

論文・解説

43

ウェルドボンド用接着剤の市場劣化推定技術の開発

Development of Technology to Estimate Deterioration of Structural Adhesives in Market

氷室 雄也^{*1}

Katsuya Himuro

住田 弘祐^{*4}

Hirosuke Sumida

定井 麻子^{*2}

Asako Sadai

山本 研一^{*5}

Kenichi Yamamoto

松井 恵子^{*3}

Keiko Matsui

要約

接着とスポット溶接を併用したウェルドボンドは、構造の連続化による剛性、NVH性能の向上手段として適用が拡大している。しかし、ウェルドボンドに適用されるエポキシ系接着剤は、長期信頼性を確保していくうえで、特に吸水による経時劣化を抑制する必要がある。そこで、ウェルドボンド用接着剤の化学変化と接着強度の関係に着目し、吸水による経時劣化現象の定量化に取り組み、加水分解度合いという指標を新たに定義することで、市場での経時劣化の推定を可能にした。

Summary

Applications of weldbonding, in which adhesive bonding and spot welding are combined, have been expanding as a means to improve stiffness and NVH performance. The epoxy-type adhesive applied to weldbonding, however, has the possibility of aged deterioration caused by water absorption. This may stand in the way of ensuring long-time reliability. With the focus placed on the relationship between chemical changes of structural adhesives and its bonding strength, the aged deterioration caused by water absorption has been quantified and a technology to estimate the strength deterioration of structural adhesives in market has been established by using the degree of hydrolysis as an indicator.

1. はじめに

CO₂の排出規制から、自動車の質量軽減、とりわけ車体に要求される軽量化目標は高くなっている。接着とスポット溶接を併用したウェルドボンドは、車体剛性、NVH性能の改善に有効であることから、鋼板の薄肉化が可能となり、車体の軽量化にも有効である。そのため、欧州メーカーを中心にウェルドボンドの適用が拡大している。SKYACTIV-ボデーにおいても、構造の「連続化」の実現手段の一つとしてウェルドボンドを採用している（Fig.1 青線部）。

一方で、ウェルドボンドに適用されるエポキシ系構造用接着剤は、長期信頼性を確保していくうえで、特に吸水による経時劣化を抑制する必要がある。これまで、吸水量の増加に伴う接着剤あるいは接着継手の強度低下⁽¹⁾や、吸水

による接着剤の成分の溶出に伴う欠陥の発生や材料特性の変化が起こることが報告されているが⁽²⁾、市場での経時劣化に関する報告はほとんどない。また、被着体の板厚、材質が違えば接着強度が異なるため、市場から回収してきた車両からウェルドボンド適用部位を切り出して、接着強度を測定しても経時劣化度合いを把握することは難しい。

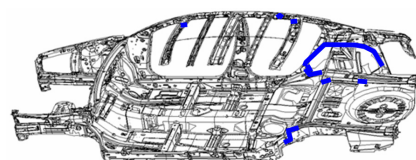


Fig.1 An Example of Application of Weld Bonding

*1~5 技術研究所
Technical Research Center

そこで本研究では、構造用接着剤の化学変化と接着強度の関係に着目し、吸水による経時劣化現象の定量化に取り組んだ。その結果、吸水による接着強度の経時劣化と加水分解度合いに相関があること、および加水分解度合いを指標として用いることで市場での経時劣化を推定できることを確認した⁽³⁾。

2. 接着剤の経時劣化

まず、接着剤の吸水による経時劣化現象を解明するため、吸水の過程と、これに伴う接着強度低下および化学的な変化を調べた。

2.1 吸水過程

水分 (H₂O) は接着剤と同じ軽元素で構成され、かつ透明であるため、接着層内での水分拡散を検出することは困難である。そこで、蛍光トレーサとして一般的に用いられるローダミンBによる水分拡散の可視化を試みた。

Fig.2 に吸水処理方法を示す。接着継手試験片は、1.0 mm の鋼板を接着厚さ 0.1 mm で接着した後、幅 3 mm の短冊状に切断して作製した。作製した試験片は、80 に加温したローダミン B 2 mass%水溶液に所定日数浸漬した。その後、試験片を切断し、光学顕微鏡にて断面観察した。

