". We developed the joining method that plastic and metal could be directly laser bonded without using inclusions such as adhesives. Therefore, we conducted a laser direct joining of metal to the thermoplastic engineering plastics which are demanded in the low carbon society, and investigated the bonded interface by an atomic level structural analysis and an electronic orbital calculation based on quantum mechanics. From the obtained results, we clarified "what is important for this dissimilar material joining mechanism?" and "whether this method can be used as the third joining method?".

研究分野：溶接・接合

キーワード：レーザー 樹脂 金属 接合 金属酸化皮膜 熱可塑性 ナノ 異材

1. 研究開始当初の背景

樹脂と金属との異材接合は、低炭素社会の移動体（飛行機・自動車等）の軽量化における取り組むべき課題である。現在、ものづくりに利用できる接合法としては、接着剤や機械的な締結しかなく、“第三の接合法が本当に存在するのか”との研究課題が存在する。

研究代表者らが開発したレーザ直接異材接合法は、金属酸化皮膜を介して樹脂と金属を原子レベルで結合し、高強度接合を実現しており、新しい接合法として注目されている。

レーザ直接異材接合法：

樹脂と金属では、電子状態がイオン結合と自由電子とで異なり、異材接合を媒介する電子状態が簡単に想像できない。研究代表者らは、接着剤等の介在物を使用せず、金属酸化皮膜を介して樹脂と金属を直接接合ができないかに注目した。

レーザは、電界および磁界の形を借りた「エネルギーの流れ」で、レーザ加工は必要な箇所にエネルギー注入することで加工が可能となる。本接合法は、樹脂の高分子と相互作用が少ないレーザの波長を選択することで、樹脂と接する金属表面の電子にレーザエネルギーを直接注入し、金属表面がマイクロ秒で樹脂分解温度以上に加熱する(図1参照)。

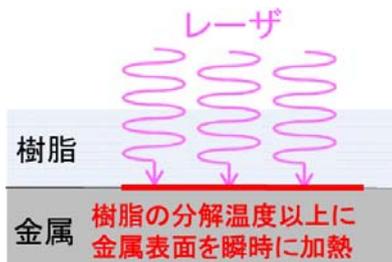


図1 レーザエネルギーの接合界面への直接注入。

その結果、加熱金属表面から樹脂表面に熱転写（間接加熱）が起こり、加熱された樹脂は一部溶融（液体：高温活性状態&圧力伝達）・一部分解（気体：急速膨張局所圧力源）の非平衡状態に変化し、周囲の金属と樹脂の固体で密閉されることで、接合界面が樹脂と金属との高温・高圧・混相状態かつ非平衡の反応場が形成される（図2参照）。

気体：急速膨張&マイクロ圧力源
液体：高温活性状態&圧力伝達
固体：密閉空間

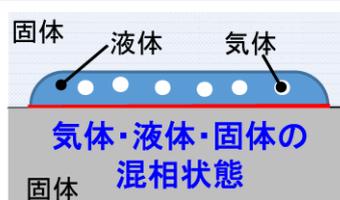


図2 非平衡の樹脂と金属との反応場。

非平衡の樹脂と金属との反応場によって、樹脂の分解温度以上の新しい物性（樹脂と金属とが金属酸化被膜を介して接合できること）が発現したと考えられる。（図3参照）。

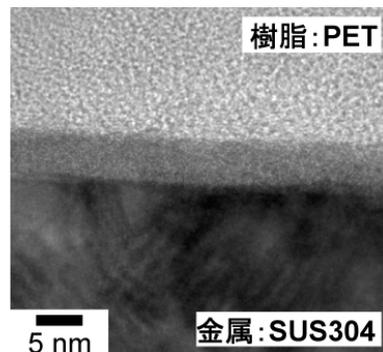


図3 金属酸化被膜を介したナノレベルでの接合。

本研究に関しては、Scripta Materialia,等の6論文の掲載があり、レーザ先進国の独国Fraunhofer研究所でも基礎研究が開始され、さらに国内だけでなく、海外の航空および自動車の関係からも研究打診が来ている。しかしながら、強度試験等のマクロ的な評価はあるが、実証できている樹脂が限定されており、接合機構の解明が経験的な知見で科学的な深掘りが必要である。

