

高分子材料の「トラブル&対策」ファイル

Otake Yoshito
大武 義人

長岡技術科学大学工学研究科 客員教授
九州大学工学部水素材料先端科学センター 客員教授
未来科学創造センター 客員教授

〒329-0101 栃木県下都賀郡野木町友沼5878-11
TEL/FAX 0280-57-3416 mobile 090-1793-1759

ファイル③⑦

被着材を起因とする剥離トラブル

はじめに

異種材料を貼り合わせ接着するトラブルは、接着剤に起因することがほとんどと、読者諸君も考える方が多いと思うが、とんでもない。確かに本ファイルでも③②～③⑥(2020年12月号～2021年3月号)で記した内容のほとんどは、まさに接着剤を起因とした事故を対象としている。しかし、接着トラブルは、被着材を起因とする剥離事故もまたある。すなわち、接着剤個々が持つ接着妨害因子を解消し、従来にない新しい接着剤を開発することは、接着の世界で基本である。

ところが被着材の欠点を知り、より強固な接着力を被着材に求めることは、意外と忘れがちである。すなわち、接着剤が有する能力を最大限に活用するためには、被着体に目を向ける必要がある。たとえば、被着体のアンカー効果である。被着体表面に少しだけ傷をつけ、接着表面を増やし、なおかつ、機械的にアンカー効果を生むことで接着力を高める手法であり、単純だが大きい効果が期待できる。本ファイルでは、被着体に関連する剥離トラブルを報告する。

タイヤ、バースト事故に学ぶ ゴムと金属の直接接着

1. 直接接着と間接接着

ゴムが主体で作られているタイヤ、高圧ホース、

ベルト、建設機械に用いられているゴム製キャタピラなどは、強度を保つためスチールコードなどが中に仕込まれ強度を保っているが、これらの異種材料は、ただポリマー中に組み込まれているだけでなく、ゴムと金属との間に強固な接着がなされ、ゴムが持つ柔軟性と金属の剛性がうまく合致し複合材としての機能性を高めている。GFRP(ガラス繊維強化プラスチック)はガラス繊維が約25%添加されているが、このガラス繊維でさえも表面に界面活性剤やマレイン酸、イソシアネートなどで処理され、ポリマーとの接着性を高める工夫をしている。

2. 間接接着と直接接着

間接接着は防振ゴム免振ゴムなどに用いられ、接着剤を用いて未加硫ゴムと金属を加硫時に同時接着をするか、もしくは加硫後に接着することも可能である。この場合、従来通り求められる製品性能に応じて接着剤が選択されるため、接着時に特段の注意を払うことなく最適な接着が可能である。一方で作業が繁雑になるために、コスト高を招く。

直接接着は、タイヤ、ベルトに接着剤を用いることなく単純に短時間内で加硫反応終了と同時に接着完了となり、高い接着力が得られるために、比較的成本も低減される。しかし、金属側での黄銅による完璧なめっき処理が必要で、また、モールドも必要となり、さらには、より接着しやす

いように被着体の配合設計と高度な技術、品質管理が必要とされ、直接接着法も間接接着法も、それぞれ長所短所が内在している。

〈ゴムと黄銅(Cu-Zn)の接着機構〉

タイヤは補強材としてスチールコードを埋め込むことによって、何トンもの重量を支えつつ、長時間の高速回転を可能にしている(ラジアルタイヤなど)。こ

のスチールコードは、表面に黄銅めっきが施され、黄銅と未加硫ゴムの加硫反応と同時に直接接着することで、より頑丈なタイヤとしての高い機能性を長期間保証している。図1に接着剤使用の場合の間接接着と、接着剤使用なしの直接接着方式の違いと間接接着のメカニズムについて示した。

間接接着法は、前記しているように接着剤を使用するため、異種材料を接着させる手法として無限にあるが、直接接着は被着体が黄銅であるという限定された方法である。図2に黄銅と加硫ゴムの接着メカニズムを示す。遊離硫黄はゴム中に添加されているもので加硫に寄与していない硫黄を指す。

黄銅めっき層のCuは加硫反応中に移動し、ゴム中の遊離イオウと反応、反応層を形成し接着を強固にする¹⁾。そのため、ゴム中に添加される硫黄の配合量が多い程に接着力が増すことになる。図3に黄銅とゴム接着時の硫黄配合量と接着強さの関係を示した。硫黄配合量が、ある一定レベルでの範囲内で多い程に接着力は向上する。図3に黄銅とゴム接着時の硫黄配合量と接着強さの関係を示した。

タイヤバースト事故発生経緯

高速道路をワゴン車の車輪がゆるいカーブを走行中バーストし横転した。幸いに、比較的スピードも出ていなかったため、運転手一人のみ軽い怪我で済んだ。タイヤは、装着後4年くらい経過している。バーストは、タイヤ最外段のトレッドが“ズリリ”むけたように全面、タイヤ本体より剥