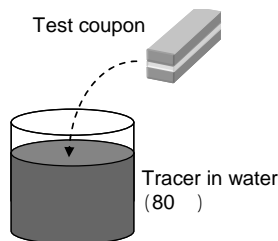


Fig.2 Test Method

Fig.3 に吸水後の接着継手断面の光学顕微鏡像を示す。水分とともにローダミン B が接着層内部に拡散し (赤色の領域)、水分拡散の進展状況が可視化できている。吸水日数が経過するに従い、水分は接着端面から層内に均一拡散していることがわかる。

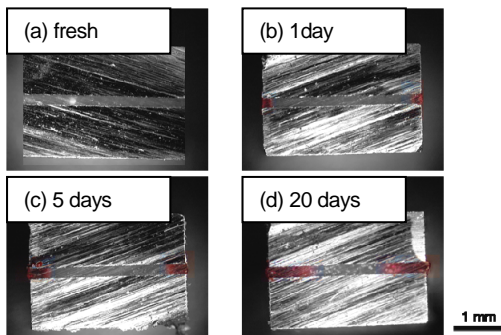


Fig.3 Image of Test Coupons After Water Absorption at 80

2.2 接着強度

吸水による接着剤の強度劣化を把握するため、吸水処理時間による接着強度の変化を評価した。Fig.4 に試験片形状を示す。被着体には、厚さ 1.0 mm の非めっき冷延鋼板 (SPCC) を用いた。接着剤は、Table 1 に示すように機械的特性の異なる一液熱硬化型のエポキシ系構造用接着剤 A、B の 2 種類を使用した。接着厚みはガラスビーズで 0.25 mm に調整し、所定の温度と時間で接着剤を加熱硬化した。吸水による経時劣化は、Table 2 に示す条件で高温高湿環境下、または水中に浸すことで行った。

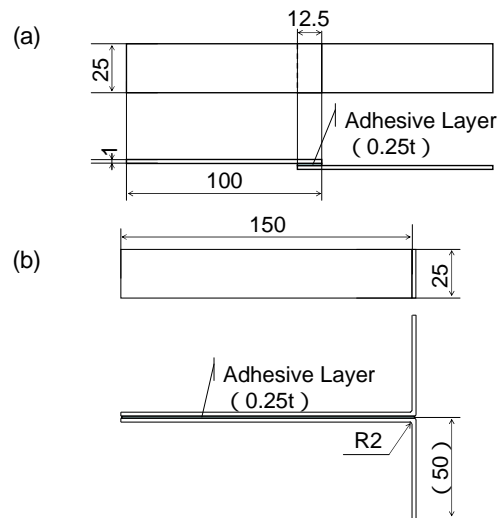


Fig.4 Geometry of Test Coupon (a) lap Shear Joint, (b) T-Peel Joint (unit: mm)

Table 1 Mechanical Characteristic of Adhesives

	Young's modulus	Strength	Elongation
Adhesive A	1500 MPa	35 MPa	~10 %
Adhesive B	2200 MPa	40 MPa	~1 %

Table 2 Condition of Water Absorption

	Condition	Time
Humidity	50, 60, 70, 80 95 %RH (RH:Relative humidity)	1, 5, 20 days
Immersion	50, 60, 70, 80	

構造用接着剤 A の 80 での吸水処理時間による接着強度の変化を Fig.5 に示す。比較として、図中には熱処理のみの場合のデータも示している。熱処理のみの場合は、引張せん断、T 型はく離ともに強度の低下はほとんど起こらない。これに対し、吸水処理を行った場合は高温高湿中でも温水中でも同様に、引張せん断、T 型はく離ともに吸水

処理の初期から強度が低下し、5 日後で約 15%、20 日後には約 20%低下する。

Fig.6 に 80 , 95 %RH での引張せん断試験時の荷重 - 変位曲線の変化の代表例を示す。荷重付加直後の曲線がほぼ一致することから、継手としての弾性率はほとんど変化していないことがわかる。

