



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113272129 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(21) 申请号 201980088478.5

(22) 申请日 2019.11.07

(30) 优先权数据

2019-001657 2019.01.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/043575 2019.11.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/144928 JA 2020.07.16

(71) 申请人 株式会社电装

地址 日本爱知县

(72) 发明人 齐藤大未 近藤宏司 宫野博宇

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 金世煜 李书慧

(51) Int.Cl.

B32B 15/04 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 15/20 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C23C 22/66 (2006.01)

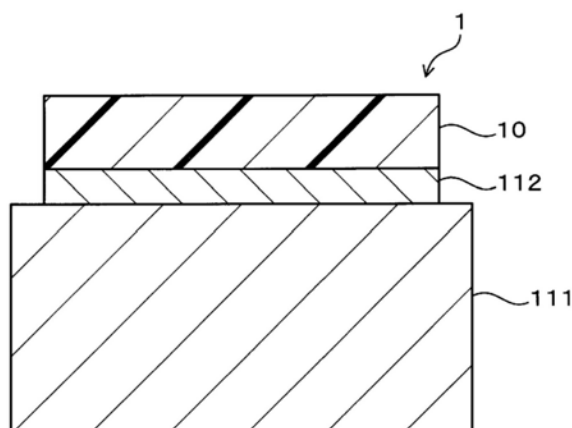
权利要求书1页 说明书13页 附图18页

(54) 发明名称

接合结构体及其制造方法

(57) 摘要

接合结构体(1)具有由铝或者铝合金构成的第1基材(111)、形成于第1基材(111)的表面的第1薄膜层(112)和在第1薄膜层(112)的表面结合的树脂粘接层(10)。第1薄膜层(112)由具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成。树脂粘接层(10)包含含有来自离子聚合的结构部位的树脂或者能脱水缩合的树脂。



1. 一种接合结构体(1), 具有:
由铝或者铝合金构成的第1基材(111)、
形成于所述第1基材的表面的第1薄膜层(112)、以及
在所述第1薄膜层的表面结合的树脂粘接层(10),
所述第1薄膜层由具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成,
所述树脂粘接层包含含有来自离子聚合的结构部位的树脂或者能脱水缩合的树脂。
2. 根据权利要求1所述的接合结构体, 其中, 所述金属元素包含Al。
3. 根据权利要求1或2所述的接合结构体, 其中, 所述第1薄膜层的Ca含量为20质量%以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的接合结构体, 所述第1薄膜层的膜厚为2nm~25nm。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的接合结构体, 进一步具有由铝或者铝合金构成的第2基材(121)和形成于所述第2基材的表面的第2薄膜层(122),
所述第2薄膜层由所述硅酸盐玻璃构成,
所述树脂粘接层也结合在所述第2薄膜层的表面。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的接合结构体, 其中, 所述树脂粘接层的厚度为10mm以下。
7. 根据权利要求1~5中任一项所述的接合结构体, 其中, 所述树脂粘接层的厚度为2mm以下。
8. 一种接合结构体的制造方法, 具有如下工序:
准备工序, 使表面形成有由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层的由铝或者铝合金构成的第1基材(111)与碱性的硅酸盐溶液接触, 将所述氧化被膜层转变为由具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成的第1薄膜层(112), 由此准备表面形成有所述第1薄膜层的由所述铝或者所述铝合金构成的所述第1基材;
层叠工序, 得到依次层叠了所述第1基材的所述第1薄膜层、由树脂粘接材料形成的树脂粘接材料层的层叠体, 所述树脂粘接材料通过固化成为含有来自离子聚合的结构部位的树脂或者能脱水缩合的树脂; 以及
粘接工序, 加热所述层叠体, 在所述第1薄膜层与所述树脂粘接材料层的界面发生化学反应后, 进一步提高加热温度使所述树脂粘接材料层固化, 形成结合于所述第1薄膜层的表面的树脂粘接层(10)。
9. 根据权利要求8所述的接合结构体的制造方法, 其中, 所述硅酸盐溶液的硅酸盐浓度为0.1mol/L~1.5mol/L。
10. 根据权利要求8或9所述的接合结构体的制造方法, 其中, 所述硅酸盐溶液的pH为10~14。
11. 根据权利要求8~10中任一项所述的接合结构体的制造方法, 其中, 所述硅酸盐溶液的温度为35℃以上。
12. 根据权利要求8~11中任一项所述的接合结构体的制造方法, 其中, 与所述硅酸盐溶液的接触时间为15秒以上。

接合结构体及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请以在2019年1月9日申请的日本申请编号2019-001657号为基础,将其记载内容援引于此。

技术领域

[0003] 本公开涉及接合结构体及其制造方法。

背景技术

[0004] 以往,通过树脂粘接层将铝合金基材彼此粘接而成的接合结构体广为人知。

[0005] 此外,现有的专利文献1中记载了一种接合结构体,具备铝合金基材、形成于其表面的碱性交流电解氧化被膜、和在碱性交流电解氧化被膜上接合的热塑性树脂成型体,具有热塑性树脂成型体的一部分进入到碱性交流电解氧化被膜的表面的小孔中的结构。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2018-70940号公报

发明内容

[0009] 以往广为人知的接合结构体通过使构成树脂粘接层的树脂进入基材表面的表面凹凸所引起的锚定效应而接合。但是,由这样的锚定效应所得到的接合,强度随着表面凹凸的状态而变化。因此,很难将基材与树脂粘接层稳固地接合。

[0010] 本公开的目的在于提供能够将铝或者铝合金制的基材和树脂粘接层稳固地接合的接合结构体以及提供适合该接合结构体的制造的制造方法。

[0011] 本公开的一个方式是接合结构体,具有:由铝或者铝合金构成的第1基材、形成于上述第1基材的表面的第1薄膜层以及在上述第1薄膜层的表面结合的树脂粘接层,

[0012] 上述第1薄膜层由具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成,

[0013] 上述树脂粘接层包含含有来自离子聚合的结构部位的树脂或者能脱水缩合的树脂。

[0014] 本公开的另一方式是接合结构体的制造方法,具备如下工序:

[0015] 准备工序,使表面形成有由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层的由铝或者铝合金构成的第1基材与碱性的硅酸盐溶液接触,将上述氧化被膜层转变为由具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成的第1薄膜层,由此准备在表面形成有上述第1薄膜层的由上述铝或者上述铝合金构成的上述第1基材;

[0016] 层叠工序,得到依次层叠上述第1基材的上述第1薄膜层、由树脂粘接材料形成的树脂粘接材料层的层叠体,所述树脂粘接材料通过固化成为含有来自离子聚合的结构部位的树脂或者能脱水缩合的树脂;

[0017] 粘接工序,加热上述层叠体,在上述第1薄膜层与上述树脂粘接材料层的界面发生化学反应后,进一步提高加热温度使上述树脂粘接材料层固化,形成结合于上述第1薄膜层的表面的树脂粘接层。

[0018] 上述接合结构体具有上述构成。因此,根据上述接合结构体,能够将由铝或者铝合金构成的第1基材与树脂粘接层稳固地接合。考虑这是因为以下的理由。

[0019] 具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的第1薄膜层的硅酸盐玻璃在第1薄膜层与树脂粘接层结合前的阶段,在表面具有因金属元素的固溶而产生的阴离子部位或者阳离子部位、 O^- 、OH基(羟基)等活性部位。另外,含有来自离子聚合的结构部位的树脂在第1薄膜层与树脂粘接层结合时,能够与硅酸盐玻璃的阴离子部位发生离子性反应或者与阳离子部位发生离子性反应。因此,树脂粘接层包含含有来自离子聚合的结构部位的树脂时,能够通过离子键将第1薄膜层与树脂粘接层结合。另外,能脱水缩合的树脂具有OH基,第1薄膜层与树脂粘接层结合时,与硅酸盐玻璃表面的OH基发生脱水缩合反应。因此,树脂粘接层含有能脱水缩合的树脂时,能够将第1薄膜层与树脂粘接层通过共价键结合。

[0020] 另一方面,在第1基材与第1薄膜层之间,第1基材中含有的Al元素与第1薄膜层的Si元素能够形成化学键(Al—Si键),和/或,第1基材中含有的Al元素与第1薄膜层的O元素能够形成化学键(Al—O键)。因而,根据上述接合结构体,能够将由铝或者铝合金构成的第1基材与树脂粘接层稳固接合。

[0021] 上述接合结构体的制造方法具有上述工序。因此,能够制造由铝或者铝合金构成的第1基材和树脂粘接层稳固接合的接合结构体。另外,通常,铝或者铝合金即便除去氧化被膜层也会立即形成氧化被膜层,因此很难充分除去氧化被膜层。上述准备工序中,同时进行氧化被膜层的除去与第1薄膜层的生成,第1基材与第1薄膜层之间很难残留氧化被膜层。因此,根据上述接合结构体的制造方法,能够保证第1基材与第1薄膜层之间的化学键。另外,根据上述粘接工序,在低于树脂粘接材料的固化温度的温度下在第1薄膜层与树脂粘接材料层的界面发生化学反应。因此,根据上述接合结构体的制造方法,能够抑制由树脂粘接层的过热所致热劣化。

[0022] 应予说明,权利要求中记载的括弧内的附图标记表示与后述的实施方式记载的具体手段的对应关系,不是限定本公开的技术的范围。

附图说明

[0023] 本公开的上述目的和其他的目的、特征、优点参照附图通过下述的详细记载而更加明确。其附图如下,

[0024] 图1是表示实施方式1的接合结构体的示意图,

[0025] 图2是表示实施方式1的接合结构体的化学结构的一个例子的示意图,

[0026] 图3是表示图2中示出的接合结构体中第1薄膜层和树脂粘接层结合前的化学结构的一个例子的示意图,

[0027] 图4是说明第1薄膜层与树脂粘接层间的界面反应机理的一个例子的说明图,

[0028] 图5是表示实施方式1的接合结构体的化学结构另一个例子的示意图,

[0029] 图6是表示图5中示出的接合结构体在第1薄膜层与树脂粘接层结合前的化学结构的一个例子的示意图,

- [0030] 图7是表示实施方式2的接合结构体的示意图，
- [0031] 图8是通过具体例说明实施方式3的接合结构体的制造方法的准备工序的说明图，
- [0032] 图9是实验例1的接合强度评价的说明图，(a)是测定拉伸剪切强度时的试验片，(b)是表示接合强度评价结果的图，
- [0033] 图10是实验例2中试料2-1的TEM-EDS(透射式电子显微镜-能量色散型X射线分析)的截面解析结果，(a)为明场图像，(b)为O元素分布图像，(c)为Al元素分布图像，(d)为Si元素分布图像，
- [0034] 图11是表示实验例2中TEM-EDS在试料2-1的厚度方向的线分析结果的图，
- [0035] 图12是实验例3中使用表面改性探针的扫描式探针显微镜的表面观察结果，(a)为未经硅酸盐处理的试料2-1C表面的吸附力图像，(b)为经硅酸盐处理的试料2-1表面的吸附力图像，
- [0036] 图13是实验例4中的通过ATR法得到的FT-IR光谱，(a)为使用表面没有基于硅酸盐处理的薄膜层的Al时的光谱，(b)为使用表面具有硅酸盐处理的薄膜层的Al时的光谱，
- [0037] 图14是表示实验例5中树脂粘接层的厚度与初始拉伸剪切强度的关系的图，
- [0038] 图15是表示实验例6中带接头的配管试料的制作顺序的图，
- [0039] 图16是实验例6中硅酸盐溶液的pH与应用了接合结构体的带接头的配管的耐压强度的关系的图，
- [0040] 图17是实验例7中试料7-1、试料7-1C的差示扫描量热测定(DSC)的结果，
- [0041] 图18是将被图17的圆圈圈出的部分放大的放大图，
- [0042] 图19是表示实验例8中与硅酸盐溶液的接触时间与硅酸盐溶液的温度的关系的图。

具体实施方式

[0043] (实施方式1)

[0044] 使用图1~图5对实施方式1的接合结构体进行说明。如图1例示，本实施方式的接合结构体1具有第1基材111、第1薄膜层112和树脂粘接层10。以下，对其进行详细说明。

[0045] 第1基材111由铝或者铝合金(以下，有时统一称为铝合金等。)构成。作为第1基材111，具体而言，可以举出由铝或者铝合金构成的各种形状的部件的基材等。作为铝合金，例如，可以举出1000系Al合金、2000系Al合金、3000系Al合金、4000系Al合金、5000系Al合金、6000系Al合金、7000系Al合金等。作为各种形状的部件，例如，可以举出管状部件、具有插入管状部件的孔的部件、板状部件等。

