

〈論文〉

(受理：昭和61年11月21日)

接着部における吸水率及び接着強度の分布
とその経時変化

原 賀 康 介*

要 旨

幅50mmで長さが非常に長い接着部で、水分が側面から幅方向にのみ侵入する場合について、接着部における吸水率及び剝離接着強度の分布とその経時変化を実験的に求め、吸水率と接着強度、破壊状態との関係について検討した。

得られた結果は次の通りである。

- (1) 接着部における吸水率は、接着部の端部ほど大きく、中心に近づくにつれて急激に低くなっており、また、暴露時間とともに吸水率は全体に増加していく。
- (2) 接着強度の低下は接着部の端部から始まり、暴露時間とともに中心部へ広がっていくが、接着強度が低下している部分と低下していない部分はかなりはっきりと別れている。
- (3) 吸水率と接着強度は高い関連性を示しており、本実験では、吸水率が約0.8%以下では接着強度の低下はなく、約0.8%以上では接着強度は急激に低下している。
- (4) 吸水率約0.8%を境として、破壊状態は凝集破壊から界面破壊に変化した。

1. 緒 言

接着接合物を水中や高湿度中に暴露すると、接着強度が低下することは良く知られている。水分による接着接合物の劣化は、接着界面における結合の破壊、接着剤の加水分解や溶解、接着剤の膨潤による内部応力の発生、接着剤の可塑性などによるためと言われており、すでに多くの報告¹⁻¹³⁾がなされている。

ところが、接着部へ水分が侵入した場合に、接着部内のどの部分でどの程度接着強度が低下しており、さらに、経時的にどのように変化していくのかということについてはあまり報告されていない。

そこで、これらの点を明らかにするために、接着部における吸水率及び接着強度の分布とその経時変化を実験的に求め、吸水率と接着強度、破壊状態との関係について検討した。また、水分の拡散係数と飽和吸水率より吸水率の分布を計算し、実験値と比較した。

2. 実 験

2.1 吸水率及び接着強度分布の測定モデル

接着部における吸水率及び接着強度の分布を求めるモデルとして、図1に示すような、幅が50mmで長さが非常に長い接着部で、水分が側面から幅方向にのみ侵入する場合を考え、接着部を幅方向に8等分した各々の領域(I~IV, IV~I)の吸水率及び接着強度を求めることにより接着部幅方向の分布を求めた。

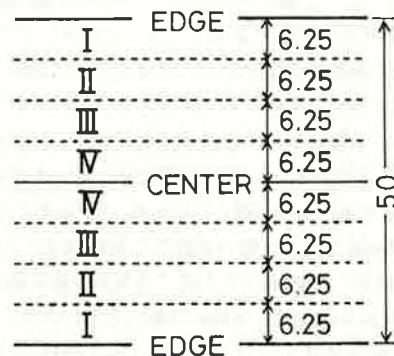


Fig. 1. The bondline model.

I, II, III and IV are the parts where moisture content and peel strength are measured.

* 三菱電機(株)材料研究所

2.2 接着部の吸水率分布の測定

図2に示すように、2枚のアルミ箔を二液型変性アクリル系接着剤で接着して160mm×50mmに切断した試料を、70℃90%RH 雰囲気中に暴露した後、定期的に取り出し、両端各32.5mmをカットし、残りの部分を領域Ⅰ～Ⅳ、Ⅳ～Ⅰに8等分し、100℃で重量変化がなくなるまで水分を乾燥させて各領域の吸水収率を測定した。また、飽和吸水率の測定には、120mm×5mm及び120mm×10mmに切断した試料を用いた。サンプル数は各3ヶとした。

ここで、アルミ箔を用いたのは切断しやすいためであり、変性アクリル系接着剤を用いたのは、切断時にクラックが発生せず、きれいな凝集破壊を示し、しかも剝離強度が高いためである。

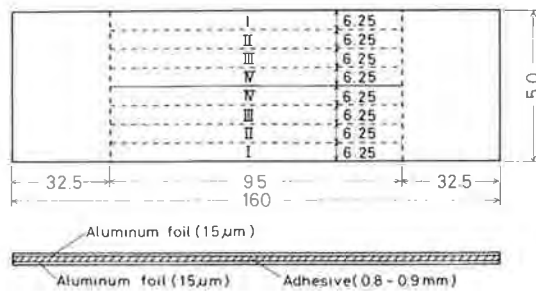


Fig. 2. Shape and dimension(mm) of the specimen for moisture content.

