

技術論文

インサート材を用いたプラスチック-金属接合における
金属表面の影響

水戸岡 豊*, 日野 実*, 浦上 和人**

Effect of Metal Surface on Laser Joining of Different Materials Using Insert Materials

MITOOKA Yutaka, HINO Makoto and URAKAMI Kazuto

*岡山県工業技術センター (〒701-1296 岡山県岡山市芳賀 5301)

**早川ゴム株式会社 (〒721-8540 広島県福山市箕島町南丘 5351)

yutaka_mitooka@pref.okayama.lg.jp

(原稿受付 2008 年 5 月 9 日)

To establish the joining technology of plastic with metal, laser joining has been studied using an elastomer with a specified elastic modulus as an insert material. The polarity of the insert material was adjusted by denaturing the functional group. Diode laser joining was performed to join the dissimilar plastic and metal sheets with the insert material sheet. In the joining, the effect of the metal surface conditions on the joinability was investigated by using the metal sheet oxidized under various conditions. The joinability of PP and Fe or PP and Ti sheets changed depending upon the metal surface conditions, and the shear strength of the joint increased with the increase in the polarity of the metal surface.

Key words: laser joining, different materials, insert materials, shear strength

1. 緒 言

近年, 輸送機器の各種部品について, 軽量化を目的としたプラスチックの適用が進み, プラスチック同士あるいはプラスチックと異種材料の接合技術が重要となっている。プラスチック同士の接合法としては, 熱板・振動・超音波・レーザ等の各種溶着法が確立されており, 広く産業に普及している¹⁾。中でも, レーザ溶着法²⁾は, 高い生産性を有することから注目されており, 一部で実用化されているが³⁾, 更なる普及のためには, 接合面積の拡大・レーザ照射条件の緩和が重要な課題となっている。また, これらの溶着法の適用は, 同種あるいは熱特性の近いプラスチック同士に限定されている。そのため, 現行では, プラスチックに対する異種材料の接合は, 接着あるいは機械的締結により行われている。しかし, 生産性を向上させるため, プラスチックと異種材料の接合にも, 溶着法の適用が強く望まれている。最近, レーザによるプラスチックと金属の直接接合^{3), 4)}が開発され, 高強度の接合部の作製が可能であることが報告されているが, 異種材料の接合では被接合材間の物性差を緩和することも重要な課題と考えられる。

そこで, 筆者ら^{5), 6)}は, インサート材を用いたレーザ接合を提案した。前報⁷⁾で, インサート材として熱可塑性エラストマーを用いることで, PP/PP の同種プラスチック接合において, 透過材同士の接合・接合領域の拡大・接合条件の緩和が可能になること, 被接合材に応じたエラストマーの分子設計を行うことで, PP/SUS304 の異種材料接合が可能になることを見出した。さらに, インサート材と被

接合材の接合については, プラスチックには相溶性, 金属には極性の影響が大きいことを報告した。

本研究では, PP-Fe または Ti のレーザ接合において, 表面処理を施した金属を用い, 金属の表面状態が接合性に与える影響について検討した。

Table 1 Conditions of surface treatment for metal.

Metal	Treatment
Fe	Fe-1: Untreated
	Fe-2: Heated at 473 K-3.6 ks-in air
	Fe-3: Heated at 673 K-3.6 ks-in air
	Fe-4: Mirror polishing
	Fe-5: Mirror polishing → Heated at 473 K-86.4 ks-in 15% O ₂
Ti	Ti-1: Untreated
	Ti-2: Heated at 673 K-3.6 ks-in air
	Ti-3: Heated at 873 K-3.6 ks-in air
	Ti-4: Heated at 1073 K-3.6 ks-in air

Table 2 Conditions of laser joining.