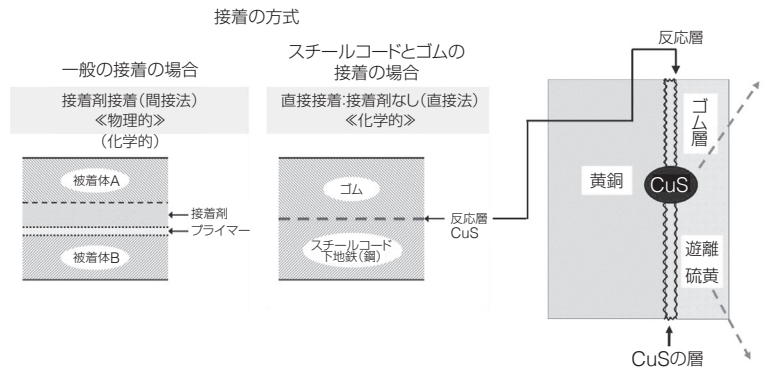


図1 黄銅と加硫ゴムの接着メカニズムと硫黄配合と接着強さの関係

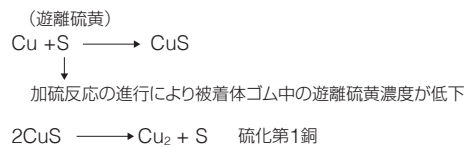


図2 黄銅と加硫ゴムの接着メカニズム

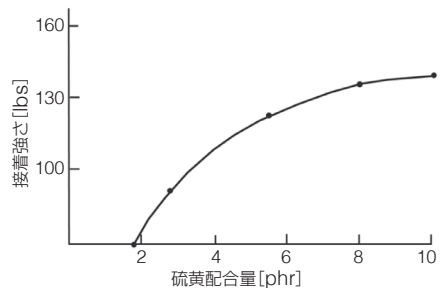


図3 黄銅とゴム接着時の硫黄配合量と接着強さの関係

離している。剥離はスチールコードが存在する境より、きれいに生じている。その様子を図4に示す。

すなわち、トレッドが剥離、脆弱化したタイヤはバーストに及んだことが判明した。なぜ剥離したのか。なお、事故当時は盛夏で、当日は外気温度38℃であったため路面は60℃を越えていた(筆者の経験では、競輪場のバンクは夏場の2時頃は70℃にも達する)。図4にバーストしたタイヤの断面とトレッドが剥離したタイヤの状態を示す。写真1に示すスチールコードが露出し、その一部に赤サビが発生している状況にも注目。もし、黄銅メッキが完全にスチールコードにめっきされて

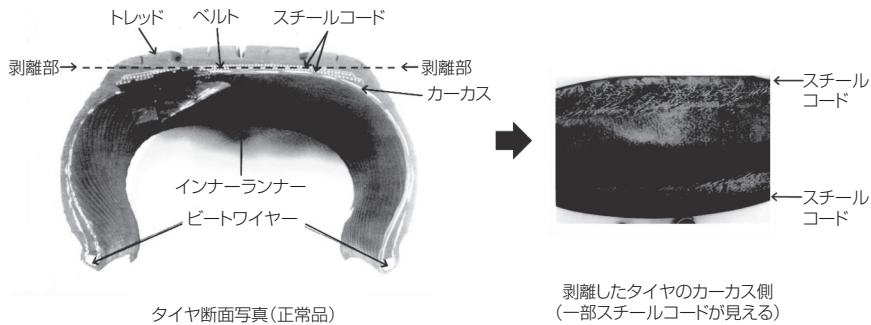


図4 バーストしたタイヤの断面と剥離した一ガスの外観

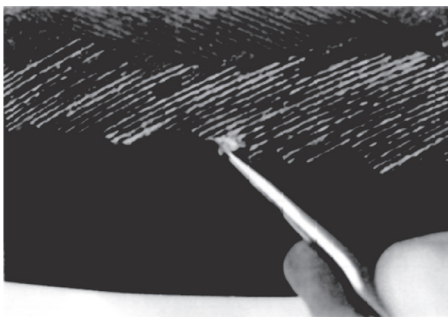


写真1 スチールコードが露出した一部にサビ発生が認められる

いるならば、サビは発生が生じることはない。このため、スチールコードは部分的ではあるが、黄銅メッキが施されていないことが推測される(赤サビは恐らく、遊離イオンを起因とする硫化鉄と考えられる)。

集束イオンビーム/走査イオン顕微鏡によるスチールコードの観察結果と剥離原因

1. 第1の原因

直接接着は、共有結合であるため強固であるものの、黄銅の存在と遊離硫黄の存在がなければ成立しない。そこで、集束イオンビーム/走査イオン顕微鏡にて、剥離し露出しているスチールコードをサンプリング、特にスチールコード表面の黄銅めっき状態を中心に長さ方向断面の観察を実施した。結果を図5に示す。良品(接着が充分な部分)において、黄銅のめっきの厚みは満遍なく存在し、また厚みも充分ある(平均めっき厚は約0.20 μ m前後、図5の写-A参照)。

一方、剥離部においてのスチールコードの黄銅は、ところどころめっきされず、スチールコードが露出されている。まためっき厚みも良品部に比べて少なく充分でない(図5の写-B参照)。これで原因がわかった。タイヤスチールコードの黄銅のめっきが不充分で、硫化銅(CuS)が部分的に形成されず未接着状態となり、その部分が剥離の応力集中を生み、長期間にわたる走行中に徐々に全面剥離に進行した。部分的に剥離したスチールコードがさびていた原因は、黄銅めっきが施されていないためであった。スチールコードはゴム中の遊離硫黄により、簡単に硫化鉄(FeS)に変換されている。

黄銅めっき手法には、ドブ漬めっき(溶融)と電着めっきが存在するが、現在では電着めっきが主流である。電着めっきは銅と亜鉛を積層後に熱拡散によって合金化される。黄銅めっきがされていない理由は不明であるが、被着体であるスチール表面の脱脂が充分でなかったことが考えられる¹⁾。

2. 第2原因

タイヤは一部スチールコードがトレッド近傍において充分でない接着状況に合わせ、バースト当日、道路路面は盛夏のさらに最も気温の高くなる午後2:00頃における走行中の環境条件を考慮すると、接着力(剥離強度)は、前号(本ファイル③⑥)に記したように、共有結合とはいえ温度に依存するため相当低下していたことが考えられる。

読者諸君、想像してみよ！ 21年前、フォード社の“イクスプローラー”のタイヤはBFS社のニューヨーク州バッファロー工場製タイヤが走行中、バーストする事故が多発した。この原因を調