なお、試料は、アセトンで脱脂したアルミ箔上に二液を同量混合した接着剤を塗布し、直ちにアルミ箔をもう一枚のせ、ガラス板でおさえて室温で4～5日間硬化し、さらに、100℃で14日間の後硬化を行なって作製した。後硬化は、環境暴露中や乾燥中の熱により未反応物が揮散し、重量が変化するのを防ぐためである。

2.3 接着部の強度分布の測定

図3に示すような幅Wが異なる4種類の剝離試験片を70℃90%RH 雰囲気中に暴露した後、定期的に取り出し、それぞれの剝離強度を測定し、領域Ⅰは12.5mm幅の試験片と両端部が同一条件で水分が透過するものと考え、領域Ⅰの6.25mm幅に相当する接着強度は12.5mm幅の試験片の剝離強度の1/2とし、同様に領域Ⅱ、Ⅲ、Ⅳの接着強度も、それぞれ、25.0mm幅と12.5mm幅、37.5mm幅と25.0mm幅、50.0mm幅と37.5mm幅の試験片の剝離強度の差の1/2として求めた。このような方法で各領域の接着強度を求めたのは、被着材が厚く容易に切断できないためである。

なお、被着材はステンレス鋼板 (SUS 304) でアセトンによる脱脂を行ない、接着剤は、室温で4～7日間硬化後さらに100℃で72時間の後硬化を行なった。後硬化

は環境暴露中の熱による硬化の進行を防ぐためである。剝離強度は、25℃、剝離速度100mm/minで浮動ローラ式剝離試験により行なった。サンプル数は各5ヶとした。

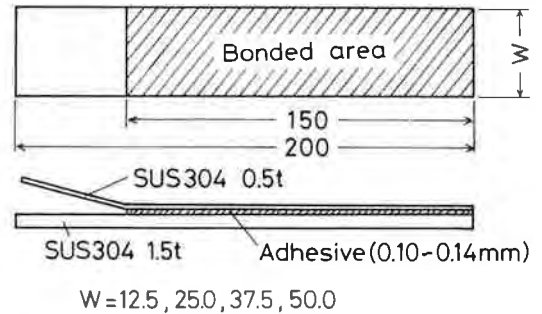


Fig. 3. Shape and dimension(mm) of the specimen for peel strength.

3. 結果と考察

3.1 接着部の吸水率分布

70℃90%RH 雰囲気における領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳの吸水率の経時変化を図4に示した。横軸は暴露時間 t (hr) の平方根で示した。この結果より、最も外側の領域Ⅰでは暴露開始と同時に吸水が始まるが、領域Ⅱ、Ⅲ、Ⅳと内側になるほど吸水が始まるまでに時間がかかり、領域Ⅲまで水分が到達するには約64hr、領域Ⅲ、Ⅳまではそれぞれ約256hr、約441hrを要していることがわかる。また、内側の領域ほど傾きは小さく、吸水の速度が小さいことがわかる。

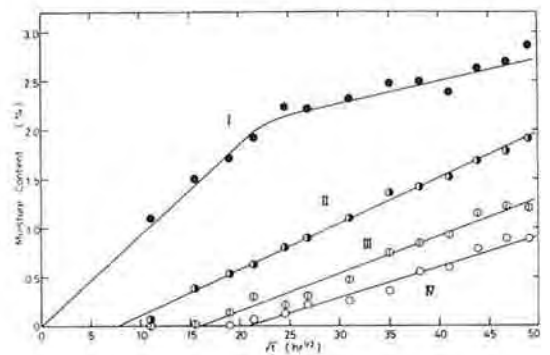


Fig. 4. The relation between moisture content in each part (I, II, III, IV) and square root of exposure time t (hr) in 90% relative humidity at 70°C.