Wavelength		808 nm
Focusing distance		100 mm
Spot diameter		600 μm
Defocusing distance		12 mm
Pressure force		0.6 MPa adjusted using the air cylinder
Experiment 1	Exposure mode	CW
	Exposure angle	75° for the joining material
	Laser power	50, 100, 150, 200, 250 W
	Joining Speed	5 mm/s
Experiment 2	Exposure mode	Pulse (N=1)
	Exposure angle	90° for the joining material
	Laser power	100 W
	Exposure time	1, 2, 3, 4, 5 s

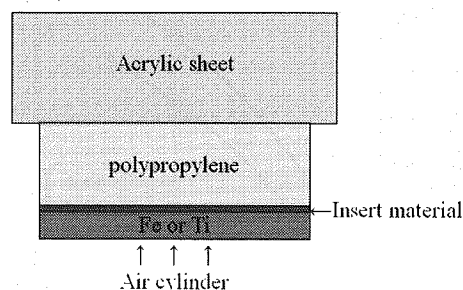


Fig. 1 Schematic drawing of experimental set of specimens.

2. 実験方法

被接合材として、ポリプロピレン(新神戸電機(株)製 コウベポリシート 厚さ 3 mm, 以下 PP), 鉄板((株)ニラコ製 純度 99.5 %, 厚さ 1 mm, 以下 Fe), チタン板((株)ニラコ製 純度 99.5 %, 厚さ 1 mm, 以下 Ti)を用いた. 金属板については, Table 1 に示す条件で酸化処理を施した. 表面処理後, 表面粗さ測定を非接触式白色干渉計(Zygo 製 New View 5000), 表面から深さ方向への元素分布分析をグロー放電発光表面分析装置((株)堀場製作所製 JY-5000RF), 表面生成物相の同定を薄膜 X 線回折装置((株)リガク製 RINT2000/PC In-plane)にて行った. インサート材としては, スチレン系の熱可塑性エラストマーをシート状に熔融し, 100 μm の厚さに調節したものを用いた. レーザ吸収率を向上させるために, インサート材にレーザ吸収色素を 1 mass%添加した.

Fig. 1 に示すように, 被接合材の間にインサート材を挟み込み(プラスチック/インサート材/金属); Table 2 に示す条件でプラスチック側からレーザ照射を行った. 熱源としては, 半導体レーザ(Laser Line 社製 LDF600-1000; 最大出力: 1 kW)を用いた. 本研究では 2 種類の実験を行った. 実験 1 では, PP/Fe の組み合わせに対し, 極性の異なるインサート材を用い, 熱源の移動速度を 5 mm/s とし, レーザの出力を 100, 150, 200 および 250 W の 4 水準で変化させ, 接合を行った. 実験 2 では, PP/Fe および PP/Ti の組み合わせに対し, 表面処理を施した金属板を用い, 熱源を固定し, レーザの出力を 100 W とし, レーザの照射時間を 1, 2, 3, 4 および 5 s の 5 水準で変化させ, 接合を行った. 得られた接合部について, 外観観察ならびにせん断試験による接合強度の評価を行った. せん断試験は, Fig. 2 に示す試料片を用い, 万能材料試験機(インストロン製 3382)にて行った(クロスヘッドスピード: 0.5 mm/min).

3. 実験結果および考察

PP/Fe の組み合わせに対し, 異なる極性を有するインサート材を用いて接合を行った. ここでいう極性とは, 官能基変性により生じた双極子モーメントのことである. 前報⁷⁾で, PP/SUS304 の組み合わせに対して, 同様の評価を行い, インサート材の極性が金属との接合に大きく影響することを示した. SUS304 では, Fe, Ni, Cr 等が混在し, 表

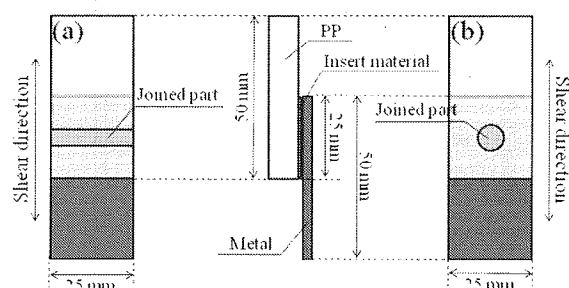


Fig. 2 Schematic drawing of shear test specimens (a) Experimental 1, (b) Experimental 2

面状態が不明瞭であるため, 本研究では Fe を用いた. インサート材は, 無変性のものを A, 分子の一部を NH_3 基で変性したものを B, 同様の個所を COOH 基で変性したものを C, B および C とは別の個所を変性することで COOH 基の量を増やしたものを D とした. つまり, インサート材は, A は無極性で, B~D は極性であり, B は塩基性, C と D は酸性の性質を有する.