2. 研究の目的

樹脂と金属との異材接合は、低炭素社会の移動体の軽量化における取り組むべき課題である。本研究では、現在の接着剤や機械的締結以外の、“第三の接合法が本当に存在するのか”との研究課題に挑戦する。研究代表者らは接着剤等の介在物を使用せず、樹脂と金属とをレーザ直接接合できることを見出した。そこで、低炭素社会で要請のある熱可塑性エンジニアリングプラスチック（熱可塑性エンブラ）に対し、金属とレーザ直接異材接合を行い、接合界面に対し、原子レベルの構造解析および量子力学に基づく電子軌道計算を行う。金属酸化皮膜の内部と表面を、樹脂と金属との接合の反応場として新しく捉え、“異材接合機構に何が重要であるのか”を明らかにし、レーザ直接異材接合法が第三の接合法として成りえるかを明確にする。

3. 研究の方法

樹脂は、PET（ポリエチレンテレフタレート： $-\text{[OC-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-}$ ）をこれまでの研究対象としてきたが、移動体の軽量化、生産性及びリサイクル性等の産業要請から、高強度の熱可塑性エンブラ PA（ポリアミド： $-\text{[OC-[C}_2\text{H}_4\text{]}_m\text{-NH]}_n\text{-}$ ）も研究対象とする。PAは、PETのエステル結合（ $-\text{CO-O-}$ ）と異なり、アミド結合（ $-\text{CO-NH-}$ ）が存在し、この塩基が、金属酸化皮膜とどのように結合するのかは、学術的に興味深い。

①樹脂金属接合界面の原子レベル構造解析：熱可塑性樹脂 PA に関する金属とのレーザ直接接合法の研究開発として、種々の接合条件において接合実験を行い、最適な条件を検討した。また、各種分析の制約を考慮して、母材強度と同等以上の樹脂金属接合界面に対してフーリエ変換型赤外分光-全反射法 (FT-IR-ATR)、加熱発生ガス分析 (TPD-MS)、走査透過型電子顕微鏡 (Cs-corrected STEM) 等の様々な分析から、原子レベルでの接合に重要な化学構造の解明を試みた。

②接合界面の量子力学的電子状態計算

得られた原子レベル構造解析の知見に基づき、密度汎関数理論に基づく接合界面の数値計算を行った。具体的には、始状態と終状態 (接合前後) の構造のエネルギーを計算することによって、接合状態の安定性を評価し、安定な原子配置とそのエネルギーを求めた。

4. 研究成果

①樹脂金属接合界面の原子レベル構造解析：PA と金属とのレーザ直接接合の一例を示す。炭素鋼 (幅：25 mm, 厚み:0.8 mm) と複合材 (マトリクス：PA, 25 mm, 厚み:2 mm) とを重ね合わせ、炭素鋼側から半導体レーザを照射し、移動速度を 4 mm/s に固定して、レーザ出力を変化させた場合に得られた継手の引張せん断試験結果を図 4 に示す。最適なレーザ出力で 4000 N(使用した炭素鋼の降伏強度)に達する引張荷重が得られた。本結果は、熱可塑性樹脂をマトリクスとする実用材で高強度が実現できることを示した。

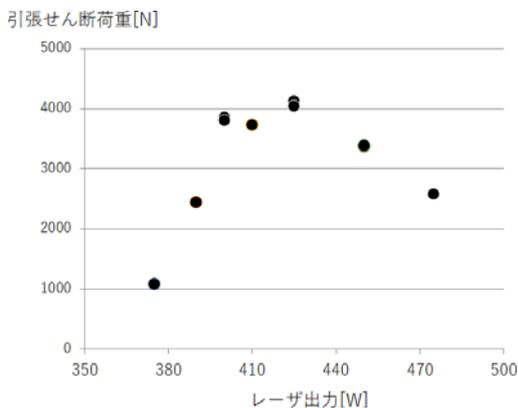


図 4 樹脂金属接合継手の引張試験結果。

FT-IR では、分子の運動エネルギーに相当するエネルギー吸収が吸収ピークとして現れ、化合物等が同定できる。測定試料は、上記に述べた樹脂金属接合界面である。なお、接合が高強度であり、強制的に剥離させた為、剥離面の状態が均一ではなく、均一な研磨ができないので、鋼板界面近傍の測定は残存している PA 樹脂と鋼板の境となっている傾斜を利用して深さ方向分析を行った。その測定結果を図 5 に示す。PA 表面から剥離面の 1 μ m 程度の近傍で、アミド結合 (-CO-NH-) 由来

