

第3章

多種多様な異種材料直接接合技術

見本

する方法など様々である。表面処理方法により微細孔の形状や寸法，表面の化学状態が千差万別である。そのため，金属種類や射出接合する樹脂の組み合わせにも得意不得意が発生する。それぞれ表面処理された金属と樹脂の接合には，樹脂が金属表面に凹凸に入り込み，くさびの働きを発揮する三次元的なアンカーを形成することで高強度な接合体へとなる。

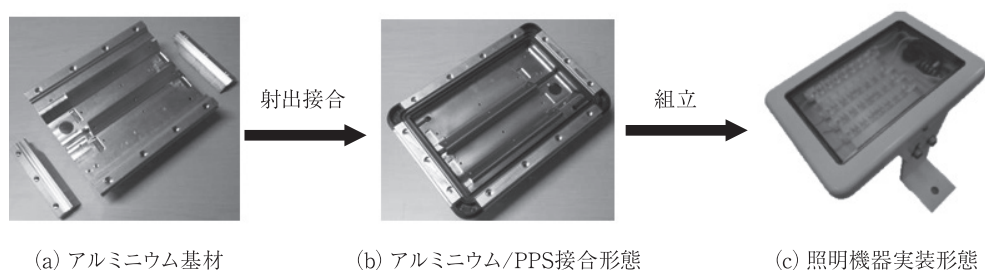


図1 高速道路照明機器NMT適用品製造手順

1. NMTが適用可能な金属材料

NMTでは各種アルミニウム合金やマグネシウム合金，鉄鋼材料やステンレスからチタンまで対応可能である。代表的な表面処理金属の電子顕微鏡画像を図2に記載する。

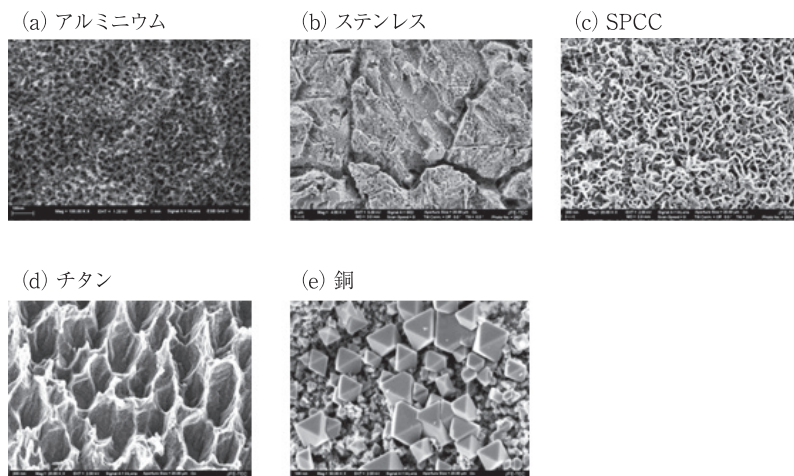


図2 NMT処理金属表面電子顕微鏡画像

湿式表面処理による粗面化の基本は金属と薬液による化学反応である。

図2に示したように金属合金の種類によって表面形状が異なる。配合元素の種類や割合が異

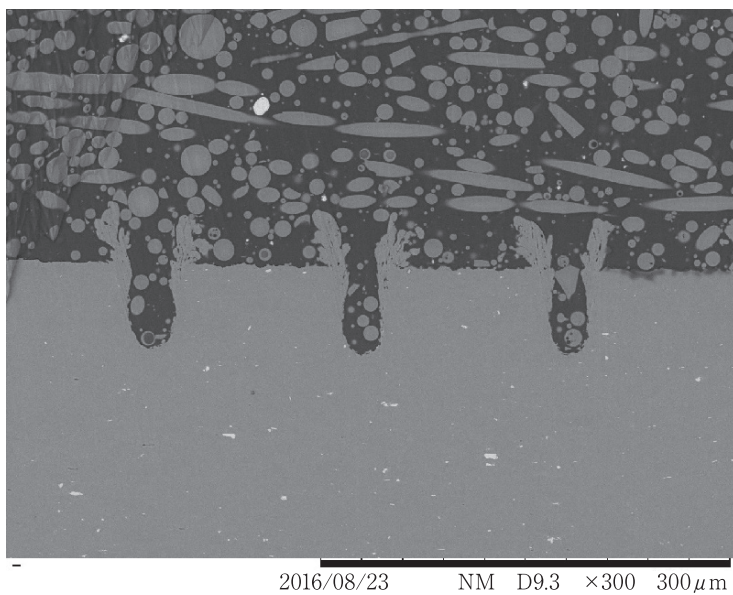


図2 レザリッジ接合部の断面観察事例(金属:A5052P, 樹脂:PPS)

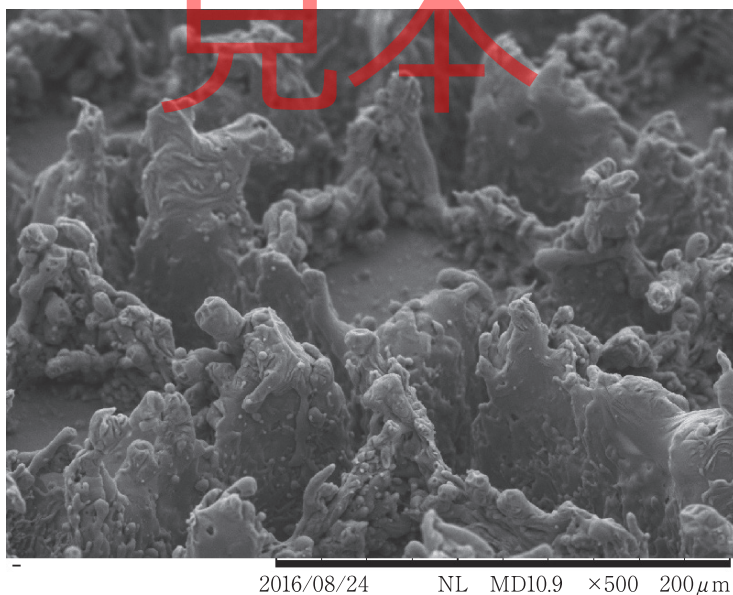


図3 レザリッジ処理金属の表面観察事例(A5052P)

レザリッジの工法は、

- ① レーザにより金属表面に周期的な微細アンカー処理を行う
- ② 溶融した異種材料を微細アンカー部に充填し固化させる(例えばインサート射出成形)

の、2工程のみで完結する完全ドライ(化学薬液を一切使用しない)でシンプルな加工方法であり、化学的な金属表面処理が抱える様々な課題(薬液処理・廃液処理・表面処理効果の有効期間など)を解決することができる画期的な工法であるといえる。