[0046] 第1薄膜层112形成在第1基材111的表面。第1薄膜层112配置在第1基材111与粘接树脂层10之间，与第1基材111和粘接树脂层10结合。第1薄膜层112具体而言设置于第1基材111的表面中粘接树脂粘接层10的粘接面部分。换句话说，根据粘接面部分的大小，第1薄膜层112可以在第1基材111的表面部分形成，可以在第1基材111的表面的整面形成。形成第1薄膜层112的第1基材111的表面(铝合金等的表面)部分基本上没有被氧化被膜层覆盖。应予说明，只要能够得到本公开的效果，也可以存在氧化被膜层。

[0047] 第1薄膜层112由硅酸盐玻璃构成。硅酸盐玻璃中具有与Si(硅)不同的价数的金属元素进行了固溶。换句话说，金属元素是掺杂于硅酸盐玻璃的掺杂剂。作为金属元素，具体

而言,例如,可以例示Al(铝)、Mg(镁)、Na(钠)、Zn(锌)、Ni(镍)等。可以使它们中的1种或者2种以上固溶。应予说明,金属元素至少可以包含Al元素。根据该构成,具有硅酸盐玻璃表面的活性提高以及容易通过表面形成有由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层的铝合金等的硅酸盐处理形成第1薄膜层112等优点。应予说明,Al元素进行了固溶的硅酸盐玻璃通常被称为铝硅酸盐玻璃。另外,金属元素的价数小于Si的价数的情况下,可以将硅酸盐玻璃阴离子化,金属元素的价数大于Si的价数的情况下,可以将硅酸盐玻璃阳离子化。

[0048] 树脂粘接层10包含含有来自离子聚合的结构部位的树脂或者能脱水缩合的树脂而构成。

[0049] 含有来自离子聚合的结构部位的树脂只要含有1个以上来自离子聚合的结构部位,就可以含有来自离子聚合以外的聚合的结构部位。另外,来自离子聚合的结构部位不仅是树脂的分子结构部分,还可以包含将树脂聚合时使用的固化剂、反应助剂等。应予说明,离子聚合可以是阳离子聚合,也可以是阴离子聚合。作为含有来自离子聚合的结构部位的树脂,具体而言,可以举出环氧树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂等。这些当中,优选为环氧树脂。环氧树脂材料具有环氧基,所以在第1薄膜层与树脂粘接层结合时,能够通过第1薄膜层的 O^- 、 Al^- 等阴离子部位的离子性反应(对应的阳离子部位为 C^+)而产生离子键,也可以通过与第1薄膜层的OH基的化学反应而产生共价键。因此,根据该构成,容易得到稳固的接合力。应予说明,含有来自离子聚合的结构部位的树脂为环氧树脂时,来自离子聚合的结构部位可以是来自环氧树脂材料的主剂的主剂部位,也可以是来自固化剂的固化剂部位。

[0050] 能脱水缩合的树脂基本上具有OH基(羟基)。因此,能脱水缩合的树脂在第1薄膜层与树脂粘接层结合时,能够与在硅酸盐玻璃表面存在的OH基(也称为Si—OH基)发生脱水缩合反应(也称为硅烷醇反应)。作为能脱水缩合的树脂,具体而言,可以举出有机硅树脂、聚酯树脂等。这些当中,从缩合反应性良好等观点考虑,优选有机硅树脂。

[0051] 接合结构体1具有上述构成。因此,根据接合结构体1,能够将由铝或者铝合金构成的第1基材111和树脂粘接层10稳固地接合。考虑这是因为以下的理由。

[0052] 具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的第1薄膜层112的硅酸盐玻璃在第1薄膜层112与树脂粘接层10结合前的阶段,在表面具有因金属元素的固溶而产生的阴离子部位或者阳离子部位、 O^- 、OH基(羟基)等活性部位。另外,含有自离子聚合的结构部位的树脂在第1薄膜层112与树脂粘接层10结合时,能够与硅酸盐玻璃的阴离子部位发生离子性反应或者与阳离子部位发生离子性反应。因此,树脂粘接层10包含含有来自离子聚合的结构部位的树脂的情况下,能够将第1薄膜层112与树脂粘接层10通过离子键结合。另外,能脱水缩合的树脂具有OH基,在第1薄膜层112与树脂粘接层10结合时,能够与硅酸盐玻璃表面的OH基发生脱水缩合反应。因此,树脂粘接层10含有能脱水缩合的树脂的情况下,能够将第1薄膜层112与树脂粘接层10通过共价键结合。

[0053] 另一方面,第1基材111与第1薄膜层112之间,第1基材111中含有的Al元素与第1薄膜层的Si元素能够形成化学键(Al—Si键),和/或,第1基材111中含有的Al元素与第1薄膜层112的O元素能够形成化学键(Al—O键)。因而,根据接合结构体1,能够将由铝或者铝合金构成的第1基材111和树脂粘接层10稳固接合。

[0054] 使用图2~图5对上述的接合结构体1的作用效果中第1薄膜层112与树脂粘接层10

的结合进行更具体的说明。首先,使用图2~图4,第1薄膜层112由Al元素进行了固溶的硅酸盐玻璃即铝硅酸盐玻璃构成,使用树脂粘接层10包含环氧树脂作为含有来自离子聚合的结构部位的树脂的情况为例进行说明。

[0055] 如图3所例示,第1薄膜层112的铝硅酸盐玻璃在第1薄膜层112与树脂粘接层10结合前的阶段,在表面具有由Al元素的固溶而产生的 Al^- 、 O^- 、OH基(Si—OH基)等活性部位。另外,图2例示的环氧树脂材料由图3示出的主剂(这里例如,2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二缩水甘油醚,有时称为BPADGE。)和固化剂(这里,例如,双氰胺,有时称为DYCI。)的固化物构成。环氧树脂材料的环氧基如图2、图4例示,第1薄膜层112与树脂粘接层10结合时,与铝硅酸盐玻璃的阴离子部位即 O^- 、 Al^- 发生离子性反应。因此,图2例示的接合结构体1中,能够将第1薄膜层112与树脂粘接层10可以通过离子键结合(图2中的虚线的圆圈的部分)。应予说明,环氧树脂材料的环氧基如图4例示,也可以通过与铝硅酸盐玻璃表面的OH基的化学反应而产生共价键。

[0056] 接下来,使用图5、图6使用对第1薄膜层112由Al元素进行了固溶的硅酸盐玻璃即铝硅酸盐玻璃构成,树脂粘接层10包含有机硅树脂作为能脱水缩合的树脂的情况为例进行说明。

[0057] 如图6例示,第1薄膜层112的铝硅酸盐玻璃在第1薄膜层112与树脂粘接层10结合前的阶段,在表面具有OH基(Si—OH基)。另外,图5中例示的有机硅树脂如图6例示在第1薄膜层112与树脂粘接层10结合前的阶段,表面具有OH基(Si—OH基)。因此,有机硅树脂如图5例示,第1薄膜层112与树脂粘接层10结合时,能够与铝硅酸盐玻璃表面的OH基发生脱水缩合反应。因此,图5中例示的接合结构体1中,能够通过共价键将第1薄膜层112与树脂粘接层10结合。

[0058] 此外,上述中,使用图2~图6对本实施方式的接合结构体1的具体例进行了说明,但本实施方式的接合结构体1的构成不限于图2~图6。即,根据固溶在硅酸盐玻璃中的金属元素,树脂接合层10中包含的含有来自离子聚合的结构部位树脂、能脱水缩合的树脂的种类等,可以参考图2~图6、其他记载、申请时的技术常识等来理解该接合结构体的界面反应。另外,接合后的状态与接合前的状态中化学键的状态不同,图2和图3、图5和图6中,为了方便,对接合前的状态的部位也附上与接合后的状态的部位所附上的符号相同的符号。

[0059] 接合结构体1中,第1薄膜层112的Ca含量可以为20质量%以下。Ca含量与结合树脂粘接层10前的硅酸盐玻璃表面存在的OH基有关,Ca含量多时,存在OH基的量减少,结合树脂粘接层10前的硅酸盐玻璃的表面活性降低的趋势。根据上述构成,容易提高结合树脂粘接层10前的硅酸盐玻璃表面的活性点数,使硅酸盐玻璃与树脂粘接材料充分发生界面反应,容易增加第1薄膜层112与树脂粘接层10的共价键的结合位置。因此,根据该构成,第1基材111与树脂粘接层10容易稳固地接合。应予说明,上述的Ca含量是相对于第1薄膜层112的的质量的Ca的质量比例。Ca含量可以通过TEM—EDS(透射式电子显微镜—能量色散型X射线分析)测定。

[0060] 第1薄膜层112的Ca含量可以优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。应予说明,从上述的观点考虑,Ca含量越低越好,因此Ca含量的下限没有特别限制。但是,Ca是容易混入硅酸盐玻璃中的元素,有时完全除去花费成本。因此,Ca例如可以作为不可避免的杂质而含有,另外,可以含有1质量%以上。

[0061] 接合结构体1中,第1薄膜层112的膜厚可以为2nm~25nm。根据该构成,第1基材111与树脂粘接层10容易稳固地接合。另外,具有Al和Si的浓度梯度混合至第1基材111与第1薄膜层112的表面而强度增强等优点。从容易抑制Al过量存在于第1薄膜层112的表面等的观点考虑,第1薄膜层111的膜厚可以优选为3nm以上,更优选为4nm以上,进一步优选为5nm以上。另外,从因第1薄膜层比较硬的玻璃,当较厚时发生破裂的可能性高等的观点考虑,第1薄膜层111的膜厚可以优选为23nm以下,更优选为20nm以下,进一步优选为15nm以下。应予说明,第1薄膜层111的膜厚的通过TEM-EDS的截面的元素分布和厚度方向的线分析求出分10个位置的膜厚测定值的平均值。

[0062] 接合结构体1中,树脂粘接层10的厚度可以为10mm以下。根据该构成,具有从容易抑制界面的腐蚀等优点。从树脂粘接层10的强度提高等观点考虑,树脂粘接层10的厚度可以优选为5mm以下,更优选为2mm以下,进一步优选为1mm以下,更进一步优选为0.5mm以下。应予说明,树脂粘接层10的厚度是通过千分尺求出的5个位置的厚度测定值的平均值。

[0063] (实施方式2)

[0064] 使用图7对实施方式2的接合结构体进行说明。应予说明,实施方式2以后使用的符号中的与已经说明的实施方式所使用的符号相同的符号,只要没有特别说明,就表示是与已经说明的实施方式中的构成要素相同的构成要素等。

[0065] 如图7例示,本实施方式的接合结构体1与实施方式1的接合结构体1同样具有第1基材111、第1薄膜层112、树脂粘接层10。本实施方式的接合结构体1进一步具有由铝或者铝合金构成的第2基材121和形成于第2基材121的表面的第2薄膜层122。第2薄膜层122由上述的硅酸盐玻璃构成,树脂粘接层10也与第2薄膜层122的表面结合。

[0066] 第2基材121可以参照上述的第1基材111的记载同样地构成。第2薄膜层122可以参照上述的第1薄膜层112的记载同样地构成。树脂粘接层10与第2薄膜层122的结合,可以参照有关上述的粘接树脂层10与第1薄膜层112的结合的记载同样地构成。其他的构成也可以参照实施方式1的记载同样地构成。应予说明,本实施方式中,第2基材121可以由与第1基材111相同的铝合金等构成,也可以由不同的铝合金等构成。另外,第2薄膜层122可以由与第1薄膜层112相同的硅酸盐玻璃构成,也可以由不同的硅酸盐玻璃构成。

[0067] 根据本实施方式的接合结构体1,可以将由铝或者铝合金构成的第1基材111与由铝或者铝合金构成的第2基材121通过在它们之间夹着树脂粘接层10而稳固地接合。其他的作用效果与实施方式1相同。

[0068] 本实施方式的接合结构体1中,树脂粘接层10的厚度可以为2mm以下。换句话说,将第1基材111与第2基材121相互接合的情况下,在第1基材111与第2基材121之间形成的树脂粘接层10的厚度可以为2mm以下。根据该构成,得到容易确保第1基材111与第2基材121之间高的初始拉伸剪切强度、第1基材111与第2基材121的接合强度优异的接合结构体1。

[0069] 从容易确保高的初始拉伸剪切强度以及密封性提高的等观点出发,树脂粘接层10的厚度优选为1.5mm以下,更优选为1mm以下,进一步优选为500μm以下,更进一步优选为400μm以下。另外,从容易通过温度变化而使在第1基材111与第2基材121之间产生的应力缓和等观点考虑,树脂接合层10的厚度可以优选为1μm以上,更优选为5μm以上,进一步优选为20μm以上。应予说明,树脂粘接层10的厚度是通过千分尺求出的5位置的厚度测定值的平均值。