A~D の 4 種類のインサート材を用いた PP/Fe 接合部のせん断強度のレーザ出力による変化を Fig. 3 に示す. いずれの試料についても, プラスチックおよびインサート材の分解等の外観不良は確認されなかった. A, B, C, D の最大せん断強度は, レーザ出力 100 W ではそれぞれ 180 N, 320 N, 480 N および 680 N となり, レーザ出力 150 W ではそれぞれ 200 N, 360 N, 610 N および 1230 N となった. しかし, それ以上のレーザ出力では, インサート材の種類によらず, せん断強度の増加は見られなかった. 本接合法では, せん断強度は, 接合面積ではなく, 最も応力の集中する接合部-未接合部界面で決定される. 実験 1 においては, この部分は一定であるため, せん断強度は飽和していると思わせる. これらの結果より, Fe に対してインサート材は, 無変性よりも変性の方が, NH_3 基変性より COOH 基変性の方が, また変性量が多い方が有効であった. つまり, インサート材の極性が金属との接合に強く影響していることが確認できた. ここで, B と D を用いた試料について, せん断試験後の外観写真を Fig. 4 に示す. 両者とも, せん断試験後, インサート材は PP 側へ付着した状態で, B ではインサート材-Fe 間での界面破壊であった. 一方, D では PP 側からはインサート材の破壊(図中の囲み部, 矢印部), Fe 側からはインサート材の染み込みが確認されたことから, インサート材が凝集破壊することが判明した. B と D では官能基の種類および量が異なることから, これらの破壊モードの差は, 官能基変性での極性によるもので, Fig. 3 で得られた接合強度を反映している. この凝集破壊を伴う接合では, 官能基-金属間での化学結合が予想されるが, これを検証するために, 赤外分光分析を用いてはく離面の分析を行った. その結果, 官能基-金属間の化学結合は検出できなかった. これは反応層が薄いことによるものと考えられる. 今後は X 線分光分析等でのより詳細な検討が必要である.

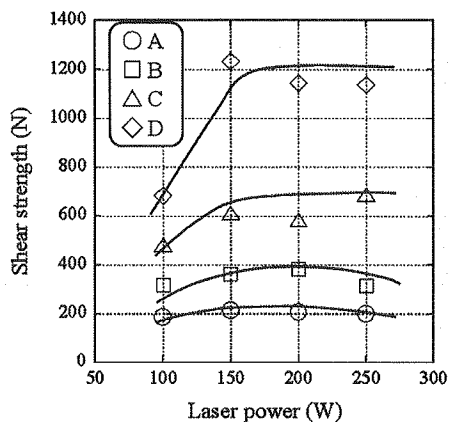


Fig. 3 Laser power dependence of shear strength of PP-Fe joining using insert material with the different polarity.

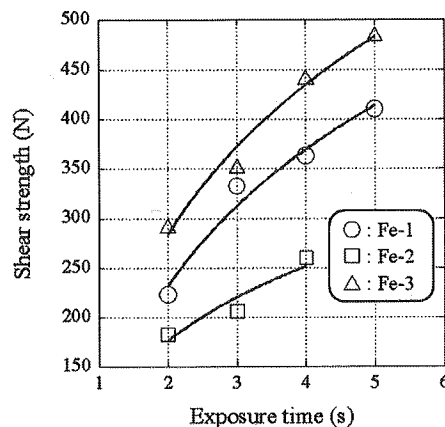


Fig. 5 Exposure time dependence of shear strength of PP-Fe joining using Fe treated under different condition.

