

2.5 異材接合部の劣化に及ぼす各種因子の影響

塩川 誠・大山 眞 金坂 敏行 小泉 信裕 大迫 修二 大熊 俊之 織田村 泰二 松田 秀幸
 (本田技術研究所) (いすゞ自動車株) (スズキ株) (マツダ株) (NKK株) (セメダイン株) (横浜ゴム株)
 吉成 英二 北野 修一 鈴木 義也 難波江 元広 笹部 誠二・寒川 恭広
 (積水化学工業株) (住友スリーエム株) (三菱アルミニウム株) (古河電気工業株) (株神戸製鋼所)
 松井 逸史 上杉 康治 原賀 康介
 (日本ペイント株) (川崎製鉄株) (三菱電機株)

Effect of Various Factors for Steel/Aluminum Adhesive Durability

Makoto Shiokawa・Makoto Ohyama Toshiyuki Kanesaka Nobuhiro Koizumi Shuji Osako Toshiyuki Okuma
 (Honda R&D Co.,Ltd.) (Isuzu Motors Ltd.) (Suzuki Motor Corp.) (Mazda Motor Corp.) (NKK Corp.)
 Taiji Odamura Hideyuki Matsuda Hideji Yoshinari Shuichi Kitano Yoshiya Suzuki
 (CEMEDINE Co.,Ltd.) (Yokohama Rubber Co.,Ltd.) (Sekisui Chemical Co.,Ltd.) (Sumitomo 3M Ltd.) (Mitsubishi Aluminum Co.,Ltd.)
 Motohiro Nabae Seiji Sasabe・Yasuhiro Kangawa Itsuji Matusi Yasuji Uesugi Kosuke Haraga
 (The Furukawa Electric Co.,Ltd.) (Kobe Steel,Ltd.) (Nippon Paint Co.,Ltd.) (Kawasaki Steel ,Corp.) (Mitsubishi Electric Corp.)

Key Words:Adhesive Material,Steel&Iron,Non-Ferrous Metal,Durability.

1. はじめに

鋼板/アルミニウム(以下アルミ)間での異材接着評価において、各被着体の化学成分や表面処理の差異は、その耐久性能に多大な影響を与えることが予想される。

そこで小WG-Cでは、代表的な2種類のアルミと冷延鋼板一般用(以下SP)および合金化溶融亜鉛めっき鋼板(以下GA)を組合せ、数種のアルミ表面処理や接着剤などを変化させながら各種の環境劣化試験を実施した。

本報告は、これらの試験結果を整理して異材接着の劣化挙動の解明とその特徴をまとめたので報告する。

2. 供試材料及び実験方法

試験体および実験方法についてはWG-2規定に準拠し、プログラムNo. 2.2「異材接着試験体の作製方法と試験方法について」を参照されたい。詳細には、表1に示す被着体と接着剤の組合せについて、耐湿試験(以下耐湿)、塩水噴霧試験(以下SST)および複合サイクル試験(以下CCT)を180日間負荷させた後、引張りせん断試験及びはく離試験を実施した。ここで2種類の接着剤E6208, EP240Sの特性値は表2に示す。

3. 実験結果と考察

3. 1. Al/Al での劣化挙動(せん断試験)

図1から図3に各劣化試験ごとに、A5182-0(以下A15)どうしの組合せでの経過日数による引張りせん断強さの変化を示す。ちなみに試験はN=3にて実施し、ここではその平均値を示す。また、特に断らない限り、以後180日のデータを

基に検証を進める。

耐湿ではアルミ界面破壊による引張りせん断強さの劣化が発生し、特にクロメート処理での低下が目立つ。

表1 試験体の種類

試験体の種類	接着剤	アルミ	前処理	鋼板	ED
・引張りせん断 ・はく離	E-6208	A5182-0	クロメート処理	SPCC	有り
	EP240S	A6061-T6	酸洗 無処理	GA	
2種×	2種×	2種×	3種×	2種	

表2 接着剤の特性値

品名	メーカー名	硬化条件	引張強度	ヤング率	粘り比	Tg
E6208	カスター 技研株	170°C×30分	39.42N/mm ²	2569N/mm ²	0.32	94°C
EP240S	セグイ(株)	170°C×30分	9.02N/mm ²	342N/mm ²	0.34	63°C