[0070] (实施方式3)

[0071] 使用图8对实施方式3的接合结构体的制造方法进行说明。

[0072] 本实施方式的接合结构体的制造方法(以下,有时简称为本制造方法)具有准备工序、层叠工序和粘接工序。以下,对其进行详细说明。应予说明,本实施方式的说明中,可以适当地参照实施方式1和2的说明。

[0073] <准备工序>

[0074] 准备工序是使表面形成有由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层的由铝或者铝合金构成的第1基材与碱性的硅酸盐溶液接触,将氧化被膜层转变为由具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成的第1薄膜层,从而准备在表面形成有第1薄膜层的由铝或者铝合金构成的第1基材的工序。

[0075] 硅酸盐溶液具体而言可以为硅酸盐水溶液。作为硅酸盐溶液中含有的硅酸盐,例如可以例示硅酸钠(包括水玻璃、偏硅酸钠、原硅酸钠等)等。这些可以含有1种或者2种以上。这些硅酸盐中从容易控制Si与Na的存在比等的观点考虑,作为合适的例子可以举出硅酸钠。应予说明,上述的各种掺杂剂在硅酸钠中发生复分解反应,因此希望少量保留。

[0076] 从确保形成于铝合金等的表面的第1薄膜层的膜厚,除去由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层等观点考虑,硅酸盐溶液的硅酸盐浓度可以优选为 0.1mol/L 以上,更优选为 0.2mol/L 以上,进一步优选为 0.3mol/L 以上。另外,从如果浓度过高则可能蚀刻Al表面而使其粗糙化等的观点考虑,硅酸盐溶液的硅酸盐浓度可以优选为 1.5mol/L 以下,更优选为 1mol/L 以下,进一步优选为 0.5mol/L 以下。

[0077] 从使由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层溶解并且促进Al元素进行了固溶的硅酸盐玻璃的析出等的观点考虑,硅酸盐溶液制备成碱性。作为将硅酸盐溶液制备成碱性的方法,例如,可以例示将氢氧化钠等能够释放氢氧化物离子的碱性的化合物添加到硅酸盐溶液中的方法等。另外,根据使用的硅酸盐的种类,有时因水解而显示碱性。

[0078] 从硅酸盐溶液的稳定化等观点考虑,硅酸盐溶液的pH可以优选为10以上,更优选为11以上,进一步优选为更优选为12以上。应予说明,从Si的电位-pH平衡图可以看出如果pH为10以上,优选为11以上,则硅酸盐溶液容易稳定化。另外,从更容易促进析出的硅酸盐玻璃中的Al的固溶、抑制析出的硅酸盐玻璃的溶解、确保膜厚等观点考虑,硅酸盐溶液的pH可以优选为14以下,更优选为13.5以下,进一步优选为13以下。

[0079] 从促进充分的硅酸盐玻璃的析出等观点考虑,硅酸盐溶液的温度可以优选为 35°C 以上,更优选为 40°C 以上,进一步优选为 50°C 以上。另外,从提高接合结构体的制造时的硅酸盐溶液的操作性、提高安全性等观点考虑,硅酸盐溶液的温度优选为 90°C 以下,更优选为 70°C 以下,进一步优选为 60°C 以下可以。

[0080] 作为使形成有氧化被膜层的第1基材与硅酸盐溶液接触的方法,例如,可以举出使形成有氧化被膜层的第1基材整体浸渍在硅酸盐溶液的方法,将第1基材的氧化被膜层浸渍在硅酸盐溶液的方法,向氧化被膜层喷雾硅酸盐溶液的方法等。从薄膜层的成膜性、膜质等观点考虑,优选可以采用比较简单的将形成有氧化被膜层的第1基材整体浸渍于硅酸盐溶液的方法。应予说明,使形成有氧化被膜层的第1基材与硅酸盐溶液接触前,根据需要,可以对第1基材的表面进行脱脂处理。另外,使形成有氧化被膜层的第1基材与硅酸盐溶液接触前,根据需要,可以对第1基材的表面进行碱处理以使表面不会过度粗糙化。

[0081] 从促进充分的硅酸盐玻璃的析出、通过提高氧化被膜层的除去性等而提高接合强度等观点考虑,与硅酸盐溶液的接触时间可以优选为15秒以上,更优选为30秒以上,进一步优选为1分钟以上。另外,从提高接合结构体的制造时的硅酸盐溶液的操作性、提高安全性等观点考虑,硅酸盐溶液的温度可以优选为1小时以下,更优选为30分钟以下,进一步优选为10分钟以下,更进一步优选为3分钟以下。

[0082] 准备工序中,由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层与碱性的硅酸盐溶液接触时, Al_2O_3 在硅酸盐溶液中溶解而除去氧化被膜层,在铝合金等表面形成由Al元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成的第1薄膜层。换句话说,由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层转变为由Al元素进行了固溶的硅酸盐玻璃构成的第1薄膜层。该变换有时也称为复分解反应。应予说明,构成第1基材的Al的一部分溶解在硅酸溶液中,固溶在硅酸盐玻璃中。另外,使其他金属元素固溶于硅酸盐玻璃中时,可以在使用的硅酸盐溶液中添加含有规定的金属元素的盐等。

[0083] 使用图8对上述的准备工序进行具体的说明。应予说明,这里示出使用pH10~14左右的硅酸钠水溶液(硅酸钠溶液)作为碱性硅酸盐溶液的硅酸盐处理的例子,但不限于此。

[0084] 如图8(a)所示,准备在表面形成有由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层111a由铝或者铝合金构成的第1基材111。氧化被膜层111a的表面可以进行脱脂处理。接着,如图8(b)所示,在碱性的硅酸盐溶液2中浸渍第1基材111。硅酸盐溶液2中存在来自硅酸钠的 HSiO_3^- 、 Na^+ 。通过上述浸渍 Al_2O_3 溶出,硅酸盐溶液2中产生 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 H^+ 。接着,如图8(c)所示,从 HSiO_3^- 、 H^+ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 析出Al元素进行了固溶的硅酸盐(氧化铝硅酸盐)112a。应予说明,实际上,过度生长的硅酸盐112a溶解,同时重复发生 Al_2O_3 的溶解反应和硅酸盐112a的析出反应。因此,析出的硅酸盐112a的溶解速度与硅酸盐112a的析出速度相同,硅酸盐112a不会过厚地成膜。而且,最终,氧化被膜层111a的 Al_2O_3 置换为硅酸盐(氧化铝硅酸盐)112a。由此,在由铝或者铝合金构成的第1基材111形成第1薄膜层112。应予说明,根据使用硅酸钠水溶液的硅酸盐处理,NaOH等Na成分作为残渣附着在硅酸盐膜的表面。另外,上述浸渍后,形成有第1薄膜层112的第1基材111从硅酸盐溶液2分离,根据需要将其进行清洗。

[0085] <层叠工序>

[0086] 层叠工序是得到依次层叠有第1基材的第1薄膜层和由树脂粘接材料形成的树脂粘接材料层的层叠体的工序,树脂粘接材料是通过固化而成为含有来自离子聚合的结构部位的树脂或者能脱水缩合的树脂。在本实施方式中,层叠体具有第1基材、第1薄膜层、树脂粘接材料层依次层叠的层叠结构。

[0087] 作为通过固化而成为含有来自离子聚合的结构部位的树脂的树脂粘接材料,例如,可以例示未固化的环氧树脂材料、聚氨酯树脂材料等。未固化的环氧树脂材料可以含有主剂和固化剂而构成。另外,作为通过固化而成为能脱水缩合的树脂的树脂粘接材料,例如,可以例示未固化的有机硅树脂材料、聚酯树脂材料等。

[0088] 层叠体具体而言例如可以通过利用涂布等在第1基材的第1薄膜层的表面层状地形成树脂粘接材料而准备。

[0089] <粘接工序>

[0090] 粘接工序是加热层叠体,在第1薄膜层与树脂粘接材料层的界面发生化学反应后,再提高加热温度使树脂粘接材料层固化,形成在第1薄膜层的表面结合的树脂粘接层的工序。

[0091] 树脂粘接材料为环氧树脂材料的情况下,可以加热层叠体。具体而言,通过加热将层叠体升温,优选在135℃~145℃的温度范围保持规定时间,第1薄膜层与树脂粘接材料层的界面发生化学反应(该例中至少为离子性反应)。这时,优选为135℃以上的温度的理由是,能够使在第1薄膜层与树脂粘接材料层的界面的化学反应变更可靠等原因。另外,优选为145℃以下的温度的理由是,超过145℃时容易发生环氧树脂材料的固化反应等原因。其后,进一步通过加热使层叠体升温,优选在超过145℃且160℃以下的温度范围保持规定时间,使树脂粘接材料层固化(该例子为交联),形成在第1薄膜层的表面结合的树脂粘接层。这时,优选为160℃以下的温度的理由是,超过160℃时,容易发生放气等原因。应予说明,保持规定时间而使树脂粘接材料层固化后,可以自然放置冷却,也可以强制冷却。

[0092] 树脂粘接材料为有机硅树脂材料的情况下,具体而言,虽然未图示,但可以通过加热使层叠体升温,优选在130℃~140℃的温度范围保持规定时间,在第1薄膜层与树脂粘接材料层的界面发生化学反应(该例子中为脱水缩合反应(硅烷醇反应)),其后,进一步通过加热使层叠体升温,优选在超过140℃且180℃以下的温度范围保持规定时间,使树脂粘接材料层固化,形成结合于第1薄膜层的表面的树脂粘接层。

[0093] 本制造方法具有上述工序。因此,可以制造由铝或者铝合金构成的第1基材与树脂粘接层稳固地接合的接合结构体。另外,通常,铝或者铝合金即便除去氧化被膜层也立即形成氧化被膜层,因此很难充分除去氧化被膜层。上述准备工序中,同时进行氧化被膜层的除去与第1薄膜层的生成,因此,在第1基材与第1薄膜层之间很难残留氧化被膜层。因此,根据本制造方法,能够确保第1基材与第1薄膜层之间的化学键。另外,根据上述粘接工序,低于树脂粘接材料的固化温度的温度下在第1薄膜层与树脂粘接材料层的界面发生化学反应。因此,根据本制造方法,能够抑制由树脂粘接层的过热所致的热劣化。

[0094] 应予说明,制造实施方式2中说明的进一步具有第2薄膜层和第2基材的接合结构体的情况下,可以将本制造方法的各工序如下进行变形。

[0095] 上述的准备工序中,与上述同样地进行,并且准备表面形成有第2薄膜层的由铝或者铝合金的第2基材。

[0096] 上述的层叠工序中,准备依次层叠有第1基材的第1薄膜层、树脂粘接材料层以及第2基材的第2薄膜层的层叠体。换句话说,此时,层叠体具有第1基材、第1薄膜层、树脂粘接材料层、第2薄膜层、第2基材依次层叠的层叠结构。

[0097] 层叠体具体而言例如可以通过如下方式准备,配置第1基材和第2基材使第1薄膜层的表面与第2薄膜层的表面在分离的状态下相互相对,向形成于第1薄膜层的表面与第2薄膜层的表面之间的空间填充树脂粘接材料而形成树脂粘接材料层等。根据该方法,容易使形成的树脂粘接层比较均匀地薄壁化。应予说明,作为向狭窄的空间填充树脂粘接材料的方法,例如,可以例示配置树脂粘接材料使其接触空间的端面(空间的入口),通过加热使树脂粘接材料低粘度化而流动,填充到空间的方法等。这时,用于上述填充的加热,只要是在树脂粘接材料不反应的温度下实施即可。

[0098] 此外,例如层叠体可以通过在第1基材的第1薄膜层的表面和/或第2基材的第2薄膜层的表面层状涂布树脂粘接材料,使两者贴合而准备。

[0099] 上述的粘接工序中,加热上述层叠体,在第1薄膜层与树脂粘接材料的界面和第2薄膜层与树脂粘接材料的界面发生化学反应后,进一步提高加热温度而使未固化的树脂粘

接材料层固化,形成在第1薄膜层的表面和第2薄膜层结合的树脂粘接层。

[0100] (实验例)

[0101] <实验例1>

[0102] 将具有长度 $l=40\text{mm}$ 、宽度 $w=10\text{mm}$ 、厚度 $t=1\text{mm}$ 的形状的带氧化被膜层的铝基材进行碱洗后,将其在 $\text{pH}12.4$ 、液温 50°C 、硅酸钠浓度 0.4mol/L 的硅酸钠水溶液中浸渍1分钟,其后,用纯水进行清洗。由此,准备由 Al_2O_3 构成的氧化被膜层置换为由固溶有Al元素的硅酸盐玻璃构成的薄膜层(膜厚 7nm)的铝基材。应予说明,薄膜层的膜构造的详细在实验例2实验例3中后述。