のピークが見られた。また、1 μ m より近い界面 (測定点①から測定点④) では、界面に近づく程、金属の反射により測定値がドリフトした。そこで、PA 表面をリファレンスとして用い、測定点①から測定点④までの差スペクトルを求めた (図 6 参照)。PA 表面と比較して、アミド結合由来の C=O 結合が減少し、カルボン酸塩の増加が確認された。

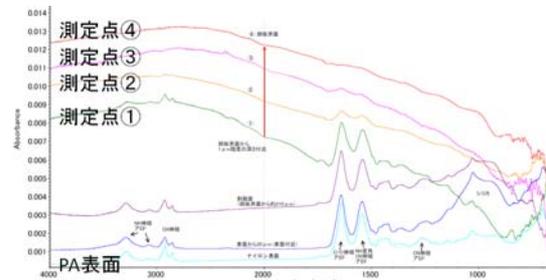


図 5 樹脂金属接合界面近傍の FT-IR 結果。

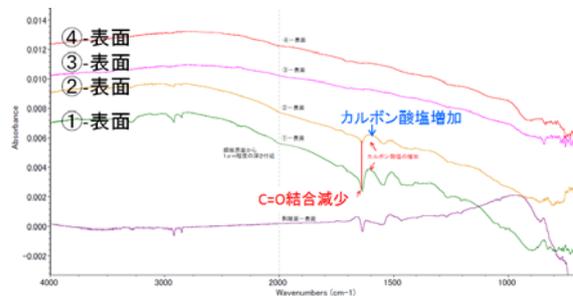


図 6 樹脂金属接合界面近傍の差スペクトル。

次に、レーザ出力、移動速度、焦点はずし位置及び雰囲気等の種々の接合条件について検討した結果、400 度よりも少し高い温度で、母材樹脂が伸びる高強度な接合継手が得られている事実に注目した。

受け入れ材の金属表面における無機物および有機物の脱離の温度変化を TPD-MS を用いて評価した。TPD-MS 結果を図 7 に示す。水 (青線) に関しては、水分子として吸着しているものは 100 $^{\circ}$ C 程度までに金属表面から脱離し、H 原子や OH 基として吸着しているものは、300 $^{\circ}$ C 以上で脱離することが分かった。CO (赤線) や CO₂ (水色線) の吸着は、300 度から 400 度で金属表面から離れ、最も離れ難い有機物のひとつがカルボン酸塩である可能性を見出した。また、金属試料表面の有機汚れである炭化水素 (緑線) の脱離には 400 $^{\circ}$ C 以上も必要であり、本接合に影響する重要な因子であることもわかった。

以上の結果から、樹脂金属レーザ直接接合機構としては、レーザにより加熱することで金属表面の汚れが除去され、温度が低下する時に PA の熱変性・熱分解による-CO が、カルボン酸塩として付着することで接合されることが考えられる。

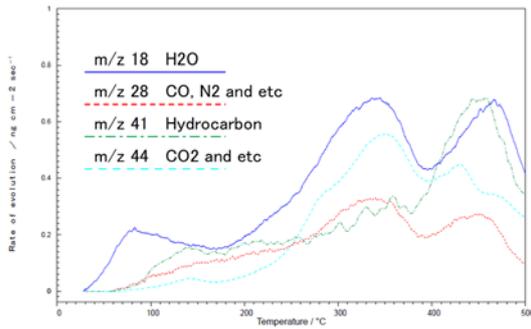


図7 金属表面の TPD-MS 測定結果.

