

A 接着接合部の実環境劣化を考慮した 促進評価技術

地球温暖化防止や環境保全の観点から、輸送機分野における燃費・排ガス規制は年々強化されており、自動車構造部材の軽量化が重要な課題となっている。この課題解決の手法として、高強度かつ軽量の部材を適材適所に使うマルチマテリアル化への取り組みが急務になっており、欧州車では面接合による高剛性化や耐ガルバニック腐食性を考慮し、溶接や機械的接合と併用して接着接合が多用されている¹⁾が、国産車では接着接合の適用事例が少ないのが現状である。

接着接合の技術的課題の一つは長期信頼性の確保であり、その信頼性を検証・確認するためには、実環境との整合性が取れた劣化評価技術や、劣化メカニズムの解明が必要である。

本稿では、約9年間使用された中古車のドアから採取したヘミング接着部を観察／評価することにより、実環境下での劣化メカニズムを推定し、促進評価手法を検討した事例を紹介する。



技術本部
機械・プロセスソリューション事業部
機械技術部
あなみ まさのり
阿南 匡範

A-1 接着接合部の強度

接着接合部の強度は、接着剤と部材(被着材)自体の強度のみならず、接着剤と被着材との界面の強度がカギとなる。界面の強度発現メカニズムの一例を第1図に示す。

界面の強度は、主に「機械的結合」、「化学的結合」、「物理的結合」の相互作用により発現される。

【機械的結合】

投錨効果により強度が発現する。投錨効果は、被着材表面の凹凸部に液状接着剤が流れ込み固化することで得られる。逆に、強度が低下するのは、凹凸が維持できなくなる場合であり、接着剤や被着材が劣化した場合に起こる可能性がある。エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤など液状の接着剤であれば効果が期待できる。しかし、被着材に凹凸を付けることで母材破壊しないか、接着剤と被着材の親和性(濡れ性)があるかなど注意が必要である。

【物理的結合】

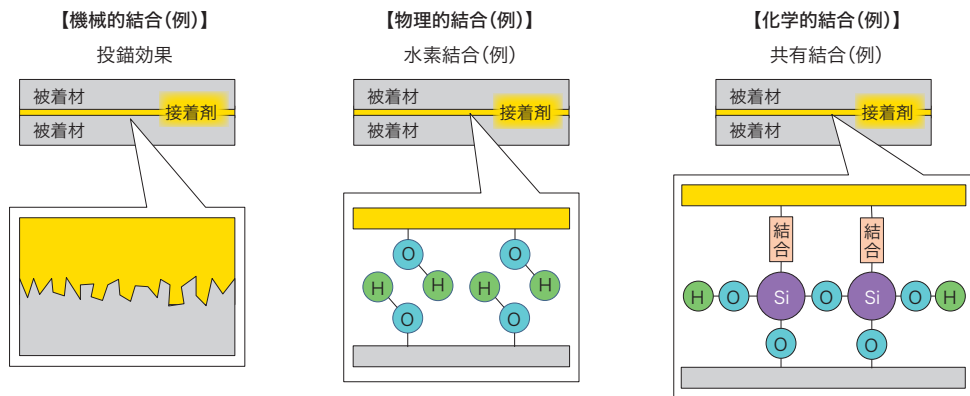
分子間力により強度が発現する。たとえば、被着材の表面を水

で濡らし被着材同士を合わせるだけで剥がれにくくなるのは、分子間力の一つである水素結合の働きによるものと言われている²⁾。逆に、強度が低下するのは、水分が浸入した場合に起こる可能性がある。ただし、高温で乾燥し浸入した水分が蒸発すると強度が戻る場合もある。エポキシ系接着剤は、分子中に水酸基(OH基)を有しており、水素結合の働きが得られる。