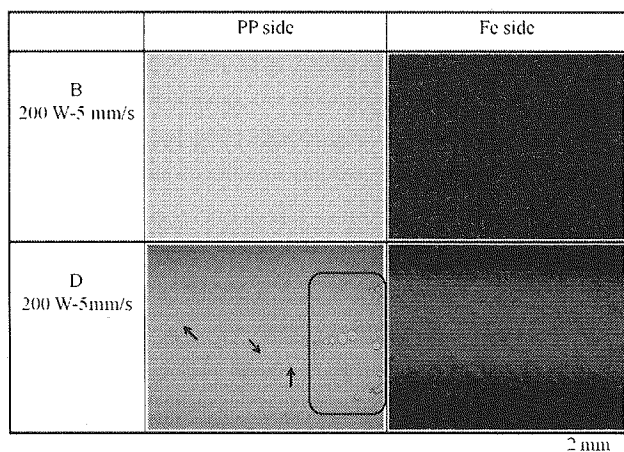


Fig. 4 Appearance of the peeling plane of PP-Fe joining.

次に、インサート材-金属間の接合に着目し、酸化処理を施した金属に対し、金属の表面状態が接合性に与える影響について調査した。官能基-金属表面のような有機-無機接合としては、機械的接合、化学接合、分子間力、静電気、拡散等が挙げられるが、これらの要素は複雑に影響し合うため、すべての要素の影響を個別に議論し、接合因子を一意的に決定することは極めて困難である。ここでは、表面粗さ、酸化膜および表層生成相に注目し接合性を議論した。

Fe-1, Fe-2 および Fe-3 について非接触式白色干渉計により得られた表面粗さ Ra (0.72×0.54 mm 範囲)は、それぞれ $0.077 \mu\text{m}$, $0.055 \mu\text{m}$ および $0.042 \mu\text{m}$ であり、酸化処理による表面の平滑化が認められた。また、GD-OES 測定より、エッチングにより O が消失するまでの時間に基づき酸化膜の厚さを比較すると、Fe-1 に対し、Fe-2 は 2 倍程度、Fe-3 は 7 倍程度の酸化膜が形成されていた。

これらの Fe とインサート材 D を用いた PP/Fe 接合部のせん断強度の照射時間による変化を Fig. 5 に示す。いずれの試料についても、プラスチックおよびインサート材の分解等の外観不良は確認できなかった。せん断強度は、Fe-1 に対して、Fe-2 では低下し、Fe-3 では向上した。このとき、レーザ出力を増加させるにつれてせん断強度が向上した。これは、先に述べたように、本接合法では、せん断強度は、接合部-未接合部界面で決定されるが、スポット接合

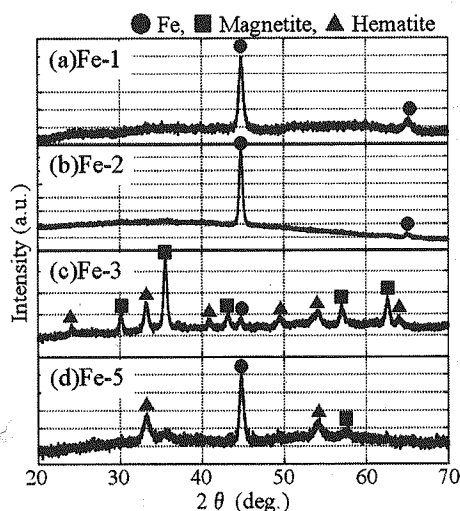


Fig. 6 X-ray diffraction profiles for the surface of Fe treated under different condition.

の場合、レーザ出力を増加させるにつれて接合面積が増加し、それに伴い接合部-未接合部界面が増加するためである。次に、Fe-4 ($Ra=0.011 \mu\text{m}$, 酸化膜 0.7 倍程度) および Fe-5 ($Ra=0.012 \mu\text{m}$, 酸化膜 3 倍程度) のせん断強度を Fe-1 と比較した。ここでは詳細には示さないが、Fe-4 では大差なかったが、Fe-5 では大きく低下した。せん断試験後ののはく離面からは、Fig. 4 と同様に、PP 側でのインサート材の破壊および Fe 側へのインサート材の染み込みは見られ、インサート材が凝集破壊することが判明したが、用いた Fe による明確な差は確認できなかった。