なお、吸水処理による接着強度の低下は、構造用接着剤 B においても同様に認められた。

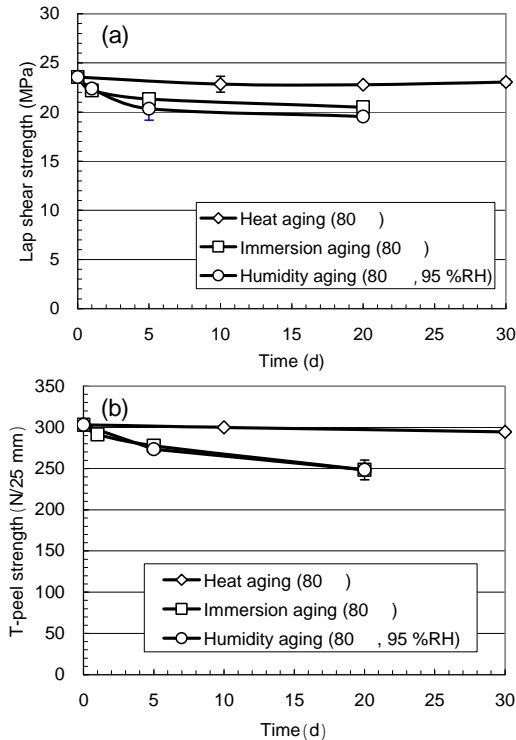


Fig.5 Change of Bonding Strength of (a) Lap Shear Joint, (b) T-Peel Joint of Adhesive A

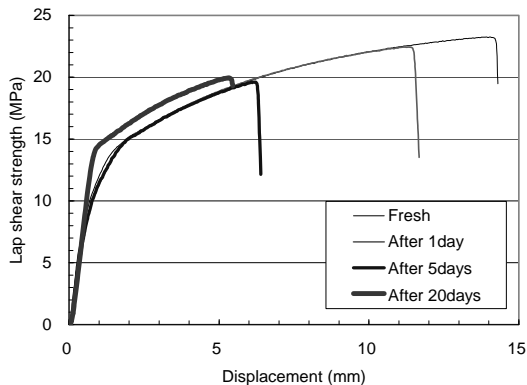


Fig.6 Change of Relation between Lap Shear Strength and Displacement of Adhesive A After Water Absorption at 80 °C Under 95 %RH

2.3 化学結合状態

吸水前後の構造用接着剤の化学結合状態の変化を試験片の接着破面をフーリエ変換赤外分光分析計 (FT-IR, パーキンエルマー製 Spotlight 400) を用い、全反射測定

(ATR) 法にて調べた。測定スポット径は約 0.1 mmである。吸水処理後の試験片の接着剤層のFT-IRスペクトルの経時変化をFig.7 に、構造用接着剤A, BそれぞれのFig.7 の四角部の拡大をFig.8 に示す。エポキシ樹脂由来のピークには変化が見られないことから、主剤であるエポキシ樹脂自体には変化がないと考えられる。一方、吸水処理時間の経過に伴い、1,648 cm^{-1} に見られるアミド基由来のピークは強度が減少し、1,730 cm^{-1} に見られるカルボキシル基由来のピークは強度が増加している。

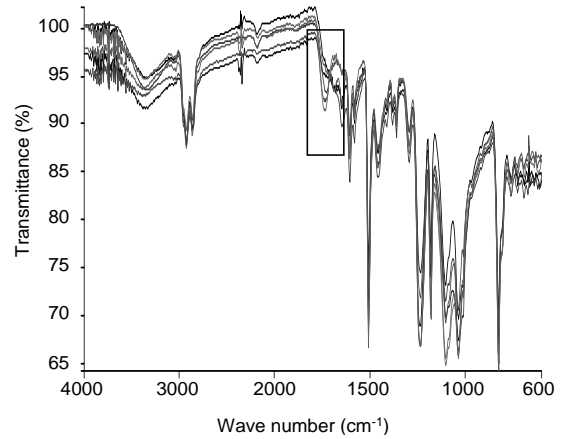


Fig.7 Change of FT-IR Spectra of adhesive Layer After Water Absorption at 80 °C Under 95 %RH