[0103] 接下来,如图9(a)所示,配置如上述那样准备的2张铝基材以使在各端部的基材面彼此之间形成有间隙的状态下在长度 10mm 的范围内重叠。应予说明,间隙的间隔为 0.2mm 。接着,在上述间隙的端部(图中,A的部分)涂布树脂粘接材料。树脂粘接材料使用由作为主剂的2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二缩水甘油醚(BPADGE)和作为固化剂的双氰胺(DYCI)构成的环氧树脂材料。接着,在 80°C 加热,从而使树脂粘接材料低粘度化而流动移动,填充到上述间隙。由此,得到具有按铝基材/薄膜层/树脂粘接材料层/薄膜层/铝基材顺序层叠的层叠结构的层叠体。

[0104] 接下来,加热得到的层叠体,在 135°C 保持10分钟后,进一步提高加热温度,在 155°C 保持20分钟后,自然冷却。由此,制成具有形成于一个铝基材的表面的由固溶有Al的硅酸盐玻璃构成的薄膜层、形成于另一个铝基材的表面的由固溶有Al元素的硅酸盐玻璃构成的薄膜层、和与两薄膜层结合的树脂粘接层的图9(a)所示的形态的试验片1-1。

[0105] 上述试验片的制作中,不实施硅酸钠水溶液中的浸渍处理,使用仍附着有氧化被膜层的铝基材,除此以外,同样地制成比较用的试验片1-1C。

[0106] 使用各试验片,测定拉伸剪切强度。测定使用万能试验装置(岛津制作所制,“Autograph”)。测定条件为拉伸速度 5mm/分钟 ,夹持宽度 10mm ,测常量 $=4$ 。将其结果即接合强度评价的结果示于图9(b)。

[0107] 图9(b)所示,对带氧化被膜层的铝基材表面进行硅酸盐处理而制成的试验片1-1与带氧化被膜层的铝基材表面不进行硅酸盐处理而制成的试验片1-1C相比,显示高的初始拉伸剪切强度。这是因为试验片1-1中形成在铝基材表面的硅酸盐玻璃的薄膜层与树脂粘接层的界面产生离子键,另外,在铝基材与薄膜层的界面形成 $\text{Al}-\text{Si}$ 键、 $\text{Al}-\text{O}$ 键等化学键。

[0108] <实验例2>

[0109] 为了确认在表面形成有氧化被膜层的铝通过硅酸盐处理产生的薄膜层的构成,进行以下的实验。

[0110] 在Si晶片的表面蒸镀Al膜。应予说明,Al膜的表面具有自然地形成的氧化被膜。将形成Al蒸镀膜的Si晶片进行碱洗后,将其在 $\text{pH}12.4$ 、液温 50°C 、硅酸钠浓度 0.4mol/L 的硅酸钠水溶液中浸渍1分钟,其后,用纯水进行清洗。由此,制成在Al蒸镀膜的表面形成有薄膜层的试料2-1。对得到的试料2-1,通过TEM-EDS(透射式电子显微镜—能量色散型X射线分析)实施截面解析、厚度方向的线分析。应予说明,在薄膜层的表面形成由碳蒸镀膜构成的保护膜。将其结果示于图10和图11。

[0111] 根据图10所示的TEM-EDS的试料2-1的截面解析结果,如图10(a)所示,可知在Al

蒸镀膜与保护膜之间形成薄膜层。另外,如图10(b)~图10(d)所示,可知该薄膜层含有O元素、Al元素和Si元素而构成。根据该结果,可以说薄膜层由固溶有Al元素的硅酸盐玻璃构成。

[0112] 另外,可以说固溶在硅酸盐玻璃中的Al元素来自于从Al蒸镀膜表面的 Al_2O_3 向硅酸盐水溶液中溶出的 Al^{3+} 。应予说明,也包括来自从Al膜溶出的 Al^{3+} 中的一部分。因此,硅酸盐溶液中存在与Si不同的价数的金属元素的离子,硅酸盐玻璃析出时可以使与Al元素不同的金属元素固溶。

[0113] 另外,根据图11所示的TEM-EDS的试料2-1的厚度方向的线分析结果,根据构成薄膜层的各元素的浓度分布,薄膜层的厚度约为7nm。

[0114] <实验例3>

[0115] 为了确认具有与Si不同的价数的金属元素进行了固溶的硅酸盐玻璃膜的表面的活性部位,进行以下的实验。

[0116] 与实验例2的试料2-1的制作同样地准备试料3-1。另外,实验例2的试料2-1的制作中,不实施硅酸盐处理,除此以外,同样地准备试料3-1C。

[0117] 利用使用表面改性探针的扫描式探针显微镜(SPM)进行各试料的表面活性解析。应予说明,表面改性探针使用具有弹性常数为0.35N/m用 $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ 表面覆盖的针部的探针。该表面改性探针与OH基的亲合性高。因此,通过使用该表面改性探针的扫描式探针显微镜的表面活性分析,求出测定对象的表面的OH基的吸附力。吸附力越大,测定对象的表面存在的OH基越多。

[0118] 可知相对于图12(a)所示的未经硅酸盐处理的试料2-1C的表面(氧化被膜层表面),图12(b)所示的经硅酸盐处理的试料2-1的表面(薄膜层表面)显示更高的吸附力。应予说明,本例中,试料2-1C的表面的平均吸附力为0.47nN。另外,试料2-1的表面的平均吸附力为2.29nN。根据该结果,确认了在Al元素固溶的硅酸盐玻璃的表面存在活性的OH基。应予说明,与Si不同的价数的Al元素在硅酸盐玻璃中固溶而产生 Al^- 、 O^- 。这些也能够发生离子性反应作为与OH基相同的离子性的活性部。

[0119] 另外,如图12(b)所示,在Al元素固溶的硅酸盐玻璃的表面,与吸附力高的区域相比,确认了吸附力小的区域(图中的B部分)。通过TEM-EDS调查在该吸附力小区域存在的元素,确认了Ca元素。应予说明,认为该Ca成分包含在本例中使用的用于硅酸盐处理的原料中。根据上述的结果,如果Ca元素过度地固溶在硅酸盐玻璃中,则产生大量没有OH基或者OH基失活的区域,可能降低与树脂粘接层的接合强度。从容易提高结合树脂粘接层前的硅酸盐玻璃表面的活性点数等观点考虑,薄膜层的Ca含量优选为20质量%以下。

[0120] <实验例4>

[0121] 为了调查薄膜层与树脂粘接层之间的界面反应机理,进行以下实验。

[0122] 通过与实验例2的试料2-1的制作时相同的硅酸盐处理,在Si晶片表面的Al蒸镀膜的表面形成薄膜层。在薄膜层的表面涂布作为上述的环氧树脂材料的主剂的BPADGE,在135℃保持10分钟后,在155℃保持20分钟的加热条件加热后,用四氢呋喃(THF)进行清洗。由此,得到试料4-1(薄膜层/BPADGE)。另外,在薄膜层的表面涂布作为上述的环氧树脂材料的固化剂的DYCI,在135℃保持10分钟后,在155℃保持20分钟的加热条件下加热后,用四氢呋喃(THF)进行清洗。由此,得到试料4-2(薄膜层/DYCI)。另外,在Si晶片表面的Al蒸镀

膜的表面形成薄膜层,制成试料4-3(薄膜层)。

[0123] 在Si晶片表面的Al蒸镀膜涂布BPADGE,除此以外,与试料4-1同样地得到试料4-4(Al/BPADGE)。另外,在Si晶片表面的Al蒸镀膜涂布DYCI,除此以外,与试料4-2同样地得到试料4-5(Al/DYCI)。另外,在Si晶片表面形成Al蒸镀膜,制成试料4-6(Al)。

[0124] 对于各试料,通过ATR法的FT-IR测定来测定FT-IR光谱。将其结果示于图13所示。

[0125] 如图13(b)所示,将试料4-1(薄膜层/BPADGE)、试料4-2(薄膜层/DYCI)和试料4-3(薄膜层)的FT-IR光谱进行比较,试料4-1(薄膜层/BPADGE)的FT-IR光谱中,波数为 1000cm^{-1} 前后观察到树脂残渣峰。如果考虑实验例3中的硅酸盐玻璃的表面状态,根据其结果,使用环氧树脂材料作为树脂粘接层材料的情况下,如图4所示,认为环氧树脂材料的主剂和薄膜层主要反应。具体而言,环氧树脂材料的主剂包含环氧基作为与在第1薄膜层表面的 Al^- 、 O^- 、OH基等活性部位反应的官能团。因此,主剂的环氧基与第1薄膜层表面的 Al^- 、 O^- 发生离子性反应,由此形成离子键。另外,环氧基与第1薄膜层表面的OH基发生化学反应,由此形成共价键。

[0126] <实验例5>

[0127] 与实验例1同样地进行,通过改变具有薄膜层的情况和没有薄膜层的情况下的2张铝基材的基材面彼此的间隙的大小,制成树脂粘接层的厚度不同的多个试料,求出树脂粘接层的厚度与初始的拉伸剪切强度的关系。将其结果示于图14。如图14所示,可知形成薄膜层的试料的拉伸剪切强度超过了未形成薄膜层的试料的初始的拉伸剪切强度。图14中,铝基材间的树脂粘接层的厚度为 $1000\mu\text{m}$ (=1mm)以下,铝基材间的树脂粘接层的厚度为2mm以下,也观察到相同的趋势。应予说明,虽然未图示,在 85°C 、湿度85%、1000h的条件下对试料进行耐久评价后测定拉伸剪切强度,铝基材间的树脂粘接层的厚度为10mm以下,形成薄膜层的试料的耐久后的拉伸剪切强度超过了未形成薄膜层的试料的耐久后的拉伸剪切强度。

[0128] 另外,根据图14,可知存在随着铝基材间的树脂粘接层的厚度为 $1000\mu\text{m}$ 以下,初始的拉伸剪切强度增高的趋势。特别可知如果铝基材间的树脂粘接层的厚度为 $400\mu\text{m}$ 以下,则初始的拉伸剪切强度的提高效果增大。

[0129] <实验例6>

[0130] 对铝合金制的配管和配管用的接头部件的接合应用了本公开的接合结构体的情况进行评价。具体而言,具有图15所示的形状,准备由A3003系铝合金构成的配管91和由A3003系铝合金构成的接头部件91。应予说明,准备的配管91和接头部件92进行脱脂处理。

[0131] 接着,如图15(a)所示,将配管和接头部件在规定的pH、液温 70°C 、硅酸钠浓度 0.2mol/L 的硅酸钠水溶液2中浸渍1分钟。应予说明,硅酸钠水溶液2的pH为10以上14以下的范围内。应予说明,上述浸渍中进行了搅拌。上述浸渍后,用纯水清洗配管91和接头部件92。接着,如图15(b)所示,在接头部件92的孔内壁表面和配管91端部表面的接合接头部件92的部分涂布有机硅树脂材料后,在配管91端部安装接头部件92。接着,将其加热,在 135°C 保持5分钟后,进一步提高加热温度,在 180°C 保持20分钟后,自然冷却。通过以上,如图15(c)所示,制成由在配管91端部接合接头部件92的带接头的配管90构成的多个试料。

[0132] 对得到的各带接头的配管试料,利用通过在接头部件连接油配管,提高油压而求出断裂压力的方法进行耐压试验。将其结果示于图16。如图16所示,通过应用本公开的接合

结构体,得到具有高的耐压强度的带接头的配管。另外,存在随着硅酸盐溶液的pH增大,耐压强度增加的趋势。考虑这是因为促进Al从氧化被膜层向硅酸盐溶液中溶解,并且促进析出的硅酸盐玻璃中Al元素的固溶。

[0133] <实验例7>

[0134] 准备对带氧化被膜层的铝基材的表面通过碱性的硅酸盐溶液进行处理,涂布环氧树脂材料的试料7-1、以及不利用上述硅酸盐溶液进行处理而在带氧化被膜层的铝基材的表面涂布环氧树脂材料的试料7-1C。应予说明,使用的环氧树脂材料的固化开始温度为145℃。对这些各试料进行差示扫描量热测定(DSC)。将其结果示于图17和图18。

[0135] 如图17和图18所示,确认了试料7-1在比环氧树脂材料的固化开始温度145℃低的135℃发生放热反应。根据该结果,可知薄膜层与树脂粘接材料的界面反应温度比树脂粘接材料的固化反应温度低。因此,可以说通过先发生薄膜层与树脂粘接材料的界面反应后,再提高加热温度使树脂粘接材料固化,能够抑制由树脂粘接层的过热所致热劣化。

