

(解説)

## 接着接合の強度信頼性を担う金属表面制御技術

高橋佑輔\*<sup>1</sup>(博士(工学))・山本慎太郎\*<sup>2</sup>・勝野大樹\*<sup>2</sup>・村田陽子\*<sup>2</sup>

### Metal Surface Preparation Technology for Adhesive Joining Reliability

Dr. Yusuke TAKAHASHI・Shintaro YAMAMOTO・Daiki KATSUNO・Yoko MURATA

#### 要旨

近年、軽量金属や異種材料の接合技術として接着接合に対する期待が高まっており、様々な産業分野でその重要性が増しつつある。金属材料を接着する場合、その接着強度は表面状態の影響を受けるため、接着剤本来の接合特性を最大限に引き出すためには、表面制御技術が重要な役割を担う。本稿では、金属材料の表面状態と接着性の関係、表面改質による接着性の改善、実際に使用する環境を想定した強度耐久性評価の取り組みについて紹介する。

#### Abstract

In recent years, adhesive bonding has attracted interest as a key joining technology for lightweight metals and dissimilar materials, and its importance is increasing across various industrial fields. When bonding metallic materials, surface preparation technology plays a crucial role in maximizing the inherent bonding properties of the adhesive, because its bonding strength is greatly affected by the surface condition. This paper aims to discuss the relationship between the surface condition of metallic materials and adhesion properties. Additionally, it will cover the improvement of adhesion by surface preparation, and efforts to evaluate adhesion strength and durability, while considering the actual environment of use.

#### 検索用キーワード

異種材接合, 接着接合, メカニズム, 表面処理, 信頼性

まえがき＝一般的に金属の接合技術では、溶接やボルト締結がその主役を担っており、鉄鋼材料を中心に幅広い産業で利用されている。いっぽう、複雑な形状や高い寸法精度が要求される部品の接合、異種素材の接合、加熱を避けたい箇所の接合には接着剤を用いた接合が行われる。接着接合は接合部を広い面積で固定できるため剛性に優れ、気密・水密性も高い。また、溶接のような熱による材料のひずみや脆化(ぜいか)も生じず、ボルト締結のための下穴加工やねじ止め作業も不要なことから、外観や生産性に優れるという特徴もある。以上のような利点から、近年では自動車産業においてもアルミニウムや複合材など異種素材の接合、NVH性(Noise, Vibration, Harshness)改善<sup>1)</sup>、さらに海外では衝突安全性向上の目的で骨格構造にも接着接合が使用されており、活躍の場が広がっている。

ところで、接着接合はボルト締結や溶接とは異なる課題を抱えている。例えば、接着接合の継手強度を設計する場合、接着強度と接着剤自体の材料強度を考慮する必要がある。強度安定性の観点から接着強度が材料強度よりも高く、常に接着剤が材料破壊(以下、凝集破壊という)する方が望ましい。いっぽう、接着強度が不十分であれば、接着剤の凝集破壊に至る前に接着剤と金属の界面で剥がれが生じ(以下、界面剥離という)、安定した

継手強度を得ることが難しい。さらに、接着剤は樹脂であるため、水、熱、紫外線、応力に対して状態変化を起こしやすく、実使用環境における強度への影響を十分に考慮して選定する必要がある<sup>2)</sup>。

このような課題があることから、接着接合は他の接合技術に比べて強度信頼性が十分とはいえず、過酷な環境で長期間使用する用途や高い安全性が求められる用途での採用は限定的となっている。そこで本稿では、金属材料の接着接合に対する理解推進と信頼性向上のための一助として、とくに接着強度に与える影響が大きい因子である材料の表面状態、安定した接着強度を得るための表面改質技術とそのメカニズム、長期間の強度保証に対する取り組み事例をまとめて解説する<sup>3)</sup>。

### 1. 金属材料の表面状態と接着性

金属材料を接着する際、接着剤に接触するのはその表面であるため、材料の表面状態が接着強度に大きく影響する。大抵の場合、金属材料の表面は自然酸化皮膜に覆われており、材料成分の影響や、製造時の圧延・押出・切削などの加工、加熱、水冷などの処理を経ることにより酸化皮膜の過剰成長、あるいは構造欠陥、変質、腐食などが生じ、状態が不均一になることが多い。また、加工油、梱包材、保管環境などに由来する有機物が酸化皮

\*<sup>1</sup> 技術開発本部 材料研究所(現 事業開発部) \*<sup>2</sup> 技術開発本部 材料研究所

膜に吸着している場合もあり、これらは金属材料の接着性に大きな影響を与える<sup>4)</sup> (図1 (a))。

### 1.1 表面汚染

金属材料に限らずあらゆる物質を接着する際にまず必要なことは、接着剤と被着材料表面の物理的な接触を阻害する因子を排除することである。これらが被着材の表面に残留した状態では、接着剤と被着材料表面の接触面積が減少し本来の接着強度が発揮できないため、接着前に被着材料の表面を洗浄する必要がある。材料表面に吸着した粒子や油分は溶剤などで清拭すればある程度は除去できるが、中には酸化皮膜と強固な化学結合を形成して容易には除去できない物質もあるため、アルカリ系の脱脂剤により化学的に洗浄するのが一般的である<sup>5)</sup>。いっぽう、油分を樹脂内に吸収・分散させる性質をもつ接着剤も存在し、これらは被着材表面にある程度の油が付着していても良好な接着性を発揮するため、自動車製造工程で使用されている<sup>6)</sup>。

