

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月11日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560097

研究課題名（和文） 金属と高分子材料の直接接合における新しい技術の開発

研究課題名（英文） Proposal of Novel Joining Technology between Metal and Polymer

研究代表者

きゅう 建輝（QIU JIANHUI）

秋田県立大学・システム科学技術学部・教授

研究者番号：40244511

研究成果の概要（和文）：本研究では、アルミニウムの表面処理により、熱硬化性であるフェノール樹脂および熱可塑性であるポリフェニレンサルファイド樹脂とアルミニウムとの直接接合を行い、接合体における接合部の界面構造、接合強度と接合条件の関係を検討することで、高い接合強度、耐久性が得られる接合条件および接合メカニズムを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Phenolic resin and polyphenylene sulfide were directly joined to aluminum by surface treatment. The impacts of surface treatment conditions on the joint strength and interfacial properties were investigated. As a result, the joint condition and the joint mechanism were revealed in order to obtain the joints with a good joint strength and durability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：高分子材料，金属，接合，界面構造，接合強度

1. 研究開始当初の背景

異なる性能の材料において、その特有な特性をより有効に発揮する場合、或いは、一つの部品を異なる環境（温度・負荷など）に使用される場合、さらに部品の使用目的により異なる材料を一つ部品に組込まれる必要がある場合においては、異種材料の接合技術が不可欠である。一般的に、異種材料の接合は各材料の分子構造の違いにより、親和性が悪いいため、直接接合が大変困難である。また、接合できても、両材料の物性（熱膨張係数・力学特性等）などの違いにより、その接合界面部に残留応力が生じやすいため、接合強度が不十分で、接合部が破壊しやすいことがよく知られている。

一方、大型コンデンサは家電製品をはじめ、電車、電気自動車など様々な分野で使用されているが、このような部品では基本的に樹脂製の容器に金属の電極を埋め込む構造となっている。この樹脂と金属の接合界面から液漏れすると、大きな火災に結びつく恐れがある。また、環境問題の対策の一つとして電気自動車の開発と実用化は急速に進んでおり、今後、電気自動車のバッテリーとして需要の増加が見込まれる電気二重層型コンデンサが大量に必要となる。このコンデンサではこれまでの自動車用バッテリーと異なり、高い内圧と温度変化（-40～120℃の範囲）の厳しい環境下で使用されるため、樹脂と金属の接合部に液漏れ並びに外部からの水分浸入が大きい。

な課題となっている。この問題を解決するために、端子金属の表面にめっき処理を施して気密性を確保する技術が開発されているが、金属表面の導電性の低下やめっき皮膜に含まれている不純物の影響で端子金属が腐食されてしまう新たな問題点が生じてしまう。したがって、高い接合強度・気密性・耐熱衝撃・耐久性を確保する樹脂と金属の接合技術の開発が大変重要である。

2. 研究の目的

本研究では、金属の表面処理により、熱硬化性プラスチックおよび熱可塑性プラスチックと金属との接合を行い、接合体における接合部の界面構造、接合強度と接合条件の関係および接合のメカニズムを明らかにし、安定した高い接合強度、気密性、耐久性を有する接合条件を得ることを目的とする。

また、コンデンサのような金属がインサートされる構造の場合は樹脂と金属の熱膨張係数の違いを上手く利用して、高温で作製した接合体が室温まで冷却する過程中、熱収縮係数の大きな樹脂が金属を引き締める特性を生かして、接合強度を向上させることができると考えられる。この方法で作製した接合体に対して、接合条件、表面処理方法、界面特性、残留応力および接合強度、気密性などの関連性を詳細に検討し、当接合技術をコンデンサに応用することを検討する。

3. 研究の方法

(1). 材料および金属の表面処理

①. フェノール樹脂

本研究では、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂に、ガラスあるいはパルプを添加することで成形収縮率を調整したものを用いた。その成形収縮率はそれぞれ、フェノール樹脂 A が 0.39%、B が 0.69%、C が 0.96% である。金属としては、市販のアルミニウム材を用いた。シランカップリング剤は、信越シリコン製の N-(β-アミノエチル)-③-アミノプロピルトリメトキシシラン(AEAPS)、③-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPS)、③-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(McPS)の3種類を用いた。これらを異なる方法で希釈および pH 調整することで、全部で7種類のシランカップリング剤溶液を作製した。表面処理の前処理として、アルミニウム表面を研磨し、苛性ソーダ 2wt% の水溶液に2分間浸漬後、10分間超音波洗浄を行い、乾燥炉で 60℃、30分間乾燥した。次に表面処理の主工程として、作製した7種類の溶液にディッピングし、その後、乾燥炉で 100℃、10分間乾燥させた。

②. ポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)

本研究では、熱可塑性プラスチックとして PPS 樹脂を用いた。金属としては、フェノー

ル樹脂と同様に、市販のアルミニウム材を用いた。アルミニウム表面を研磨した後、40℃で保温した 1.0wt%濃度の塩酸に1分浸漬し、水洗した。次いで、直ちに 40℃で保温した 1.5wt%濃度の苛性ソーダに2分浸漬・水洗し、さらに 40℃で保温した 3wt%濃度の硫酸に1分浸漬・水洗した。次に、表面処理の主工程として、前処理を施したアルミニウムを 70℃で保温した 3.5wt%濃度のヒドラジン-水和物水溶液に 0.5~5分浸漬・水洗し、恒温炉中 40℃で10分、70℃で10分乾燥させた。

(2). 接合体の作製

① 引張せん断試験用接合体の作製

フェノール樹脂の場合、アルミニウムを金型に設置し、樹脂を充填した後、ホットプレス(井元製作所製)に置き、100℃で15分間予熱し、その後 15MPa で加圧しながら 180℃まで加熱、その温度で15分保持した後、空冷することで作製した。PPSの場合は射出成形により試験片を作製した。このときの射出条件は、射出(ノズル)温度 330℃、射出速度 105.6mm/s(成形機仕様の60%)とした。図1には引張せん断試験用接合体の試験片寸法(JIS K 6850-2基準)を示す。PPS/アルミニウム接合体の場合は、試験片の寸法をこの2/5サイズとしたが、厚さは 2.0mm とした。

②. 打ち抜きせん断試験用接合体の作製

コンデンサのような金属が樹脂にインサートされるような構造のモデル試験片として、図2に示すような方法で打ち抜きせん断試験用の接合体を作製した。試験片はフェノール樹脂のみ作製した。アルミニウム棒の内側には残留応力の影響を調べるために、ひずみゲージを取り付けた。試験片の成形手順は、引張せん断試験片と同様とした。

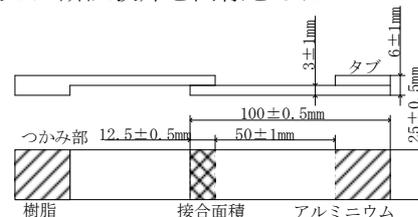


図1 引張せん断試験用接合体

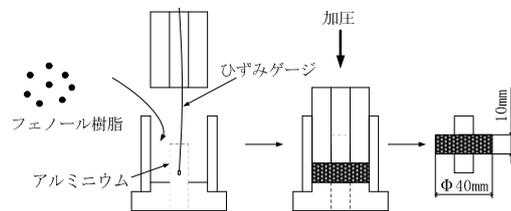


図2 打ち抜きせん断試験用接合体

(3). 熱膨張係数の測定

成形した3種類のフェノール樹脂とアルミニウムの熱膨張特性を、熱機器分析装置 TMA(島津製作所(株)製 TMA-50)により測定した。2mm×5mm、長さ5mmの直方体の試料

を切出し、試験条件を室温から180°Cまで、加熱速度10°C/minとして測定した。

(4). 表面処理後のアルミニウム表面の解析
表面処理を行ったアルミニウムについては、走査電子顕微鏡(SEM)および顕微フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR, 日本分光(株)製 FT-IR-8900 μ)を用いて分析した。FT-IRの試験条件は、アパーチャサイズを100 \times 100 μ mとし、積算回数を10回とした。

(5). せん断試験および破断面の解析
接合強度は、万能材料試験機(INSTRON(株)製 Series3360)を用い、引張もしくは打ち抜きせん断試験を行うことで調べた。実験条件は室温23 \pm 2°C、引張の場合は速度8.3MPa/s、打ち抜きの場合は1mm/sとした。また、せん断破壊面をFT-IRおよびSEMで解析した。

