

論文・解説

38

耐食性に優れた車体剛性用接着剤の開発

Development of Body Rigidity Adhesive with High Corrosion Resistance

麻川 元康^{*1} 古賀 一陽^{*2} 福田 克弘^{*3} 渡邊 伸明^{*4}
Motoyasu Asakawa Kazuhi Koga Katsuhiro Fukuda Nobuaki Watanabe
長友 博之^{*5} 江崎 達哉^{*6}
Hiroyuki Nagatomo Tatsuya Ezaki

要約

車両の軽量化と乗り心地、操縦安定性の向上をねらった構造用接着剤の適用部位拡大のために、耐食性に加え耐劣化性に優れた、1液加熱硬化型エポキシ系の車体剛性用接着剤を開発した。接着の機能を、「接合面内を外界から遮蔽しながら被着体どうしを密着させること」ととらえ、これらによってウエット環境下での、耐食性及び接着強度を高く維持できると考えた。そこで、遮蔽性低下の要因となる接着欠陥の発生メカニズムを解明し、耐食性に優れた接着剤の要件を導出した。併せて密着性向上も検討し実用化した接着剤では、ガルバニック腐食も含めた耐食性及び、耐水・耐湿接着強度が向上していることを確認した。

Abstract

Aiming for realizing weight reduction, riding comfort, and steering stability, we developed a one-component heat-curable epoxy-based structural adhesive for vehicle body rigidity, which has excellent deterioration resistance as well as corrosion resistance. Taking the fundamental functions of adhesion as shielding and adhesion, we assumed that these functions enables both corrosion-resistance and adhesive-strength to be highly maintained in the wet environments. Therefore, we elucidated the mechanism of adhesive defects occurrence, which has a risk of lowering shielding performance, and derived the requirements of adhesives with excellent corrosion resistance. We have confirmed that corrosion resistance including galvanic corrosion and water/moisture resistance adhesive strength are improved in the practical adhesive.

Key words : Adhesive, Reliability, Defect-control, Viscosity, Rheology, Corrosion, Water resistance, Epoxy

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現を目指し自動車からのCO₂排出量削減のため、さらなる車両の軽量化が求められている。その社会的責務に応えつつ、商品性の観点からは操縦安定性や乗り心地、静粛性の向上も重要である。これらの解決手段の一つとして、マツダは車体における剛性と減衰性を制御するための接着接合技術の開発に取り組んでいる。剛性については1990年代からウェルドボンド接合として実用化している。一方、減衰性に関しては、減衰制御構造（減衰節構造と減衰ウェルドボンド接合）及び、本構造に使用する減衰用接着剤を2019

年に実用化⁽¹⁾⁻⁽³⁾し、乗り心地と静粛性を大きく向上した。しかし、剛性及び減衰用途の接着接合は接着欠陥に起因した接合部の腐食リスクがあるため、被水環境が厳しい部位への適用は行っていない。接着欠陥は接着未硬化状態での、接着部の隙間の変動や、熱、湿度が要因となって発生する。例えば、部品組付けや抵抗スポット溶接（以下、RSW）、塗装といった複数の工程で板隙間の変動が生じる可能性がある。また、モジュール部品組み立て過程の、サプライヤーからの搬送・仮保管で梅雨時期には、多湿環境に暴露される可能性もある。

接着欠陥のうち、電着乾燥炉内での加熱硬化過程で、Fig. 1に示す溝形状のくぼみ（以下、溝欠陥）が重ね継

*1,6 技術研究所
Technical Research Center

*4 技術本部
Production Engineering Div.

*2,3,5 車両開発本部
Vehicle Development Div.