### 1.2 脆弱 (ぜいじゃく) 部

つぎに考慮が必要なことは、材料表面の強度である。前述したように、金属材料の表面は酸化皮膜で覆われており、合金成分、製造工程、保管環境の影響により酸化皮膜はさまざまに状態変化するため、構造的あるいは化学的に脆 (もろ) い場合がある。このような脆弱箇所はWBL (Weak Boundary Layer, 以下WBLという) と呼ばれ、接着接合部の破壊起点となり、接着強度を不安定化する要因になる。

例えば、マグネシウムを含む高強度アルミニウム合金の表面には製造時の熱影響によりマグネシウムを含んだ脆い酸化皮膜が生成しており、WBLとなることが知られている<sup>7)</sup>。この酸化皮膜は酸で溶解除去できるため、アルミニウム合金の接着前処理として酸洗浄が脱脂処理とセットで実施される場合が多い。酸洗浄後のアルミニウム合金表面は薄く、密着性に優れた自然酸化皮膜のみが存在し、接着を阻害する汚染物やWBLのない清浄な状態であるため素材本来の接着性を発揮することができる (図1 (b))。酸洗浄以外にも、ブラスト処理やレーザ処理などは表面汚染とWBLを同時に除去する効果があるため、接着前処理として利用されている。

金属材料は素材の種類、形状、用途の違いにより製造方法や組成が異なり、またメーカーごとに製造工程や設備も異なるため、同じ強度規格の金属材料であってもそれ

らの表面状態は同一でない場合がある。したがって、本章で述べた表面汚染やWBLを除去するための前処理は、強度再現性の高い接着接合を行うための基本操作である。

## 2. 金属の接着メカニズムと表面改質

1章で述べたとおり、金属材料表面の汚染やWBLを除去し、自然酸化皮膜だけの状態に「リセット」することにより、接着剤本来の接着性能を発揮することができる。ここからさらに重要なことは、接着剤と酸化皮膜の相性である。接着剤は高分子であるため、接着剤を構成する樹脂の種類によりその化学構造が異なる。酸化皮膜も同様に素材の種類により組成や化学的性質が異なるため、接着剤と金属素材の組み合わせの違いにより接着性が異なることが報告されている<sup>8)</sup>。一例として、ブラスト処理により表面を洗浄し、かつ表面形状を一定にしたチタンおよび銅をエポキシ接着剤で接合して引張試験を行った後の破面の観察結果を図2に示す。いずれの材料も未処理の状態では金属面が露出しており、接着剤-材料間の界面剥離が支配的であるのに対して、ブラスト処理を行うことにより接着剤の凝集破壊へと破壊形態が変化する。また銅ではほぼ完全な凝集破壊であるのに対して、チタンでは界面剥離も生じており、材料の洗浄条件や表面形状が同じでも、金属素材の種類、すなわち酸化皮膜の違いにより接着剤に対する接着性に違いがあることがわかる。

また、酸化皮膜の安定性も接着強度に影響を及ぼす重要な因子である。洗浄処理した後の酸化皮膜は清浄である反面、大気中の有機物や水分を吸着しやすく、時間とともに表面状態が変化して接着強度にばらつきが生じやすくなる。したがって、接着強度を安定的に得るためには、酸化皮膜を温度や湿度変化に対して化学的に安定化させる表面改質処理が必要となる。

欧米の自動車メーカーでは、アルミニウム合金の酸化皮膜の接着性や保管安定性を良くする目的で表面洗浄に加えて表面改質処理を標準仕様にしており、これにより接着強度の長期安定性を保証している<sup>9)</sup>。そこで本章では、

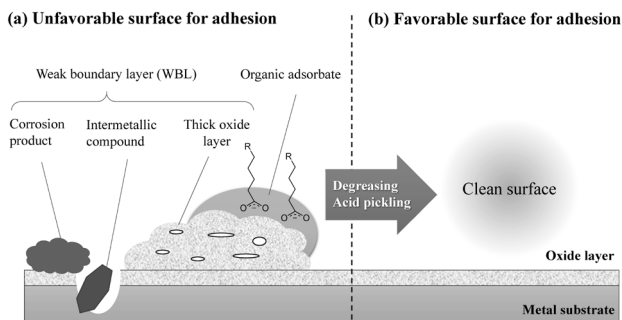


図1 金属材料表面の状態イメージ  
Fig.1 Image of metal surface condition

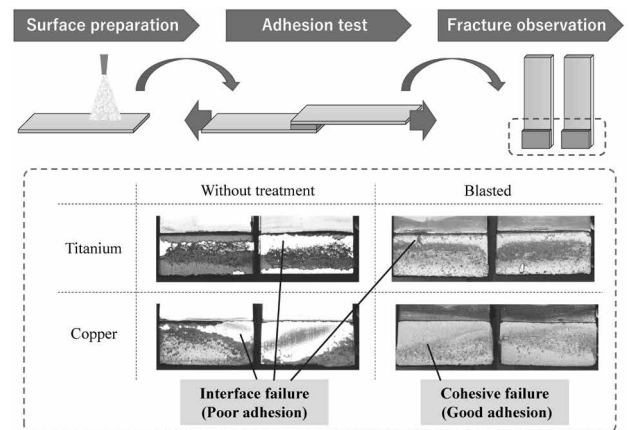


図2 ブラスト処理の有無によるチタンおよび銅の接着強度試験後の破面状態の違い

Fig.2 Difference of fracture surface after adhesion test of blast-treated or untreated titanium and copper