(6). 繰り返し熱負荷の影響評価
接合した試験片の接合強度と界面構造に及ぼす熱疲労負荷の影響を検討するため、25°C \sim 150°C \sim 25°Cを1サイクル(約1800s)として、100サイクルまで繰り返し熱負荷を与えた。加熱は定温乾燥炉(東京硝子機器(株)製, FO-60WT)を用いた。また、打ち抜きせん断試験用接合体については、ひずみゲージとPCD-300A(共和電業株式会社)を用いてアルミニウム棒の変形ひずみを測定することで算出した残留応力の変化も評価した。

(7). 疲労試験
試験片の疲労特性を調査するために疲労試験を行った。試験条件は室温23 \pm 2°C、周波数10, 30Hz、応力比0.02, 0.1とした。

4. 研究成果

(1). 樹脂単体の力学および熱膨張特性

樹脂の引張特性を調べるために引張試験を行った。三種類のフェノール樹脂の引張強さはそれぞれ、樹脂Aが約68MPa, Bが約73MPa, Cが約51MPaとなった。PPSの場合は約100MPaとなった。図3には、アルミニウムと三種類のフェノール樹脂の熱膨張特性を示す。測定結果より各材料の熱膨張係数を算出した結果、アルミニウムでは約 $25.15 \times 10^{-6}/K$ となった。対して、フェノール樹脂では、各添加剤により成形収縮率をそれぞれ、A: 0.39%, B: 0.69%, C: 0.96%とほぼ等間隔に調整したが、室温から150°Cまでにおける熱膨張係数は、A: $24.12 \times 10^{-6}/K$, B: $25.93 \times 10^{-6}/K$, C: $77.19 \times 10^{-6}/K$ となり、アルミニウムとA, Bの熱膨張係数はほぼ同じレベルであるのに対し、Cだけは異なり、アルミニウムの約3倍となることがわかる。フェノール樹脂AとBは、成形収縮率がかなり異なるが、成形後における熱膨張係数の差が小さい。これは恐らく、ガラス繊維の添加が、樹脂溶融後からの固化過程における収縮率の調整に有効である一方で、固化後の温度上昇による熱膨張係数の調整にはあまり効果がないことを示

唆する。ただし、本研究の接合は樹脂の溶融工程も含まれるので、成形収縮率の影響も現れるものと予想される。フェノール樹脂Cは、熱膨張係数が大きすぎるため、本研究の条件下では引張せん断試験用接合体を作製できなかった。

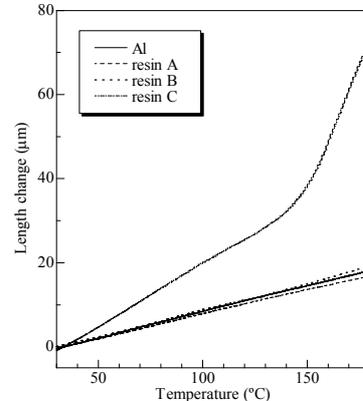


図3 フェノール樹脂とアルミニウムの熱膨張係数

(2). アルミニウム表面の分析結果

図4には未処理アルミニウム表面(前処理後)と、各シランカップリング剤で表面処理を行ったアルミニウム表面のSEM観察結果を示す。図より、各種シランカップリング剤溶液で処理したアルミニウム表面において、薄い層が形成されている様子が認められる。しかしながら、AEAPS溶液の場合では、ひび割れのような状態を認めることができ、GPSおよびMcPS溶液の場合に比べ、硬くて脆い層であることが伺える。また、GPS溶液の場合では、他に比べて層の形成が不均一である。