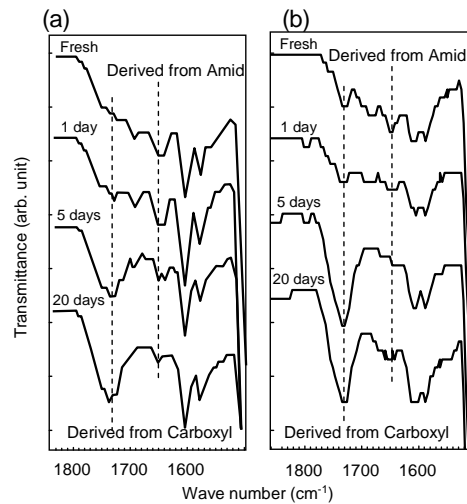


Fig.8 Magnified Figures of Square Place in Fig.8 (a) Adhesive A, (b) Adhesive B

吸水処理により、アミド基由来のピークは強度が減少し、カルボキシル基由来のピークは強度が増加した原因として、Fig.9 に示すように接着剤中のウレタン成分とエポキシ樹脂間の結合が加水分解したことが考えられる。一般的にエポキシ系の接着剤には、柔軟性を付与する目的でウレタン成分 (ウレタンゴムなど) が添加されている。吸水前は、エポキシ樹脂のヒドロキシル基とウレタンのイソシアネート基がウレタン結合しており、この結合に含まれるアミド基により、アミド基由来のピークが確認された。吸水後は、

ウレタン結合の加水分解によりカルボキシル基が生成し、カルボキシル基由来のピークが確認されたと考える。

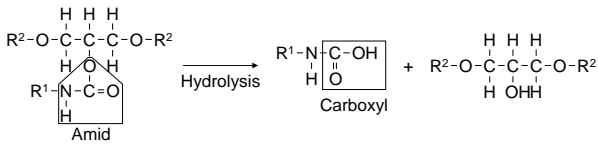


Fig.9 Inference of Chemical Reaction

他の原因として、自動車技術会 疲労信頼性部門委員会 接合構造疲労評価W/G接着サブW/Gにおける構造用接着剤の吸水劣化現象の調査では、1,648 cm⁻¹のピーク強度の減少と 1,730 cm⁻¹のピーク強度の増加は、尿素結合、アミド結合の加水分解のいずれかに起因すると推定されている。加水分解反応の序列から尿素結合が加水分解を受けた可能性が高いと結論づけられている⁽⁴⁾。

どちらの場合も、接着強度の低下は、樹脂の架橋構造が加水分解によって切断され、接着剤パルクの強度が低下したことに起因すると考えられる。

3. 劣化指標

本研究では、ピーク強度の変化を定量化するため、(1)式のようにカルボキシル基由来のピーク強度 (I_c) とアミド基由来のピーク強度 (I_a) の比をとり、フレッシュ試験片のピーク強度比の値 (構造用接着剤Aで $I_{c0}/I_{a0}=0.58$, Bで $I_{c0}/I_{a0}=0.54$) を減じた値を加水分解度合い (D_h) と定義する。通常FT-IRのピーク強度では測定サンプル間の直接比較は困難であるが、このようにピーク強度比で定義することで、測定サンプル間の比較が可能となる。

$$D_h = \left(\frac{I_c}{I_a} \right) - \left(\frac{I_{c0}}{I_{a0}} \right) \quad (1)$$

構造用接着剤 A, B において、50 から 80 , 95% RH の高温高湿環境下で吸水処理を行ったときの加水分解度合いの時間変化をそれぞれ Fig. 10, 11 に示す。どの温度でも時間の経過とともに加水分解は進んでいるが、温度が高いほうが顕著に進んでいることがわかる。