図5には、図4より求めた接着幅方向の吸水率の分布を示した。図中の○印は図4の実線より求めた値である。この結果より、接着部における吸水率は、接着部の端部

ほど大きく、中心に近づくにつれて急激に低くなっており、また、暴露時間とともに吸水率は全体に増加することがわかる。

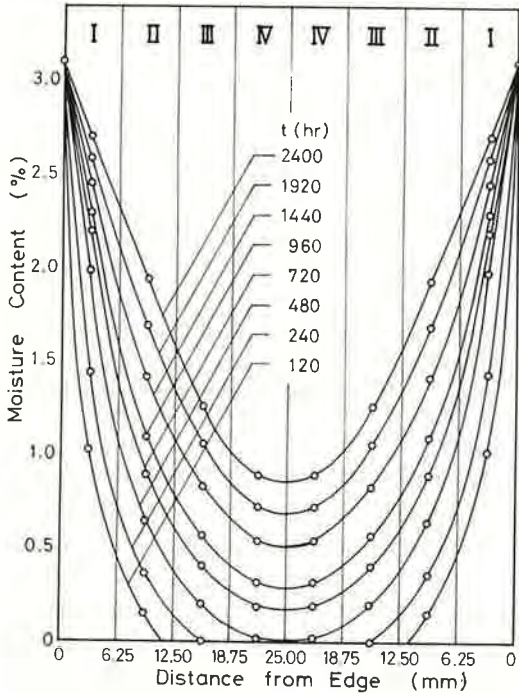


Fig. 5. The distribution of moisture content in the bondline. t is exposure time (hr) in 90% relative humidity at 70°C.

3.2 吸水率分布の実験値と計算値の比較

幅50mmの接着部における吸水率の分布を(1)式¹⁾により計算した。

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

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 : 試料幅 (50mm)

D : 拡散係数

飽和吸水率 M_m は、図6に示す70°C 90%RH 雰囲気暴露における幅 W が5mm及び10mmの試料の吸水率の結果より、3.1%であった。

拡散係数 D は、図4の領域I~IVの測定値を平均して幅50mmにおける平均吸水率を求め、図6 ($W=50$) に示すようにプロットし、最小二乗法により勾配を求め、

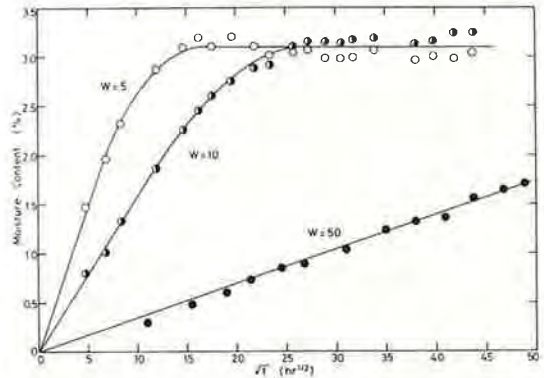


Fig. 6. The diagram to estimate moisture content at saturation and diffusion coefficient of moisture in the bondline. t is exposure time (hr) in 90% relative humidity at 70°C. W is width (mm) of specimen.