接着安定性に優れた金属素材の表面状態を理解するための基礎として、接着剤と金属素材の界面で接着力が発現するメカニズムに関する当社の研究内容を紹介する。

## 2.1 シランカップリング剤による接着性改善

接着剤と酸化皮膜の界面で生じる接着作用については、アンカ効果をはじめとして、酸-塩基結合や共有結合など化学的な結合、水素結合やファンデルワールス力など物理的な結合までさまざまな仮説が提唱されている。実際にはこれらが複合的に作用しており、接着剤や酸化皮膜の種類の違いによりそれぞれの寄与が異なっていると考えられる<sup>10)</sup>。例えば、構造用接着剤として最も一般的なエポキシ系接着剤やウレタン系接着剤はいずれも「接着剤を構成する樹脂の官能基」と「酸化皮膜表面の官能基」との間で接着力が発現すると考えられている<sup>11), 12)</sup>。また、樹脂と酸化皮膜双方との結合性に優れたカップリング剤による接着性の改善効果も報告されていることから<sup>13)</sup>、表面改質した金属表面の状態と接着性

の関係性を調査した。

種々の官能基を有するシランカップリング剤を用いて表面処理したアルミニウム合金板をエポキシ接着剤およびウレタン接着剤で貼り合わせ、塩水浸漬による劣化処理前後における継手強度を評価した結果を図3に示す。エポキシ接着剤を用いた継手の場合、塩水浸漬前の評価では全てアルミニウムの母材破断に至ったため優位差は認められないが、塩水浸漬後の評価ではいずれのカップリング剤を用いた処理材とも酸洗材に比べて強度低下が抑制された。いっぽう、ウレタン接着剤の場合、官能基の種類に対する接着性の改善効果が顕著であり、とくにアミノ基を有するカップリング剤の使用により優れた接着性改善効果が得られた。これらのメカニズムを明らかにするために、エポキシ接着剤とウレタン接着剤に対してそれぞれ効果の見られたビスシランとアミノシラン処理材を用いて接着界面の状態を各種分光法により分析した結果を次節以降で紹介する。

## 2.2 エポキシ接着剤の接着強度改善メカニズム

近年、接着剤と酸化皮膜の界面で生じる接着作用を非破壊かつ直接的に分析する手法の研究が進んでいる<sup>14)</sup>。その一例として、エポキシ接着剤塗布前後におけるアルミニウム酸化皮膜の電子状態を硬X線光電子分光法 (Hard X-ray Photo Electron Microscopy, 以下HAXPESという) により解析した結果を図4に示す。酸化皮膜を構成するアルミニウム原子の電子状態がブロードなスペクトルとして表われており、接着剤を塗布することによりピークトップの位置が低エネルギー側にシフトする(図4(a))。これは接着剤の樹脂が持つ官能基から酸化皮膜中のアルミニウム原子への電子供与を表しており、接着剤の樹脂を電子の供与体(塩基)、酸化皮膜を電子の受容体(酸)とした電子の授受、すなわち酸-塩基相互作用が生じていると考えられる<sup>15)</sup>。ビスシラン処理材のHAXPESスペクトルでは接着剤塗布後のピークシフトが酸洗材に比べて大きくなっていることから、より強い酸-塩基相互作用が働いていることが示唆される。酸洗

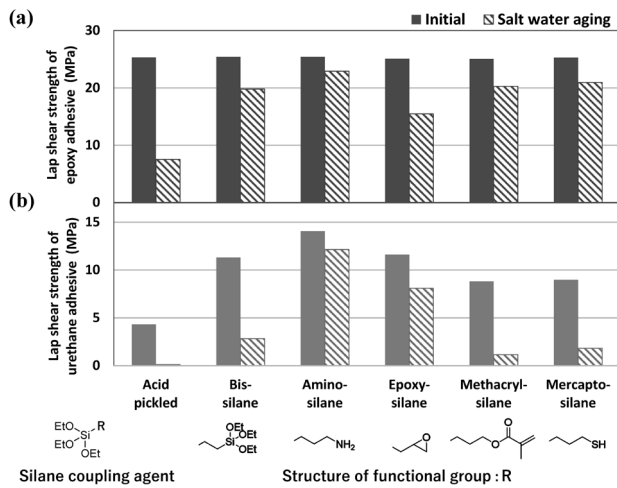


図3 シランカップリング剤処理したアルミニウム合金と (a) エポキシおよび (b) ウレタン接着剤の接着評価結果: 6000系合金, 厚さ1 mm, 劣化条件: 5%NaCl水溶液, 40°C, 14日  
Fig.3 Adhesion test results of silane treated aluminum alloy with (a) epoxy and (b) urethane adhesive. 6000 series alloy, 1 mm<sup>1</sup>, aging condition; 5%NaCl aq., 40°C, 14 days

