

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03842

研究課題名(和文) 機能性中間層による金属 高分子接合新技術の開発と強度・耐久性発現メカニズムの解明

研究課題名(英文) Development of Novel Metal-Polymer Joining Technology Using Functional Intermediate Layer and Its Mechanism of Strength and Durability

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、機能性中間層とポーラス被膜を用いた新しい熱溶着接合法により、高い接合強度と耐久性を示す金属-プラスチック接合体を開発することを目的とし、その優れた接合性が発現するメカニズムの解明に取り組んだ。結果として、有効な機能性中間層の作製条件とポーラス被膜の生成条件が明らかとなり、最大接合強度を得るための接合条件も分かった。さらに、樹脂のポーラス被膜中の細孔内への侵入によるアンカー効果の発現は、細孔のサイズよりも細孔の深さに強く依存するというメカニズムが分かった。今後のさらなる検討により、強度ならびに耐久性の高い異材接合体を実現できると思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で確立された技術は、物性差を緩和する機能性中間層とナノオーダーのポーラス被膜により金属-プラスチック接合を実現する独創的で新しい技術であり、難易度の高い異材接合を実現する点において学術的意義が大きい。また、その技術開発に伴い、異材接合体の強度・耐久性発現メカニズムを明らかにしている点で学術的に価値があると思われる。近年、輸送機や電子機器の部品は小型化・軽量化が望まれており、適材適所に樹脂を配置するために異材接合技術の高度化が要求されており、本技術はそれに資するものと思われる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to develop a metal-plastic joint that exhibits high joint strength and durability by a novel welding method using a functional interlayer and porous film, and to show the mechanism of the excellent joining properties. As a result, the conditions for the preparation of an effective functional interlayer and the formation of a porous film were clarified, and the joining conditions for achieving maximum joint strength were also clarified. Furthermore, the mechanism of the anchoring effect of the resin penetrating into the pores of the porous film was found to be strongly dependent on the depth of the pores rather than the size of the pores. Further investigations will lead to the realization of dissimilar material joints with high strength and durability.

研究分野：複合材料工学

キーワード：接合 複合材料 中間層

### 1. 研究開始当初の背景

世界的に輸送機の環境・燃費規制が強化されている昨今、異材を組み合わせる一つの部材にする「マルチマテリアル化」による軽量化が期待されており、その接合技術の発展が必要となっている。異材接合には高強度・高耐久性を実現しやすい熱溶着の応用が望まれているが、金属とプラスチックのように物性差が大きい材料同士の接合は難しい。例えば、プラスチックは極性が小さいために反応箇所が無く、密着を維持できないなどの問題がある。

申請者らはこれまで、シラン処理による化学結合（例えば、*J Mater Process Technol*, 212, 2012）などでこの接合を達成してきた。国内外でも達成例を散見できるが（例えば、片山ら、溶接学会論文集, 25, 2007）、接合時の密着維持を目的とした方法がほとんどである。しかし、使用時の変形や環境により界面に発生する応力などの緩和には、極性、力学特性や熱物性の制御と、接合界面の微細なモルフォロジー形成までが必要と考えられるが、十分なものはなく、強度・耐久性発現の機構も明らかになっていない。

そこで、申請者らは機能性中間層とポーラス被膜を用いた新しい金属-プラスチック熱溶着接合法（図1）を提案した。この方法であれば、アンカー効果と極性差緩和により強固に密着させつつ、機能性中間層により力学特性と熱物性も緩和できる。また両材料との界面もナノから分子レベルで接合すると考えられるため、微細なモルフォロジーを形成できる。

