

10. 信頼性確保のための接着強度の実力値の見積もり方

原 賀 康 介*

はじめに

5年ほど前に、「信頼性の高い接着設計のための基本条件と耐久性評価法」と題する総説を日本接着学会誌に掲載した¹⁾。その概要は次の通りである。(1)信頼性の高い接着設計のための基本条件は、①初期の凝集破壊率が40%以上になるように材料、プロセスを作り込むこと、②初期の変動係数 CV_0 (=標準偏差 σ /平均値 μ)は、悪くても0.15以下、望ましくは0.10以下であること、の2点を満たすこと。(2)耐久性評価においては、①耐水・耐湿性は、接着剤、被着材、表面处理などが同じでも、接着部の外周の長さ L と面積 S に大きく依存するため、 S/L ができるだけ大きくなるような設計をすること、②耐水・耐湿試験においては、吸水劣化後乾燥させて強度を測定することにより、水分による致命的損傷の程度を評価できる、③クリープと水分が複合されると、クリープ破断時間は非常に短くなる。

真に信頼性の高い接着設計を行うためには、平均接着強度で設計を行うことが不相当であることは自明であり、設計に使用できる接着強度の実力値を知ることが重要である。しかし、その求め方についてはほとんど報告されていない。本稿では、要求信頼度 R の製品において、多数個の接着を行った時の、製品の耐用年数経過後における最低接着強度を統計的に求め、さらに、接着部の破断の前に生じる内部破壊の発生開始強度比(内部破壊発生荷重/破断荷重)から、設計に使用できる接着強度の実力値を求める方法について述べる。また、水分劣化を伴う接着部の耐久性は、種々の接着剤や表面处理の組合せなどから耐水・耐湿試験によって最良の物を選定し、その劣化係数を求めて用いるのが一般的であるが、このような材料任せの設計では最適接着設計とは言えない。耐湿・耐水劣化における耐

用年数経過後の劣化係数を設計段階であらかじめ設定し、その劣化係数になるように接着部の寸法(糊しろ)を設計するのが望ましく、これについても述べる。

10.1 多数個接着した場合の最低強度の上限値 ρ_0 (劣化を考慮しない場合)

10.1.1 接着強度の分布

接着強度は、図10.1²⁾に示したように、低強度のものから高強度のものまでばらばらに分布している。サンプル数を多くしていくとこの度数分布はきれいな分布形状を示すようになる。

接着強度の分布は、被着材の変形や降伏が生じずに凝集破壊する場合は、一般に、図10.2に示すような正規分布となる。測定した接着強度が正規分布しているかどうかは、図10.3³⁾、図10.4⁴⁾に示すような正規確率プロットを行い、きれいな直線になれば正規分布して

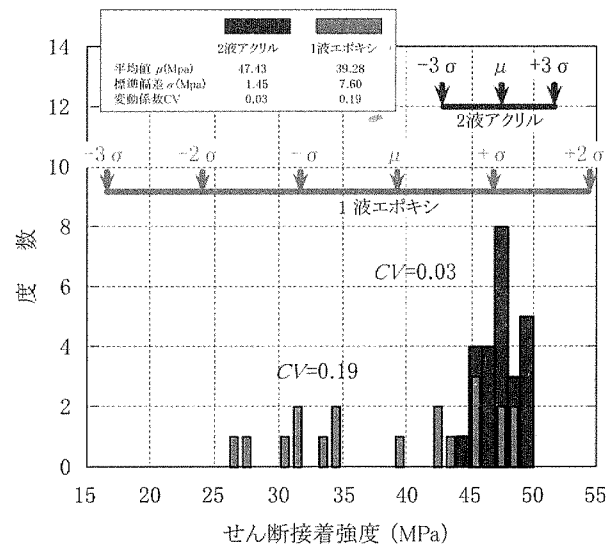


図10.1 二種類の接着剤の接着強度の度数分布と変動係数 CV の比較

* (株)原賀接着技術コンサルタント
兵庫県芦屋市緑町 1-9-301 〒659-0042

いと判断できる。図 10.3 は、図 10.1 のデータを正規確率プロットした物である。図 10.4 は、サンプル数 29 個、被着材料はステンレス鋼板、接着剤は二液室温硬化型変性アクリル系、測定はせん断試験である。破壊状態は全て凝集破壊である。

図 10.5^{1,5)} は、サンプル数 1213 個のデータをプロットした凝集破壊率と接着強度の関係の一例である。図中の○が各サンプルのデータである。被着材は鋼とニッケルめっきされたネオジウム系焼結磁石、接着剤は二液室温硬化型変性アクリル系、測定はせん断試験である。図 10.5 で、凝集破壊率が低く界面破壊が多い