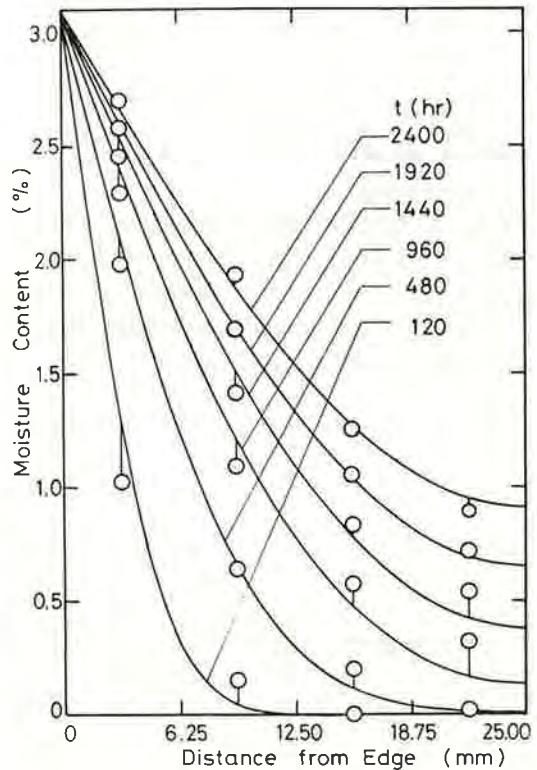


Fig. 7. Comparison between computed value (solid line) and measured value (O) of the distribution of moisture content in the bondline. t is exposure time (hr) in 90% relative humidity at 70°C.

(2)式¹⁾により計算した。

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

M: 時間 t における吸水率, b: 試料長さ

なお, 試料長さ b は, 2.2 に示したように両端を切断しているため ∞ とした。

(2)式より, 拡散係数 D は 1.72×10^{-7} cm²/sec であった。

図 7 には, 幅 50mm の接着部における吸水率分布の測定値と計算値の比較を示した。図中, 実線は計算値, ○印は測定値である。また, 表 1 には, 平均吸水率の測定値と計算値の比較を示した。これらの結果より, 測定値と計算値は良く一致することがわかった。

Table 1. Mean Value of Moisture Content.

Exposure Time (hrs)	Mean Value of Moisture Content (%)	
	Computed	Measured
1 2 0	0 . 3 8	0 . 2 9
4 8 0	0 . 7 4	0 . 7 3
9 6 0	1 . 0 8	1 . 0 4
1 4 4 0	1 . 3 2	1 . 3 3
1 9 2 0	1 . 5 3	1 . 5 6
2 4 0 0	1 . 7 0	1 . 7 1

3.3 初期接着強度

図 8 には, 初期状態の試験片の接着部の幅と剝離荷重 (kg) 及び剝離強度 (kg/25mm) の関係を示した。図より, 剝離荷重は接着部の幅に比例し, 剝離強度は幅にかかわらず一定であり, 試験片の幅に関係なく破壊時の幅方向の応力分布は均一であることがわかる。

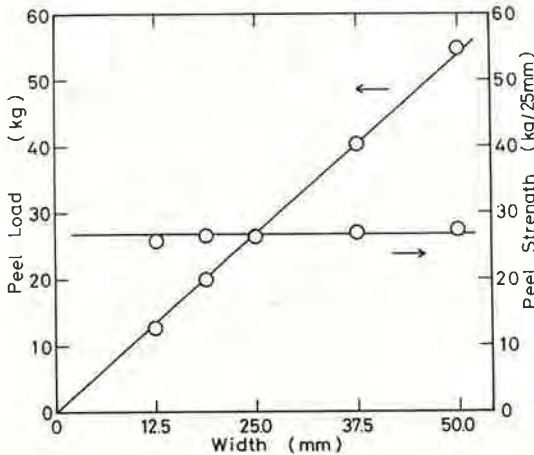


Fig. 8. Width of the specimen vs. peel load (kg) and peel strength (kg/25mm) before humidity exposure.