金属表面を酸処理して有機汚れを除去し、炭素鋼と複合材との接合界面を Cs-corrected STEM で観察した。その結果を図 8 に示す。樹脂と金属とを繋ぐ金属酸化物が Fe_3O_4 および FeO 等の複数の結晶構造があることがわかった。これは新しい課題の提起である。つまり、本レーザ直接接合時にレーザ加熱によって金属酸化物の価数が増え、接合機構に関与している可能性を示唆した。

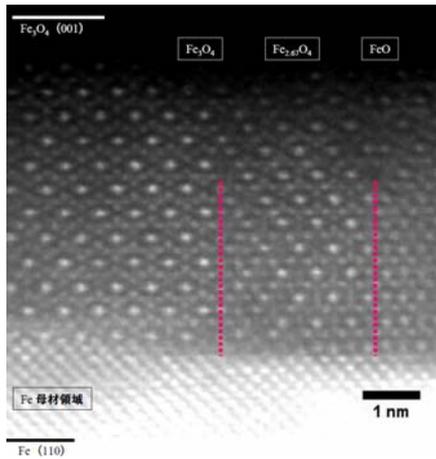


図8 樹脂金属接合界面の TEM 像.

②接合界面の量子力学的電子状態計算：

従来の表面の計算物理で調べられきた酸化チタン (TiO_2 : ルチルとアナターゼ) および酸化鉄 (Fe_3O_4) の表面に有機物 ($-\text{CHO}_3$, $-\text{CO}_3$, $-\text{C}_2\text{HO}_4$) が接合する終状態を密汎関数理論に基づく電子状態を数値計算した (図 9 参照) 吸着エネルギーは、 -0.5 eV から -1.5 eV までの範囲で、安定的に接合できることが示唆された。また、予め酸素欠陥が金属酸化物表面に存在すると、より安定な接合も存在することが判明した。

さらに、図 8 に示す Cs-corrected STEM 観察結果を基に、第一原理電子軌道計算による接合界面のエネルギー安定性を評価した。数値計算した Fe 、 FeO 、 Fe_3O_4 表面の中で Fe 表面が最も安定すると考えていたが、数値計算結果では表面構造に強く依存し、 Fe 、 FeO 、 Fe_3O_4 表面でエネルギーの安定性に大差がないことも判明した。

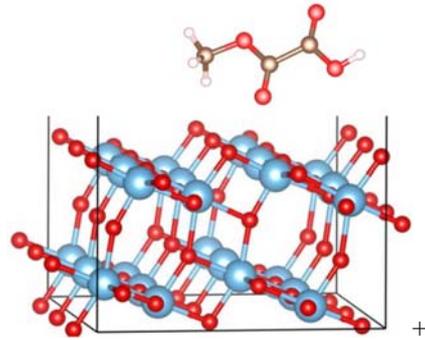


図9 樹脂金属接合界面の数値モデル.

したがって、本異材接合機では、昨今議論される樹脂と金属との別の接合機構 (Metal-C 結合や水素結合) を示す結果は計測できず、Metal-O-C の結合が主であり、カルボン酸塩に関する化学反応が重要であることが判明した。また、実用的な観点から、爆発圧着による天然ガスタンカー用異材継手のクラッド層の厚さが 100 nm レベルで実用に耐えていることを考慮すると、本接合法の数 nm レベルの金属酸化皮膜を通して化学結合しているので、実用化できる第三の接合法としての可能性はあると判断できる。

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)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：金属樹脂接合法及び金属樹脂接合体
 発明者：和鹿公則、川人洋介
 権利者：国立大学法人大阪大学、株式会社ヒロテック

種類：特許願

番号：254742

出願年月日：平成 28 年 12 月 28 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

川人 洋介 (KAWAHITO YOUSUKE)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：70379105

(2)研究分担者

川上 博士 (KAWAKAMI HIROSHI)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者：00252338

(3)研究分担者

西本 浩司 (NISHIMOTO KOUJI)

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・准教授

研究者：405011169

(4)研究分担者

Dino Wilson (DINO WILSON)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者：60379146