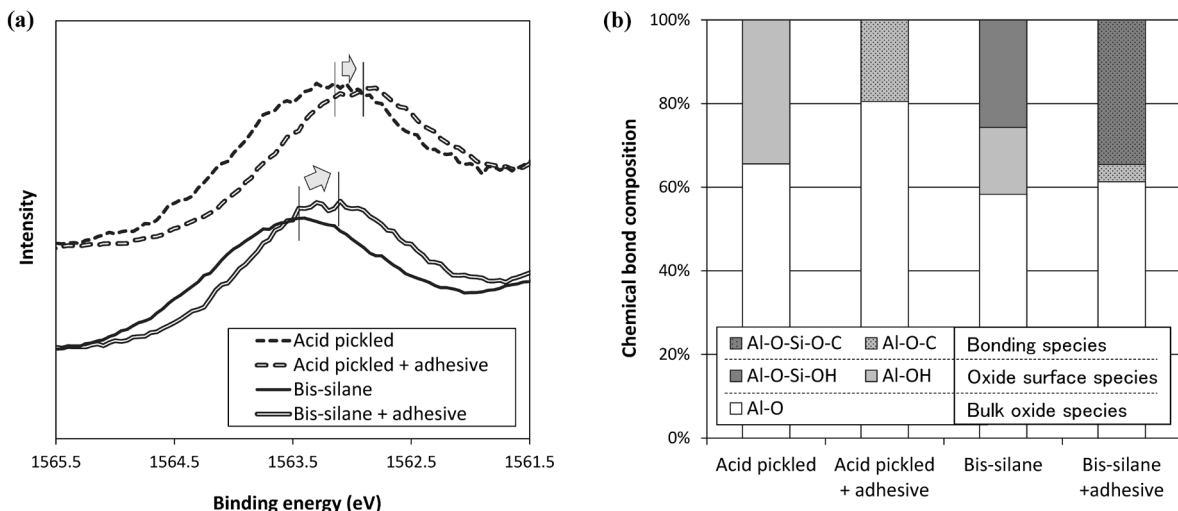


図4 酸洗およびビスシラン処理を行った6000系アルミニウム合金のエポキシ接着剤塗布前後におけるHAXPES測定結果  
(a) Al 1sスペクトル, (b) 酸化皮膜中の各種結合のカーブフィッティング結果  
Fig.4 HAXPES results of acid pickled or bis-silane-treated 6000 series aluminum alloy before and after epoxy adhesive coating. (a) Al 1s spectra, (b) curb-fitting result of chemical bonds in oxide layer

材およびビスシラン処理材のHAXPESスペクトルを、酸化皮膜を構成する化学結合にそれぞれピーク分離してフィッティングした解析結果を図4(b)に示す。図中Al-Oで示したピークは酸化皮膜本体を構成する結合、-OH結合 (Al-O-Si-OH, Al-OH) で示したピークは酸化皮膜表面の結合、-O-C結合 (Al-O-Si-O-C, Al-O-C) で示したピークは接着剤との結合であると仮定して解析を行った。酸洗材表面の結合はAl-OHであるのに対して、ビスシラン処理材の結合はAl-OHに加えてシラノール基 (Si-OH) を含む Al-O-Si-OH も存在し、酸化皮膜表面に存在するOH基の割合が高くなっている。また、接着剤塗布後の結合状態については、接着剤との結合量がビスシラン処理材 (Al-O-Si-O-CおよびAl-O-C) の方が酸洗材 (Al-O-C) よりも多いことがわかった。シランカップリング剤は表面処理する過程で加水分解によりシラノール基を生成し、これが酸化皮膜と結合することが知られている (図5)。また、このシラノール基はアルミニウム酸化物の持つOH基 (Al-OH) よりも強い酸性を持つ官能基であり、ケイ酸などのシラノール基を有する酸化皮膜はAl-OHを有するアルミニウムの酸化物よりも塩基性の有機化合物との相性に優れるとされている<sup>16), 17)</sup>。以上のことから、シランカップリング処理材では酸化皮膜上に生成した酸性のシラノール基により接着剤との酸-塩基結合がより多く、かつより強力に形成されることにより、接着剤と酸化皮膜の密着性が向上し、塩水浸漬による強度低下が抑制されたと考えられる。

### 2.3 ウレタン接着剤の接着強度改善メカニズム

ウレタン接着剤は硬化剤のイソシアネート ( $-N=C=O$ ) が被着材表面と反応して共有結合を形成し、接着力を発現していると考えられている。そこで、接着性の改善がみられたアミノシラン処理材にイソシアネートを塗布し、サンプル表面における化学結合の変化を高感度反射FT-IR (Fourier-Transform Infrared spectroscopy) により分析した (図6)。アミノシラン処理材では $1,640\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークが確認されるのに対して、接着性に劣る酸洗材では吸収ピークがほとんど見られないことから、この吸収ピークはウレタン接着剤の接着力に関

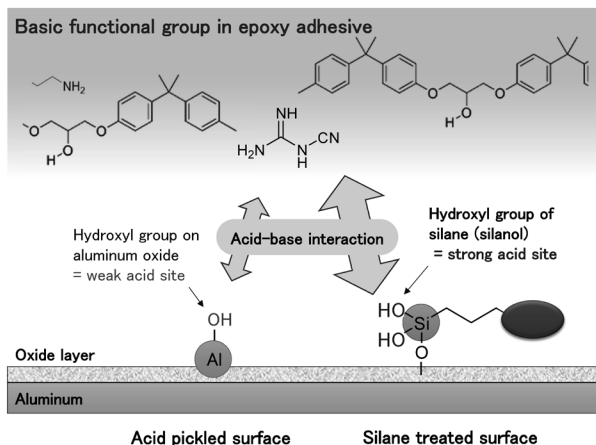


図5 アルミニウム酸洗材およびシラン処理材表面とエポキシ接着剤の推定接着メカニズム

Fig.5 Proposed adhesion mechanism between epoxy adhesive and acid pickled or silane-treated aluminum surface