1.3 レザリッジの特徴

このレーザ処理による金属と樹脂材料の接合技術(レザリッジ)は、これまでの接合方法とは異なる、様々なユニークな特徴が挙げられる。ここで、その特徴についてまとめてみる。

- ① 幅広い金属・樹脂の組み合わせで、強固な接合が可能
- ② 処理面を目視にて観察することが可能で、簡単に処理状態を計測できる
- ③ めっき・陽極酸化などの表面処理金属にも、接合処理ができる
- ④ 接合する箇所のみを処理する“ドライ”方式である
- ⑤ 処理後の保管管理が容易である(長期間の保管での接合性の影響が少ない)
- ⑥ 汎用レーザ設備にて処理ができる

接合対象として、ほとんどの金属においてはレーザ光の照射による加工が可能であるため、幅広く接合対応ができる。これまで、接合を確認した金属としては、アルミニウム合金、マグネシウム合金、ステンレス、鉄系材料、銅系材料、チタン、ダイカスト材料、さらに焼結金属があり、様々な金属に処理が可能である。また、接合する樹脂においても、ABS樹脂、PC樹脂、PP樹脂、PBT樹脂、PPS樹脂、PA樹脂、エポキシ樹脂などの多様な樹脂に対して接合が可能である。これは、図2、図3で示した通り、アンカー形状がサブミリオダの穴ではなく溝形状ということもあり、樹脂の流動を阻害させずに、アンカー部に充填しやすい構造のためと推測できる。金属にレーザ処理を行うと表面の成分組成に変化が生じ、より濡れ性が向上することも理由の一つに挙げられる。この比較的大きな凸凹形状は、②の特徴で挙げているように、適切に処理されているかどうかを目視で簡単に確認ができるという点にも関連している。マイクロスコープなどの測定器を使用することにより、簡単に処理状態を数値化できるため、量産における工程管理が容易となる。