[0136] <实验例8>

[0137] 与实验例1的试验片1-1的制作同样地制作多个试验片。其中,本例中,作为硅酸盐溶液的硅酸钠水溶液的硅酸钠浓度固定为0.4mol/L,pH固定为12.7。另外,改变硅酸钠水溶液的液温、硅酸钠水溶液中的浸渍时间。而且,进行与实验例1相同的拉伸剪切测试。本例中,将拉伸剪切强度为2000N/cm²以上的情况作为“○”,将拉伸剪切强度小于2000N/cm²的情况作为“×”。将其结果示于图19。

[0138] 如图19所示,可知通过使与硅酸盐溶液的接触时间为15秒以上,得到2000N/cm²以上的接合强度。另外,可知通过使硅酸盐溶液的温度为35℃以上,得到2000N/cm²以上的接合强度。

[0139] 本公开不限于上述各实施方式、各实验例,可以在不脱离其要旨的范围内实施各种的变更。另外,各实施方式、各实验例示出的各构成分别可以任意组合。即,本公开根据实施方式记述,但应理解本公开不限于实施方式、构造等。本公开也包括各种变形例、均衡范围内的变形。而且,各种组合、形态以及其中包括仅一个要素或多或少的其他组合、形态也在本公开的范畴、思想范围内。

[0140] 另外,上述接合结构体例如可以用于配管与配管部件(例如,接头部件、固定部件等)的接合、配管彼此的接合、部件表面的树脂涂层、在部件表面形成的密封材料(利用树脂粘接层作为密封材料),热交换器的部件彼此的接合、热交换器与配管的接合等热交换器与热交换器周边的部件的接合等各种情况。