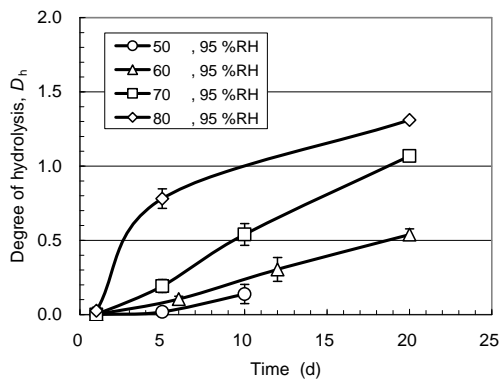


Fig.10 Change of Degree of Hydrolysis of Adhesive A

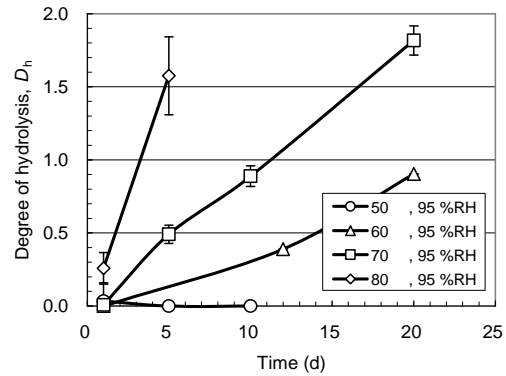


Fig.11 Change of Degree of Hydrolysis of Adhesive B

構造用接着剤 A, B の加水分解度合いと接着強度の関係を Fig.12, 13 にそれぞれ示す。一般的に、引張せん断の場合は、被着体である鋼板と接着剤の界面端部に応力が集中し、そこが起点となり破断に至る。そこで、加水分解度合いは破壊の起点となる接着剤界面端部で評価した値を使用した。加水分解度合いと接着強度は対数で回帰すると高い相関がある。このことから、加水分解度合いは接着強度の劣化指標として用いることができると考える。

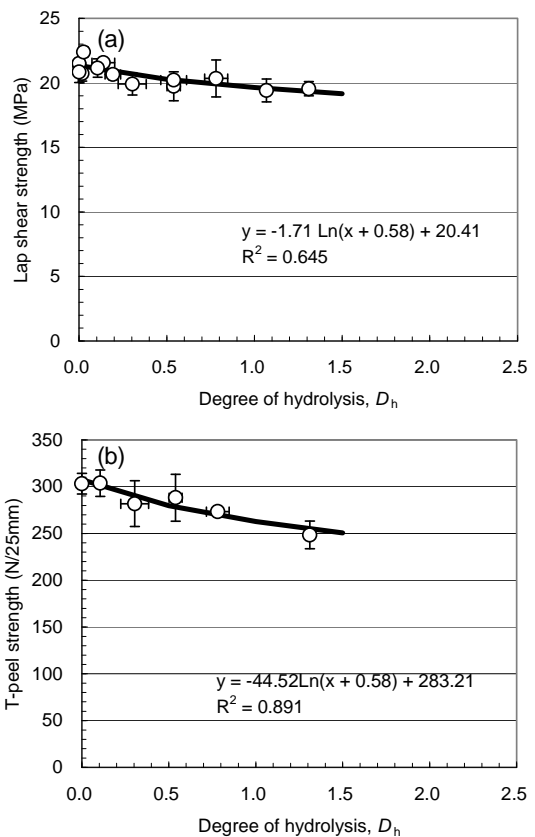


Fig.12 Relationship between Degree of Hydrolysis and (a) Lap Shear Strength, (b) T-Peel Strength of Adhesive A