*180°C×30分のもの

一方、SSTやCCTでは引張りせん断強さの約20%の劣化が認められるが、破壊形態は接着剤の凝集破壊が主体である。

全般的に、引張りせん断強さの劣化挙動に対して、接着剤種類やアルミの表面処理による影響は、耐湿でのクロメート処理の著しい劣化を除いて少ない。

図4から図6には同様に、A6061-T6(以下A16)どうしの組合せをそれぞれ示す。耐湿における引張りせん断強さの劣化は、60日まではA15よりも大きく、アルミ界面破壊が主たる破壊形態となった。

SSTでは接着剤の凝集破壊とアルミ界面破壊との混合であるが、CCTではアルミ界面破壊が主体となり、60日以降急激に劣化が進み、ついには引張りせん断強さが「0」となる。アルミ表面処理の影響はEP240Sでクロメート処理がわずかに

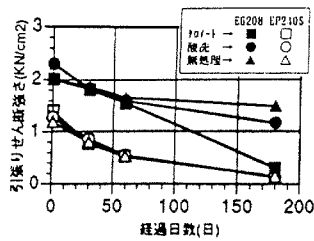


図1 耐湿環境下での引張りせん断強さ変化 (A15/A15)

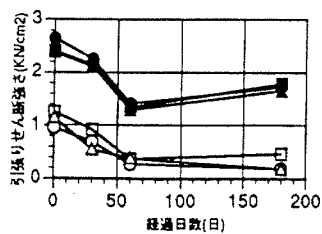


図4 耐湿環境下での引張りせん断強さ変化 (A16/A16)

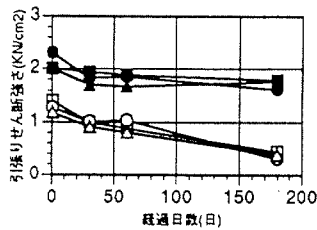


図2 SST環境下での引張りせん断強さ変化 (A15/A15)

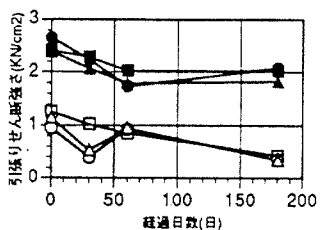


図5 SST環境下での引張りせん断強さ変化 (A16/A16)

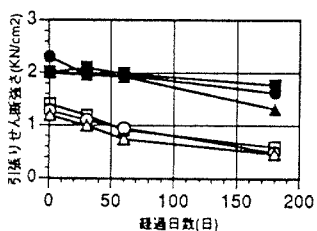


図3 CCT環境下での引張りせん断強さ変化 (A15/A15)

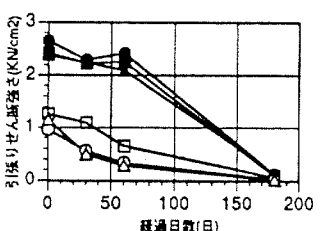


図6 CCT環境下での引張りせん断強さ変化 (A16/A16)

優れるのみであった。

アルミ/アルミの場合、その劣化傾向は合金自身と表面を覆う酸化物の腐食特性によって決定されると考えられ、特に SST や CCT のような Cl⁻ の含まれる腐食環境では、本検討の範囲において A16 の方が A15 よりも耐食性が悪く、激しいアルミ界面の劣化が発生したと思われる。

3. 2. アルミ/SP での劣化挙動 (せん断試験)

図7から図9までは、各劣化試験ごとに A15 と SP との異材接着における経過日数と引張りせん断強さの変化を示したものである。

耐湿にて、約50%程度の引張りせん断強さの低下が発生しこれに伴い E6208 では著しい SP 界面破壊の発生が、EP240S ではアルミ界面破壊の発生がそれぞれ認められた。

次に SST や CCT では、いずれの接着剤とも、SP 界面破壊と接着剤の凝集破壊が引き起こす引張りせん断強さの低下が認められ、特に CCT では100%にもおよび SP 界面破壊が進行しこの時引張りせん断強さは「0」に至る。

アルミ表面処理の影響は耐湿と CCT で見られ、E6208 ではクロメート処理が優れ、酸洗材は最も悪い。

図10から図12までに同じく A16/SP での結果を示す。

耐湿では著しい引張りせん断強さの低下が認められ、これ

は E6208 では SP 界面破壊、EP240S ではアルミ界面破壊によるものである。

SST や CCT でも、耐湿と同様な引張りせん断強さの劣化挙動が見られるが、破壊形態では接着剤の凝集破壊が混合しているのが特徴で、SST では EP240S のみに、CCT では両方の接着剤で60日までに急激な引張りせん断強さの低下を示すようになる。

アルミ表面処理の影響は、SST や CCT でクロメート処理の効果が認められ、酸洗材と無処理との差異は見られない。

全体的に、アルミ/アルミの接着と比較して、アルミ/SP 接着の劣化は大きく、E6208 では SP の界面破壊が、EP240S ではアルミ界面破壊となるのがその特徴である。

ところで、界面破壊の原因が、単純な電食機構であるならば、アルミ/SP の組み合わせでは、アルミ側が優先的に腐食することが考えられる。ところが実際には、E6208 では SP 側の界面破壊が主体であり、SP 側表面の腐食、もしくは界面接着力の低下が優先的に発生している。

この理由としては、以下のように考えた。

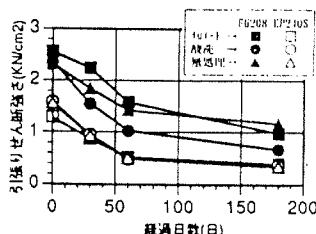


図7 耐湿環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態 (A15/SP)

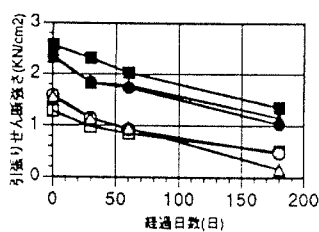
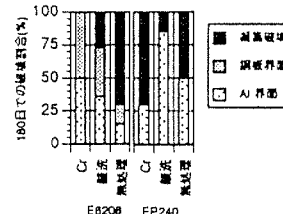


図8 SST環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態 (A15/SP)

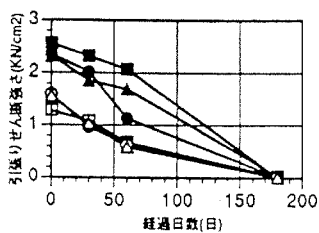
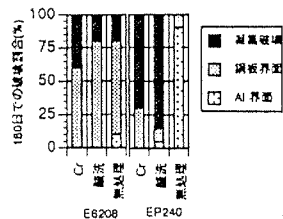
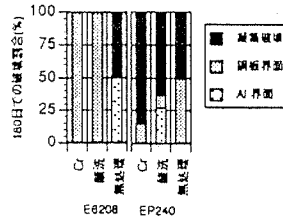


図9 CCT環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態 (A15/SP)



(仮説 a)

今回の試験環境ではアルミ/SP間の極性が反転するような条件が存在し、結果としてアルミ側が貴、SP側が卑となるセルを形成したため、SP側のアノード溶解（腐食）が促進されて激しい界面破壊が発生した。

(仮説 b)

アノード反応よりもむしろSP表面のカソード反応による影響が大きく、これに伴う接着剤の膨れや剥がれが発生した。すなわち、アルミもしくはSP上でのアノード生成に伴いアノードの数十倍もの面積にも達するカソード反応部がSP表面に生成し、多量のOH⁻イオンの生成と水分の浸透による膨れが発生する。また、このOH⁻イオンの増加によってpHは上昇し接着界面の劣化も促進し剥がれに至る。

以上、2つの仮説のいずれが適合するのか現状では特定出来ない。しかし、同時に観察された次の事象から仮説bの可能性が有力である。

まず、このSP側界面破壊現象は、接着剤E6208 のみに観察され、逆にEP240Sではアルミ界面破壊が多発する。

ここで、アルミ-SP間に存在する接着剤の組成や架橋密度等の違いによって生じた物性差により、アルミとSPそれぞれの腐食挙動に相互関係を成立させる場合と、させない場合があると仮定してみる。

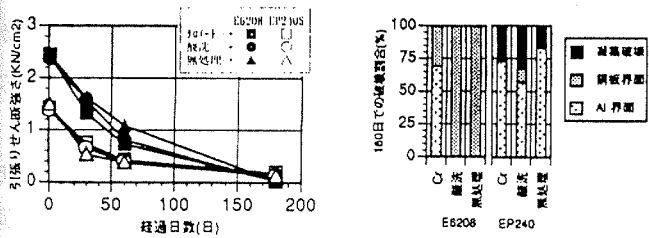


図10 耐湿環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A16/SP)

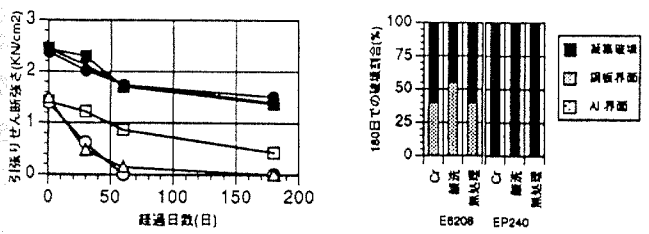


図11 S S T環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A16/SP)

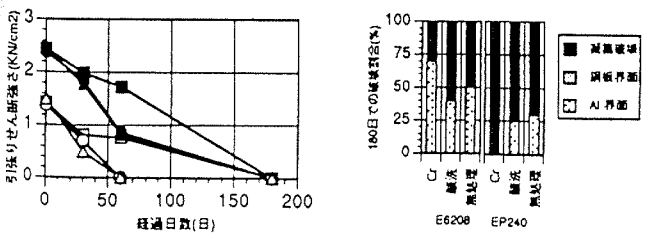


図12 CCT環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A16/SP)

すなわち、表2に示されるように、E6208 とEP240Sには大きな物性の差が認められ、特にEP240Sの持つ63℃の低いTgが特徴である。耐湿やCCT では、EP240SのTgに近い50℃で試験を実施しており、Tgの高いE6208 に比べて透水性が高くなることが予想される。これに合わせてイオンの透過性も上がってイオンによる電荷移動も起こり易くなる。

この結果、アルミ側がアノード、SP側がカソードとなる電気化学的回路が成立し、アルミの腐食が促進され界面破壊に至る。同様に、充填材等の導電性による直接的な回路形成もあり得る。

一方E6208 では、Tgが高く、イオンの透過性も低いため上記した回路が成立できないか、仮にできたとしても抵抗が高く、アルミとSPそれぞれの腐食反応が独自に進行し、結果として仮説b に示したSP側のカソード剥がれの方が早く発生したと考えることができる。

また、別の見方としては、前述したEP240Sのイオンの透過性の特徴から、カソードで発生したOH⁻も容易にアルミ表面へ到達すると考えられ、これによるアルミのアルカリ溶解や接着剤の加水分解等が発生し、アルミ界面破壊の増加や接着剤の凝集破壊が促進されている可能性もある。

いずれにせよ、明確な結論をだすためには、今後、より詳細な検討が必要とされる。

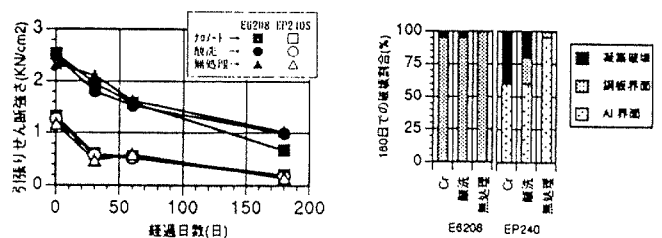


図13 耐湿環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A15/GA)

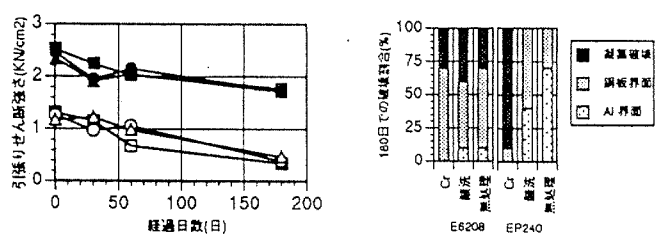


図14 S S T環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A15/GA)

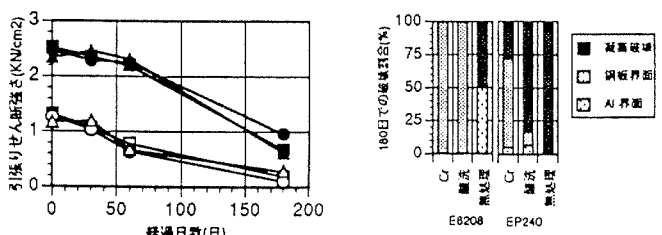


図15 CCT環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A15/GA)

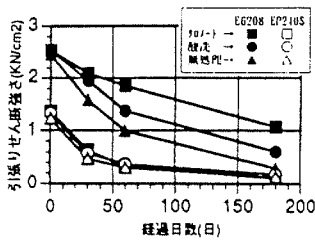


図16 耐湿環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A16/GA)

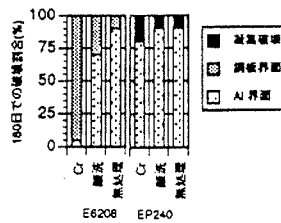


図17 SST環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A16/GA)

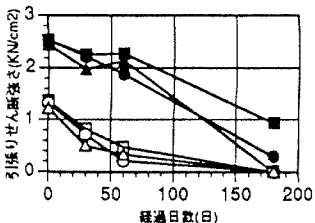


図18 CCT環境下での引張りせん断強さ変化およびその180日での破壊形態(A16/GA)

3.3. アルミ/GAでの劣化挙動(せん断試験)

図13から図15までに、A15/GAについて各劣化試験ごとの経過日数と引張りせん断強さの関係を示す。

一般的にアルミ/アルミと同じ引張りせん断強さの劣化傾向が見られ、最終的な強度劣化も同程度である。

耐湿では、E6208での酸洗、無処理材の100%にもおよぶGA界面での破壊形態が特徴的である。一方EP240Sではアルミ界面破壊が主となり、20~30%の凝集破壊が混在する。

SSTでは、E6208の場合、GAの界面破壊と接着剤の凝集破壊が混在し、EP240Sでは100%凝集破壊となる。

CCTでは両接着剤ともにアルミ界面破壊と凝集破壊が混在して起こり、アルミ/アルミよりも僅かに引張りせん断強さの劣化が大きい。

図16より図18までには、同じくA16/GAの結果について示す。

耐湿では、E6208の場合、クロメート処理が最も劣化が少なく、アルミ/アルミ並の引張りせん断強さの劣化程度を保持するが、無処理では大きく劣化しており、アルミ表面処理の影響が認められる。また、破壊形態は、クロメート処理ではGA界面破壊が、酸洗と無処理ではアルミ界面破壊が主となり、これにGA界面破壊が混在する形となる。

一方、EP240Sでは、引張りせん断強さ変化にに対してアル

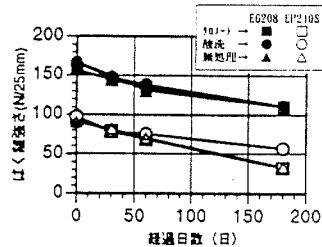


図19 耐湿環境下でのはく離強さ変化(A15/A15)

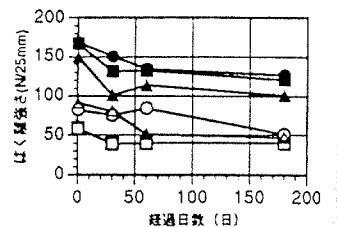


図20 耐湿環境下でのはく離強さ変化(A16/A16)

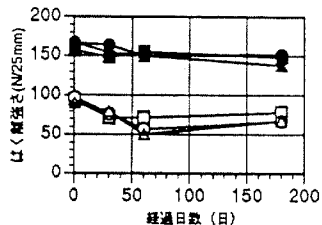


図21 SST環境下でのはく離強さ変化(A15/A15)

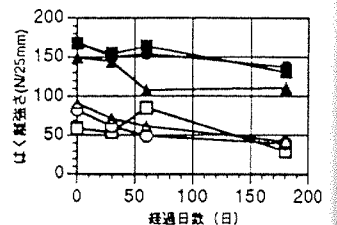


図22 SST環境下でのはく離強さ変化(A16/A16)

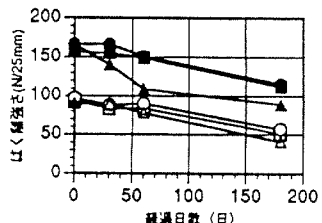


図23 CCT環境下でのはく離強さ変化(A15/A15)

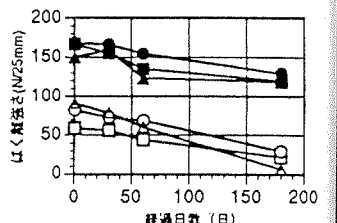


図24 CCT環境下でのはく離強さ変化(A16/A16)

ミ表面処理による差異は認められず、破壊形態はアルミ界面破壊を主体としたものとなる。

SST, CCTでの引張りせん断強さの劣化程度は、アルミ/アルミとほぼ同等であり、アルミ表面処理による影響をわずかに受ける。破壊形態は凝集破壊にアルミ界面破壊が混在した形をとる。

このように、GAとの組合せでは、GA界面破壊が特徴的である。しかし、多くの場合、GA界面破壊とアルミ界面破壊が同時に発生し、また、最終的な引張りせん断強さの劣化程度はアルミ/アルミとほぼ同じ程度に留まっている。

これらの事実から、アルミ/SPの場合に認められたようにアルミとGAが関連しながら腐食が進行していくと考えるよりは、むしろ互いに関連せず、独立して進行するGAやアルミ自身の劣化挙動の影響が大きいと考えられる。耐湿試験やSSTのような連続湿潤環境では、A16やGAの界面が非常に劣化し易く、CCTのような厳しい腐食環境ではアルミ側の界面破壊が優先的に進行し、接着剤自身の劣化も含めて、最終的にその環境で最も脆弱となった部位より破壊されていく。

これは、湿潤状態での亜鉛やアルミの水和反応と、Cl⁻存在下でのアルミの腐食挙動に基づくものと推察され、この時アルミ表面処理の影響、特にクロメート処理の効果は、アルミの耐食性向上に寄与し、合わせて遊離したクロメートイオ

ンが、亜鉛の水和化防止をもたらす。また、接着剤による劣化挙動の差異は、単純に透水性の大小と接着剤自身の劣化特性によるものと推定する。

3. 5. はく離試験

はく離試験の結果については図19から図36までにまとめて示す。変化傾向はせん断試験とはほぼ同様であるため詳細な記述は省略する。

4. まとめ

本検討の範囲において以下の事実が判明した。

①鋼板の種類の影響

- ・アルミ/SPの組合せは接着耐久性を低下させる。これはSP界面破壊の増加による場合とAl界面破壊による2つの場合があり、これは接着剤によって異なる。
- ・アルミ/GAの組合せではアルミ/アルミとほぼ同等の接着耐久性を保持するが、GA自身の变化による劣化挙動が認められる

②アルミ種類の影響

- ・A15に比較してA16の方がいずれの場合も劣化が大きく特にアルミ/SPの組合せ時において顕著である。

③Al表面処理の影響

- ・すべてに効果的な処理はなく、劣化環境と接着剤や被着体の組合せによって、その効果は変化する。
- ・クロメート処理は、アルミ/アルミの場合には、耐湿で劣化が激しく、逆にアルミ/SPやアルミ/GAでは最も劣化が抑制される。
- ・酸洗については、無処理と比較して有意な効果は認められず、むしろアルミ/SPでは一番悪い結果となる。

④接着剤の影響

- ・接着剤の種類により、異材接着の劣化挙動は大きく変化する、これは水やイオン等の移動媒体として、接着剤が大きく寄与していることによる。
- ・アルミ/SPの場合、破壊形態(劣化挙動)は接着剤種によって変化する、E6208ではSP界面破壊が、またEP240Sではアルミ界面破壊がそれぞれ主体となる。

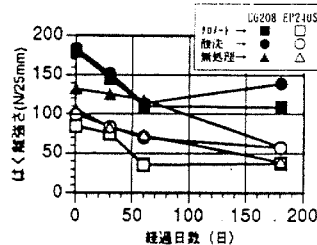


図25 耐湿環境下でのはく離強さ変化 (A15/SP)

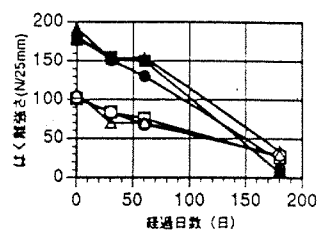


図28 耐湿環境下でのはく離強さ変化 (A16/SP)

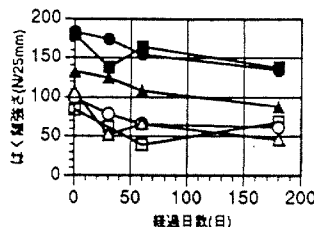


図26 SST環境下でのはく離強さ変化 (A15/SP)

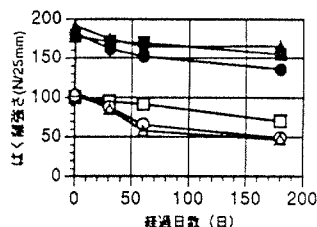


図29 SST環境下でのはく離強さ変化 (A16/SP)

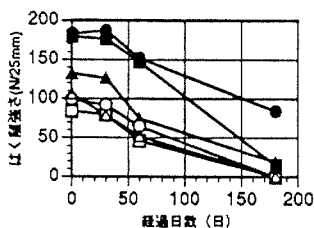


図27 CCT環境下でのはく離強さ変化 (A15/SP)

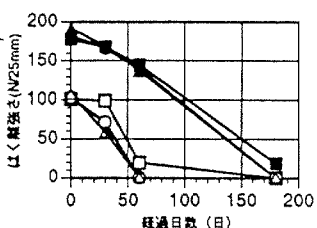


図30 CCT環境下でのはく離強さ変化 (A16/SP)

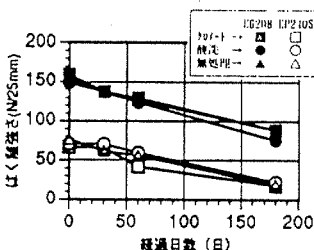


図31 耐湿環境下でのはく離強さ変化 (A15/GA)

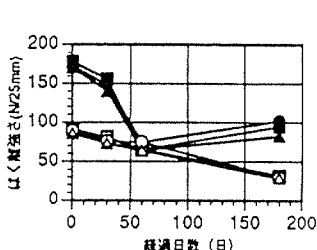


図34 耐湿環境下でのはく離強さ変化 (A16/GA)

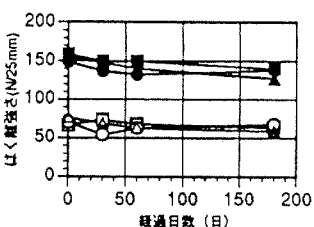


図32 SST環境下でのはく離強さ変化 (A15/GA)

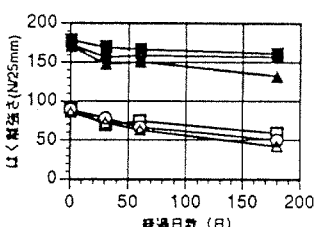


図35 SST環境下でのはく離強さ変化 (A16/GA)

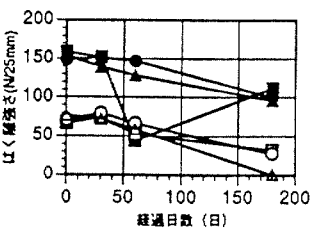


図33 CCT環境下でのはく離強さ変化 (A15/GA)

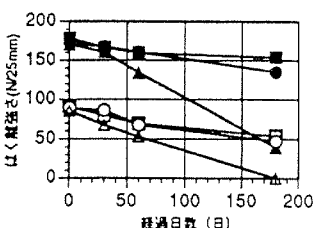


図36 CCT環境下でのはく離強さ変化 (A16/GA)