

異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第7報）

— プラズマ照射による接着性向上 —

機械電子科 稲葉彩乃* 高木 誠 井出達樹 真野 毅

Development of new-style plasma irradiation equipment for bonding dissimilar materials (7th Report)

— Improving adhesive strength with plasma irradiation —

INABA Ayano, TAKAGI Makoto, IDE Tatsuki and MANO Tsuyoshi

Technology to adhere and bond dissimilar materials with adhesive glue is required to reduce electric vehicle body weight. However, as an efficient pretreatment method to improve the adhesive strength is required, we have been working on the development of new-style plasma irradiation equipment, focusing on surface modification by plasma irradiation with a low environmental load. So far, we have studied the optimum irradiation conditions and irradiation effect trends for some materials. In this study, we investigated the effects of irradiation time on some metals and resins, and also examined the persistence of the effect after plasma irradiation was required for use in a manufacturing scene. As a result, 120 seconds' irradiation for metal gives the highest adhesive strength, and after about 60 seconds' irradiation for resin was performed a high effect was obtained for resin. In addition, it was found that the persistence of the plasma irradiation effect depends on the material, and the effect on resin can be maintained longer than the effect on metal.

Keywords : Electric vehicle, Plasma irradiation, Dissimilar materials, Surface process, Adhesive

キーワード : 電気自動車、プラズマ照射、異種材料、表面処理、接着

1 はじめに

接着剤による異種材料の接着・接合技術が自動車部品の複合材料化等様々な分野での利用が進むにつれ、接着強度を向上させるため接着前処理技術の需要も高まっている。中でもプラズマ照射による表面改質は環境負荷の少ない廃棄物を出さない接着前処理方法として注目されている。これまでに少量多品種を扱う中小企業等の生産現場でも扱いやすい新型プラズマ照射装置の開発に取り組んできたが¹⁾、実際の生産現場でプラズマ照射装置を生産工程に導入する際には、照射時間や照射後の経過時間による影響に関する知見が必要とされる。今回、各種の金属及び樹脂材料を用い、接着強度に対する影響について検討を行った。また、自動車部材への利用が増え、接着技術の需要が高い炭素繊維強化プラス

チック²⁾と金属の異種材料接着に対する効果も併せて検討した。

2 方法

2.1 プラズマ照射時間が接着強度に与える影響に関する検討

樹脂及び金属の板（100mm × 25mm × 2mm）にプラズマ照射装置を用いて表1（I）の条件でプラズ

表1 プラズマ照射条件

照射条件	I	II
ガス種	空気	空気
チャンバー内圧力 (Pa)	40	40
発振器電圧 (V)	70	70
バイアス (V)	- 600	- 600
照射時間 (秒)	60, 120, 180	60(樹脂), 120(金属)

* 現 工業技術研究所 化学材料科

マを照射した。プラズマ照射装置は当センターにて開発した真空プラズマ照射装置¹⁾を用いた。プラズマ照射時間は以下の各材料に対し 60 秒、120 秒、180 秒とした。照射後 1 分以内に接着剤で 2 枚の同種の板同士をそれぞれ接着して試験片とした。接着面積は (12.5mm × 25mm) とした。これまでに試験に適した接着剤について検討しており³⁾、工業用に広く用いられているエポキシ系と、強度と接着対象の広さから構造用接着剤として近年注目されてきている²⁾ 第二世代アクリル (SGA) 系を使用した。樹脂はポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル (PVC)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合合成樹脂 (ABS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアミド (PA)、ポリアセタール (POM)、アクリル樹脂 (PMMA) を用い、金属はアルミニウム合金 (A5052) および、ステンレス鋼 (SUS304) を用いた。また、比較のため未照射の板を接着した試験片も準備した。SUS304 はプラズマ照射前、もしくは未照射の場合は接着前に表面をイソプロピルアルコールにより洗浄した。作製した試験片は材料強度試験機 (株島津製作所製 : UH-500kNA) を用いて JIS K 6850 に準拠し剛性被着材の引張せん断接着強度試験を行った。それぞれの試験片数は N=3 とした。