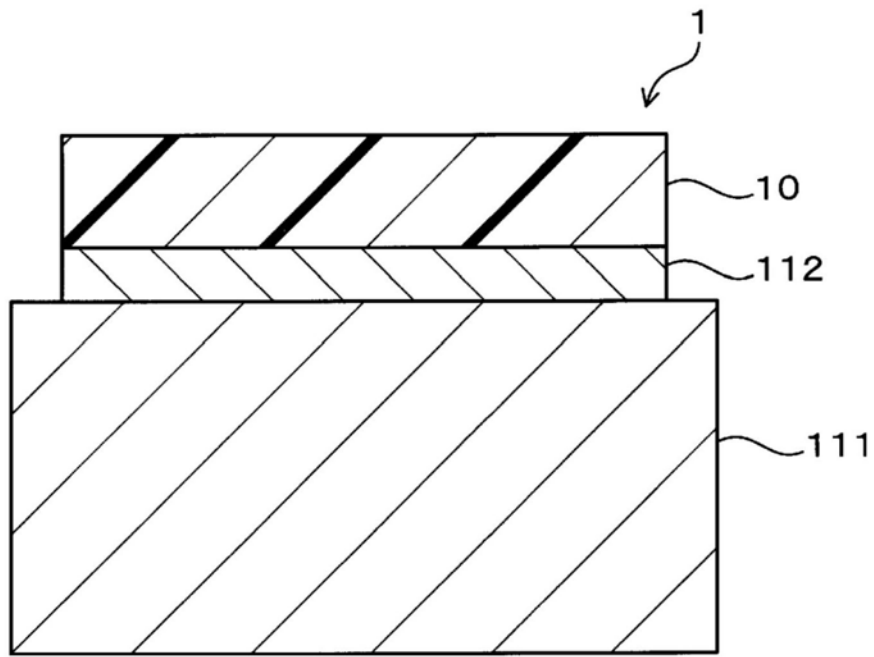


图1

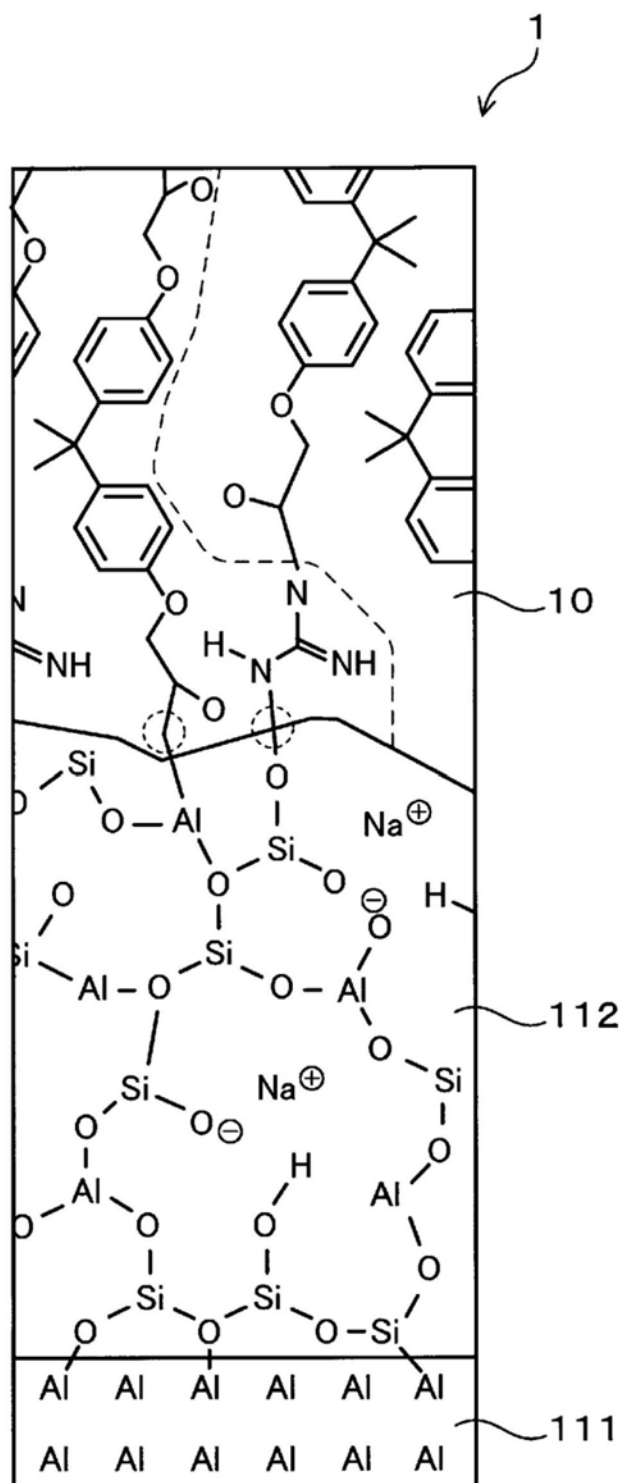


图2

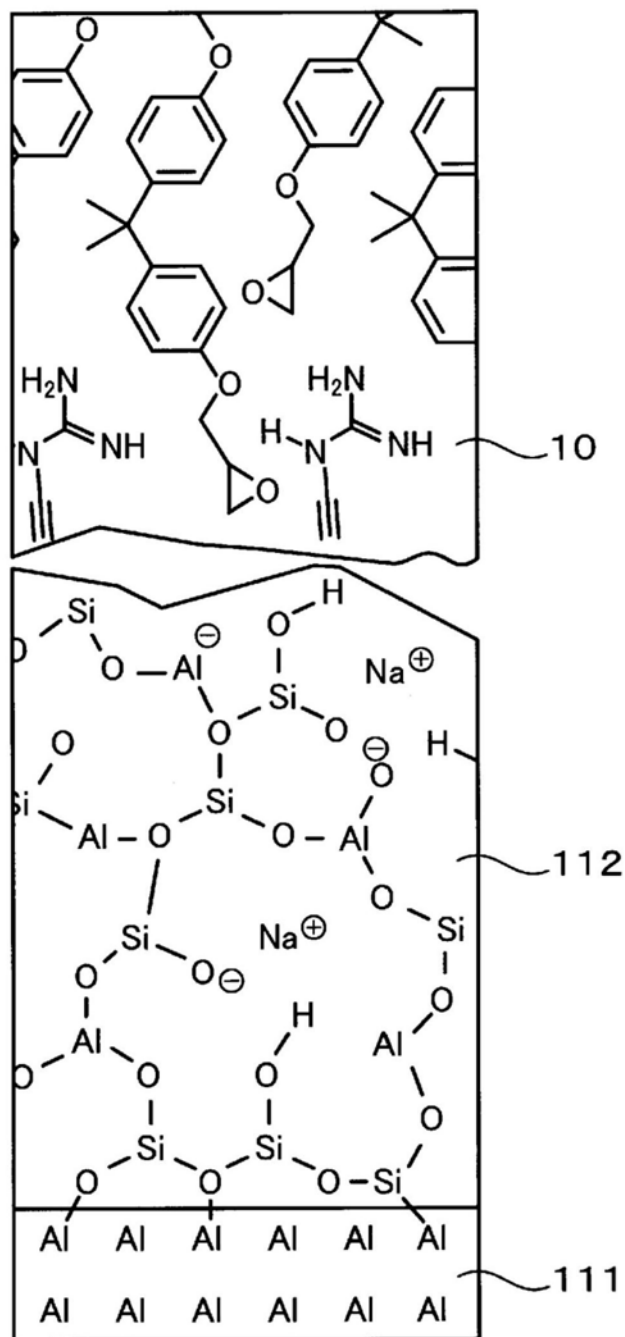


图3

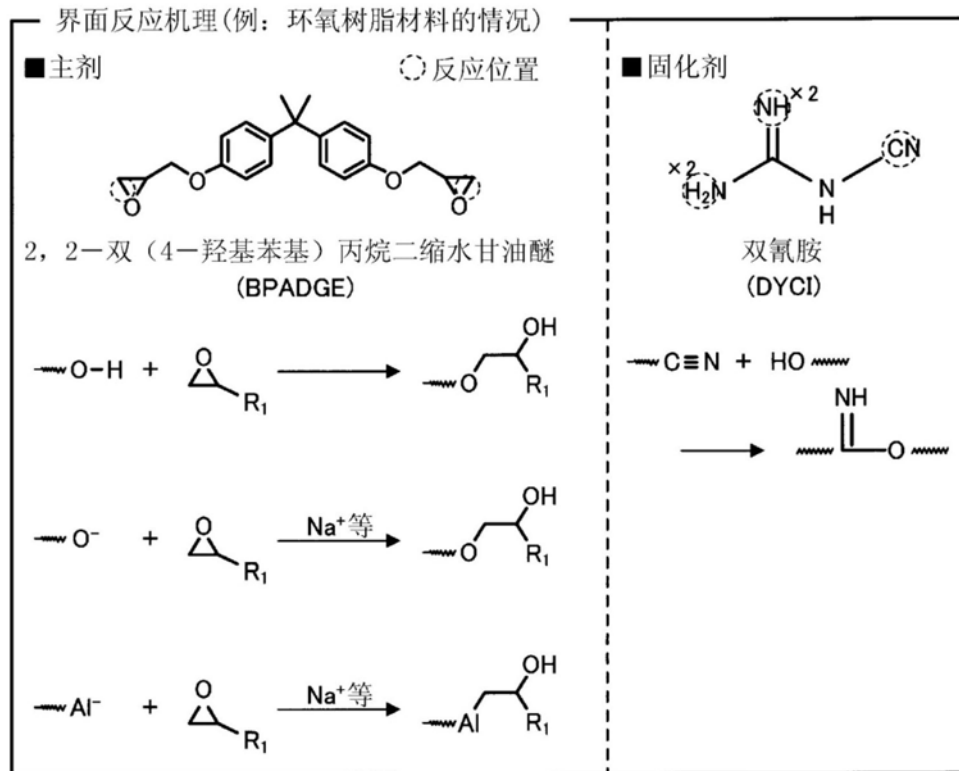


图4

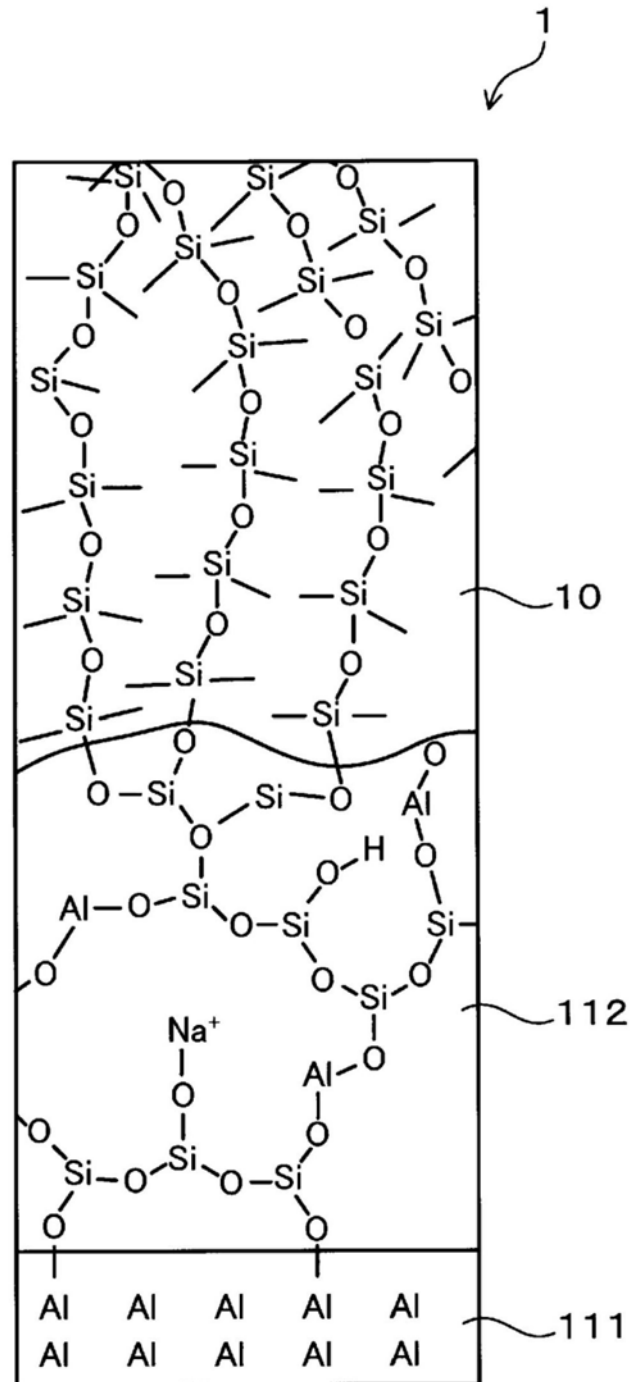


图5

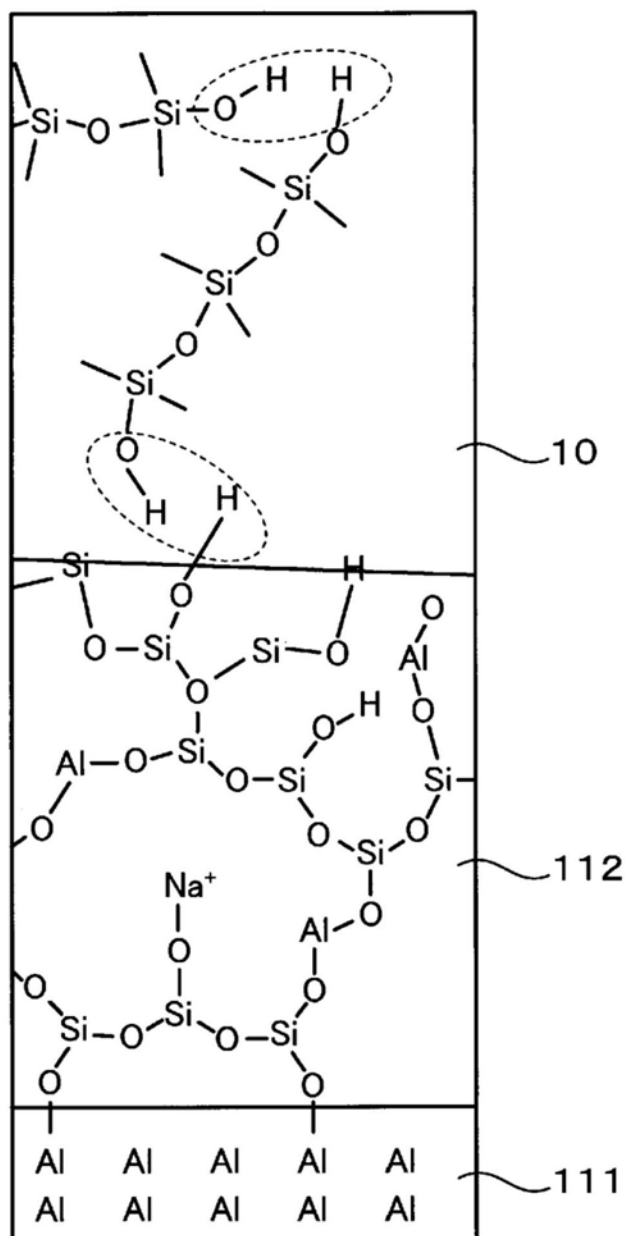


图6

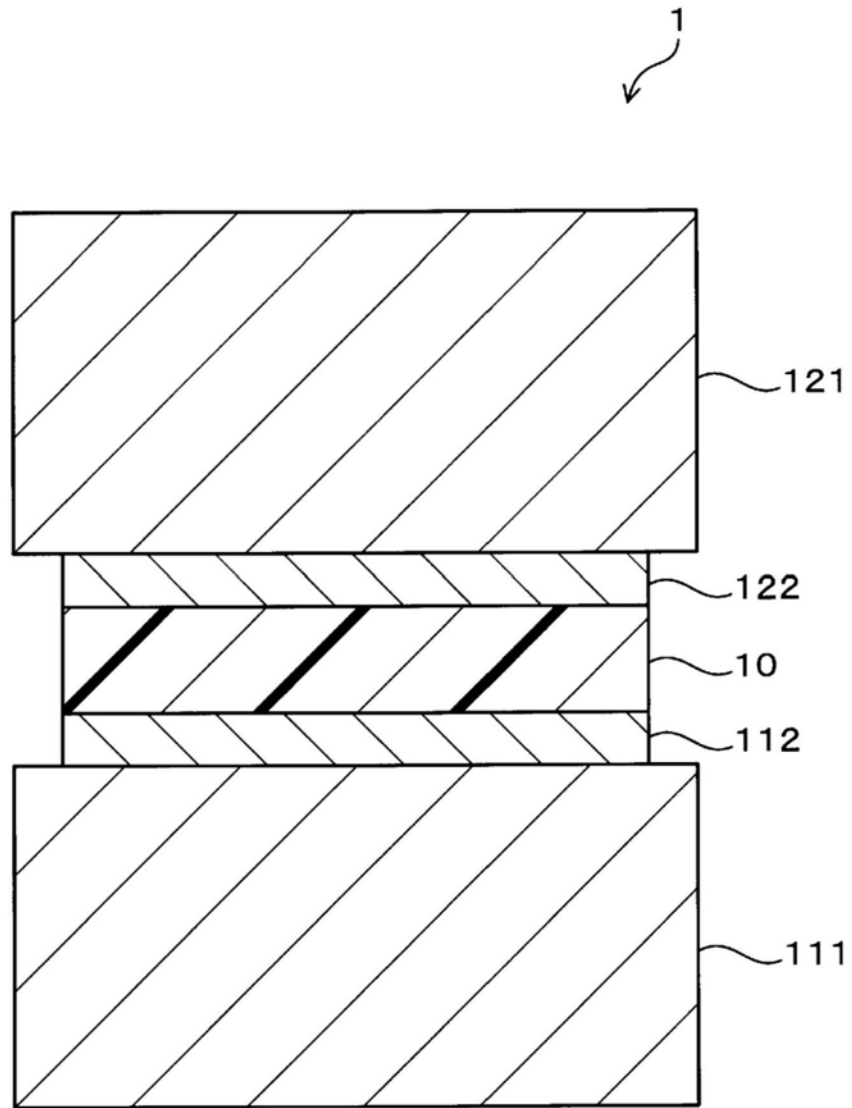


图7

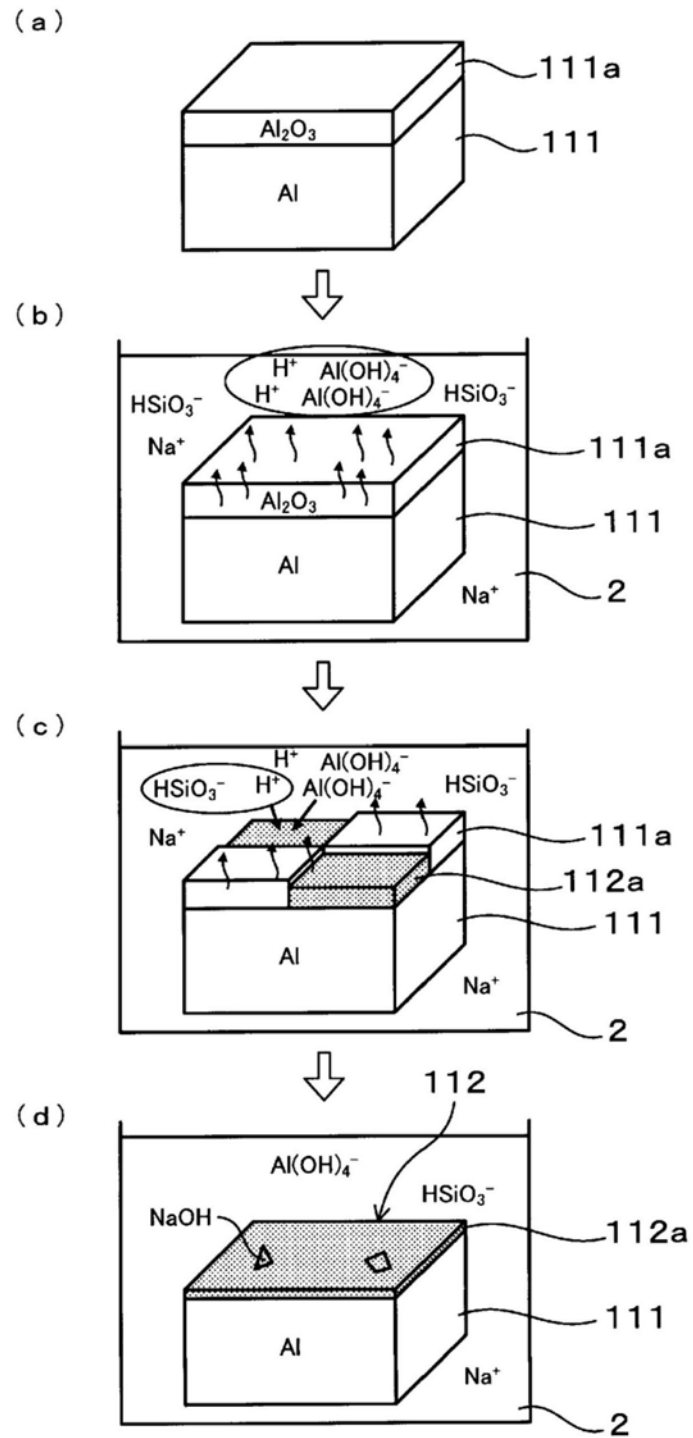
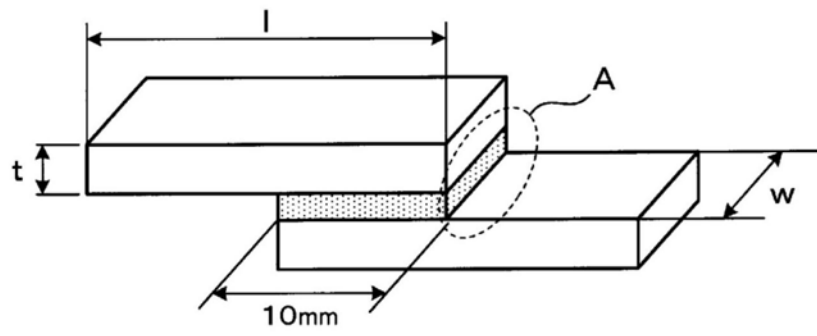


图8

(a)



(b)