3.4 接着部の強度分布

図 9 には, 幅 W が異なる 4 種類の試験片の 70℃ 90% RH 暴露における剝離荷重の経時変化を示した。剝離荷重は, いずれの試験片もほぼ同じ傾きで低下している。

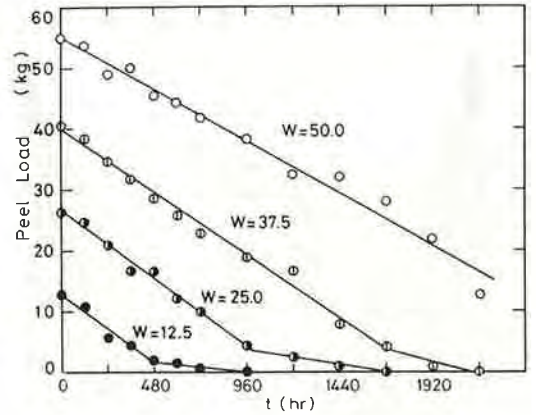


Fig. 9. The relation between peel load and exposure time t (hr) in 90% relative humidity at 70°C. W is width (mm) of the specimen.

図 10 は, 図 9 の結果から 2.3 に示した方法で求めた領域 I ~ IV の剝離強度保持率の経時変化である。最も外側の領域 I では暴露開始と同時に急激な強度低下が始まるが, 領域 II では 480hr までは全く強度低下は見られず, その後急激に強度が低下している。領域 III, IV とさらに内側になると強度低下が始まるまでの時間はさらに長くなり, 領域 III では 960hr, 領域 IV では 1680hr となっている。

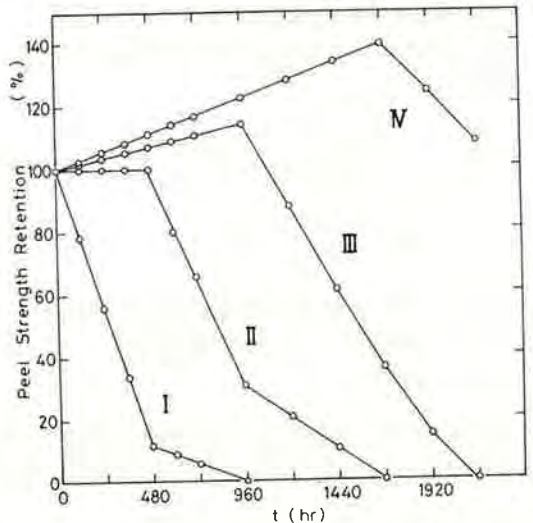


Fig. 10. The relation between peel strength retention in each part (I, II, III, IV) and exposure time t (hr) in 90% relative humidity at 70°C.

なお、領域Ⅲ、Ⅳでは接着強度の低下が始まるまで接着強度は徐々に増加しており、この原因としては、70℃90%RH暴露中の熱による硬化の進行や、接着剤が吸湿することにより接着剤硬化時に生じた内部応力が緩和されることなどが考えられる。そこで、幅50.0mmと12.5mmの試験片を70℃の乾燥雰囲気中に1440hr暴露し剝離強度を測定してみたが、その結果は初期強度とほとんど変わらず、この点から暴露中の熱による硬化の進行とは考えられない。一方、厚さ0.3mm、幅50mm、長さ200mmのステンレス板の全面に接着剤を約1mm厚さに塗布し完全に硬化させた後、常温の水中に浸漬し、吸水による硬化時の内部応力の緩和を調べた。その結果、接着剤が硬化した時点でもかなりたわんでいたステンレス板は、浸漬時間が経過するにつれてたわみが小さくなり、やがては逆にそのようになった。また、図4からわかるように、接着強度が最大になった時点での領域Ⅲ、Ⅳの吸水率は約0.6%になっている。これらの点より、接着強度の増加は、吸水による内部応力の減少によるものと思われる。

図11には、図10より求めた接着幅方向の剝離強度保持率の分布を示した。この結果より、接着部における剝離強度は、接着部の端部ほど低下が大きく、中心に近づくほど低下が少なく、また、暴露時間が長くなると接着強度の低下は中心部へと拡がっていくことがわかる。