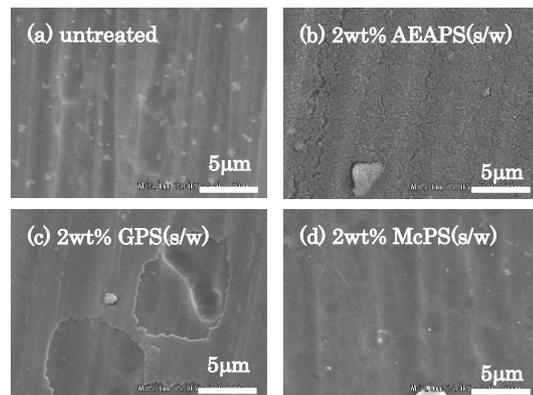


図4 シラン処理を行ったアルミニウム表面

このアルミニウム表面で形成された層を顕微FT-IRにより分析した(図5)。いずれの結果も 1065cm^{-1} 付近でSi-Oと見られる吸収ピークを認めることができる。一般に、シランカップリング剤は、加水分解によってシランノール基Si-OHを生成し、無機物表面にある水酸基と水素結合を介して基材表面に移行、その後脱水縮合反応を経て共有結合を生成

する。すなわち、 1065cm^{-1} 付近での吸収ピークは、表面処理後の脱水縮合反応によりアルミニウム表面に形成された自己縮合層である Si-O-Si 、もしくはアルミニウムとシリコン層との結合である Si-O-Al 結合を検出したものと考えられる。したがって、アルミニウム表面で形成されている薄い層は、脱水縮合により形成されたシリコン層であることが示唆される。また、AEAPS 溶液の結果には 1567cm^{-1} にアミノ基由来と思われる NH_2 ピークを、GPS 溶液の場合には 2930cm^{-1} 、 2864cm^{-1} にエポキシ基由来と思われる CH_2 のピークを認めることができ、McPS 溶液の結果には微弱ではあるが 2555cm^{-1} にメルカプト基由来と思われる SH のピークを見ることができる。したがって、表面処理により、アルミニウム表面に樹脂との親和性が高い有機官能基が結合されていることが示唆される。

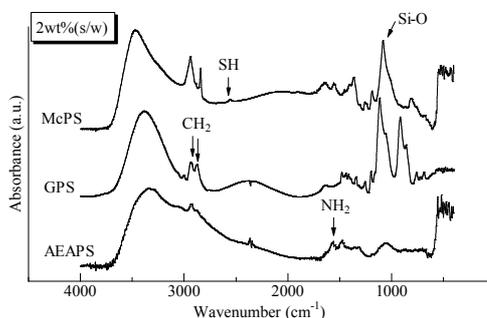


図 5 シラン処理後のアルミニウム表面の赤外吸収スペクトル

図 6 には PPS 接合用の表面処理（主工程）を 30 秒から 5 分と浸漬時間を変化させて行ったアルミニウム表面の SEM 観察結果を示す。

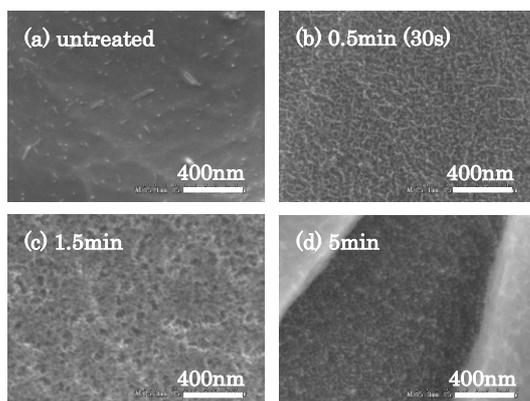


図 6 PPS 接合用表面処理を行ったアルミニウム表面

図より、表面処理を行ったアルミニウム表面にナノサイズの微細孔が形成されており、その孔は 30 秒よりも 1.5 分で大きくなっている様子が認められる。一方、5 分の場合には表面に薄い膜が形成されており、その内部に小さな孔が形成されている様子を観測できる。この膜を FT-IR により分析した結果、

ヒドラジンの成分が検出された。したがって、長時間の浸漬は、表面にヒドラジンの膜を形成することがわかった。

(3). せん断接合強度

①. 引張せん断試験結果

図 7 にはフェノール樹脂/アルミニウム接合体のせん断強度に及ぼすシランカップリング剤の種類および表面処理条件の影響を示す。ここで、表面処理前後にかかわらず熱膨張係数がアルミニウムにより近い値を示した樹脂 B で接合強度は高く現れたため、樹脂 B のみの結果を示すこととする。