【化学的結合】

共有結合など一次結合により強度が発現する。たとえば、接着剤と被着材との界面の接合に用いるシランカップリング剤は、接着剤と被着材の両方と共有結合することにより強度が得られる。逆に、強度が低下するのは、結合している官能基が劣化した場合に起こる可能性がある。複合材料での例になるが、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)では、ガラス繊維の表面にシランカップリング処理を施し、樹脂とも共有結合することにより強度が得られる。

第1図 接着剤と被着材との界面強度発現メカニズム例(模式図)



A-2 接着剤の劣化メカニズム

高分子系の接着剤を想定した場合の劣化メカニズムを考える。一般的に、高分子材料はさまざまな外的要因によって物性の劣化が経時的に進行することが知られている³⁾が、輸送機分野での接着接合部に限定して考えると、その劣化要因としては、以下が挙げられる。

- ・水(雨水、等)
- ・熱(エンジン、太陽光、等)
- ・酸素やオゾン(大気)
- ・振動、衝撃などの外力
- ・各部品の自重によるクリープ
- ・燃料、薬液、油類、ガス類

こうした要因により、分子レベルでは高分子鎖の切断や酸化反

応の進行、樹脂／フィラー間の界面破壊などが徐々に引き起こされ、最終的には機械的強度などの高次物性に影響を及ぼすことが知られている。高分子系接着剤の劣化メカニズムと破壊様相を第1表に示す。

第1表からもわかる通り、実環境で使用した高分子系接着接合部材の劣化メカニズムを推測する場合、強度試験後の破壊様相だけで劣化メカニズムを推測することは難しい。そのため、劣化調査を行う場合、当社では強度試験と破面観察とあわせて、材質分析も実施することを推奨している。一方で、材質分析も多種多様であるため、まずは加水分解や酸化劣化などを官能基や元素的な観点から確認することを目的に、FT-IR分析とSEM-EDX分析を推奨することが多い。

第1表 高分子系接着剤の劣化メカニズムと破壊様相

劣化誘発要因	劣化メカニズム	破壊様相
水	膨潤 → 軟化	凝集破壊(延性破壊)
	加水分解(カルボン酸の生成) → 脆化	凝集破壊(脆性破壊)
	母材と接着剤の界面に浸入 → はく離	界面破壊
熱(酸素存在下)	架橋促進 → 脆化	凝集破壊(脆性破壊)
	酸化(カルボキシル基の生成) → 脆化	凝集破壊(脆性破壊)
酸素・オゾン	酸化(カルボキシル基の生成) → 脆化	凝集破壊(脆性破壊)
振動、衝撃などの外力	疲労(材質変化なし)	凝集破壊 or 界面破壊
	衝撃(材質変化なし)	凝集破壊 or 界面破壊
各部品の自重によるクリープ	クリープ(材質変化なし)	凝集破壊 or 界面破壊
燃料、薬液、油類、ガス類	膨潤 → 軟化	凝集破壊(延性破壊)

A-3 実環境使用品の劣化調査

3.1 調査対象品、調査方法

自動車用構造部材に広く用いられる構造用接着剤を使用した部材は入手が困難なため、ヘミング加工でかしたドアを調査対象とした。外板と内板をヘミング加工した部位にはヘミング用接着剤が使用されている。実環境使用品として、約9年間、関西地方(瀬戸内気候)で使用され、走行距離36287kmの中古車ドア(以下、約9年使用品)、あわせて同型のサービスパーツ(以下、新品)を入手した。劣化調査方法を第2表に示す。

第2表 劣化調査方法

調査項目	方法	ポイント
外観変化	目視観察	さび、き裂などの有無
強度変化	引張せん断接着強度試験	新品からの強度低下の割合
破壊形態変化	目視観察	凝集破壊 or 界面破壊の判断
材質変化	FT-IR分析	水分劣化 ⇒ OH基やNH ₂ 基の生成有無 酸化劣化 ⇒ C=O基の生成有無
	SEM-EDX分析	水分劣化、酸化劣化 ⇒ 酸素の生成有無 排ガス等での劣化 ⇒ 別元素の出現有無