また、特徴の③に示すように、めっきやアルミ部品に対する陽極酸化処理などの表面処理を行った金属材料についても、問題なくレーザによる接合処理が可能である。

図1に示したように、レーザによる照射エリアをデータ化し加工を行うため、接合箇所のみ

1. 融点差が不要なガラス繊維強化樹脂の二重成形技術の概要

融点差が不要なガラス繊維強化樹脂の二重成形技術 AKI-Lock[®] は、これまでの二重成形の接合機構である融着を、物理的なアンカーへと変えている。それにより前述の①, ②の制約がなくなり、従来は困難であった二重成形による異材樹脂接合やLCP樹脂の接合が可能となる。

AKI-Lock[®] は物理的なアンカーを形成する方法としてレーザーを用いる。具体的には、1次成形品表面をレーザーエッチング処理により樹脂を除去し、1次成形品に添加されているガラス繊維を露出させ、2次成形時のアンカーとして利用している。

図1にレーザーエッチング処理面のSEM画像を示す。格子状にエッチング処理を施すことで、ガラス繊維がいずれの方向に配向していても、ガラス繊維が保持できるエッチングデザインとなっており、四角形に残された1次材料部にガラス繊維が保持されている様子が観察できる。また、1次材料が除去された溝内には、多数のガラス繊維が突き出し、四角形に残された1次材料部間に橋渡し状に形成されていることから、2次成形時にアンカー効果が発揮される。図2にAKI-Lock[®]の作業手順を、図3に二重成形後の成形品イメージ図を示す。