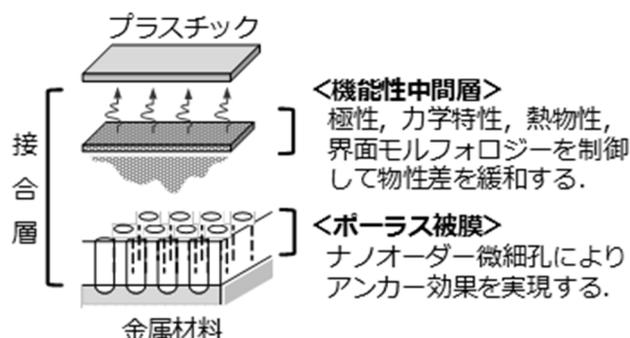


図1 金属表面にポーラス被膜を形成し、プラスチックと熱溶着できる機能性中間層を強固なアンカー効果で接合させる方法。

### 2. 研究の目的

本研究では、機能性中間層とポーラス被膜を用いた新しい熱溶着接合法により、高い接合強度と耐久性を示す金属-プラスチック接合体を開発することを目的とし、その優れた接合性が発現するメカニズムの解明を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、市販の6000系アルミニウム合金（A6063）板材を金属材料として用いた。プラスチック材料には、ポリプロピレン（PP）（日本ポリプロ製、ノバテック、MA3）とポリアミド6（PA6）（（株）東レ製、アミラン、CM1017）、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）（東ソー製、サスティール、P-42）の3種類を主に用い、必要に応じてナノ炭酸カルシウム（ナノCaCO<sub>3</sub>）（白石工業製）やカーボンファイバー（CF）（三菱ケミカル（株）製、パイロフィル、チョップドファイバー、TR06NE）を添加した。添加は二軸押出機による二軸熔融混練により実施した。アルミニウム合金には前処理として、鏡面研磨を施した。粒度1μm、0.3μmの研磨剤を順に使用し、アルミニウム表面が平滑になるまで研磨機にて鏡面研磨して酸化物層の除去を行った。次に、アルミニウムを40°Cの1wt%塩酸水溶液に1min浸漬し、水洗工程として2連続に設置したピーカーに順次浸漬した後、精製水により洗浄した。さらに、40°Cの1.5wt%水酸化ナトリウム水溶液に2min浸漬し、上記の水洗工程に供し、続いて40°Cの3wt%硝酸水溶液に1min浸漬後、再び水洗工程に供して、前処理を終えた。次に、本処理として、陽極酸化処理を行うことでポーラス被膜を形成させた。陽極（+極）は鏡面研磨および前処理を行った試験片、陰極（-極）にはアルミニウム箔を用いた。8wt%リン酸水溶液中に電極を浸漬し、30°C、30V、0.07A（0.3A/dm<sup>2</sup>）の条件で1~20min間電解させた後、試験片を精製水で洗浄し、デシケーター内で乾燥させて、その後の試験に供した。機能性中間層には、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（MAPP）を基材として、被接合対象となるプラスチック材料に応じて種々の材料を混練したものを用意した。

以上の材料を用いて、射出成形機により接合を実施した。中間層接合については、予め本処理したアルミニウム合金に中間層材料を接合した後、これを金型に挿入してプラスチック材料を

射出することで、重ね合わせ接合した。

#### 4. 研究成果

最初に、樹脂の中でも最も多く用いられている PP を金属との接合対象として行った成果について示す。まず、異なる細孔形態を有する多孔質陽極酸化アルミナ (PAA) を被覆したアルミニウム合金をそのまま金型に予め挿入し、中間層材料を用いずにその表面上に樹脂を射出成形することで重ね継手を作製して引張せん断試験により接合強度を評価した。結果として、処理時間 20 分、電流密度  $0.3\text{A}/\text{dm}^2$  でリン酸陽極酸化することによって調製された PAA を被覆したアルミは、熔融樹脂が細孔中に深く浸透することにより最高接合強度を示すことが明らかとなった。これより、ポーラス被膜生成条件を確立した。また、PP にナノ  $\text{CaCO}_3$  を 30wt% 添加することで PP の熱膨張率を抑制することができ、接合性を高められることが明らかとなり、機能性中間層として有効であることが示唆された。これにより明らかにしたアルミニウム表面へのポーラス被膜生成条件を用い、理想的な細孔形態を有する多孔質陽極酸化アルミナ (PAA) を被覆した後、中間層材料をホットプレス成形により PAA 被覆アルミの表面に薄膜として被覆させることとして、その最適条件を検討した。さらに、接合対象となる PP へのナノ  $\text{CaCO}_3$  の添加量を 10, 20, 30, 50wt% と変えてその影響を調べた。接合は金属材料を金型に予め挿入してその表面上に樹脂を射出成形することで重ね継手を作製し、引張せん断試験により接合強度を評価した。結果として、中間層 MAPP を被覆させる条件を明らかにできた。また、PP に添加するナノ  $\text{CaCO}_3$  の量を増やすと熱膨張率は低下する一方で被接合体の引張強度と弾性率が低下した。そのアルミとの接合強度は、ナノ  $\text{CaCO}_3$  添加量 30wt% で最大を示した。これは密着性を高める熱膨張抑制効果と被接合体自体の被接合体自体の強度低下とのバランスによるものと分かった。また、そのモルフォロジーを調べた結果、ナノ  $\text{CaCO}_3$  添加量が高すぎるとそれらが凝集して PAA 細孔への樹脂の浸入を阻害することが明らかとなった。