3.2 調査結果

3.2.1 外観観察

外観観察結果を第2図に示す。約9年使用品は、目視観察では外観上の変化は認められなかった。

第2図 外観観察結果



3.2.2 引張せん断接着強度試験

各種ドアからの試験片切出し位置と試験片形状を第3図に、引張せん断接着強度試験結果を第4図に示す。引張せん断接着強度残存率は、新品における最大値(③)を100%とした相対値で示している。新品でも2割程度のバラツキが認められたが、約9年使用品は、切出し位置によっては、試験片加工途中で接合面が剥がれてしまうほど強度が低下している部位(⑩)も認められた。

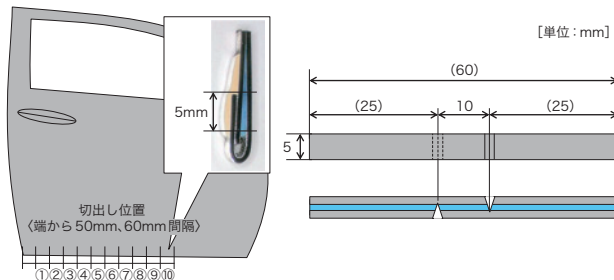
3.2.3 破面觀察

破面観察結果を第5図に示す。新品の採取位置①、⑨、⑩、および、約9年使用品の①(引張せん断接着強さ残存率が新品とほぼ同様)では凝集破壊が観察されたが、残存率が0~20%程度となった約9年使用品の⑨および⑩では界面破壊が観察された。