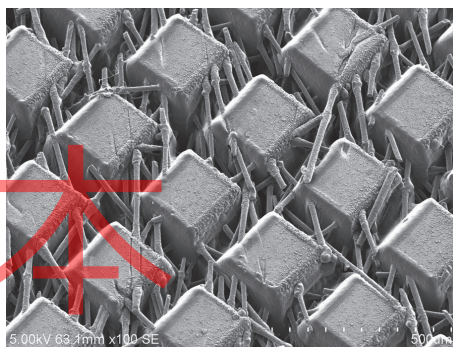


図1 ラベロス[®] LCP E130iのレーザー処理面

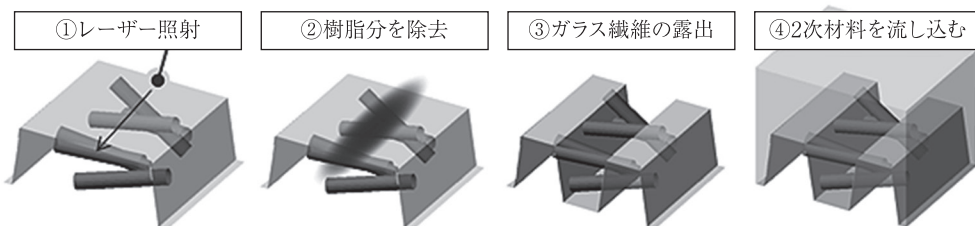


図2 AKI-Lock[®]の作業手順

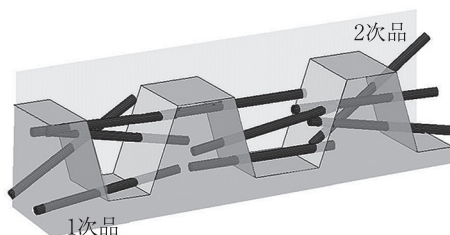


図3 AKI-Lock[®]/二重成形後のイメージ図

PMS処理のもう一つの特徴は、金属基材との間で合金層を形成していることである。PMS層を接合に利用する場合には、隆起微細構造の金属基材との密着性も重要になってくる。PMS処理はレーザクラディング工法を用いるために、レーザにより金属基材を溶融させ、溶融した金属基材内部へ粒子が入り込んで金属基材と投入粒子との合金層形成を行うことができる。一般的にレーザクラディングで得られる肉盛り層の表面は比較的平滑な合金層だが、微粉体からなるPMS剤を用いた場合にはPMS剤構成粒子同士の燃焼合成反応により微粒子形成を同時に行うことで形成微粒子を溶融金属が包み込み、前述のような微細構造形成が可能となる⁵⁾。PMS処理の利点は、合金化した隆起微細構造が得られることと、レーザクラディングで行う薬液等を用いない乾式工程であることである。加えて微量のPMS剤で隆起微細構造を形成できるため高効率であり、高速処理、連続処理が可能で任意の接合継手形成が容易である。

2.2 PMS処理方法

PMS処理は前述の通りレーザクラディング手法を用いて行う完全な乾式の処理プロセスである。粉体供給とレーザ照射のみで処理可能なため、長大な連続処理や自由な接合継手形状も可能となる。レーザ照射領域のみで処理層が形成できるために、接合部位を任意に作成することができる。PMS剤の金属基材への供給方法は二つの方式がある。金属基材にPMS剤をあらかじめ均一な厚みに塗布するパウダーベッド方式と、汎用的なレーザクラディングで用いられる粉体を金属基材に吹き付けながら処理を行う粉体噴射方式である。図3にパウダーベッド方式と粉体噴射方式によるPMS処理層表面観察画像を示す。

PMS剤を金属基材に供給すると同時にレーザを照射することによって金属表面で溶融池を形成し、PMS剤と混合反応することにより合金化した隆起微細構造が形成されPMS処理層となる。

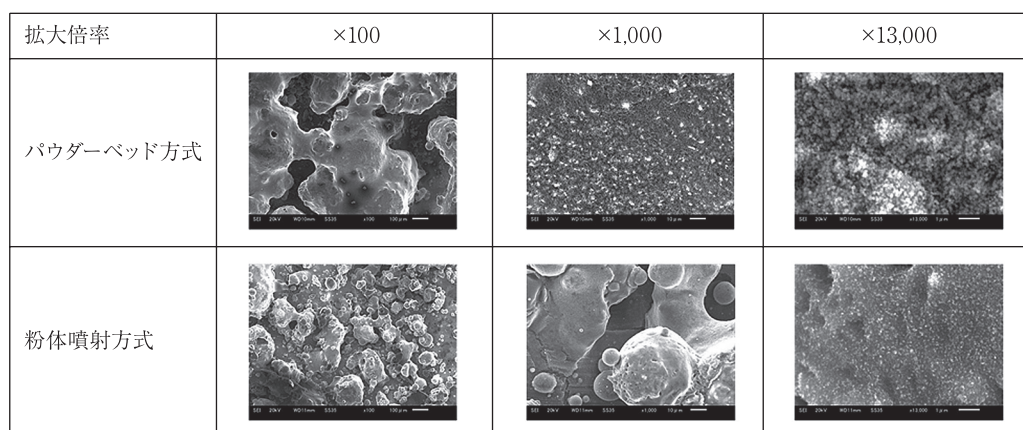


図3 パウダーベッド方式と粉体噴射方式で形成したPMS処理層表面

である。また、構造式中に極性官能基を有しているポリアミド(PA)などの樹脂は良好な接合性を示すが、極性官能基のないポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)などの樹脂の接合は困難であり、樹脂変性などの特別な対策が必要である。

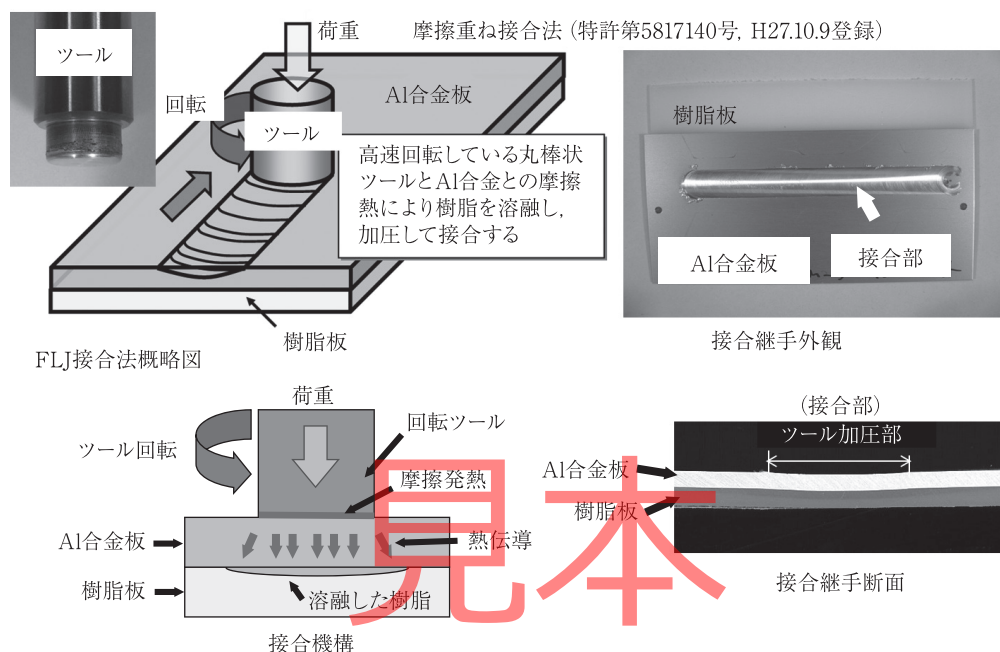


図1 摩擦エネルギーを利用した金属と樹脂との直接接合法：摩擦重ね接合法 (FLJ法)

2. FLJ法における金属/樹脂の直接接合機構

図2は、このような樹脂特性がFLJ法による接合性に及ぼす影響を検討した結果である。極性官能基であるカルボキシル基(COOH基)を有するエチレンアクリル酸コポリマー(EAA)と極性官能基を持たないPEの2種類の熱可塑性樹脂を用いて、Al合金A2017との接合を行った。その結果、得られた継手の引張せん断破断荷重を示す²⁾。さらに、Al合金の表面状態の影響についても検討すべく、受入のままの状態と、表面に人工的にポーラスな酸化アルミニウム皮膜を形成するアルマイト皮膜処理を施したものを比較した。極性官能基を有するEAA樹脂では、Al合金の表面状態によらず、いずれも接合継手が形成された。また、引張せん断試験における破断位置は、受入材のままでは主として接合界面であったのに対して、アルマイト皮膜処理材ではすべて樹脂母材破断を呈した。このことから、接合界面の強度は樹脂母材強度よりも強いことを意味しており、良好な接合継手が得られた。一方、極性官能基がないPE樹脂におい