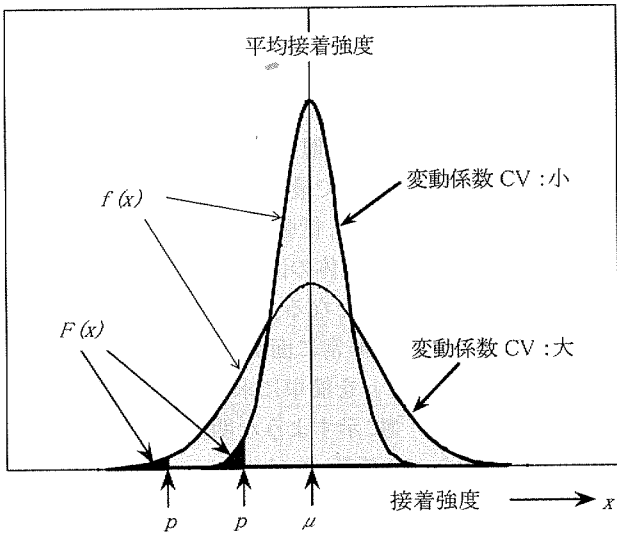


図 10.2 正規分布の確率密度関数 $f(x)$ 、分布関数 $F(x)$ 、最低強度の上限値 p と変動係数 CV

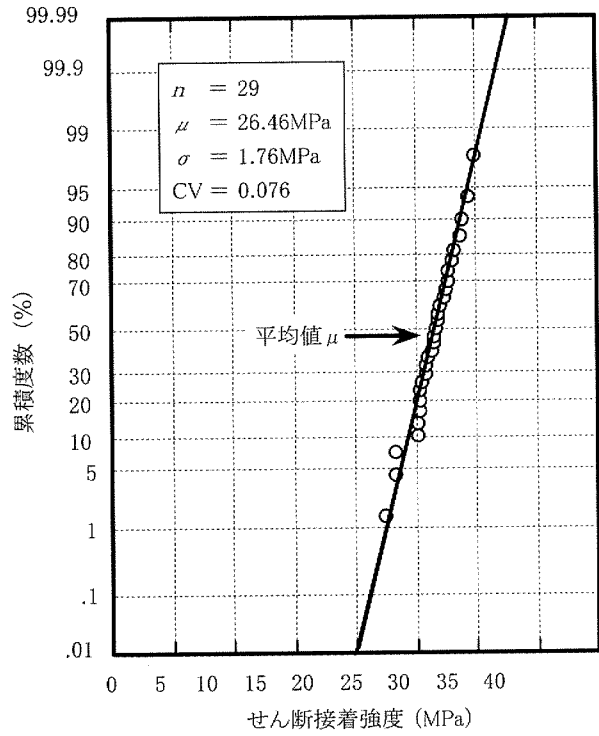


図 10.4 正規確率プロットの他の例

場合は低強度側にデータが集まっているように、界面破壊が多い場合には、低強度側に凸な極値分布となる。被着材料が伸びたり被着材料での材料破壊が多い場合には、高強度側に凸な極値分布となる。界面破壊が増加すると低強度のものが出現しやすくなるのは、図 10.6 に示すように、被着材の表面付近は接着性に影響を及ぼす非常に多くの因子が集まったところであり、表面の状態を制御しにくいとめと考えられる。