次に、Fe 表面の生成相を確認するために、X 線回折測定を行った。Fig. 6 に Fe 表面の 2θ 測定 ($\omega=0.3^\circ$ 固定) による X 線回折測定の結果を示す。 2θ 測定では生成相に明確な差が見られなかったため、 2θ 測定 ($\omega=0.3^\circ$ 固定) を行った。Fe の場合 (質量吸収係数 $3.02\text{E}+02$, $\text{Cu-K}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$)、本測定範囲 ($2\theta=20^\circ\sim70^\circ$) における試料表面からの X 線侵入深さは、 2θ 測定では $0.6\sim2.2 \mu\text{m}$ 程度で変化するのに対し、 2θ 測定 ($\omega=0.3^\circ$ 固定) では $0.04 \mu\text{m}$ 程度とほぼ一定であり、Fig. 6 の情報は金属の最表層の領域から得られたものである。その結果、Fe-1 および Fe-2 では Fe のみ検出されるが、Fe-1 に対して Fe-2 は、GD-OES 測定から酸化膜の厚

さの増加が確認されていることから、Fe-2 ではアモルファスの膜の生成している可能性も予想される。Fe-3 および Fe-5 では Fe の他に、マグネタイト(以下 Fe_3O_4)、ヘマタイト(以下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)が検出され、Fe-3 では Fe_3O_4 が、Fe-5 では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が多く生成していることが確認できた。つまり、用いた Fe は、最表層領域では、生成物相に大きな差があることが確認できた。

以上、Fe を酸化処理した場合、インサート材と Fe の接合性は大きく変化した。酸化処理により、表面は平滑化されるが、このレベルであれば接合強度への影響は低いと判断できる。また、酸化処理により、Fe 表面は種々の酸化物相を生成し、その種類が接合強度を大きく変化させた。つまり、酸化物相として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成した場合は、接合強度が低下し、 Fe_3O_4 が生成した場合は、逆に接合強度は向上した。コランダム構造の Fe_2O_3 は反磁性であり、スピネル構造の Fe_3O_4 はフェリ磁性であることが知られており、これらの磁化の差が、極性基である COOH 基との反応性に大きく影響していると推測される。また、せん断試験と X 線回折の結果から、接合強度に金属の最表層の生成相が強く影響しているといえる。

Ti-1、Ti-2 および Ti-4 について非接触式白色干渉計により得られた表面粗さ R_a (0.72×0.54 mm 範囲)は、それぞれ $0.28 \mu\text{m}$ 、 $0.26 \mu\text{m}$ および $0.31 \mu\text{m}$ であり、酸化処理による表面粗さの大きな差は認められなかった。また、GD-OES 測定により酸化膜の厚さを比較した結果、Ti-1 に対し、Ti-2 は 2 倍程度であった。酸素中 610°C 以上では Ti は酸化チタンなることが知られており⁸⁾、GD-OES 測定でも Ti-4 は、Ti-1 と比較して、Ti および O の比が大きく変化した。

Fig. 7 に、Ti 表面の 2θ 測定 ($\omega=0.3^\circ$ 固定)による X 線回折測定の結果を示す。 2θ 測定の結果では、Ti-4 でルチルが同定されたが、Ti-1~Ti-3 では生成相に明確な差が見られなかった。一方、 2θ 測定では、Ti-1、Ti-2 では生成物に大差なく、Ti および若干のルチルが同定され、Ti-3 ではルチルが多くなり、Ti-4 ではルチルのみが同定された。Ti の場合(質量吸収係数 $2.00\text{E}+02$, $\text{Cu-K}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$)、本測定範囲 ($2\theta=20^\circ\sim70^\circ$)における試料表面からの X 線侵入深さは、 2θ 測定では $1.0\sim3.3 \mu\text{m}$ 程度で変化するのに対し、 2θ 測定 ($\omega=0.3^\circ$ 固定)では $0.06 \mu\text{m}$ 程度とほぼ一定である。