手の接着はみだし部に発生する場合がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。加熱中の欠陥形成を観察した結果、Fig. 1の②に示すように、加熱中100℃前後で明瞭に溝欠陥が形成する。Fig. 1の③に示す a-a 箇所にて溝欠陥部の断面を観察すると、上板側のめっきが存在しない鋼板端面では、腐食因子に対する保護性が低下している。それによって溝欠陥部は腐食起点となり、腐食が接合界面へ進展していくと、最終的には継手機能を損なう可能性がある。

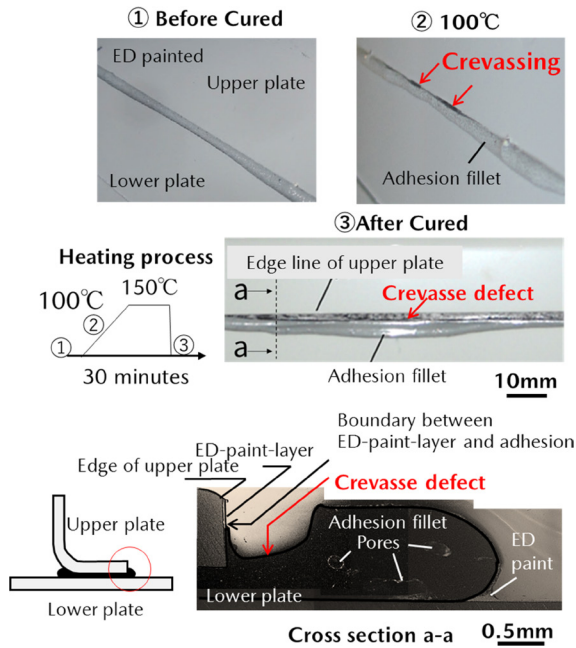


Fig. 1 Crevasse Defect at Adhesion Fillet⁽⁴⁾

そこで、塗膜における防錆モデルベース研究⁽⁶⁾を参考に、腐食の抑制期間と進展速度を評価指標とした接着欠陥抑制の研究に取り組んだ (Fig. 2)。本報では、これまでに解明した溝欠陥の発生メカニズムを基に、耐食性に優れた車体剛性用の1液熱硬化型エポキシ系構造用接着剤を開発した内容を報告する。

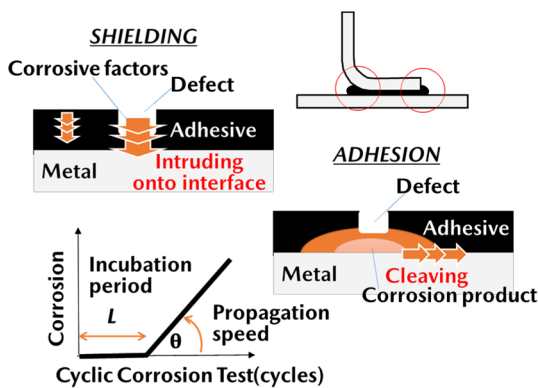
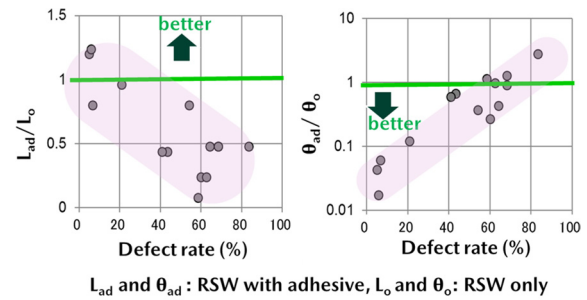


Fig. 2 Conceptual Function Model on Shielding and Adhesion against Corrosion

2. 接着剤開発

2.1 接着欠陥発生率と外観耐食性との関係

合金化溶融亜鉛めっき (以下、GA) 鋼板の平板に、接着剤を直線塗布後、GA 鋼板の L 形状の曲げ板を重ね合わせ、スポット溶接し、化成処理と電着塗装後、加熱し重ね継手試験片を作製した。この接着試験片を用いて、塩水噴霧と乾燥、湿潤の各モードを組み合わせた複合サイクル試験 (以下、CCT) で外観の腐食状態を評価した結果、溝欠陥の発生率が高いほど腐食抑制期間 L が短くなり、腐食進展速度 θ は速くなった。具体的には、従来の車体構造で多用している RSW のみの重ね継手試験片が示す L_0 と θ_0 に対して、接着剤を併用した場合での L_{ad} と θ_{ad} の各比率を Fig. 3 に示す。欠陥発生率が 0 に近づくほど、RSW のみより優れた L と θ を示している。そこで耐食性向上をねらいとして溝欠陥発生メカニズム解明に取り組んだ。



$$\text{Defect rate} = \text{Length of crevasse defect} / \text{RSW pitch}$$

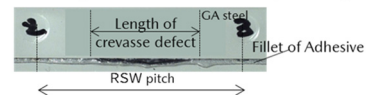


Fig. 3 Cosmetic Corrosion Performance against Crevasse Defect Rate

2.2 溝欠陥の発生メカニズム⁽⁴⁾⁽⁵⁾

(1) 欠陥発生要因

溝欠陥が発生する、ある接着剤を用いた簡易検討から、接着の「流動性」と「形状保持性」がポイントであることが分かった。

具体的には、接着のはみ出しを除去した状態で Fig. 1 の 20℃ から 100℃ へ昇温すると、2 枚の鋼板被着体間の隙間は昇温とともに狭まっていき、それに伴い接着剤が合わせ面から流出しはみ出しを形成する。一方、接着剤がはみ出した状態で硬化のため室温から昇温していくと、はみ出した先端部の形状をほぼ保持したまま流出していくことで溝欠陥が形成する。水平と垂直、加熱硬化時の試験片の向きはどの場合でも同等の溝欠陥が生じた。

暴露環境としては、接着剤を鋼板に塗布、未硬化状態で 40℃ 85RH% の耐湿環境に数日間仮置きし吸湿させた

後、相手部材を重ねてRSWで固定、Fig. 1の加熱を行うと、加熱硬化時の100℃前後において接着層内に発泡し溝欠陥は発生した。

簡易検討をもとに、接合部の構造（上板板厚、RSWのピッチ）と接着剤材料（粘度特性、吸湿放置日数）の各要因を組み替えた接合試験片を作成し加熱硬化させ溝欠陥を比較した。また、各接着剤の流動性を把握するため、20℃から150℃まで5℃/分で加熱しつつ、材料の微細構造変化への影響が小さいと考えた動的条件にて複素粘度（Fig. 4）を測定した。これらの結果から明らかになった、「流動性」「形状保持性」の観点から溝欠陥発生要因をFig. 5に示す。構造要因として2つあり、板厚が薄い場合と、スポット溶接ピッチが長い場合。一方、接着剤の材料要因として2つあり、加熱過程における20℃から100℃以下の範囲で複素粘度が最も下がった時の値（Fig. 4）が高い場合（Fig. 6）と吸湿発泡の体積が大きい場合である。

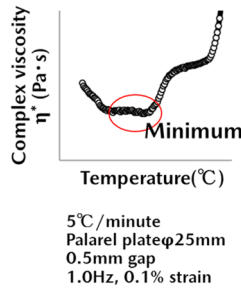


Fig. 4 Minimum Complex Viscosity

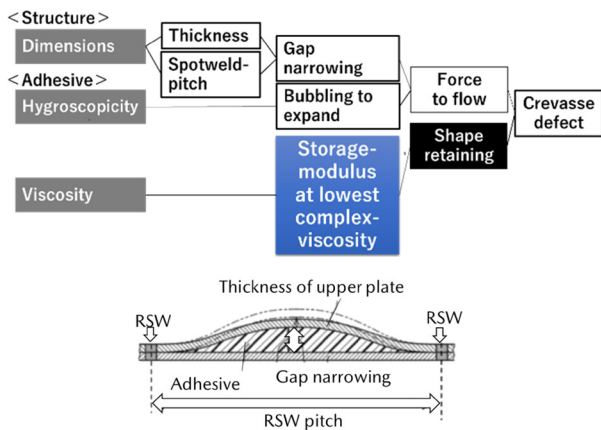


Fig. 5 Tree Diagram of Crevasse Defect

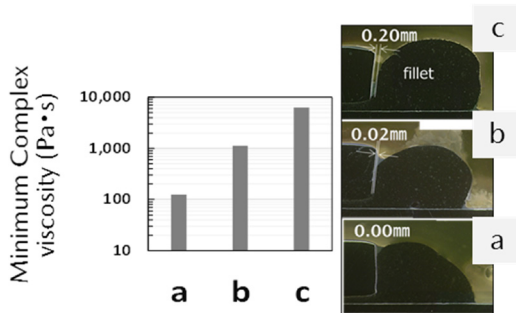


Fig. 6 Minimum Complex Viscosity (a: no defect, b and c: crevasse defect)

(2) 形状保持性に関するレオロジー比較

流動性の変化をとらえるために測定した Fig. 4 での複素粘度 η^* とは、角振動数 ω 、貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' を用いて複素数表示すると式(1)、複素粘度の絶対値（本報内では、複素粘度と記している）は式(2)で表される。

$$\eta^* = E''/\omega - iE'/\omega \tag{1}$$

$$|\eta^*| = \sqrt{(E''/\omega)^2 + (E'/\omega)^2} \tag{2}$$

そして、貯蔵弾性は形状保持性の指標である。ある熱硬化型のエポキシ系接着剤を例に、加熱硬化時の複素粘度の絶対値、貯蔵と損失の弾性率についてそれぞれ、20℃時の値に対する保持率を Fig. 7 に示す。複素粘度(1)の保持率が最低を示す70℃付近で、貯蔵弾性率(2)の保持率は0.9、損失弾性率(3)の保持率は0.12を示し、温度に対する複素粘度の低下は損失弾性率の温度に対する低下現象と言える。更に損失弾性率 E'' を貯蔵弾性率 E' で割った値（損失正接）について、最低複素粘度時は1より小さい値を示しているため、複素粘度自体の最低値は貯蔵弾性率自体の大きさに支配されていることが分かる。

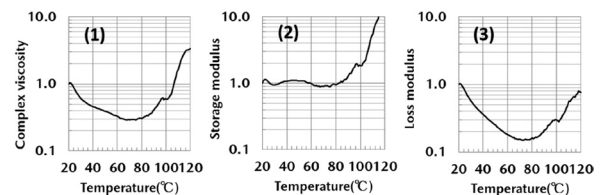


Fig. 7 An Example of Temperature Dependence of Rheology Normalized to the Value at 20°C

そこで、形状保持性の観点から貯蔵弾性率が変形に対してどう推移するのか把握した。具体的には、吸湿による発泡が生じる温度100℃より低い90℃にて、レオメーターを用いてせん断ひずみを1.0Hzで0.1%から100%へ増幅させながら貯蔵弾性率を測定した（Fig. 8）。溝欠陥を発生する接着剤は、欠陥を発生しない接着剤に対してせん断ひずみが0.1から5%の範囲で高い貯蔵弾性を示した。このことから、溝欠陥が発生する接着剤では、接着剤が流出しはみ出し部の変形が進行しているときに貯蔵弾性率が高いため、はみ出し部の外観を保持しやすい状態であることが分かった。

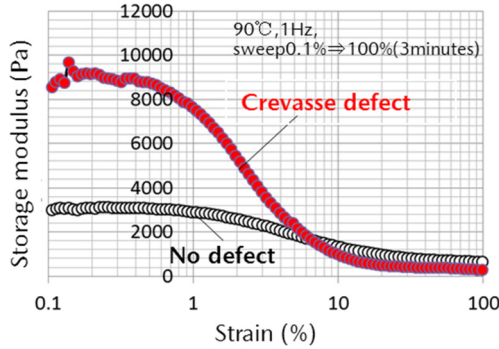


Fig. 8 Storage Modulus of Adhesive at 90°C (gap 0.5mm, parallel plate diameter 25mm)

(3) メカニズム推定

以上の事実から、欠陥発生メカニズムを以下のように推定した (Fig. 9)。2枚の鋼板被着体で挟まった接着層は、加熱硬化中に時間とともに流出する。これによって室温時には上板の端面に密着していた接着はみ出し部が、上板端面から離れる方向へ流動する。流動の構造要因は、スポット溶接ピッチと板厚で決まる鋼板のたわみに起因した弾性力である。一方、材料の要因は、発泡による見かけ体積の増加である。これらの要因で流動してくるときに、昇温過程で、はみ出し部の貯蔵弾性が高いとはみ出しの形状が保持されたままとなり溝欠陥を形成すると考える。

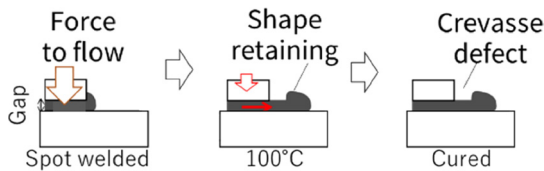


Fig. 9 Crevasse Defect Mechanism

2.3 材料開発

腐食抑制期間と腐食進展速度の両指標と相関をもつ溝欠陥を抑制するため、解明したメカニズムから以下2つの材料要件を導出した。それらを基に、最低複素粘度の適正化、吸湿発泡の抑制を配合物で具体化する接着剤開発を行った。

(1) 最低複素粘度の要件

複数の接着剤を用いて、加熱硬化過程での最低複素粘度と接着欠陥との関係を把握した結果、温間中最低複素粘度が 200Pa・s を下回ると溝欠陥は発生せず、はみだしは上板から下板へなだらかに密着する形状となることを確認した⁽⁷⁾。

(2) 吸湿発泡の要件

車体生産工程での搬送・仮保管の観点から、可能性のある未硬化放置日数時でも溝欠陥を抑制できる、発泡体積の増加量を特定した。

なお、最低複素粘度を下げた副次効果として、溝欠陥以外の複数の欠陥形態を耐食性が有利な方向へ導くことも確認した。具体的には、接着接合部の隙間が未硬化時

に変動すると形成する樹枝模様の空隙欠陥の起伏をなだらかにし⁽⁵⁾、また、RSW 時の中ちりによる接着貫通穴を狭める効果を示した。

3. 性能検証

3.1 耐食性

開発した接着剤を用いて、GA 鋼板どうしを接合し電着塗装を施した試験片にて、CCT による腐食の促進試験を 90 サイクル行った。試験後、接合部を分解し接着剤と腐食生成物を全て除去後、腐食によって最も深く浸食された深さを計測し腐食深さとした。その結果、RSW のみの接合仕様に対して、RSW と開発接着剤の併用仕様では溝欠陥が発生せず、腐食深さが改善した。一方、RSW と従来の接着剤を併用した仕様は溝欠陥から発生した腐食が接合内部にまで進行し、腐食深さが悪化した (Fig. 10)。

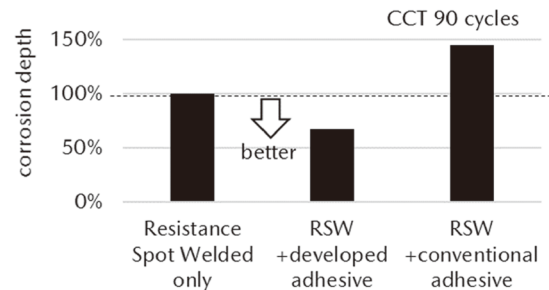
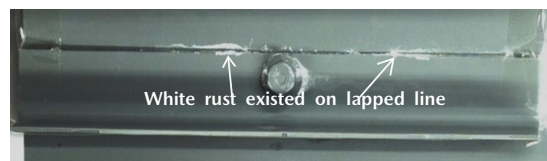


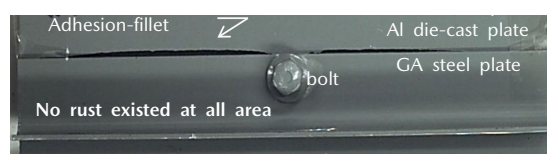
Fig. 10 Corrosion Depth at Joint of GA Steel Plates

また、アルミダイカスト板と GA 鋼板を接合し電着塗装した試験片において、ボルトと開発した接着剤を併用した接合仕様は、ボルトのみの接合仕様やボルトと従来の接着剤の併用仕様に対して、外観錆に優れ、ガルバニック腐食へも効果があることを確認した (Fig. 11)。

(a) Bolt only



(b) Bolt with developed adhesive



(c) Bolt with conventional adhesive

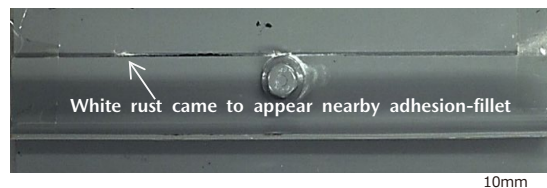


Fig. 11 Cosmetic Corrosion at Joint of Aluminum Die-Cast Plate and GA Steel Plate