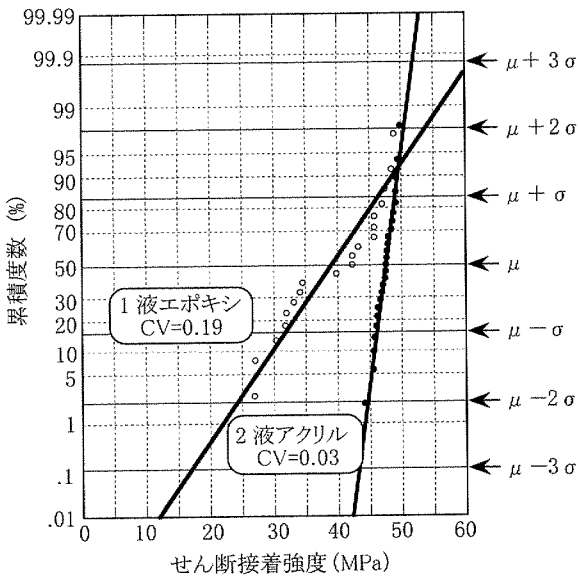


図 10.3 図 10.1 の接着強度の正規確率プロット

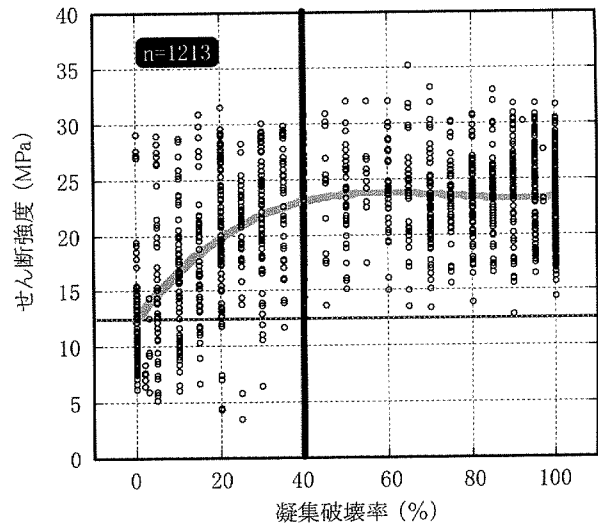


図 10.5 1213 個のサンプルにおける凝集破壊率とせん断接着強度の関係

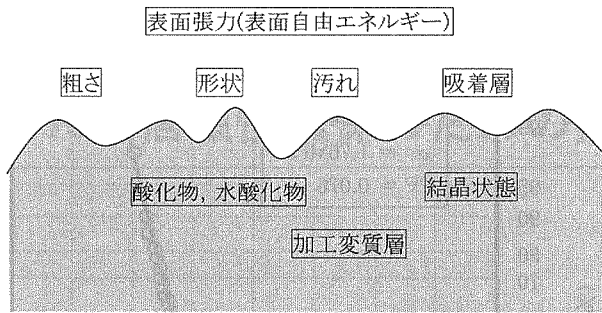


図 10.6 被着材料の表面付近の接着性に影響を及ぼす諸因子 (金属の場合)

10.1.2 製品における許容不良率[1-R]

一般に、製品においては、設計段階で製品の耐用年数までにどのくらいの不良率を許容するかという不良の確率の上限値が設定されている。これを許容不良率と呼んでいる。許容不良率は、[1-R (要求信頼度)]で表される。高い信頼性が要求される製品・部品ほど許容不良率は低く設定される。一般に、1/10 万や 1/100 万などが多い。

よって、例えば、許容不良率が 1/100 万の場合には、100 万個の中で強度が低い物から 2 個目のものの強度が、接着部に負荷される強度より高ければ、不良率を 1/100 万以下に抑えることが出来るということになる。すなわち、100 万個の中でもっと低強度のものの強度の上限値を知る必要がある。

10.1.3 正規分布における最低強度の上限値 p

正規分布の確率密度関数は、式(1)⁶⁾で表される。

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right\} \quad (1)$$

(-∞ < x < +∞)

μ : 平均接着強度

σ : 接着強度の標準偏差 変動係数 CV = σ / μ

x : 任意の接着強度 (-∞ < x < +∞)

式(1)より、正規分布の分布関数は式(2)のようになる。

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right\} dx \quad (2)$$

式(2)より、積分によって強度 p 以下の面積を求めることができる。例えば、100 万個のサンプルの中で最も強度の低いものがどの程度の強度かを求めたい場合は、全体の面積の 1/100 万の面積になる p を求めれば良い。しかし、図 10.2 に示したように、全体の面積の 1/100 万の面積になる p と言っても、接着強度のばら

つきが大きい、即ち変動係数 CV が大きい場合には、変動係数 CV が小さい場合に比べて、p は低くなる。p を求めるためには、求めたい面積 (確率) と分布の変動係数 CV が必要である。

図 10.7, 図 10.8 は、サンプル数が 1000 万個で、接着強度の変動係数 CV が 0.15 と 0.10 の場合の接着強度の度数分布を示したものである。平均接着強度 μ を 1.00 として表示している。変動係数 CV が 0.15 の場合は、最も強度が低い 1 個は平均強度の 22 % 以下にあり (最低強度の上限値 p は 0.22), 次に強度が低い 9 個は、平均強度の 22 % から 29 % の範囲に有ることがわかる。変動係数 CV が 0.10 の場合は、最低強度のものは平均強度の 48 % 以下に有り (最低強度の上限値 p は 0.48), 次に強度が低い 9 個は、平均強度の 48 % から 52 % の範囲に有ることがわかる。

10.1.4 最低強度の上限値 p を簡単に求める

例えば、100 万個の中で最も強度が低い 1 個目のものの強度を求める場合は、低強度側の確率 1/100 万 (図 10.2 の F(x) の面積が全体の面積の 1/100 万) における強度 p を求めることとなる。p は式(2)から計算で求めることはできるが、非常に面倒である。そこで、種々の確率における強度 p を簡単に求められるように、式(2)を元に図 10.9^{1~5)}に示すような関係図を作成した。図 10.9 中のばらつき係数 D は、D = p / μ であり、平均接着強度 μ を 1.0 とした場合は最低強度の上限値 p のことである。図 10.9 の直線の傾きは、求めたい確率 (許容不良率) によって変化する。確率が一定の場合でも求めたいばらつき係数 D は、接着強度の変動係数 CV によって変化する。求めたい確率ごとのばらつき係数 D と変動係数 CV の関係は図中の式に示してある。