次に、接合強度を向上させる要因を明らかにするために、PPS を用いて、金属側に形成させた多孔質陽極酸化アルミナ (PAA) の累積細孔断面積 (PAD) ならびに被膜厚さとの接合強度を調べた。このとき、PAA に樹脂が侵入してアンカー効果により両者は接合すると考えられるが、このアンカー効果の影響が大きくなると、樹脂は細孔から抜けることなく、樹脂破壊する。この樹脂破壊は、主として細孔内に浸入した樹脂とバルク樹脂との界面でのせん断破壊により生じると考えられる。そこで、まず PPS の引張強度を用いて、Huber-Mises-Hencky の降伏条件から各々のせん断強度を算出した。降伏条件によると、せん断強度  $\tau_{\max}$  は(1)式のように引張強度  $\sigma_{\max}$  の  $3^{-1/2}$  倍として求めることができる。

$$\tau_{\max} = \sigma_{\max} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

PAA の全ての細孔に樹脂が浸入したとき、接合界面での樹脂のせん断強度は細孔の累積断面積に依存する。この細孔の累積断面積は、上述の PAD により決まる。今、隣り合う細孔同士が非常に密接していることから、その内部に浸入している樹脂を連続体としてみなすと、理論的には接合界面での見かけの樹脂の最大せん断強度  $\tau'_{\text{theory}}$  は、バルク樹脂のせん断強度と被膜生成条件によって変化する PAD から、(2)式で決まる。

$$\tau'_{\text{theory}} = \frac{P}{A'} = \tau_{\max} \times \frac{\text{PAD}}{100} \quad (2)$$

ここで、 $P$  はせん断荷重、 $A'$  は見かけの断面積であり、重ね部の面積を示している (すなわち  $\tau'_{\text{theory}}$  は公称応力のことである)。

なお、PAD はアルミニウム表面の SEM 写真を ImageJ の二値化処理により解析することで得た細孔面積の面密度であり、次式で示される意味を持つ。 $A_i$  は単一の細孔面積、 $S$  は解析範囲 ( $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ ) の面積、 $n$  は解析範囲内の累積細孔数である。

$$\text{PAD} (\%) = \frac{\sum_{i=0}^n A_i}{S} \times 100 \quad (3)$$

この見かけの樹脂の最大せん断強度を陽極酸化処理の時間ごとに算出し、理論的な最大接合強度とみなして接合強度の実測値と比較した。結果を図 2 に示す。図中の theoretical が  $\tau'_{\text{theory}}$  を示しており、experimental は実験値である。横軸は陽極酸化処理に供した時間である。