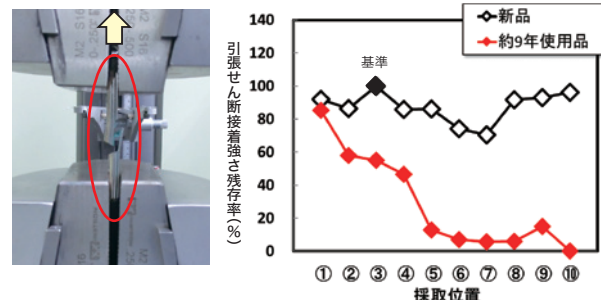
3.2.4 FT-IR 分析

各種ドアの接着剤層内部から採取したサンプルのFT-IR 分析結果を第6図に示す。接着剤は、いずれも主剤がビスフェノールA

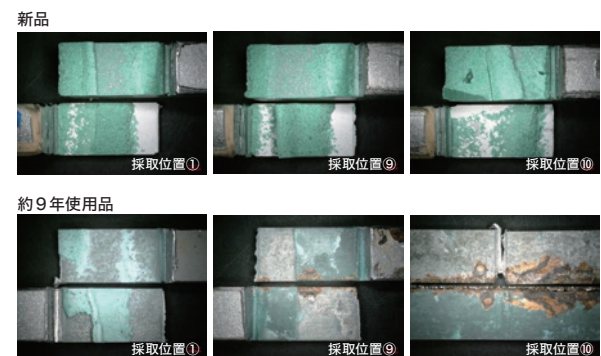
第3図 ドアからの試験片切出し位置および試験片形状



第4図 引張せん断接着強度試験結果



第5図 破面觀察結果

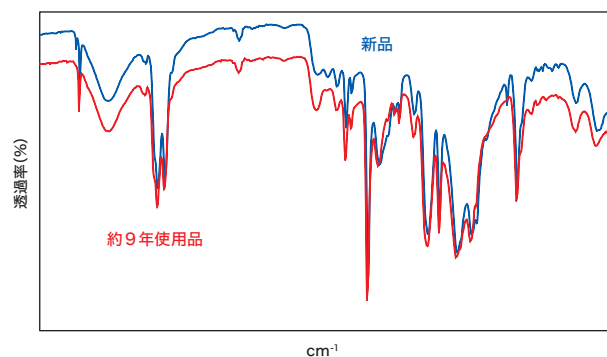


型エポキシ樹脂で、硬化剤がジシアンジアミド(潜在型硬化剤)の一液硬化型エポキシ接着剤であったが、約9年使用品と新品とで顕著な差は認められなかった。

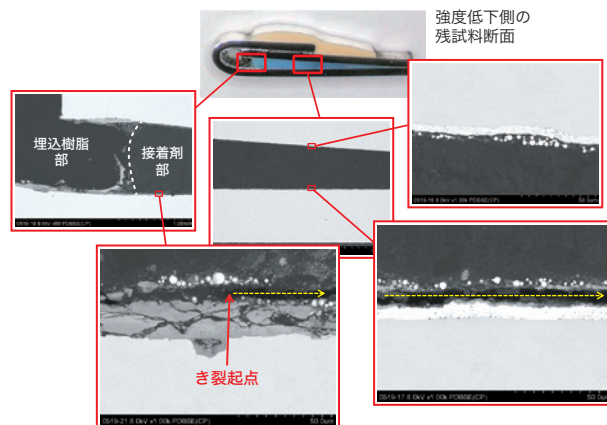
3.2.5 SEM-EDX 分析

断面観察結果を第7図に、EDX 分析結果を第8図に示す。約9年使用品で強度低下が最も大きかった採取位置⑩の近傍部の断面を観察した結果、ヘミング部の最下端に空洞が認められ、ドアパネルの材質は亜鉛めっき鋼板であることが分かった。また、亜鉛めっき層と鋼板表面に腐食生成物が確認され、めっき層と接着剤層との界面付近にき裂の発生が認められた。

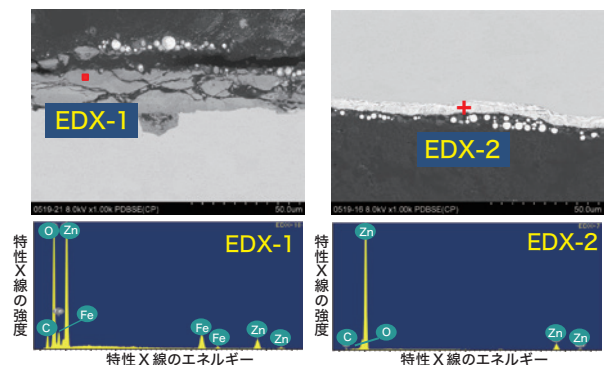
第6図 接着剤のFT-IR分析結果



第7図 断面觀察結果



第8図 EDX分析結果



3.3 考察

調査の結果、接着剤自体は変質していないが、ヘミング部最下端の空洞となっている側から亜鉛めっき層と鋼板表面が腐食し、腐食生成物が成長することにより、めっき層と接着剤層との界面付近にき裂が発生し進展していることが分かった。

これらのことから、本調査に供した接着接合部の強度は、以下のメカニズムにより低下したと考えられる。

- ①観察した断面以外の位置から水分が水蒸気として浸入した。
- ②ヘミング部最下端の空洞を水蒸気が通過し、この断面に到達した。

A-4 実環境劣化を考慮した促進評価

約9年使用品の調査から、実環境の劣化原因として、水分、特に水蒸気による劣化が考えられることから、促進評価方法として飽和蒸気による暴露試験を実施した。また、比較試験として熱のみの高温大気暴露試験も行った。試験片は、新品ドアからヘミング部を短冊状に切出し、高温で4水準、4日間の暴露を行った。評価は、試験後の試験片について、引張せん断接着強度試験を行ない、強度残存率を求めるとともに、破面観察から破壊様相を確認した。