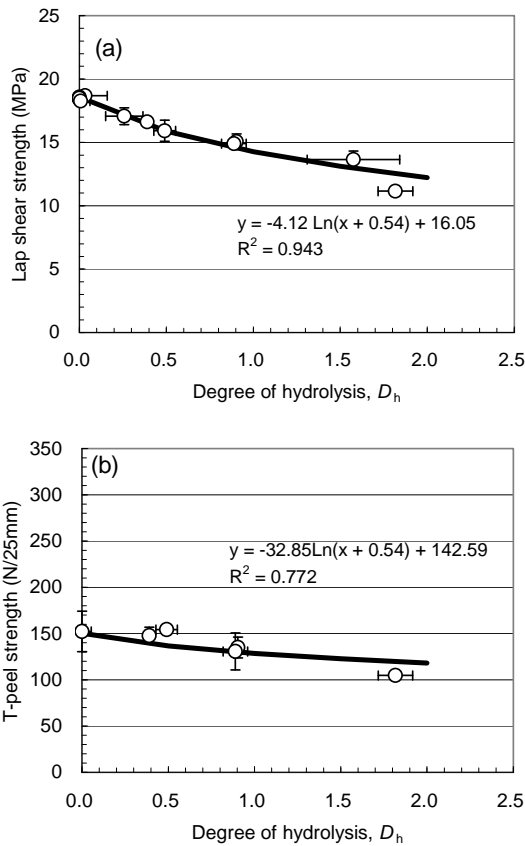


Fig.13 Relationship between Degree of Hydrolysis and (a) Lap Shear Strength, (b) T-peel Strength of Adhesive B

4. 市場劣化の推定

今回評価した構造用接着剤と同じ接着剤を使用した中古車両を市場から回収し、FT-IRスペクトルを測定した結果をFig.14に示す。この車両は高温多湿地域で7年間走行したものである。Fig.9の結果と同様、1,648 cm⁻¹に見られるアミド基由来のピークは強度が減少し、1,730 cm⁻¹に見られるカルボキシル基由来のピークは強度が増加していることが確認できる。

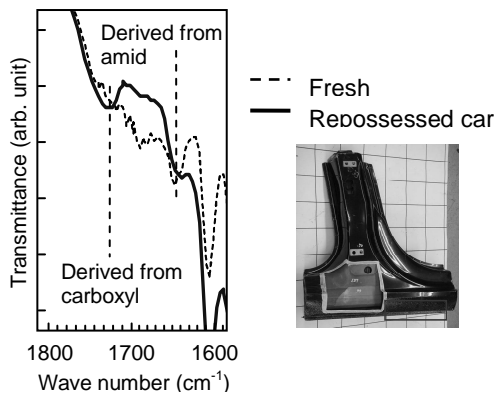


Fig.14 An Example of FT-IR Spectra of Adhesive Layer of Weld-Bonding Part

Fig.14で示した市場回収車両の加水分解度合いは0.64となり、Fig.12に当てはめると、本研究に用いた条件(厚さ1.0mmのSPCC)において、引張せん断、T型はく離強度とも約10%の接着強度低下に相当する。また、この1台の結果からであるが、Fig.10に当てはめると高温多湿地域で7年相当の加速試験条件は、70℃、95%RHで約12日、80℃、95%RHで約4日に相当すると考えらえる。

5. まとめ

一液熱硬化型のエポキシ系構造用接着剤を対象に、吸水劣化現象を定量化し、市場での経時劣化の推定を可能にした。すなわち、構造用接着剤の吸水による経時劣化は、加水分解度合い(FT-IRのカルボキシル基とアミド基のピーク強度比)を用いることで、接着強度と相関をもって把握できる。

最後に、本研究開発を進めるにあたり多大なご協力をいただいた東京工業大学 佐藤千明准教授に深くお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 佐藤千明ほか：自動車構造用接着接合部の吸水劣化，日本接着学会第48回年次大会公演論文集，p.199-202 (2010)
- (2) 加藤晴也ほか：耐衝撃性構造用接着剤の開発，自動車技術会学術講演会前刷集 No.134-08, p.5-7 (2008)
- (3) 氷室雄也ほか：構造用接着剤の吸水劣化メカニズムの解明，自動車技術会論文集 Vol.43, No.2, p.543-548 (2012)
- (4) 山本研一ほか：構造用接着剤の吸水劣化現象の調査，自動車の強度信頼性の明日を担う接合技術と実験技術，p.58-63 (2010)

著者



氷室 雄也



定井 麻子



松井 恵子



住田 弘祐



山本 研一