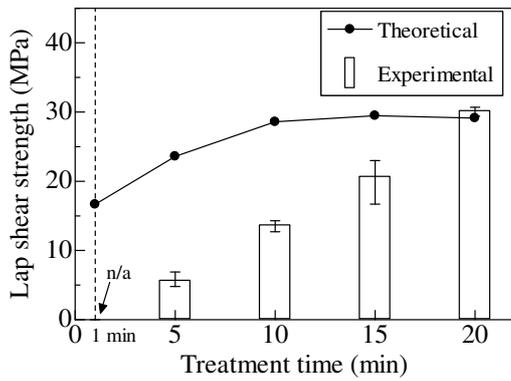


図2 PPS/Al の接合強度

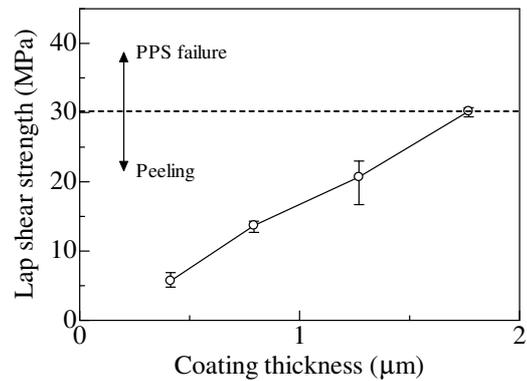


図3 PAA 被膜厚さと接合強度の関係

図において、 $\tau_{\text{theory}}$  が 10min 以上で飽和に達しているのは、PAD が 10min で飽和に達するためである。しかし、図から分かるように、接合強度は 10min では理論値の半分程度であるのに対し、20min で理論値に達している。これはすなわち、同じ累積細孔断面積を持つ PAA でも、20min より短い時間では熔融樹脂の侵入の度合いが小さく、樹脂のせん断破壊よりも細孔から樹脂が抜けるはく離が支配的になるためと考えられる。図 3 に被膜横断面の SEM 観察により測定した PAA 被膜厚さと接合強度の関係を示す。被膜厚さは、処理時間に比例して大きくなるため、接合強度ともきれいな比例関係を示している。被膜厚さは PAA の細孔の深さに関係がある。すなわち、樹脂の PAA 中の細孔内への侵入によるアンカー効果の発現は、細孔のサイズよりも細孔の深さに強く依存することが分かった。この結果は、機能性中間層が樹脂を主体とするものであることから、中間層/Al の接合においても同様のメカニズムとなる。

次に、PA6/CF 複合材料と PAA の接合性を調べた。特に、複合材料の CF 添加量を変化させ、CF 含有量が増えた（すなわち樹脂量が減少）ときの影響を評価した（図 4）。

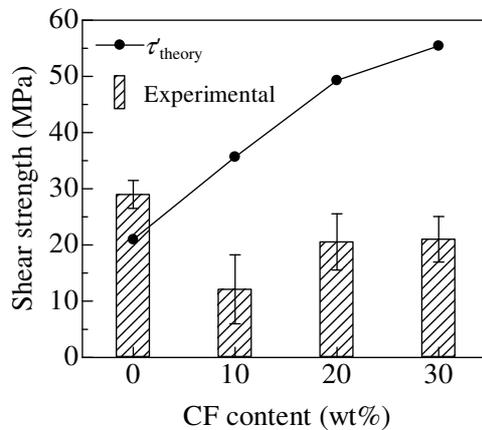


図4 PA6/CF 複合材料-Al 接合に及ぼす CF 添加量の影響

図において $\tau_{\text{theory}}$  が CF 添加量の増大とともに上昇しているのは CF 添加により複合材料の強度が上昇するためであり、理論的なせん断強度も上がるためである。しかし、接合強度の実験値は、CF を添加するとどれも $\tau_{\text{theory}}$  より非常に低い値を示しており、添加量 10wt%で 34%、20wt%で 42%、30wt%で 38%の値にしか至っていない。これは、CF を添加したことで樹脂量が減少し、相互作用性が低下したことや、CF が細孔を塞いで樹脂の浸入を妨げ、PAA への浸入量が低下したためと考えられる。また、そのような欠陥を起点に発生したき裂が、PA6/CF の界面に容易に進展してしまうことも一因だろう。したがって、理想的な強度 $\tau_{\text{theory}}$  に達するためにはこの対策が必要となる。機能性中間層はこの改善に有効と考えられる。