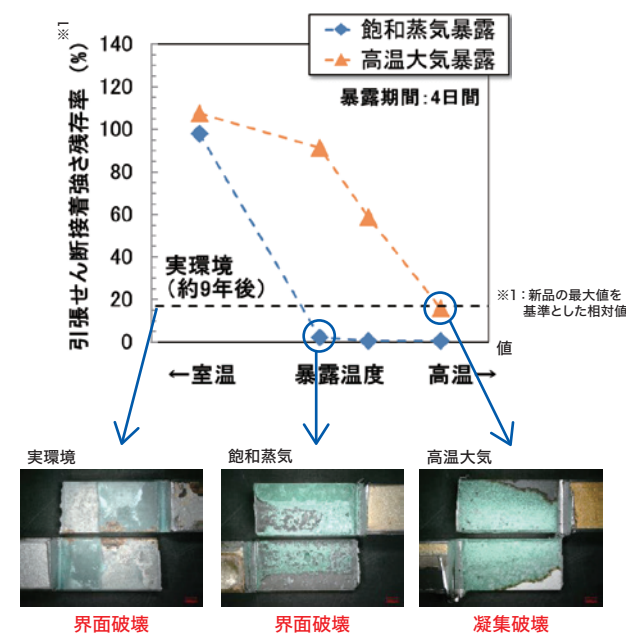
飽和蒸気暴露および高温大気暴露による促進評価結果を第9図に示す。高温でも比較的低い温度では暴露条件の違いによる接着強さに差はほとんど認められなかったが、比較的高い温度になるに従い飽和蒸気暴露の方が高温大気暴露より接着強さの低下が顕著になることが判明した。また、飽和蒸気暴露および高温大気暴露とも、高温下で実環境(約9年使用品の採取位置⑨)より強度低下することも確認された。一方、実環境よりも強度低下が起きた水準の破面を観察したところ、飽和蒸気暴露では実環境と同じく界面破壊が観察されたが、高温大気暴露では凝集破壊が観察されたことから、高温大気暴露は実環境を模擬する試験には適さないことが分かった。これらのことから、今回評価対象とした実環境における促進評価手法としては、飽和蒸気暴露が有効であると考えられた。

接着接合部の実環境劣化を考慮した促進評価技術

- ③水蒸気が水滴となり、めっき層と銅板表面を腐食した。
④腐食生成物の成長に伴って、接着剤層とめっき層の界面付近にき裂が進展した。

この結果は、文献²⁾において、亜鉛めっき鋼板は、特に耐湿接着性の低下が大きく、初期は接着剤層の凝集破壊が支配的であるのに対して、耐湿試験により亜鉛めっき層の腐食によるめっき層の破壊が支配的になり接着力が低下することが報告されている^{4) 5)} ことと同様の結果であり、約9年使用品の接着接合部の強度は、まさに同じ現象により低下したものと考えられる。

第9図 飽和蒸気暴露および高温大気暴露による促進評価結果



接着剤など高分子材料は、水分や熱の他にも劣化に寄与する因子は多数あり、今回紹介した促進評価手法があらゆる条件に適用できるとは限らない。そのため、これらの評価を行うためには、まずサンプルの劣化調査を行い、その調査結果に応じて推測した劣化メカニズムに則った促進評価手法を検討することで、実環境と整合性の取れた促進評価手法となるものと思われる。当社は、お客さまから提供された実環境で使用したサンプルにつき、そのサンプルの劣化調査→劣化メカニズムの推測→促進評価手法の検討の一連の流れを提案し、さらに、未だ確立されていない評価技術にも果敢に挑戦していく所存である。

- 参考文献 ＊1) Conference Proceedings of Joining in Car Body Engineering, (2017)
＊2) 佐藤千明ほか：最新の接着・粘着技術Q&A, (2013), pp.31-34, pp.62-67, (株)産業技術サービスセンター
＊3) 高分子材料の事故原因究明とPL法、大武義人著、アグネ技術センター刊
＊4) 前田重義：接着の技術, 13(1), 1(1993)
＊5) M. Bremont et al. : J. Adhesion, 41, 147(1993)