これらの Ti とインサート材 D を用いた PP/Ti 接合部のせん断強度の照射時間による変化を Fig. 8 に示す。いずれの試料についても、プラスチックおよびインサート材の分解等の外観不良は確認できなかった。せん断強度は、Ti-1 に対して、Ti-2、Ti-4 とともにせん断強度が向上し、処理温度が高いほどせん断強度が高くなった。ここで、Ti-1 と Ti-4 を用いた試料について、せん断試験後のはく離の外観写真を Fig. 9 に示す。Ti-1 では、Ti 側でインサート材の染み込みが若干見られる程度であるが、Ti-4 では、PP 側でインサート材の破壊、Ti 側でインサート材の染み込みとインサート材自体の付着が確認できた。

以上、Ti を酸化処理した場合、インサート材と Ti の接合性は大きく変化した。Ti についても Fe と同様に、酸化処

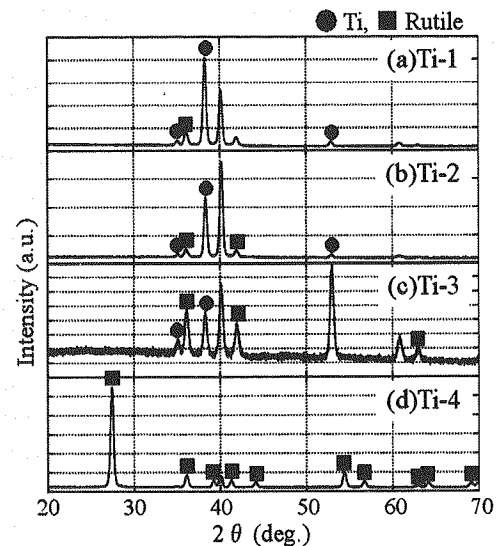


Fig. 7 X-ray diffraction profiles for the surface of Ti treated under different condition.

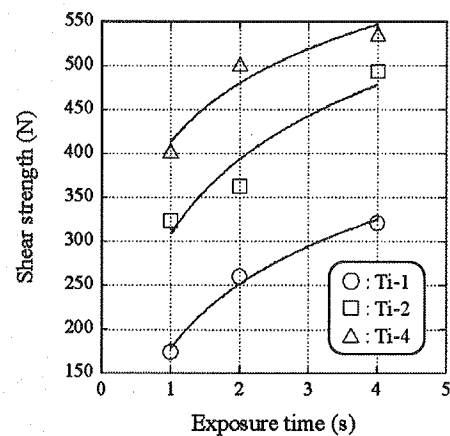


Fig. 8 Exposure time dependence of shear strength of PP-Ti joining using Ti treated under different condition.

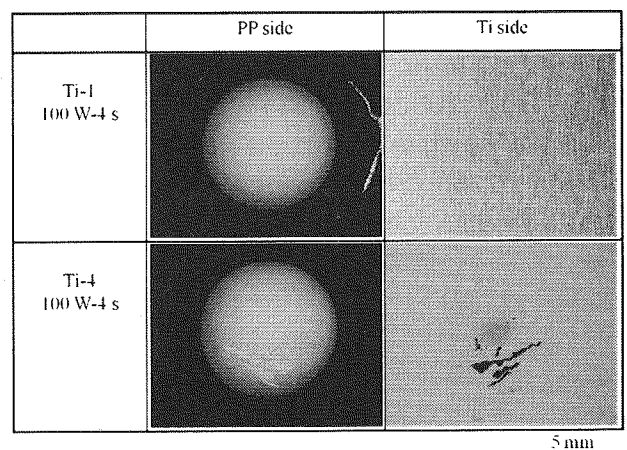


Fig. 9 Appearance of the peeling plane of PP-Ti joining.