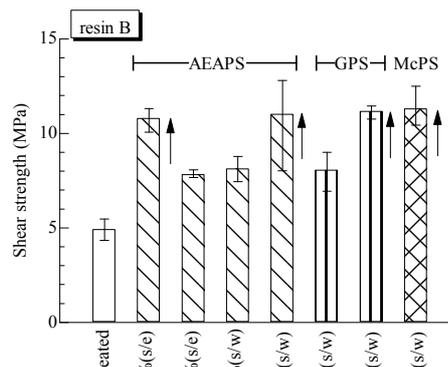


図 7 フェノール樹脂/アルミニウム接合体のせん断強度

図より、表面処理をしていない（前処理のみ）アルミニウムの場合には、接合強度が約 5.0MPa であるのに対し、表面処理を行うと、いずれの場合においても接合強度が向上していることがわかる。また、接合強度は、特に 50wt%濃度の AEAPS 溶液、2wt%濃度の AEAPS、GPS および McPS 溶液で表面処理した場合、接合界面ではなく非接合部で母材破断しており、約 11MPa 程度と高い値を示している。すなわち、実際の接合強度は図中の強度より大きくなるものと予想される。一般に、シランカップリング剤は金属表面に有機官能基を結合させることができる。すなわち、その濃度が高いもので処理するほど金属表面の樹脂との親和性が向上するものと考えられ、このため 50wt%濃度の AEAPS 溶液で処理すると高い値を示したものと推測される。しかしながら、2wt%濃度の場合では、いずれのシランカップリング剤の場合でも 50wt%濃度の AEAPS 溶液と同様に母材破断を示しており、10wt%濃度の場合よりも明らかに強度が高い。これは、シランカップリング剤のもつ加水分解基の分解速度と縮合反応速度によるものと考えられる。シランカップリング剤のもつ加水分解基は、水中で分解することでシラノール基を生成し、その OH を介した水素結合によりアルミニウム表面に吸着し、その後の脱水縮合により強固な結合を形成すると考えられているが、シラノール基生成後に部分

的に自己縮合してしまう。このときの加水分解と縮合反応の速度は溶液の pH に依存する。すなわち、10wt%濃度の場合では加水分解が十分に進んでおらず、その一方で自己縮合は進んでいたため、アルミニウム表面との結合が弱かったことが示唆される。10wt%濃度の GPS 溶液の場合では酢酸滴下により pH を調整していたが、十分ではなかったのだろう。

破断面（樹脂を視認できない部位）を顕微 FT-IR により分析した結果を図 8 に示す。各シランカップリング剤で表面処理した接合体の破断面のスペクトルには、 1230 cm^{-1} 付近にフェノール樹脂由来と見られる吸収ピークが見られる。また、AEAPS 溶液の場合では、 1567 cm^{-1} 付近のアミノ基 NH_2 の吸収ピークが接合前と比べてほとんど見られない。これは、接合の際にアミノ基が反応し、フェノール樹脂と化学結合した可能性を示唆している。AEAPS のもつアミノ基は、フェノール樹脂と反応するため、これらを介した何らかの化学結合を形成すると予想されたが、この結果はそれを支持している。GPS のもつエポキシ基も AEAPS のアミノ基と同様にフェノール樹脂と反応することが予想されたが、元々のフェノール樹脂にもエポキシ基が存在しているため、判断することはできなかった。一方 McPS 溶液の場合では、メルカプト基 SH と見られるピークが 2550 cm^{-1} 付近に残存しており、メルカプト基とフェノール樹脂は反応していないことを示唆している。したがって McPS 溶液の場合では、McPS とフェノール樹脂両者のメチレン基 CH_2 同士で絡み合いを形成している可能性が考えられる。