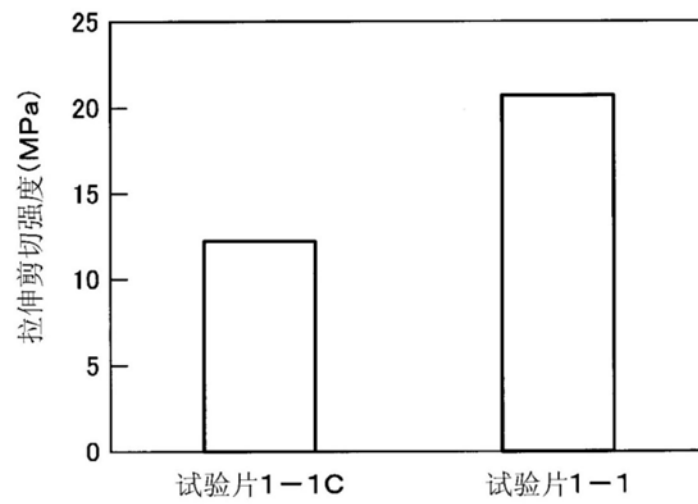


图9

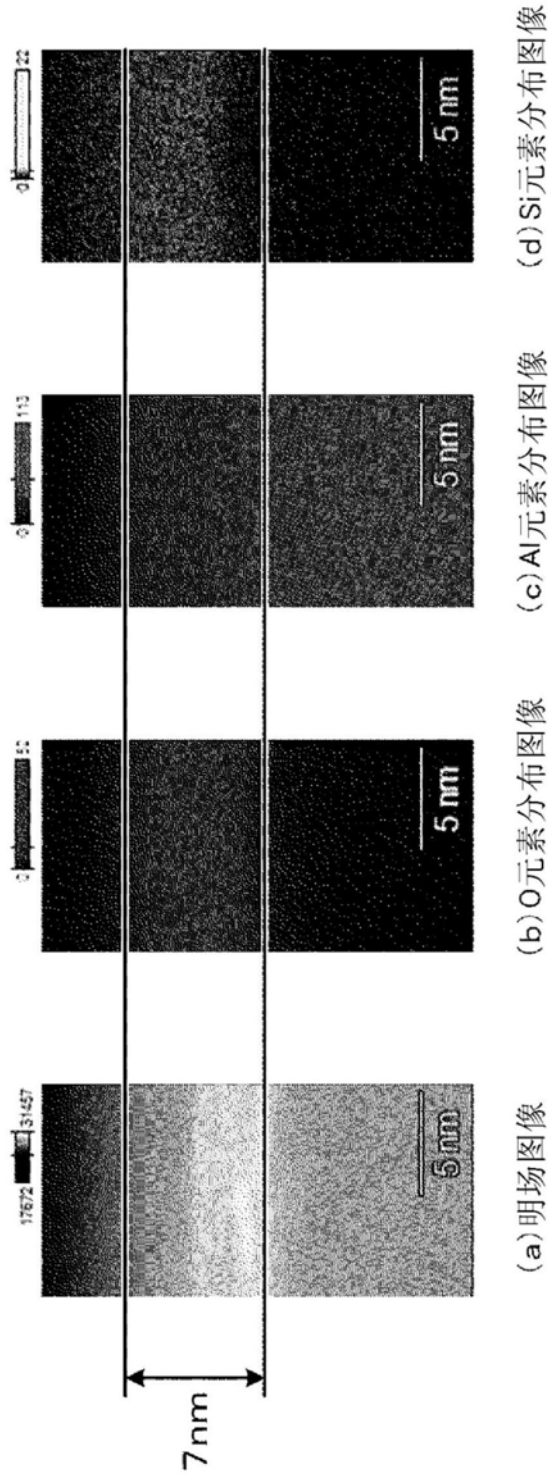


图10

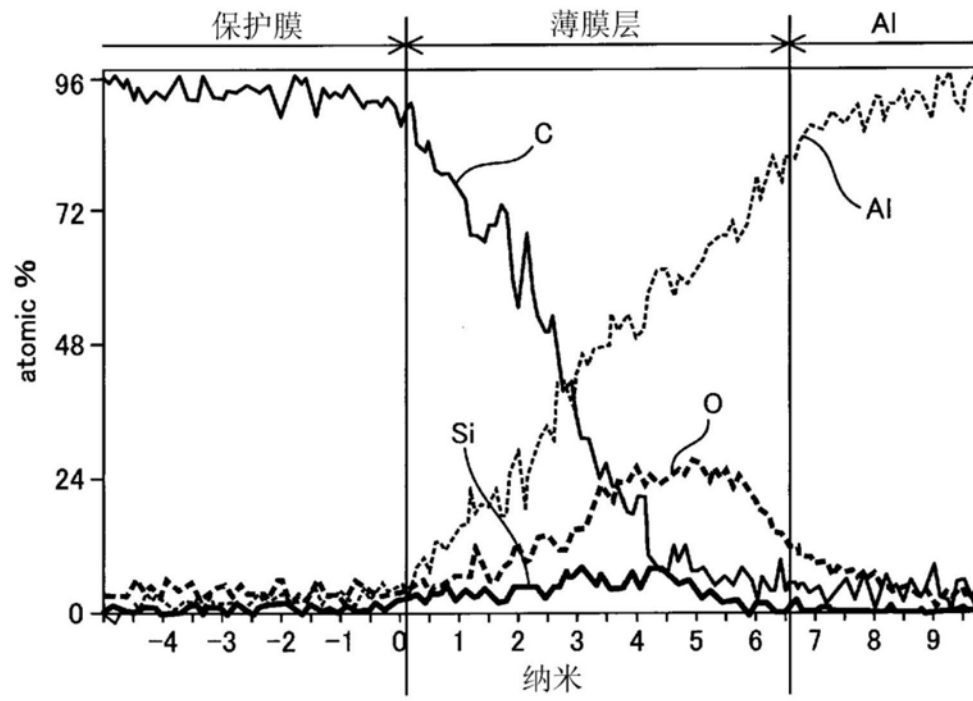


图11

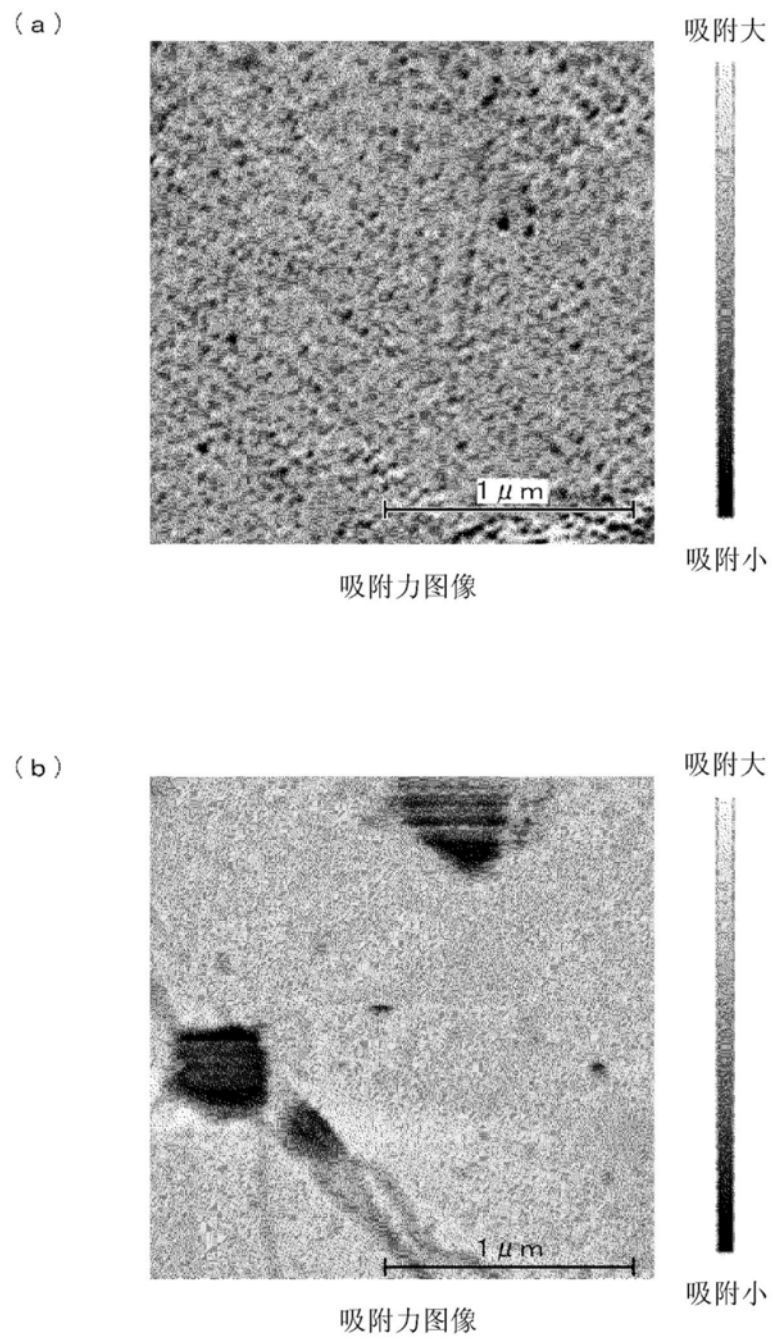


图12

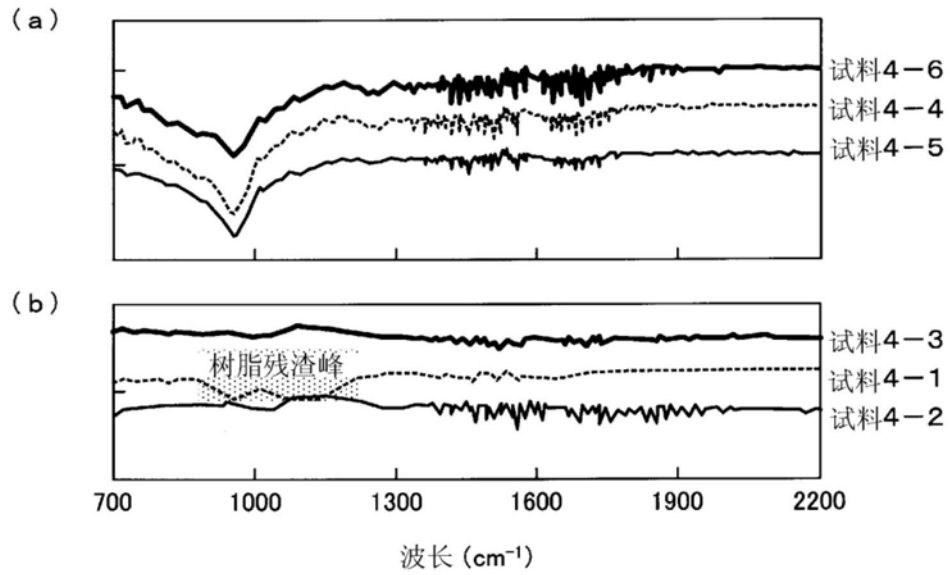


图13

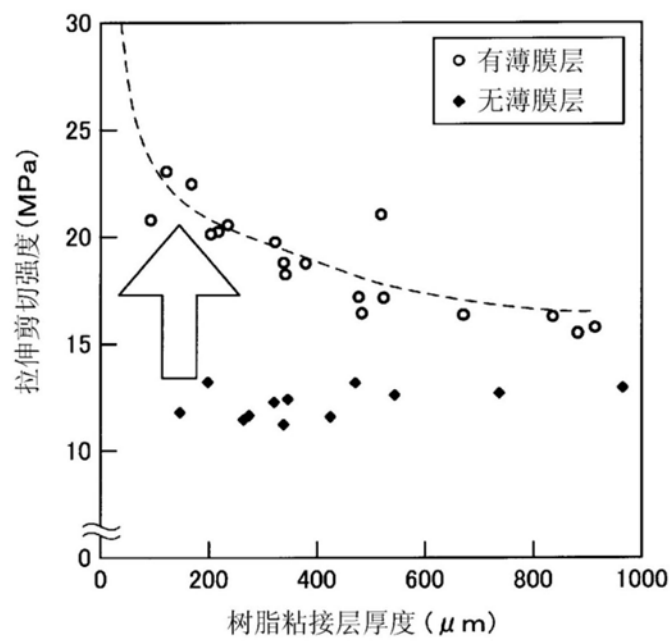