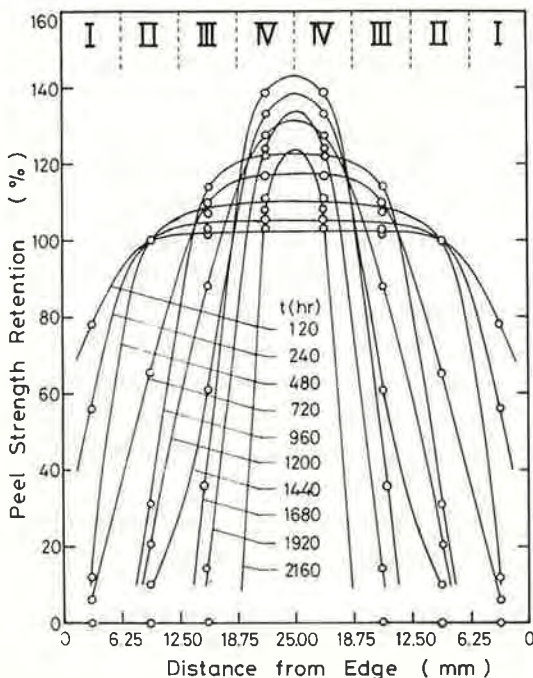


Fig. 11. The distribution of peel strength retention in the bondline. t is exposure time (hr) in 90% relative humidity at 70°C.

3.5 破壊状態の経時変化

接着部の破壊状態は、初期には接着部の幅に関係なく、いずれの試験片も完全な凝集破壊を示していたが、70℃90%RHに暴露すると接着部の周辺から界面破壊に変化し、時間の経過とともに界面破壊は中央部に向かって拡がっていった。界面破壊に変化した部分の幅は、同一時間では試験片の幅に関係なく一定であった。図12は、暴露時間と界面破壊に変化した部分の幅の関係を示したものである。約360hrで領域Ⅰは全面界面破壊に変化していることがわかる。

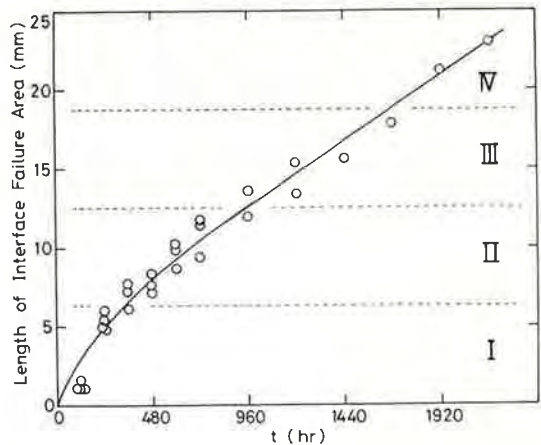


Fig. 12. The relation between length of interface failure part and exposure time t (hr) in 90% relative humidity at 70°C.

3.6 接着強度及び吸水率の分布と破壊状態

図13は、剝離強度の保持率及び吸水率の接着部幅方向の分布と破壊状態の関係を示したもので、左から70℃90%RH雰囲気中に240hr, 1200hr, 1920hr暴露後の状態を示したものである。これらの結果より、240hr後の領域Ⅰや1200hr後の領域Ⅰ、Ⅱ、1920hr後の領域Ⅰ～Ⅲのように界面破壊している部分では吸水率が高く接着強度は非常に低下しており、一方、凝集破壊の部分では吸水率は低く、接着強度の低下もないことがわかる。これらの結果より、吸水率、接着強度、破壊状態は相互に関係があるものと考えられる。

3.7 吸水率と接着強度及び破壊状態の関係

図14は、吸水率と剝離強度保持率、破壊状態の関係を示したものである。図中、○印は各領域における平均吸水率(図13の●に相当)と平均剝離強度保持率(図13の○に相当)の値を示しており、×印は界面破壊と凝集破壊の境界部(図13の破線位置)における吸水率と剝離強度保持率の値を示している。この結果より、吸水率と接着強度は高い関連性を示しており、吸水率が0.8%以下