係する化学結合を示していると考えられる。イソシアネートは様々な官能基と反応することが知られており、例えば式1に示すように、アミンと反応してウレア ( $-NHCONH-$ )、アルコール等の水酸基と結合してウレタン ( $-OCONH-$ ) をそれぞれ生成し、これらは $1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークを示す。したがって、図6に示す $1,640\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークはアミノシラン処理により酸化皮膜表面に導入されたアミノ基とウレタン接着剤中のイソシアネートが反応して生成したウレア結合によるものであり、酸化皮膜と接着剤間で共有結合を形成したことにより接着性が向上したと考えられる。また、他のシランカップリング剤や酸洗材でも程度は異なるもののある程度の接着強度が得られており、これらはシランカップリング剤により酸化皮膜上に導入されたシラノール基、あるいは酸化皮膜表面のOH基がイソシアネートと結合したことによりウレタン結合を生成し、接着強度を発現したものと考えられる。ウレタン接着剤は金属素材の接着性に乏しく、通常は専用のプライマや塗装などを下地処理として併用する必要があるが、このように酸化皮膜の改質処理を行うことによりプライマを用いなくてもある程度の強度安定性を付与することができる。

### 2.4 異なる金属素材への効果

このように、アルミニウム酸化皮膜の改質により接着

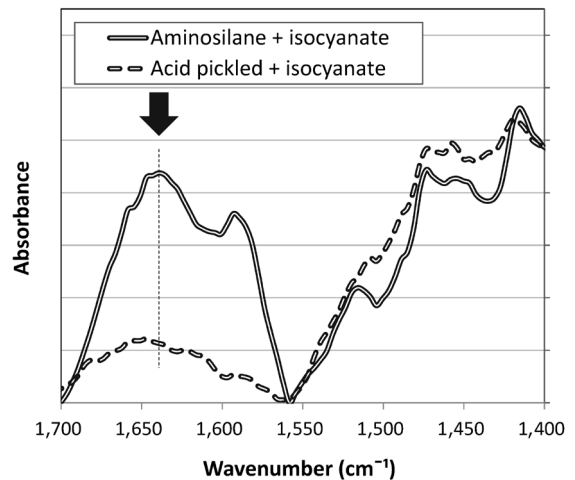
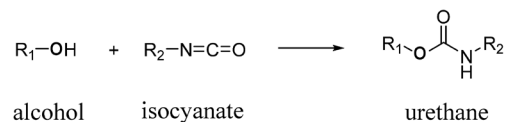
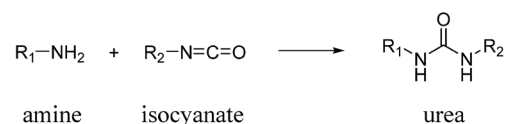


図6 酸洗およびアミノシラン処理した6000系アルミニウム合金のイソシアネート化合物塗布後におけるFT-IRスペクトル (窒素雰囲気下にて高感度反射法により測定)

Fig.6 FT-IR spectra of acid-pickled and aminosilane-treated 6000 series aluminum alloy after isocyanate compound coating (data was taken by reflection absorption spectroscopy method under nitrogen stream)



式1 種々の官能基とイソシアネートの反応メカニズム

Scheme 1 Reaction mechanism isocyanate with functional groups

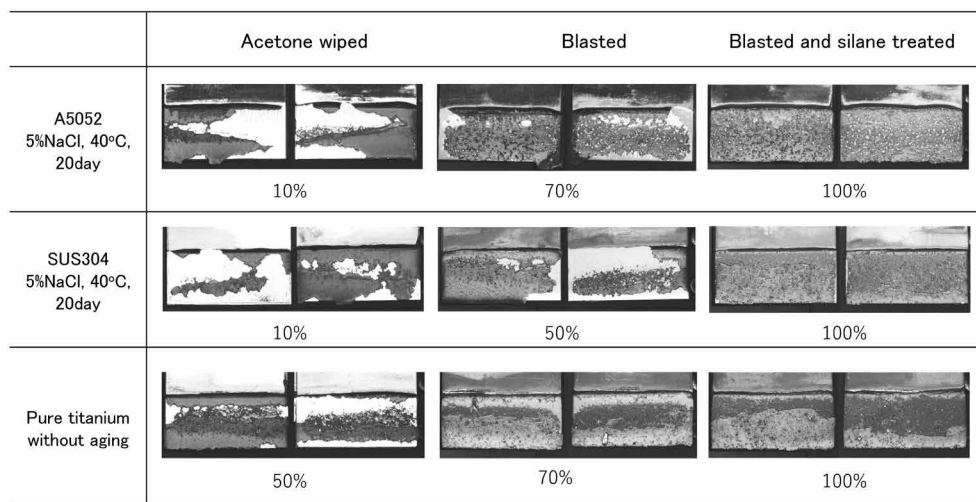


図7 異なる表面処理を行った各種金属素材とエポキシ接着剤の強度試験後破面観察結果と凝集破壊率  
Fig.7 Fracture surface structure and rate of cohesive failure mode of metals with different surface preparation