3.2 耐湿接着強度

電着塗装を施工していないせん断接着試験片を 70°C 相対湿度 98% で 3 週間暴露した後、耐湿接着強度特性を確認した (Fig. 12)。開発した接着剤の仕様では、せん断接着強度は暴露後ほぼ低下せず、界面剥離面積率も従来の接着剤での仕様より少なくなった。同様の改善は、70°C 純水浸漬試験後でも確認できた。

耐湿・耐水接着強度を向上したことは、腐食生成物の成長による接着層と金属との界面割裂に対する抵抗力増加につながり、溝欠陥以外の欠陥（樹枝模様の空隙欠陥、RSW 時の中ちりによる接着貫通穴）発生時でも腐食進展速度の減速に寄与していると考えられる。

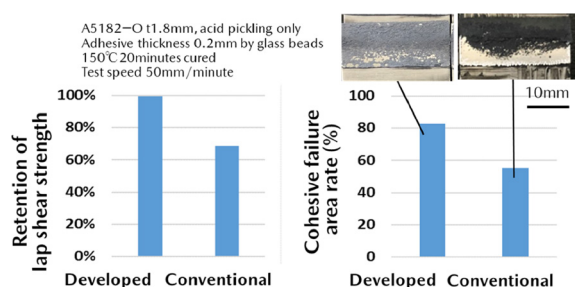


Fig. 12 Retention of Lap Shear Strength and Cohesive Failure Area Rate after 3 Week Exposure at 70°C, 98%RH

4. おわりに

接着の機能を、「接合面内を外界から遮蔽しながら被着体どうしを密着させること」ととらえ、これらによってウェット環境下での、耐食性及び接着強度が発現していると考えた。そこで、遮蔽性低下の要因となる接着欠陥のうち、加熱硬化過程で生じる溝欠陥の発生メカニズムを解明することで、以下 3 点の知見を得た。

- ① 溝欠陥は、加熱過程での硬化反応によって粘度増加が顕著に発現する温度より低温側で発生する欠陥である。
- ② 溝欠陥発生の材料的主要因は、100°C 以下での高い貯蔵弾性率と、100°C で生じる吸湿発泡による体積増加である。
- ③ 室温から昇温した時の複素粘度の最低値は、貯蔵弾性率が支配している。

これらの知見から、最低複素粘度値の適正化、吸湿発泡の抑制を具体化する配合開発を実施し、併せて密着性向上も検討することで、耐食性に加え耐湿・耐水劣化性に優れた 1 液加熱硬化型エポキシ系の車体剛性用の構造接着剤を開発した⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

最後に、接着剤の共同開発先であるセメダイン(株)に厚く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 氷室雄也ほか：減衰性に優れた構造用接着剤の開発，自動車技術会学術講演会予稿集（2019），20195137
- (2) 中川興也ほか：車体の減衰制御構造の開発，自動車技術会学術講演会予稿集（2019），20195136
- (3) 山本研一ほか：構造接着を用いた車体振動減衰技術の開発，マツダ技報，No.36，pp.283-288（2019）
- (4) 麻川元康ほか：自動車における車体構造部の接着欠陥発生に及ぼす粘弾性の影響，日本接着学会年次大会講演要旨集，pp.113-114（2021）
- (5) 麻川元康ほか：自動車における構造接着技術の動向と課題，日本接着学会誌，Vol.57，No.5，pp.184-192（2021）
- (6) 浅田照朗ほか：塗装部の耐食性迅速評価技術のモデルベース研究開発，マツダ技報，No.38，pp.133-138（2021）
- (7) 日本国特許第 6191639 号
- (8) 麻川元康ほか：耐食性に優れた構造用接着剤の開発，自動車技術会学術講演会予稿集（2022），20225301
- (9) 村地勇佑ほか：耐食性に優れた構造用接着剤の開発，日本接着学会年次大会講演要旨集，P37B（2022）

■ 著 者 ■



麻川 元康



古賀 一陽



福田 克弘



渡邊 伸明



長友 博之



江崎 達哉