图14

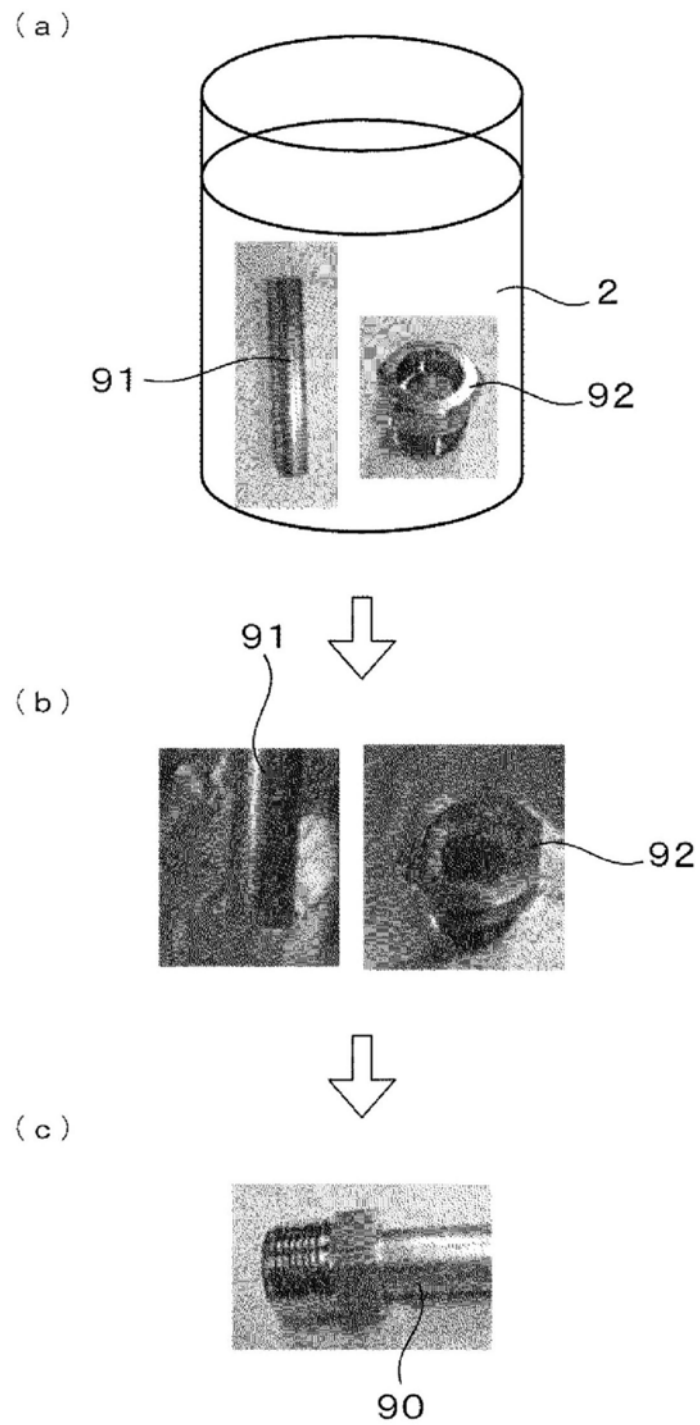


图15

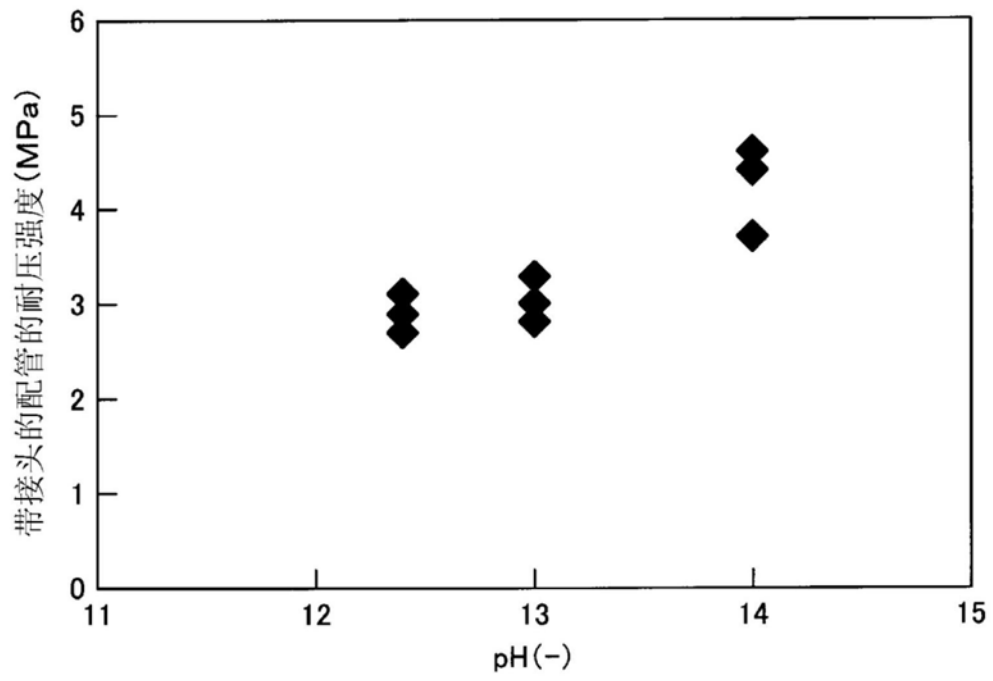


图16

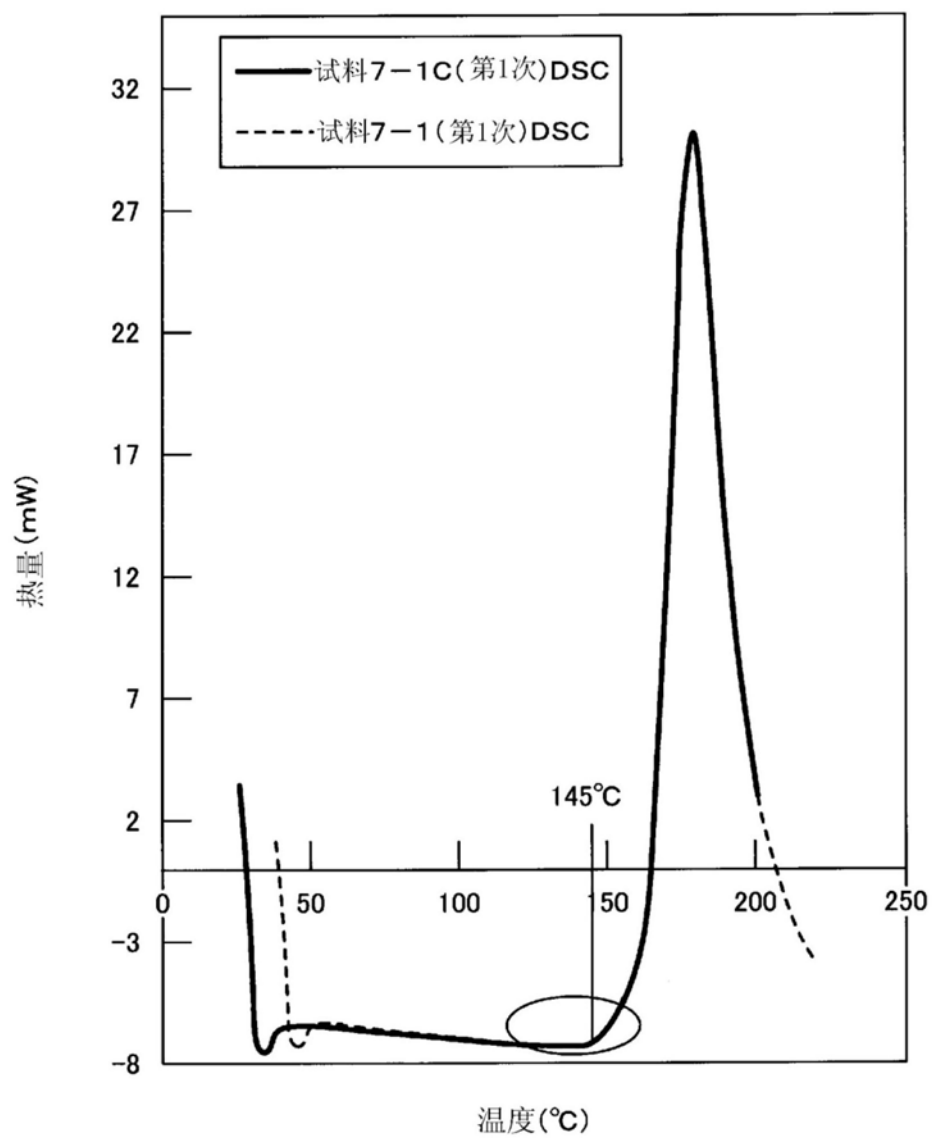


图17

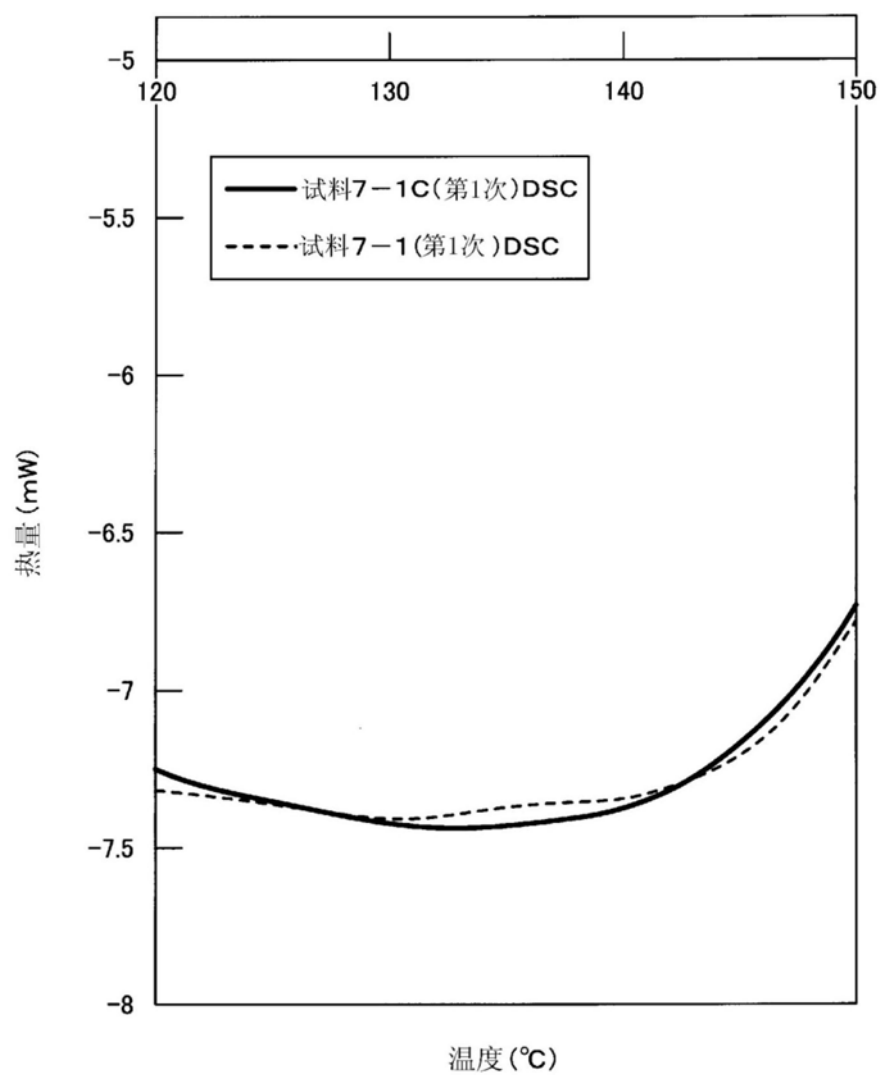


图18

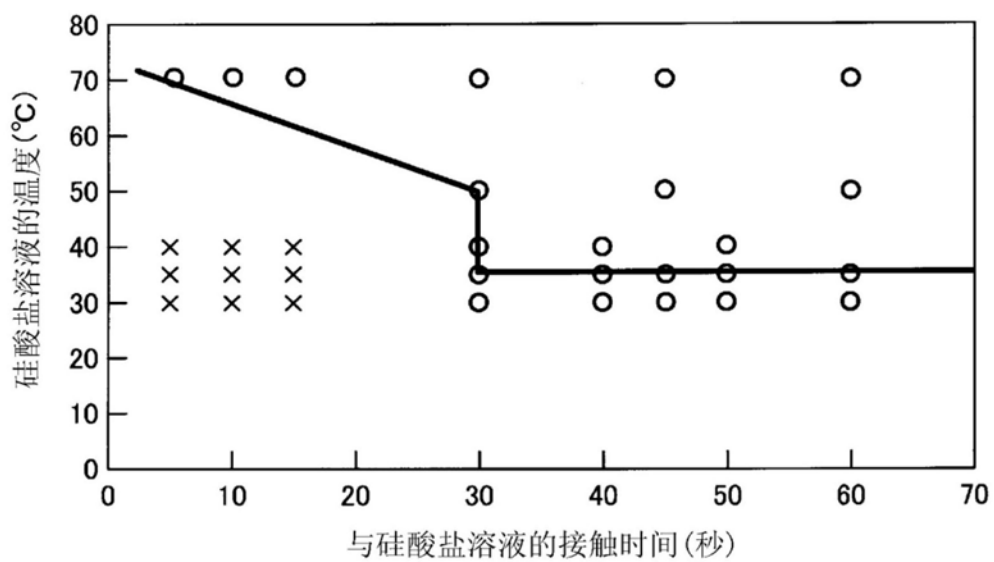


图19