剤に対する接着性の改善が認められたことから、種類の異なる金属素材に対しても同様の効果が期待できる。各種金属材料をブラスト処理した後シランカップリング処理を行い、エポキシ接着剤に対する接着性を評価した結果を図7に示す。図2で示したとおり、アルミニウムやステンレス鋼に加え、ブラスト処理だけでは界面剥離が生じたチタンについても接着性を改善できることがわかった。このように、適切な表面処理により金属素材の接着性を改善して界面剥離を抑制することにより、接着継手の強度低下を抑制して長期的な強度寿命に対する信頼性をより高めることができる。また、異なる素材や接着剤に対する適切な表面改質技術が確立されることにより、異種素材接合として接着接合のさらなる活用も期待できる。

### 3. 接着強度の信頼性

接着接合を長期間にわたって使用する場合、温度、湿度、紫外線、繰返し応力など外部環境の変化にさらされても設計した継手強度が容易に低下しないこと、すなわち接着耐久性が重要になる。接着剤自体の耐久性は、接着剤を構成する樹脂の種類や骨格構造を制御し、実際に樹脂材料を評価することにより、ある程度見積もることができる。これに対して、素材との接着強度耐久性は接着剤と酸化皮膜、さらにはその界面の状態変化をそれぞれ考慮する必要があるため、予測が難しいのが現状である。そこで本章では、接着接合を長期間安定して使用する上でとくに注意が必要な水によって接着界面で強度低下が生じるメカニズムと、その影響を考慮した信頼性評価の取り組みについて紹介する。

#### 3.1 強度低下の要因

接着剤は硬化過程で化学構造が変化し、これに伴い膨張や収縮などの体積変化、気泡の発生などを生じることが多く、とくに接着界面ではそのような構造欠陥や組成の偏りが発生しやすい。そのため、接着剤と金属の界面は接着剤自体に比べて水が浸入しやすい状態にある<sup>18)</sup>。接着界面に水が浸入すると、接着剤と酸化皮膜の間で生じる接着作用を阻害するだけでなく、酸化皮膜の水和や

pHの変化など様々な状態変化が生じることが理論計算から予測されており、結果として接着強度の低下を招く<sup>19)</sup>。

したがって、接着界面への水の浸入、およびそれに伴う酸化皮膜の状態変化が金属材料の接着強度を低下させる大きな要因であり、これらの現象を促進する因子があるとその影響はさらに大きくなる。例えば、環境温度が高いと樹脂は可塑化し、水の拡散も加速されるため、強度低下が促進される。また、接合部に応力を付与することでも強度低下を促進する効果があることが知られており<sup>20)</sup>、樹脂や接着界面に存在する空隙を拡張させることにより吸水を促進していると考えられる。さらに、金属の酸化皮膜は塩化物イオンの存在により著しく安定性が低下し、母材の溶解やそれに伴うpH変化による腐食反応が進行して接着界面を侵す。そのため、塩水にさらされる環境で使用する場合はとくに注意が必要である(図8)<sup>21)</sup>。

#### 3.2 強度低下の抑制方法

接着強度の低下を抑制するための対策としては、「接着界面への水の浸入抑制」と「酸化皮膜の状態変化抑制」の2点がポイントであり、金属側の対策としては、2章で述べた表面改質技術が重要になる。

接着界面への水の浸入を抑制するためには、接着剤-酸化皮膜間の密着性を向上させて両者間の隙間や空隙をなくし、水の浸入経路を発生させないことが重要である。すでに図3に示したように、シランカップリング剤により接着樹脂と酸化皮膜との結合を増加させることにより、塩水環境中での接着耐久性が改善されていることからその効果が確認できる。また、酸化皮膜の状態変化を抑制する改質処理として、塗装下地処理として用いられているクロメート処理、陽極酸化処理、リン酸亜鉛処理など、酸、塩基、塩化物イオンに対して安定な保護皮膜処理が古くから利用されている<sup>22)</sup>。いっぽう、これらの保護皮膜は化学的安定性には優れるものの、接着剤の強度特性によっては保護皮膜自体が破壊の起点になる場合もあるため、使用する接着剤、使用環境、要求される製品寿命に応じて適切な皮膜を選択する必要がある。

### 3.3 実環境での強度耐久性

接着剤を使用して製品を設計する場合、製品寿命に対して接着強度の低下がどの程度見込まれるかを考慮して継手強度を設計する必要がある。そのためには、3.1節で述べたように、接着強度に対して影響の大きい環境因子を一定期間意図的に与えて強度低下の程度を評価する加速評価をもとに、実際の市場環境で使用する場合の強度寿命を予測できることが望ましい。

ここで、海外自動車市場における接着強度信頼性に対する取り組み事例を紹介する。欧州では市場環境を模擬する加速試験として、接着剤を塩水噴霧や乾燥を組み合わせたサイクル試験に数千時間さらしても強度試験後の界面剥離が一定割合以下であること、また北米ではあらかじめ塗油した試験片を接着し、それに一定応力を付与しながら環境サイクル試験にさらしてその強度寿命を評価する<sup>23)</sup>、などの基準が各メーカーにより独自で設けられている。このような厳しい試験基準をクリアするために、欧州ではチタンとジルコニウムの複合酸化物によるバリヤ処理 (TiZr 処理)、北米では有機リン酸系のカップリング剤処理 (A951 処理) がアルミニウム合金の表