これらの検討結果により、Al/機能性中間層/樹脂の破壊が PAA とのはく離により発生することはなかった。しかし、それらの破壊は、機能性中間層と樹脂の間で生じた。これは機能性中間層が熔融して樹脂と混ざり合うほどの熔融が困難なためであると推測された。今後この点をさらに検討していくことで、強度ならびに耐久性の高い異材接合体を実現できると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Qiu Jianhui, Zhang Guohong, Sakai Eiichi, Liu Wendi, Zang Limin  | 4. 巻<br>12              |
| 2. 論文標題<br>Thermal Welding by the Third Phase Between Polymers: A Review for Ultrasonic Weld Technology Developments | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Polymers   | 6. 最初と最後の頁<br>759 ~ 759 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.3390/polym12040759   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する            |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Eiichi Sakai, Jianhui Qiu  |
| 2. 発表標題<br>Injection molded direct joining of thermoplastics onto A6063 aluminum alloy with porous-structured surface |
| 3. 学会等名<br>The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (招待講演) (国際学会)       |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hongjian Huang, Jianhui Qiu, Xiaowei Wei, Eiichi Sakai  |
| 2. 発表標題<br>Influence of micro grooves on morphology and performance of microarc oxidation (MAO) coating  |
| 3. 学会等名<br>The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hongjian Huang, Jianhui Qiu, Xiaowei Wei, Eiichi Sakai  |
| 2. 発表標題<br>Preparation and characterization of MAO coating on aluminum with micro grooves                |
| 3. 学会等名<br>The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Pengpeng WANG, Jianhui Qiu, Eiichi Sakai, Kosuke INOUE   |
| 2. 発表標題<br>Characterizations based on Molten Pool of Single Lap Joints of PAs by Laser Transmission Welding |
| 3. 学会等名<br>The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (国際学会)    |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hiroataka Miura, Jianhui Qiu, Eiichi Sakai, Hidefumi Yamauchi, Kouji Aadachi, Mitsuyoshi Nomura |
| 2. 発表標題<br>Morphological Effect of Wood Material on Injection Molded Direct Joining with Thermoplastics    |
| 3. 学会等名<br>The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>境 英一, 邱 建輝, 伊藤 一志              |
| 2. 発表標題<br>アルミニウム陽極酸化被膜の微細構造と熱可塑性樹脂との接合強度 |
| 3. 学会等名<br>日本機械学会 2019年度年次大会              |
| 4. 発表年<br>2019年                           |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>三浦 大空, 邱 建輝, 境 英一, 山内 秀文, 足立 幸司, 野村 光由, 伊藤 一志 |
| 2. 発表標題<br>木質マイクロプライとポリ乳酸の接合特性に及ぼす稲わら添加の影響               |
| 3. 学会等名<br>日本機械学会 2019年度年次大会                             |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>王 鵬鵬, 邱 建輝, 境 英一, 井上 浩輔, 伊藤 一志 |
| 2. 発表標題<br>ポリアミド樹脂のレーザ溶着における接合強度と界面特性の関係  |
| 3. 学会等名<br>日本機械学会 2019年度年次大会              |
| 4. 発表年<br>2019年                           |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Eiichi Sakai   |
| 2. 発表標題<br>Injection Welding of Polyphenylene Sulfide (PPS) to Aluminum Coated by Porous Anodic Alumina (PAA) |
| 3. 学会等名<br>The 13th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (招待講演) (国際学会)                         |
| 4. 発表年<br>2018年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

|  |
|--|
| 秋田県立大学 システム科学技術学部 機械工学科 複合材料研究室<br><a href="https://koubunshiakita.wixsite.com/website">https://koubunshiakita.wixsite.com/website</a> |
|--|

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                       | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 研究分担者 | きゅう 建輝<br><br>(Qiu Jianhui)<br><br>(40244511) | 秋田県立大学・システム科学技術学部・教授<br><br><br><br>(21401) |    |

6. 研究組織（つづき）

|                   | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                    | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                        | 備考 |
|-------------------|--|--|----|
| 研究<br>分<br>担<br>者 | 伊藤 一志<br><br>(Ito Kazushi)<br><br>(30507116) | 秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授<br><br><br><br>(21401) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |