

■ はじめに

近年、自動車・航空機分野において、環境負荷に配慮した燃費向上の要求により、軽量化への取り組みが従来以上に加速されている。金属の特性(高剛性で熱伝導性は高いが重い)と樹脂(軽く形状の自由度が高い)やCFRP(軽く高剛性だが加工は難しい)の特性を補完し合う異種材料の複合体は、国内外市場において非常にニーズが高まっている。近年国内メーカーを中心に、金属-樹脂の複合化のための革新的接合技術が開発され、従来の接着剤や溶着などによる接合に比べ、極めて高い接合強度が得られるようになってきている。自動車部品や電子部品への応用が期待されているが、接合特性及び耐久性の評価方法が確立されていないことが、本技術の産業分野への普及が進まない理由の1つになっている。我々は、「樹脂-金属」異種材料複合体の特性評価試験方法を他国に先駆けて国際標準化を行うため、試験項目の選定、および試験片形状と試験方法の規格化を進めるための実証データの取得を行ってきた。

■ 活動内容

1. 樹脂-金属接合体界面特性評価方法の国際標準化

産総研が中立的機関として樹脂-金属接合特性の評価方法を開発し、2012年に規格原案をISOに持ち込み、主要国からの賛同を得ることができ、2015年にISO19095として新規規格が発行された。樹脂と金属を強固に接合する革新的技術の接合強度や耐久性などを定量的かつ客観的に評価することが可能となった。金属の特性(高剛性で熱伝導性は高いが重い)と樹脂(軽く形状の自由度が高い)の特性を補完し合う異種材料複合体は、自動車などの軽量化を促進する技術として期待が高まっており、日本が世界に先駆けて国際標準化を進めたことにより、日本の省エネルギー技術の国際競争力強化や、優れたものづくり技術の差別化が進むと期待される。

2. 接合メカニズムの解明

大成プラス(株)が開発したナノモルディングテクノロジー(NMT)では、薬液処理により表面に超微細凹凸(図2a)を形成した金属部材(Al, Cu, Ti, SUS等)を金型にインサートし、射出成型によりポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリアミド(PA)、ポリプロピレン(PP)などを強固に接合することができる。強い接合強度、耐久性が得られるメカニズムを明らかにするため、電子顕微鏡等の解析手法を取り入れ、界面の観察、樹脂-金属間の化学反応等の相互作用の解析を行った。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

ISO19095, Plastics — Evaluation of the adhesion interface performance in plastic-metal assemblies

Part 1: Guidelines for the approach

Part 2: Test specimens

Part 3: Test methods

Part 4: Environmental condition for durability

堀内 伸 他、日本接着学会誌、**48**, 322 (2012).

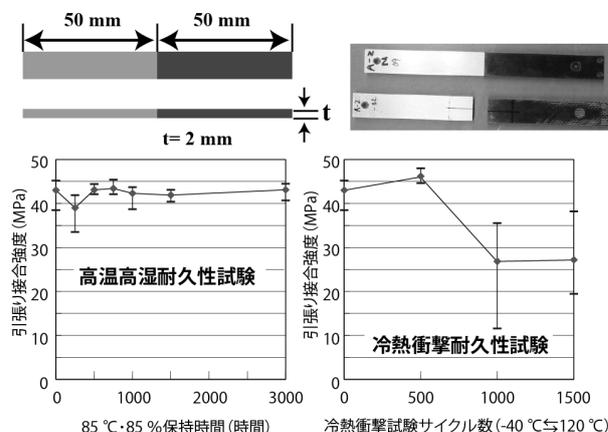


図1 新規規格の試験片の寸法・破断前後の写真とPPS/アルミ接合の耐久性評価結果

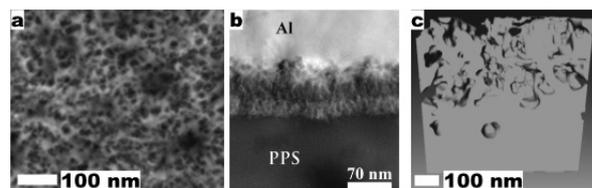


図2 (a) 表面処理によるアルミ表面の凹凸(SEM像)
(b) アルミとPPSとの接合界面のSTEM像(走査透過型電子顕微鏡)
(c) 電子線トモグラフィーによる界面の3次元構築像

代表発表者 堀内 伸(ほりうち しん)
所 属 国立研究開発法人産業技術総合研究所
接着・界面現象研究ラボ
問合せ先 〒305-0031 茨城県つくば市東 1-1-1
TEL:029-861-6281 FAX:029-861-4437
s.horiuchi@aist.go.jp