面改質処理として量産適用されている<sup>9), 24)</sup>。いずれの処理も各地域の市場環境において10年以上使用しても初期接着強度の大半を維持できるとされており、「実験室における1~2箇月程度の加速試験」と「数年にわたる実車走行試験」の結果をもとに、長い時間をかけて信頼性を築いてきたことがうかがえる<sup>25)</sup>。

国内でも数年間市場を走行した車体を回収して接着剤の残留強度を評価し、同車体に使用されている接着剤を用いた実験室での加速評価結果との相関付けが行われており、これらの取り組みにより「高温・高湿環境における数~十数日間の加速試験」と「数年相当の走行結果」との相関が見積もられている<sup>26), 27)</sup>。

最後に、接着剤を他の接合と併用することによる耐久性へのメリットについて紹介する。銅板を抵抗スポット溶接、あるいは接着剤と抵抗スポット溶接を併用したウェルドボンド工法で接合し、銲子市または宮古島市の屋外試験場にて一定期間環境暴露を行った後、接合部の残留強度を評価した結果を図9に示す<sup>28)</sup>。図9(a)に示すように、海風や日光にさらされる腐食性の厳しい環境に2年間放置しても初期強度の大半が維持されており、

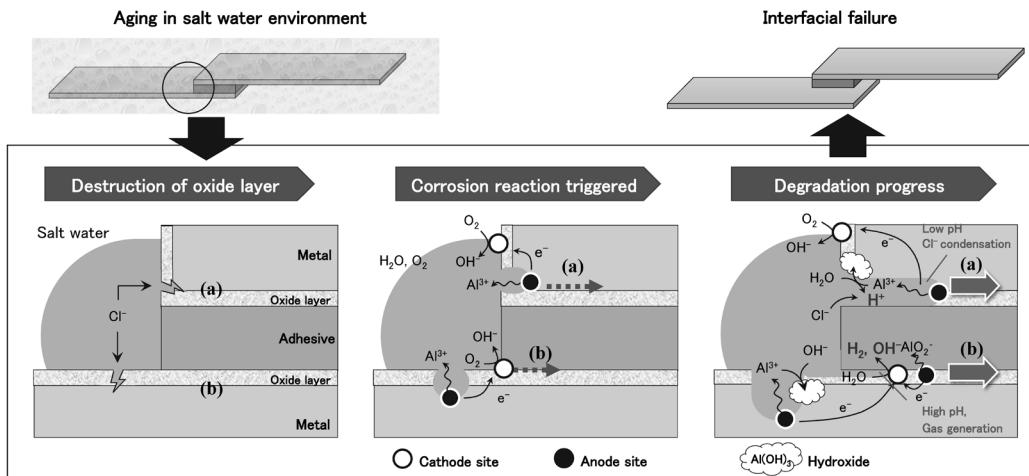


図8 塩水環境におけるアルミニウム酸化皮膜の破壊に伴う接着界面の強度低下メカニズム (a) 隙間腐食機構, (b) カソード剥離機構  
Fig.8 Degradation mechanism between adhesive-oxide layer interface in salt water condition (a) crevice corrosion, (b) cathodic delamination

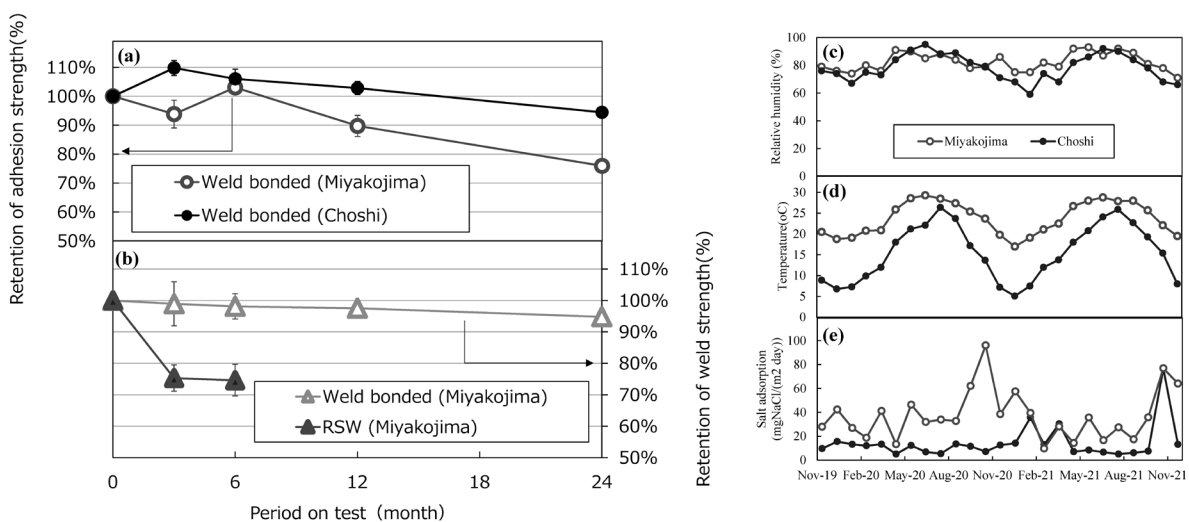


図9 異なる接合方法で接合した鋼板の暴露試験後における継手強度評価結果 (a) 宮古島市および銲子市でのウェルドボンド継手, (b) 宮古島市におけるウェルドボンドおよび抵抗スポット溶接接合継手, 暴露期間における (c) 相対湿度, (d) 温度, (e) 塩分付着量  
Fig.9 Joint strength result of bonded steel under climate exposure test (a) weld-bonded specimen at Miyakojima and Choshi, (b) weld-bonded and spot-welded specimen at Miyakojima, climate condition under exposure period (c) relative humidity, (d) temperature, (e) salt adsorption