2.2 プラズマ照射時間が異種材料の接着強度に与える影響に関する検討

熱可塑性炭素繊維強化プラスチック (CFRTP) と SUS304 または A5052 との異種材料接着試験片を 2.1 と同様の方法で作製し、引張りせん断接着強度試験を行った。CFRTP のみプラズマを照射し、金属板は表面をイソプロピルアルコールにより洗浄した。接着には SGA 系接着剤を用いた。

2.3 接着強度に対するプラズマ照射効果持続性に関する検討

表1 (II) の条件でプラズマを照射した材料板を室温条件下、密閉しない環境で一定時間 (1h、3h、6h、24h、72h、168h、366h) 保管した後、同種の板同士を接着して試験片を作製した。室温条件下で硬化させてから 2.1 と同様に引張せん断接着強度を測定した。照射時間は以前の検討の結果¹⁾を受け、金属材料に対し 120 秒、樹脂材料に対し 60 秒とした。材料板は金属材料 (SUS304、A5052) 及び樹脂材料 (PP、ABS) を用い、接着にはエポキシ系と SGA 系の 2 種類の接着剤を使用した。

3 結果及び考察

3.1 樹脂材料へのプラズマ照射による接着強度向上の効果

接着試験片の引張せん断接着強度の試験について、図1にエポキシ系接着剤を用いた場合、図2に SGA 系接着剤を用いた場合の結果をそれぞれ示す。

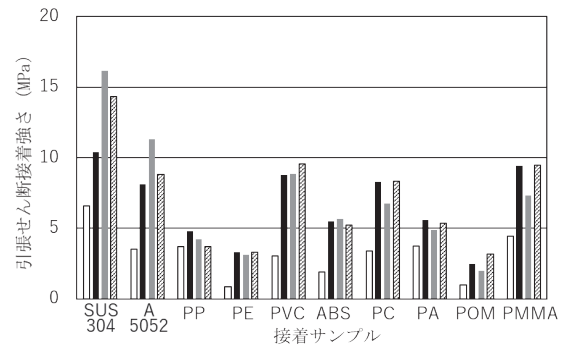


図1 照射時間ごとの接着サンプルの引張せん断接着強度 (エポキシ系)

□未照射 ■60 秒 ■120 秒 ▨180 秒

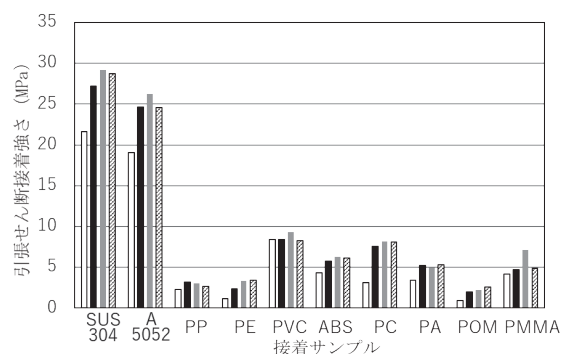


図2 照射時間ごとの接着サンプルの引張せん断接着強度 (SGA 系)

□未照射 ■60 秒 ■120 秒 ▨180 秒

SUS304、A5052 共に、いずれの接着剤を用いた場合でも 120 秒照射した時に最も高い強度が得られた。樹脂ではエポキシ系接着剤と SGA 系接着剤を用いた場合で異なる傾向が見られた。

エポキシ系接着剤を用いた場合、照射によりすべての樹脂種の接着強度が増した。PP のみ 180 秒照射したときに未照射の場合と同等の強度となり、60 秒の照射で最も高い効果が得られた。PC、POM、PMMA は 180 秒照射した時に最も高い強度が得られた。最適な照射時間を越えた過剰な処理により表面の分子鎖が一部分解されるなどダメージを受け、接着強度が低下した可能性があるかと推測される。