■キーワード: (1)接合
(2)界面
(3)国際標準化
■共同研究者: 大成プラス株式会社 板橋雅巳

■ 接合状態の観察、接合メカニズムの解析

STEM-ADF(環状暗視野像)によるPPS/Al接合界面の断面像(図2b)では、組成の違いによるコントラストにより、アルミ表面に形成された超微細凹凸とPPSが高コントラストで観察され、約20nmの微細凹凸にPPSがすき間無く浸入していることが確認できる。図2cはSTEM-トモグラフィーによる接合領域の3次元像であり、接合領域では分子サイズに匹敵する複雑かつ深い孔へポリマー鎖が侵入していることがわかる。幅10mm、長さ100mm、厚み2mmのPPS/AlおよびPPS/Cuの突合わせ試験片の初期引張り接合強度は約45MPaであり、さらに、冷熱衝撃(-40⇔85°C、-40⇔120°C)、および高温高湿(85°C85%RH)条件下においても高い長期耐久性を有する。破断はほぼ接合界面近傍で起きており、金属/樹脂界面最近傍で破断した箇所をSTEMで拡大観察すると、金属表面の微細凹凸に入り込んだPPSが再度引き抜かれた箇所は確認されず、金属/樹脂界面近傍で破壊が起こっており、界面近傍に樹脂母材よりも弱い層が存在していることが示唆される。金属表面約20nmの微細凹凸に侵入したPPS分子鎖は再度引き抜かれることはなく、射出成形プロセスの短時間で不可逆的に高分子鎖が十分な深さまで侵入するには金属表面と高分子との何らかの強い相互作用が必要である。

STEMでは、集束させた電子プローブを走査させながら照射領域表面から発生した特性X線、および透過した非弾性散乱電子を同時に検出することが可能であり、1nm以下の極微小領域からEDXとEELSスペクトルを同時に取得することが可能である。図3にPPS/Cu接合界面を

横断するライン上で電子ビームを走査させ、5nm間隔で取得したEDXとEELSスペクトルを示した。EDXスペクトルからは分析点の元素組成がわかり、一方、EELSでは着目する元素(OとCu)の吸収端のエネルギー値とスペクトル形状から元素の結合状態に関する詳細な情報を得ることが可能である。14番の分析位置から得られたEDXスペクトルにはPPSと酸化銅に含まれる元素全てが検出されていることからPPS/Cu界面にビームが当たっていることがわかる。Position14から得られたCuの $L_{2,3}$ -edgeはPosition11-13と励起エネルギー値及びスペクトル微細構造が異なり、既知試料から得られたスペクトル(図3d)を参照すると、界面では酸化銅が価数の小さい Cu_2O であることがわかる。接合前の銅表面のXPS測定により、最表面は元々CuOであることを確認しており、PPSが接合することにより、銅酸化層が還元されたことを示している。Cuの $L_{2,3}$ -edgeからは銅の化学結合状態が識別でき、対応するO K-edgeにも結合状態の違いが反映される。図3に示した種々の既知銅化合物から得られたリファレンスペクトルと接合界面から得られたスペクトルを比較すると、Cu(metal)、Cu(II)O、Cu(I) $_2$ Oと極めて正確に形状が一致する。一方、 Cu_2S やCuSから得られたスペクトルとは一致せず、銅とPPS間での化学結合は形成されていないと考えられる。PPS/Cu接合界面での相互作用として、酸化膜の還元とそれに伴うPPSの酸化(劣化)が接合時に起こり、この反応が不可逆的な界面形成のきっかけになっていると考えられる。同様な現象はPPS/Alにおいても確認されている。

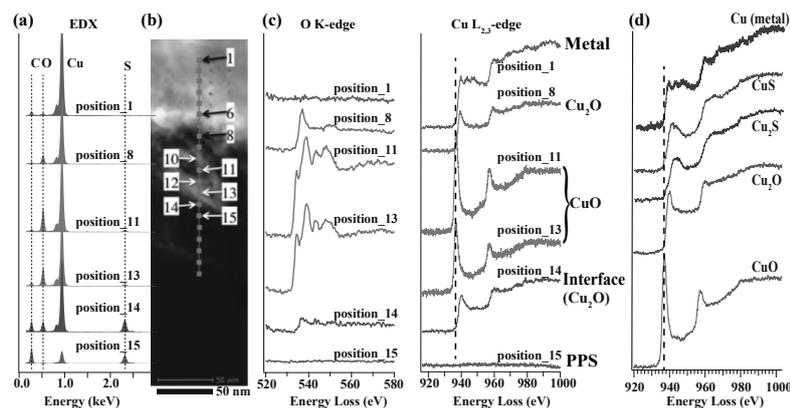


図3 STEM-EDX/EELS同時測定による樹脂/金属(PPS/銅)界面の解析