例えば、確率 1/1000 万で変動係数 CV が 0.15 の場合は、図 10.9 中の式より、D = 0.22, 変動係数 CV が 0.10 の場合は D = 0.48, 変動係数 CV が 0.05 の場合は D = 0.74 となる。同様に、確率 1/100 万で変動係数 CV が 0.15 の場合は D = 0.29, 変動係数 CV が 0.10 の場合は D = 0.52, 変動係数 CV が 0.05 の場合は D = 0.76 と求まる。このように、図 10.9 を用いることにより、10.1.3 に示した結果が簡単に求められる。

なお、上の計算値からわかるように、確率が同じ場合には、変動係数 CV が小さいほどばらつき係数 D は大きくなり、即ち、最低強度の上限値 p は大きくなるので、変動係数 CV ができるだけ小さくなるように、接着系の作り込みに注力することが高信頼性確保の基本である。

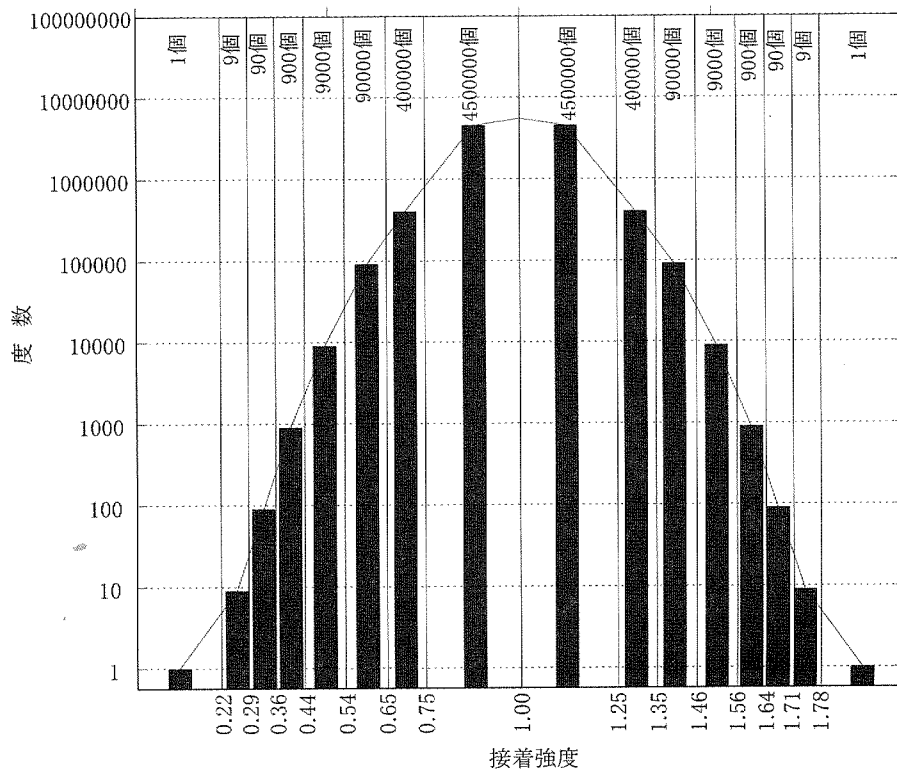


図 10.7 サンプル数が 1000 万個で、接着強度の変動係数 CV が 0.15 の場合の接着強度の度数分布

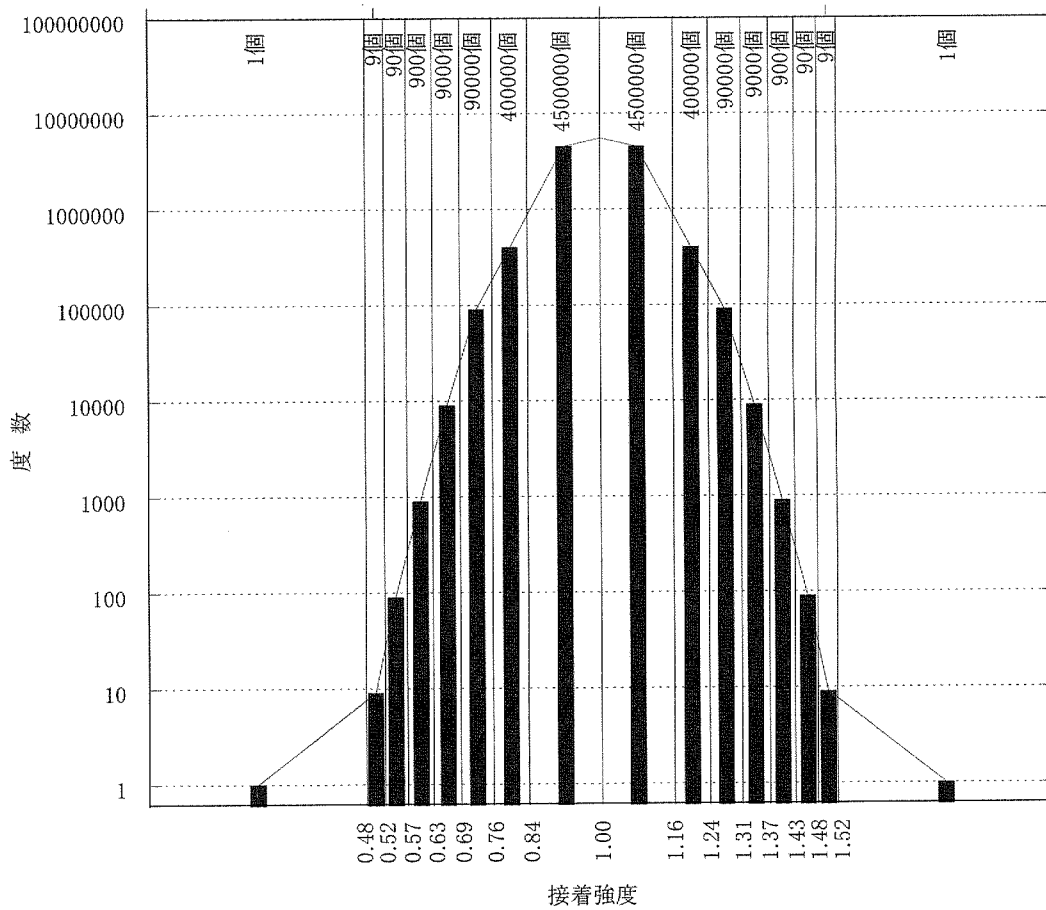


図 10.8 サンプル数が 1000 万個で、接着強度の変動係数 CV が 0.10 の場合の接着強度の度数分布

10.2 劣化を考慮した場合の最低強度の上限値 p_y

10.2.1 劣化による変動係数 CV の増大

接着接合物が長期間の使用中に劣化すれば、接着強度のばらつきは大きくなるが、ばらつきの増大を変動係数 CV の増大と考えると、劣化後の変動係数 CV_y は、図 10.9 中に記入したように、初期の変動係数 CV_0 の k 倍に増大すると考えられる。 k は、筆者がこれまでに評価を行った多くの耐久性データから 1.5 倍程度が妥当と考えられる。

よって、劣化後の変動係数 $CV_y = 1.5 \times [\text{初期の変動係数 } CV_0]$ となる。

10.2.2 劣化後の最低強度の上限値 p_y