SGA系接着剤を用いた場合、PVC以外の樹脂で未照射の場合と比較し接着強度は上昇した。PVC及びABS、PMMAは60秒以上の照射で全てのサンプルが材料破壊したことから、接着強度が材料の強度を上回ったと推測される。PAやPCは60秒以上の照射で明確な差は確認できず、また180秒以上の照射では強度低下もしくは大きな変化が見られない樹脂種が半数以上であることから、今回検討した樹脂材料は60～120秒の照射で十分な効果が得られると考察される。

ただし、難接着性であるPOMの接着強度は、最大3.12MPa（120秒照射、エポキシ系接着剤使用時）で材料と接着剤の界面で剥離する界面破壊となった。接着剤の層が破壊される凝集破壊、または材料が破壊される材料破壊の状態となる強度を得るためには今後さらに最適な条件や接着剤を探索する必要がある。

3.2 異種材料接着強度に対するプラズマ照射時間の影響に関する検討

CFRTPとSUS304またはA5052との異種材料接着試験片の引張せん断接着強度を図3に示す。プラズマを60秒間照射後、CFRTP同士とSGA系接着剤で作製した試験片の接着強度を、図中に破線で示した。SUS304、A5052いずれも未照射の場合と比較し接着強度の上昇が認められた。しかし、A5052では同種同士の接着時と同様120秒の時最も高い値が得られたが、SUS304では60秒の時最も高い接着強度を示し120秒以上照射すると未照射の試験片と同等の強度となった。今回の結果からは異種材料の接着と、同種同士の接着との関連は認められず、今後検討を行っていく中で傾向を探っていく必要があると考えている。

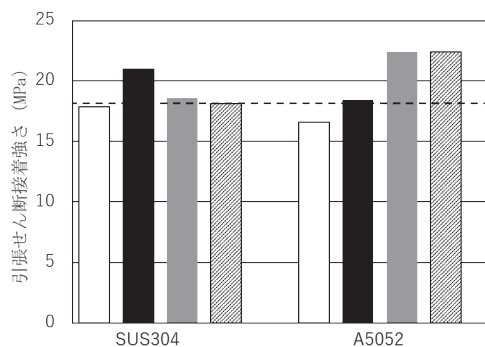


図3 CFRTPとの接着サンプルの引張せん断接着強度 (SGA系)

□未照射 ■60秒 ▨120秒 ▩180秒
破線：CFRTP 同士接着時の材料破壊強度

3.3 接着強度に対するプラズマ照射効果持続性に関する検討

プラズマ照射直後に接着し作製した試験片と、照射後一定時間室温条件下で材料板を保管した後に接着して作製した試験片の引張せん断接着強度を図4および図5に示す。

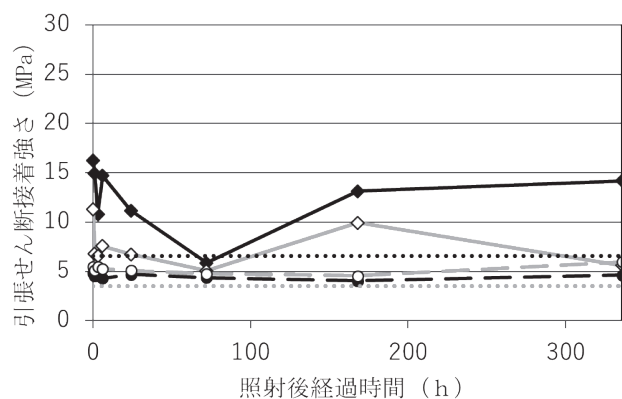


図4 照射後経過時間による引張せん断接着強度の変化 (エポキシ系)

実線：◆SUS304 ◇A5052
破線 (長)：●PP ○ABS
破線 (短)：未照射時の強度 (黒色 SUS304、灰色 A5052)