本試験で使用した接着剤(自動車構造用エポキシ接着剤)が高い耐久性を有することがわかる。また、平均気温が高く塩分付着量の多い宮古島市の方が強度低下が大きく、3.2節で述べた強度低下要因の影響を反映する結果となっている(図9(c)~(e))。なお、スポット溶接のみで接合した継手には溶接部周囲に腐食が発生し、暴露開始直後から接合強度が低下しているのに対して、ウェルドボンド継手は溶接部を接着剤でシールすることにより腐食環境から保護するため、溶接部の強度低下が抑制されている(図9(b))。このように、接着剤を他の接合技術と併用することにより、接合強度を長寿命化する相乗効果も期待できる。

むすび=接着接合に対する期待は年々高まっており、自動車業界では海外を中心に電動化に伴う車体軽量化や電池量産化のために、その採用量はさらに拡大する見込みである。また、非自動車業界では異種材接合や生産性向上などのニーズ、さらに溶接工具不足などの社会課題<sup>29)</sup>ともあいまって、接着接合は今後様々な産業分野において金属材料の主要な接合技術の一つになっていくと予想される。

いっぽう、本稿でも述べたように、接着接合を信頼して使用するためには金属材料の表面状態が重要であり、表面処理も含めた適切な状態管理が必要になる。また、ユーザによって使用する製品、環境、要求性能が異なるため、各仕様における接着剤、金属素材とその表面状態、その強度耐久性の関係が整理され、これらの事例・経験をもとに接着接合の強度信頼性が向上していくことを期待したい。

## 参 考 文 献

- 1) 山本研一ほか. マツダ技報. 2019, No.36, p.283-288.
- 2) 原賀康介. 日本接着学会誌. 2007, Vol.43, No.8, p.319-324.
- 3) 高橋佑輔ほか. 日本接着学会誌. 2021, Vol.57, No.5, p.201-210.
- 4) 磯山永三ほか. 軽金属. 1985, Vol.35, No.3, p.176-187.
- 5) 山本秀之. 表面技術. 2018, Vol.69, No.9, p.376-379.
- 6) 前田重義. 色材協会誌. 2011, Vol.84, No.9, p.313-320.
- 7) 宇佐見勉ほか. 住友軽金属技報. 1993, Vol.34, No.3, p.171-178.
- 8) 福村勉郎. 金属表面技術. 1979, Vol.30, No.4, p.170-179.
- 9) European Aluminum Association. EAA Aluminum Automotive Manual - Joining 9. Adhesive bonding. Version 2015. [https://european-aluminium.eu/wp-content/uploads/2022/11/9-adhesive-bonding\\_2015.pdf](https://european-aluminium.eu/wp-content/uploads/2022/11/9-adhesive-bonding_2015.pdf). (参照2022-12-14).
- 10) 竹本喜一ほか. 接着の化学. 講談社, 1997, p.42.
- 11) 前田重義. 日本接着学会誌. 2005, Vol.41, No.10, p.404-414.
- 12) K. Sensui et al. Chem. Commun. 2019, Vol.55, Issue 98, p.14833-14836.
- 13) 山辺秀敏. 色材協会誌. 2006, Vol.79, No.4, p.140-146.
- 14) 高橋佑輔. J. Surf. Anal. 2022, Vol.28, No.2, p.102-107.
- 15) 高橋佑輔ほか. 表面技術. 2021, Vol.72, No.4, p.238-241.
- 16) 仲澤真人. 色材協会誌. 1995, Vol.68, No.7, p.424-433.
- 17) J. van den Brand. On the adhesion between aluminium and polymers. Ph.D. diss. TU Delft, 2004, p.6-10.
- 18) 岩崎玲奈ほか. 日本接着学会誌. 2007, Vol.43, No.3, p.81-88.
- 19) 計算化学振興財団. スパコンと計算科学の産業利用事例集. 2022, No.12, p.32-33.
- 20) 三刀基郷. 軽金属. 1991, Vol.41, No.10, p.650-659.
- 21) S. Askarinejad et al. Corr. Sci. 2022, Vol.203, Article 110356.
- 22) 島倉俊明. 表面技術. 2010, Vol.61, No.3, p.223-231.
- 23) Ford Motor Company. Ford Laboratory Test Method BV101-07. Stress Durability Test for Lap-Shear Bonds.
- 24) 太田陽介ほか. R&D神戸製鋼技報. 2017, Vol.66, No.2, p.82-85.
- 25) I.Wilson et al. SAE Transactions Section 5. 1997, Vol.106, No.5, p.6-14.
- 26) 氷室雄也ほか. マツダ技報. 2012, No.30, p.219-223.
- 27) 阿南匡範. こべるにくす. 2020, Vol.28, No.50, p.1-4.
- 28) 勝野大樹ほか. 材料と環境2022講演概要. 2022-05-25/27, 腐食防食学会, 2022, p.23-24.
- 29) 大沢幹和. 軽金属溶接. 2023, Vol.61, No.1, p.2-6.