例えば、10.1.4 に示した確率 1/1000 万で初期の変動係数 CV_0 が 0.15, 0.10, 0.05 の場合は、劣化後の変動係数 CV_y は 0.225, 0.15, 0.075 となり、図 10.9 中の式より、劣化後のばらつき係数 D_y は、それぞれ -0.17, 0.22, 0.61 となる。初期の変動係数 CV_0 が 0.15 の場合には、劣化後にはばらつき係数 D_y (最低強度の上限値 p_y) はマイナス、即ち自然剥離している物が有ることがわかる。

10.3 接着部の内部破壊

表 10.1^{1,3,5)} は、界面破壊と凝集破壊での引張りせん断試験中に発生する AE (アコースティックエミッション：ひび割れ音) の発生開始荷重比と、発生開始時点から破断に至るまでに発生した大きな音の発生回数の

表 10.1 界面破壊、凝集破壊の系における AE 発生特性の比較

破壊状態	サンプル	AE 発生開始荷重比	破断までの AE 発生回数
界面破壊	1	7 %	25 回
	2	8 %	17 回
	3	31 %	117 回
	平均	15 %	53 回
凝集破壊	1	51 %	19 回
	2	76 %	11 回
	3	100 %	1 回
	平均	76 %	10 回

AE 発生開始荷重比 = AE 発生開始荷重 / 破断荷重

測定結果である。AE 発生開始荷重比とは、最初に AE が発生したときの荷重の最終的に破断するときの荷重に対する比率である。被着材料はステンレス鋼板、接着剤は二液室温硬化型変性アクリル系、測定はせん断試験である。試験片の接着部に AE センサーを取り付けて測定している。この結果より、界面破壊の場合は、悪いものでは破断荷重の 10 % 以下の荷重が負荷されただけで AE が発生しており、破壊が始まっていることがわかる。凝集破壊の場合は、悪いものでも破断荷重の 50 % 程度の荷重が加わったときにはじめて破壊が始まることわかる。最初の AE が発生してから破断までに発生する AE の発生回数も、界面破壊の場合は凝集破壊の場合に比べて非常に多いことがわかる。