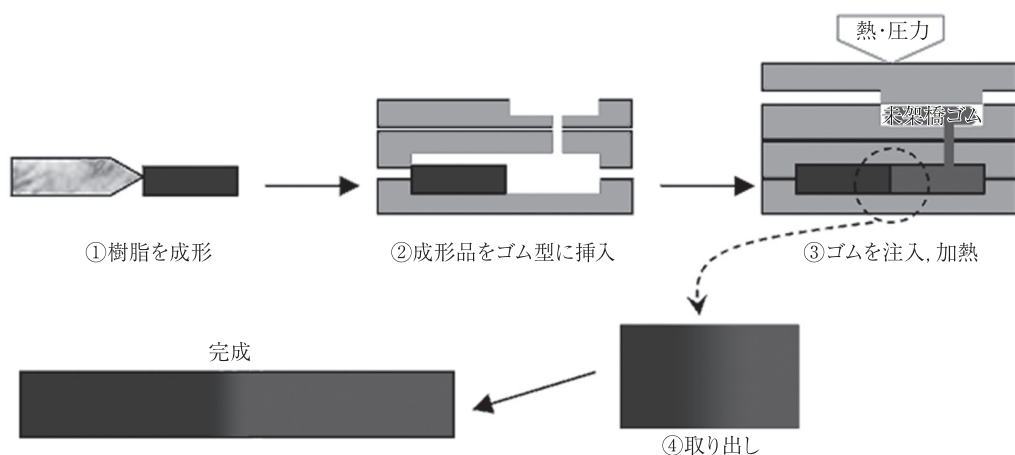


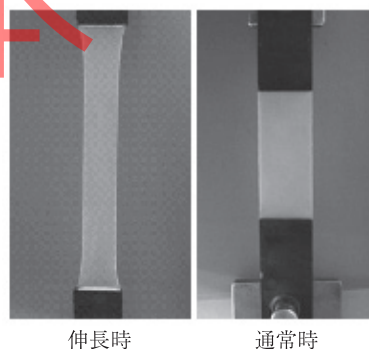
図5 製造プロセス図

5. ラジカロック[®]の利点

5.1 品質上の利点

ゴムと樹脂の界面が分子架橋反応により結合しているため、界面の劣化(接着剤など)による剥離が発生せず、製品使用中の脱落といった事故を防止することが可能になる(図6)。

また、接着剤を用いる結合と違って、接着剤の溶剤成分などが存在しないため、化学物質アレルギーの原因物質を低減する効果が期待でき、玩具や医療用具といった人体に直接触れるような用途にも安全に使用できる。

図6 ラジカロック[®]結合強度

5.2 製造工程上の利点

接着剤を使用する従来の方法では、接着力を向上させるために表面処理、脱脂処理、プライマー塗布及び乾燥、接着剤塗布及び乾燥といった工程が必要であったが、ラジカロック[®]製法ではそれらの処理が不要となるため、製造工程の簡略化が可能となり製造工程上の不具合を低減することができる(図7)。また、脱脂処理などにて用いる有機溶剤も不要になるため、工程作業への負担も緩和することができる。

他にも、圧入などで2つの部品を1つにするような場合、工程作業者のミスなどによりゴム

第4章



異種材接合特性に及ぼす影響と接合評価事例

見本

第1節 金属/高分子接合界面の化学構造解析

(株)東レリサーチセンター 泉 由貴子

はじめに

接合界面の観察方法の入り口としては、SEM(Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡)やTEM(Transmission Electron Microscope, 透過型電子顕微鏡)をまず思い浮かべると思う。これらは界面の形態観察には非常に有用な手法であるが、化学的な構造情報はEDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, エネルギー分散型X線分光法)などによる元素分析にとどまる。

金属/高分子化合物のような異種接合では、界面の高分子化合物の化学状態が接合強度に影響を及ぼす場合が多い。ここでは、剥離界面や、剥離界面が得られない場合の異種材料の界面、主に高分子化合物側の化学的な構造情報を得る分析方法をいくつか紹介する。

1. FT-IRによる界面分析

1.1 FT-IRとは

FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, フーリエ変換赤外分光法)で用いる赤外光(波長: $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$, 波数: $4,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)を物質(分子)に照射すると、分子振動や格子振動のエネルギーに相当する赤外光が物質によって吸収される。高分子化合物を形成する CH_x , OH , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, NH などの原子団にはそれぞれに特徴的な赤外吸収帯があり、これを利用して官能基や化学結合状態を解析することができる。物質の化学構造解析において、FT-IRは最も汎用で重要な分析手法の一つである。

FT-IRにより金属/高分子化合物の界面分析を行う場合、いくつかのアプローチが考えられる。高分子層が薄い場合には、反射法やATR法(Attenuated Total Reflection, 減衰全反射法)を用いることにより非破壊で界面情報を得ることができる。前処理との併用では、平面研磨とATR法による測定を繰り返すことで深さ方向分布を得る方法や、斜め切削法により作製した界面までの傾斜面の測定などがある。

1.2 ATR法による結晶性高分子/AI剥離界面の分析

ATR法は、FT-IRによる高分子化合物の表面分析手法として最もよく用いられるものであ