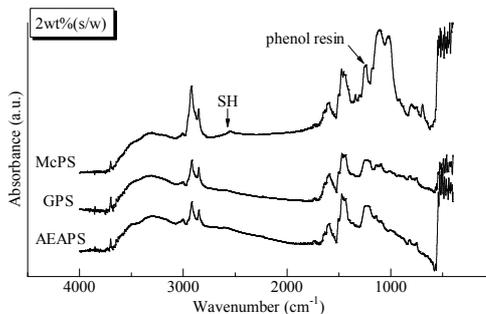


図 8 破断面の FT-IR 解析結果

図 9 に PPS/アルミニウム接合体のせん断強度を示す。試験片の接合強度は、ヒドラジン一水和物水溶液中への浸漬時間が 1.5 分までいったん上昇し（最大約 14 MPa）、それ以上長くなると低下した。浸漬時間 30 秒でも接合は可能であったが、引張せん断試験において試験片を治具に固定する際に剥離した。図 6 の SEM 結果より浸漬時間が長くなるにつれ表面に小さな孔が形成されていたことから、この孔中に PPS 樹脂が侵入し、アンカー効果が起きたことが示唆される。30 秒では孔径が小さすぎ、1.5 分以上では、ヒドラジン

の膜が形成されてしまい、樹脂が入り込みにくかったと推測される。

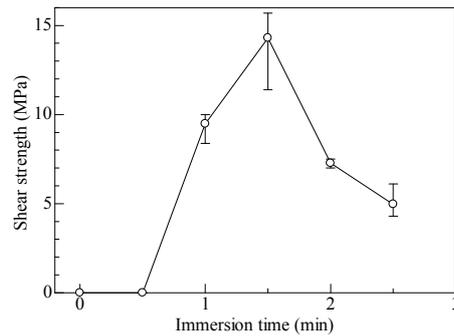


図 9 PPS/アルミニウム接合体のせん断強度

②. 打ち抜きせん断試験結果

打ち抜きせん断試験用の接合体（フェノール/A1）は、表面処理により接合強度が約 2.4 ~ 3.1 倍に上昇し、約 8 ~ 12 MPa の接合強度となった。これは、引張せん断試験片同様、シランカップリング剤が持つ有機官能基を有したことにより化学結合を示したためと考えられる。また、その強度は、引張せん断試験片より高い値を示した。これは、引張せん断試験片と異なり、接合部がアルミニウム棒の周り全体を覆うため、摩擦力等が比較的大きく働き、上昇したものと推測される。最大強度である約 12 MPa を示したのは 2wt%濃度の GPS 溶液で処理した場合であり、引張せん断試験片の場合と同様の結果となった。

(4). 繰り返し熱負荷の影響

フェノール樹脂 B との引張せん断試験用接合体のうち、界面での破壊を示した 10wt%濃度の AEAPS 溶液（精製水で希釈したものとエタノールで希釈したもの）と 10wt%濃度の GPS 溶液により接合した試験片の接合強度に及ぼす繰り返し熱負荷の影響を調べた。図 10 にはこの結果を示す。ただし、図中の矢印は非接合部での母材（樹脂）破断を表している。

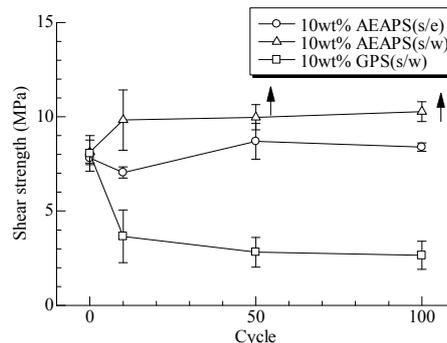


図 10 繰り返し熱負荷の影響

図より、10wt%濃度の GPS で処理した接合体では、サイクル数 10 回で接合強度が 3.7 MPa と大きく低下し、サイクル数 100 回で 2.7 MPa と熱負荷前の約 1/3 まで低下している。対して、10wt%濃度の AEAPS 溶液で処理した場合

ではサイクル数 100 回に達してもほとんど低下していない。したがって、AEAPS 溶液で処理した接合体の界面は、GPS の場合よりも熱負荷に強いことが示唆される。また、エタノールで希釈した場合には、サイクル数 10 回以上で強度が 9.8MPa とむしろ約 23% 上昇しており、サイクル数 50 回、100 回では母材破断を示すようになってきている。これは、時間の経過と共に大気中の水分を吸収し、その水分により未反応であった AEAPS の加水分解基が分解するため、試験中の熱によりアルミニウム表面との界面結合効果が向上し、接合強度が上昇したものと推測される。