界面破壊の場合に生じる破壊の場所は、当然接着剤と被着材料の界面であり、界面での破壊は亀裂(クラッ

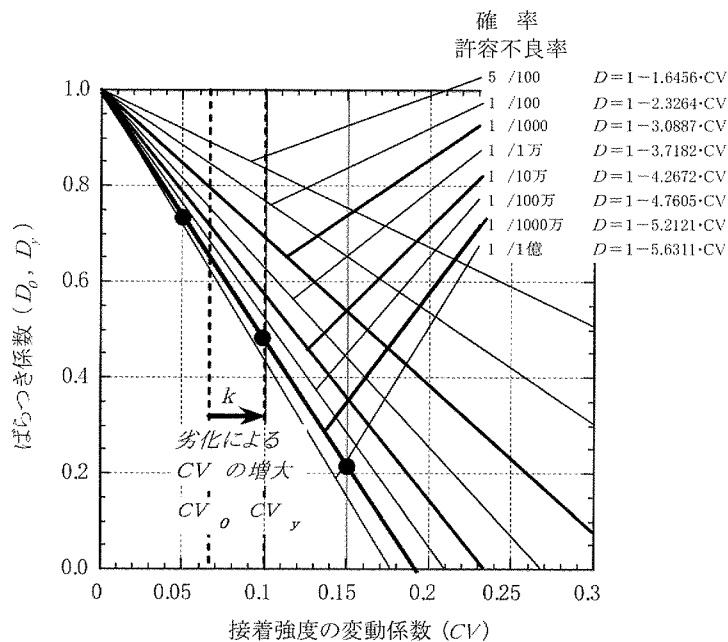


図 10.9 確率 (許容不良率) と変動係数とばらつき係数の関係図

ク) 状で脆性的な破壊をすることが多い。凝集破壊の場合は、接着剤内部での塑性破壊(延性破壊)的破壊であるため、界面破壊に比べて破壊の進展速度は遅くなる。

図 10.10 に示すように、接着剤の硬化収縮応力や、加熱硬化の冷却時に生じる熱応力やヒートサイクルやヒートショックの温度変化で生じる熱応力、外力による繰返し疲労などが加わる場合には、応力は接着部の端部の界面に集中するため、初期に界面破壊する接着系の場合は短時間で強度低下や破壊が生じることになる。また、接着部への水分の浸入は接着部の端部の界面から起こるため、界面破壊する接着系では水分劣化も大きくなる。図 10.11³⁾は、表面処理によって凝集破壊率を向上させた場合の疲労特性の向上効果を示したものである。無処理は完全な界面破壊、FUV(短波長紫外線)照射は 70% 以上程度の凝集破壊、プライマー処理は完全な凝集破壊である。被着材料はステンレス

鋼板、接着剤は 2 液室温硬化型変性アクリル系、測定はせん断繰返しである。プライマーは、リン酸塩系プライマー(プライマー F100: 電気化学工業(株)製)である。この結果より、凝集破壊率が高いほど疲労特性に優れていることがわかる。高温、低温を繰り返すヒートサイクル試験やヒートショック試験においても同様である。

これらの点より、接着強度を静的破断強度で考えることは不相当であり、凝集破壊する場合は静的破断強度の 0.5 倍程度、界面破壊する場合は静的破断強度の 0.1 倍程度を接着強度の実力値として考える必要があることがわかる。

10.4 設計に使用できる接着強度の実力値 P

真に信頼性の高い設計を行うための接着強度の実力値 P は、耐用年数経過後の最低強度の上限値 p_r に、内部破壊の強さ係数 q (凝集破壊の場合は 0.5 程度、界面破壊の場合は 0.1 程度) を掛け合わせた強度ということになる。

即ち、[耐用年数経過後の接着強度の実力値 P]=[劣化後の最低強度の上限値 p_r] \times [内部破壊の強さ係数 q]
 p_r =[劣化後の平均接着強度] \times [劣化後のばらつき係数 D_r]

よって、[耐用年数経過後の接着強度の実力値 P]=[劣化後の平均接着強度] \times [劣化後のばらつき係数 D_r] \times [内部破壊の強さ係数 q] となり、劣化後の平均接着強度を知る必要がある。

製品の耐用年数が経過した時点で、初期に比べてどのくらいの接着強度を維持していれば良いかについて決まった数値は特にないが、常識的な範囲として悪くても初期強度の 50% 程度、望ましくは初期強度の 70% 程度は欲しいところである。