理による表面粗さの変化は確認できるが、接合強度への影響は低いと判断できる。酸化処理により、Ti 表面は種々の酸化物相を生成し、その種類が接合強度を大きく変化させた。酸化膜の厚さが増加した場合、接合強度が向上したが、これは、Fe の場合とは逆の傾向である。また、酸化物相と

して、ルチルが生成した場合は、接合強度は向上した。ルチルは、 $\text{Ti}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ のイオン性の強い構造をとることが知られており、それにより極性基である COOH 基との反応性が高まったと推測される。

ここで、本接合法におけるインサート材と金属の接合、つまり COOH 基と金属表面の接合(反応)について考察する。 COOH 基と金属表面との反応性は、金属の表面処理により大きく変化した。その際、酸化物相の生成は、反応性に大きく影響した。酸化膜の影響は、金属種によりその傾向は異なり、Fe の場合は低下し、Ti の場合は向上することから、金属素地の密度と比較して、酸化膜のそれが疎になる場合は反応性が低下し、それが密になる場合は反応性が向上すると考えられる。これには、金属の表面電荷が影響していると推測されるが、金属の表面電荷を正確に測定することは困難であり、今後より詳細な検討が必要である。また、酸化物相の生成は、反応性に大きく影響し、酸化物相の極性が高いほど接合性も高くなった。特に、X 線回折の結果から、反応には、表層から数十 nm 領域の生成物相の極性が重要であると推測される。また、極性については、磁化および電荷のどちらによるものでも有効であることがわかった。つまり、金属あるいは被接合材に対して、酸化処理に限らず、極性を付与する処理を行うことで接合性は向上すると考えられる。

今回、インサート材の極性に加え、金属の最表層が、インサート材-金属接合に大きく影響することが確認できた。つまり それらの極性の制御により、接合特性の向上・接合品質の保証が実現できる。そのための手段としては、被接合材に対しては、酸化処理を含めた表面処理が有効であると考えられる。今後は、金属への表面処理を利用し、金属表面の活性基に注目した検討を行う。

4. 結 言

本研究では、PP-Fe または Ti の接合について、表面処理を施した金属を用い、金属の表面状態が接合性に与える影響について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) PP/Fe の組み合わせについて、極性の異なる 4 種類のインサート材を用いて接合を行った。その結果、

インサート材として、未変性よりも変性の方が、 NH_3 基変性より COOH 基変性の方が、また変性量が多い方が有効であることが確認できた。つまり、インサート材の極性が金属との接合に強く影響することが明らかになった。

- (2) PP/Fe の組み合わせについて、表面処理を施した Fe を用いて接合を行った結果、未処理 Fe を用いた場合と比較して、酸化処理による表面形成相に依存して接合強度が変化した。つまり、金属表面の酸化膜および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成は接合強度を低下させ、 Fe_3O_4 の生成は接合強度を向上させた。
- (3) PP/Ti の組み合わせについて、表面処理を施した Ti を用いて接合を行った結果、未処理 Ti を用いた場合と比較して、酸化処理による表面形成相に依存して接合強度が向上した。その際、金属表面の酸化膜およびルチルの生成は接合強度を向上させた。
- (4) インサート材と金属との接合性、つまり COOH 基と金属表面との反応性は、極性を利用したものであり、インサート材および金属表面の極性を高めることで、より強固なものになり得ることが判明した。

参 考 文 献

- 1) Akihiko Tsuboi: Journal of the Japan Society of Polymer Processing, Applications of Laser Plastics Welding in Automotive Parts, **18-6**, (2006), 380-384.
- 2) Kazuhisa Mikame: Laser Welding of Plastic Parts, Journal of Japan Laser Processing Society, **14-4**, (2007), 1-5.
- 3) Yousuke Kawahito, Seiji Katayama, Akio Tange, Shyuji Kubota: Laser Direct Joining of Metal and Optically-Transparent Plastic, Proceedings of the 67th Laser Materials Processing Conference, (2006), 35-39.
- 4) Yousuke Kawahito, Seiji Katayama: Laser-Assisted Metal and Plastic Joining, Smart Processing Technology, **2**, (2008), 19-22.
- 5) Yutaka Mitooka, Kazuya Nagata, Makoto Hino: 特願 2006-177613
- 6) Yutaka Mitooka, Kazuya Nagata, Makoto Hino, Kazuya Fujita, Kazuto Urakami: 特願 2006-273540
- 7) Yutaka Mitooka, Kazuya Nagata, Makoto Hino: Laser Joining of Different Materials Using Insert Materials, Journal of Japan Laser Processing Society, **14-4**, (2007), 40-44.
- 8) 理化学辞典, (1995), 岩波書店, 783-784.