図 11 には樹脂 C との打ち抜きせん断試験用接合体の繰り返し熱負荷による残留応力の変化を示す。図より、樹脂 C では熱膨張係数が大きいいため、その残留応力は繰り返し熱負荷の影響が明瞭に現れており、その変動幅が約 2MPa にも達している。また、熱負荷繰り返し数の増加につれて、残留応力の低下も認められる。

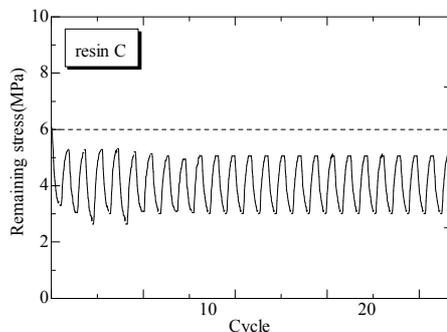


図 11 残留応力の変化

(5). 疲労特性

2wt%GPS 溶液で接合したフェノール樹脂/アルミニウム接合体を用いて疲労試験を行った結果を図 12 に示す。

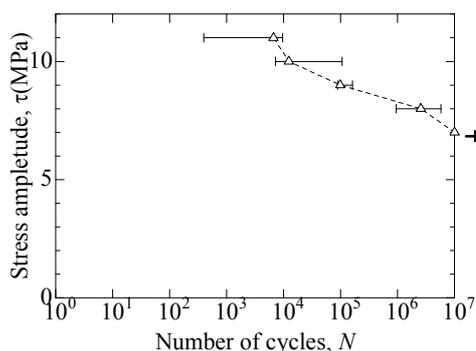


図 12 フェノール樹脂/アルミニウム接合体の疲労特性

フェノール/アルミニウム接合体は疲労負荷 7MPa で 10^7 回に達し、疲労破壊強度はせん断強度の約 1/2 となった。一方、PPS/アルミニウム接合体では疲労負荷に敏感な結果を

示し、疲労破壊強度は静的せん断強度よりかなり低くなった。

以上より、高い接合強度を得るための接合条件が明らかとなった。また、本研究で得られた接合体は、電気自動車用バッテリーとして要求される 6MPa 以上の接合強度を有しており、コンデンサへの応用が期待できると思われる。ただし、耐久性に係わる疲労不可の影響については更に検討する必要がある。

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)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Jianhui Qiu, Yang Zhao, Taku Yamamoto, Guohong Zhang, Study on Direct-weld between Bakelite and Aluminum, Materials Science Forum, Vol. 675-677, 2011, pp. 457-460.

[学会発表] (計 4 件)

- ① 邱建輝, 千田紘也, 境英一, 趙陽, 直接接合したフェノール樹脂/アルミニウム接合体におけるせん断接合強度に及ぼす表面処理の影響, 第 19 回プラスチック成形加工学会秋季大会 (2011 年 10 月 14~15 日, 秋田).
- ② 邱建輝, 寶田雄哉, 境英一, 趙陽, インサート成形により接合したフェノール樹脂/アルミニウム接合体の力学特性, 第 19 回プラスチック成形加工学会秋季大会 (2011 年 10 月 14~15 日, 秋田).
- ③ Jianhui Qiu, Guohong Zhang, Yang Zhao, Yubai Pan, Mikio Morita, Insert Weld between Bakelite and Aluminum, the 9th China-Japan Joint Conference on Composites (CJJCC-9), Hohhot, Inner Mongolia, China, Sep. 6-9, 2010.
- ④ Jianhui Qiu, Yang Zhao, Taku Yamamoto, Guohong Zhang, Study on Direct-weld between Bakelite and Aluminum, 7th International Forum on Advanced Material Science and Technology (IFAMST7), Dalian, Liaoning, China, Jun. 26-28, 2010, Invited (招待講演).

[その他]

- ① 邱建輝, 張国宏, 趙陽, 村田拓哉, フェノール樹脂とアルミニウムの接合強度に及ぼす表面処理の影響, 秋田県立大学システム科学技術学部平成 21 年度第 10 回研究発表会 (2009 年 10 月 18 日, 本荘).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

きゅう 建輝 (QIU JIANHUI)

秋田県立大学・システム科学技術学部・教授
研究者番号: 40244511