耐用年数経過後の接着強度の保持率を η とした場合の、設計に使用する接着強度の実力値 P は、

[初期の平均接着強度 μ_0] \times [耐用年数経過後の強度保持率 η] \times [劣化後のばらつき係数 D_r] \times [内部破壊の強さ係数 q] となる。

例えば、許容不良率: 1/100 万、初期の接着強度の変動係数 $CV_0=0.1$ (劣化後の接着強度の変動係数 $CV_r=CV_0 \times 1.5=0.15$) の場合、劣化後のばらつき係数 D_r は図 10.9 より、0.29 となる。耐用年数経過後の強度保持率 $\eta=0.7$ 、内部破壊係数 $q=0.5$ (凝集破壊) と仮定すると、設計に使用する接着強度の実力値 P は、[初期の平均接着強度 μ_0] $\times 0.7 \times 0.29 \times 0.5$ =[初期の平均接着強度 μ_0] $\times 0.1015$ となる。即ち、設計に使用できる接着強度の実力値 P は、初期の平均接着強度 μ_0

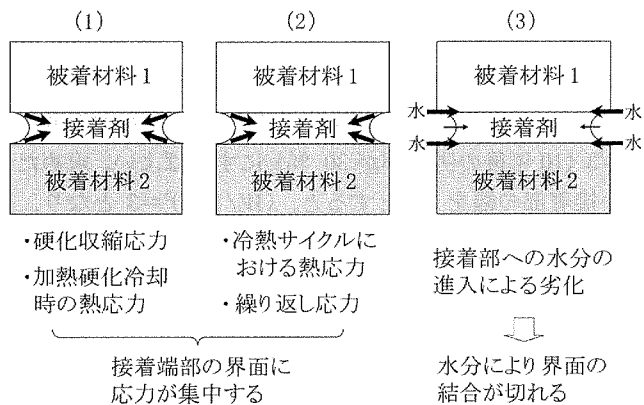


図 10.10 接着部端面の界面付近の脆弱性

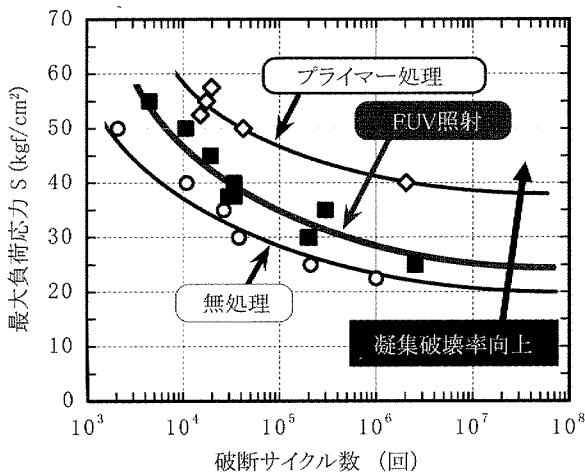


図 10.11 表面処理によって凝集破壊率を向上させた場合の疲労特性の向上効果

の約 1 割ということになる。

設計に使用できる接着強度の実力値 P をできるだけ高くするためには、初期の変動係数 CV_0 をできるだけ小さくすること（できれば 0.1 以下に）、凝集破壊率を高くして内部破壊係数 q および耐用年数経過後の強度保持率 η を高くすることが重要である。

10.5 耐水・耐湿劣化における糊しろ寸法 W の設計

水分は、接着の環境劣化に大きな影響を及ぼす。金属同士の接着のように、被着材が水分を通さない場合には、水分は接着部の周囲から内部へ向かって浸入していく。接着部の幅（糊しろ）が W で長さが非常に長い接着部の両側面から水分が侵入する場合、側端面からの距離 x における t 時間後の吸水率 M_x は式(3)で表わされる⁵⁾。ここで、基準糊しろ寸法を W_0 、任意の糊しろ寸法を W_i とすると、 W_i の接着部の吸水率が W_0 の接着部の吸水率と同じになる時間は $(W_i/W_0)^2$ となる。即ち、接着部の幅 W_i が基準幅 W_0 の 2 倍であれば、 W_0 と同じ吸水率に達する時間は 4 倍（劣化速度は 1/4 倍）になり、幅 W_i が W_0 の 3 倍であれば、 W_0 と同じ吸水率に達する時間は 9 倍（劣化速度は 1/9 倍）となる。逆に、幅 W_i が W_0 の 1/2 倍であれば、 W_0 と同じ吸水率に達する時間は 1/4 倍（劣化速度は 4 倍）となる。図 10.12³⁾は、接着部の幅が 12.5 mm と 25 mm の場合の屋外暴露試験結果の比較である。○●が実測値、破線 (I) は幅 12.5 mm の実測値の近似直線で、直線 (II) は直線 (I) の傾きを 1/4 にしたものである。その結果、直線 (I) は幅 25 mm の実測値とよく一致しており、劣化速度は接着部の幅の比の 2 乗に逆比例することがわかる。