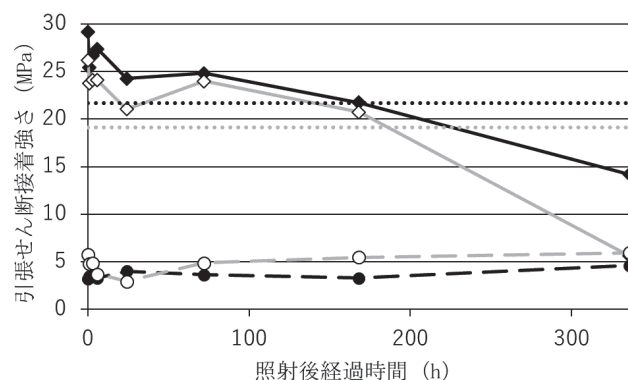


図5 照射後経過時間による引張せん断接着強度の変化 (SGA系)

実線：◆SUS304 ◇A5052
破線 (長)：●PP ○ABS
破線 (短)：未照射時の強度 (黒色 SUS304、灰色 A5052)

樹脂材料の場合、接着剤の種類に関わらず、長時間保管した後も照射直後と同等の接着強度が得られた。

SGA系接着剤で接着した金属材料の試験片は、照射後数十時間は高い引張せん断接着強度を維持するものの、72時間後以降、時間経過に伴い低下してい

く結果となった。接着強度を発現する要因は複数あり、特に分子間力が大きく寄与している場合、酸化物や水酸化物等表面と接着剤間の介在物により強度が低下する。そのためプラズマ照射により金属材料表面の汚れや酸化被膜が除去されて高い接着強度を示すが、その後表面の酸化が進むと接着剤と材料板表面との密着性が低下することが考えられる。一方、エポキシ系接着剤を用い接着した金属材料の試験片の場合、照射後72時間で一時的に強度が低下した後、照射後経過時間の増加に伴い回復した。接着強度を発現する要因と接着を阻害する要因は複合的であるため、表面のプラズマ照射による表面状態の変化や接着強度への影響を追求するためには今後検討を重ねる必要があると考えている。

接着強度に寄与する要因の一つである水酸基に関しては、XPS分析を用いて本プラズマ照射装置による処理前後の変化を確認しており、プラズマ照射後、金属表面上の水酸化物の増加が確認できたことを第6報にて報告している⁴⁾。接着強度を発現する要因として、水素結合が大きく寄与している場合、エポキシ系接着剤では照射による水酸基の増加に伴い接着強度が増し、酸化による表面改質もまた接着強度向上に寄与するため、照射後も未照射の場合より高い強度を維持できたと考えられる。

4 まとめ

樹脂材料、金属材料に対する最適なプラズマ照射時間について検討を行った。開発したプラズマ照射装置では、金属材料は120秒、樹脂材料は60～120秒照射した時に、高い接着強度向上効果が得られ

た。異種材料を接着する場合は同種同士の接着と異なる傾向がみられる場合があるので、組み合わせにより最適な照射時間を探る必要がある。

また接着強度向上に対するプラズマ照射効果の持続性について検討を行った。樹脂材料は、長時間経過した後も照射直後と同等の接着強度を得ることができた。金属材料の場合、接着剤により持続傾向が異なる結果となった。XPS分析の結果から、プラズマ照射により金属表面に生じた水酸基や時間経過に伴い増加する酸化物が接着強度に影響していると推測している。

今後、さらに多くの材料や接着剤を用い様々な組み合わせでの接着強度向上に関するデータを充実させ、より実用的なライブラリとして技術相談等にも活用できるようにしていく予定である。

参考文献

- 1) 稲葉彩乃 他：異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発(第4報), 静岡県工業技術研究所研究報告, 第12号, 87-90(2019).
- 2) 原賀康介, 佐藤千明：「自動車軽量化のための接着接合入門」, 初版(日刊工業新聞社), pp.109-118(2015).
- 3) 稲葉彩乃 他：異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発(第2報), 静岡県工業技術研究所研究報告, 第11号, 108-109(2018).
- 4) 高木誠 他：異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発(第6報), 静岡県工業技術研究所研究報告, 第13号, (2020).