このように、接着部の幅（糊しろ） W と耐水・耐湿劣化速度の関係をを用いることにより、必要な年数と必要な接着強度保持率 η に対して、必要な接着部の幅 W_i を求めることができ、耐水・耐湿劣化、屋外暴露劣

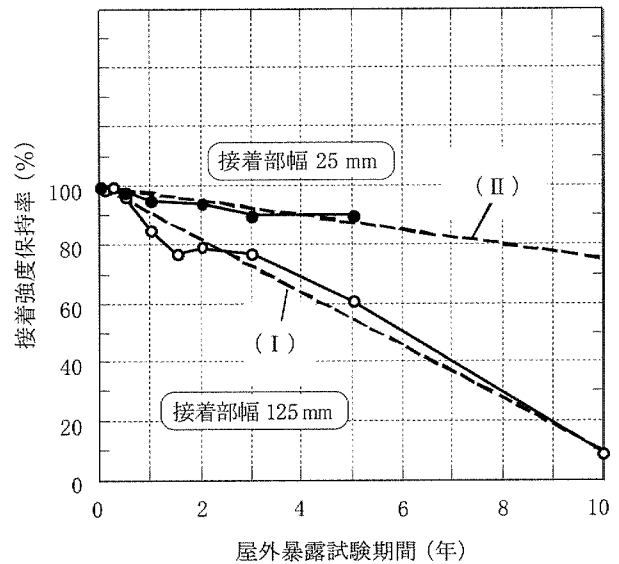


図 10.12 細長い接着部における接着部の幅と屋外暴露耐久性

化に対する耐久性設計が可能である。例えば、図 10.12 において、屋外 10 年後に強度保持率 η を 70 %にしたければ、幅 12.5 mm の場合は 10 年後の劣化率が 90 %（保持率 $\eta = 10$ %）であるので、劣化速度を 1/3（10 年後の劣化率が 30 %）にすればよい。求めたい接着部の幅を W_i とすると、 $(W_i/12.5)^2 = 3$ となり、 $W_i = 21.65$ mm となる。

おわりに

真に信頼性の高い設計を行うための接着強度の実力値 P を求める方法について述べた。また、耐湿・耐水劣化における劣化速度は、接着部の幅（糊しろ寸法） W を変えることにより変化させることができ、耐用年数経過後の接着強度保持率 η を設計段階であらかじめ設定することができることも述べた。

設計に使用できる接着強度の実力値 P をできるだけ

$$\frac{M_x}{M_m} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)} \cdot \sin \frac{(2j+1)\pi x}{W} \cdot \exp \frac{-(2j+1)^2 \pi^2 D t}{W^2} \quad (3)$$

- M_x : 時間 t 、端部からの距離 x における吸水率
- M_m : 飽和吸水率
- W : 接着部の幅
- D : 拡散係数
- M : 時間 t における吸水率
- b : 試料長さ

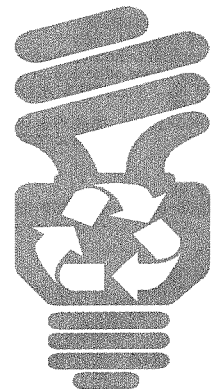
$$D = \frac{\Delta M^2 \pi}{16 M_m^2 \Delta t} \cdot \frac{1}{(1/W + 1/b)^2}$$

高くするためには、初期の変動係数 CV_0 をできるだけ小さくすること（できれば0.1以下に）、凝集破壊率を高くして内部破壊係数 q を高くするとともに、耐水・耐湿劣化における水の浸入口を強化することが重要である。

また、糊しろ設計により耐水・耐湿劣化を押え、耐用年数経過後の強度保持率 η を高くすることが可能であり、設計段階で強度保持率 η を設定できるようになるので、材料設計、耐久性評価試験の短時間化が図れ、開発期間の短縮も可能になる。

参考文献

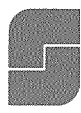
- 1) 原賀康介, 日本接着学会誌, **43**, 319 (2007).
- 2) 原賀康介, 日本接着学会誌, **40**, 564 (2004).
- 3) 原賀康介, 日本接着学会誌, **39**, 448 (2003).
- 4) 原賀康介, 接着の技術誌, **24**, 58 (2004).
- 5) 原賀康介, 工業材料, **58**(2), 45 (2010).
- 6) Kosuke HARAGA, "Processing Quality Control", Lucas F. M. da Silva, Andreas Ochsner, Robert D. Adams, Handbook of Adhesion Technology, 1031, Springer (2011).



接着の技術

特集：粘接着剤の界面やポリマー構造 の評価技術の最近の動向 Part II

Vol. 32 No. 3 2012



発行：一般社団法人
日本接着学会