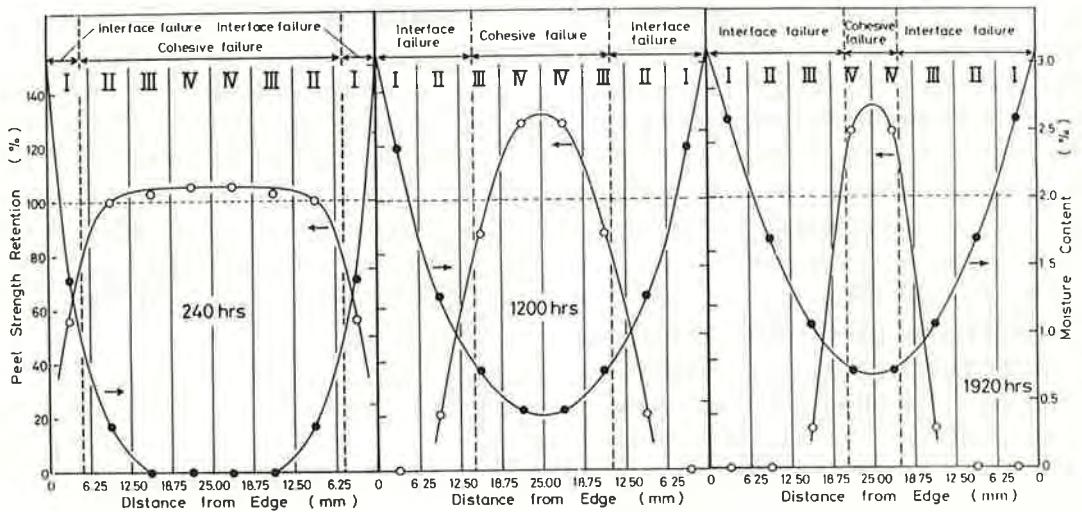


Fig. 13. The relation between distribution of peel strength, distribution of moisture content and fracture mode.

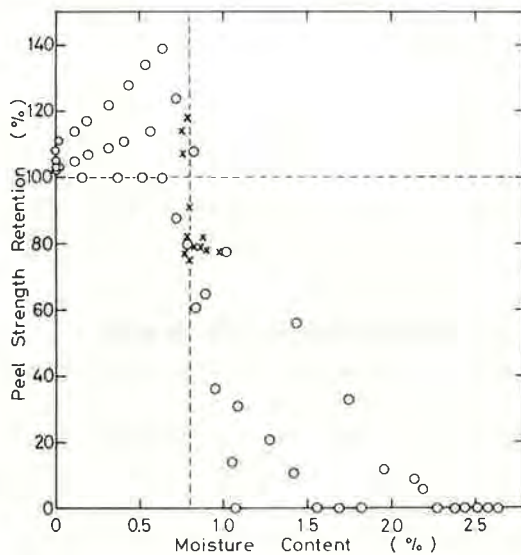


Fig. 14. The dependence of peel strength retention upon moisture content.

では接着強度の低下はなく、むしろ接着強度は増加する傾向が見られ、吸水率が0.8%以上では接着強度が急激に低下している。さらに、×印より破壊状態との関連性をみると、吸水率約0.8%を境として、破壊状態は凝集破壊から界面破壊に変化していることがわかる。即ち、吸水率が約0.8%以下では水分による悪影響はほとんどなく、接着強度の低下や破壊状態の変化はないが、吸水率が約0.8%以上になると、水分により接着界面での結合が弱められ、界面破壊に変化し、接着強度が急激に低下していくといえる。

4. 結 言

以上の結果を要約すると次の通りである。

- (1) 接着部における吸水率は、接着部の端部ほど大きく、中心に近づくにつれて急激に低くなっており、また、暴露時間とともに吸水率は全体に増加していく。
- (2) 接着強度の低下は接着部の端部から始まり、暴露時間とともに中心部へ広がっていくが、接着強度が低下している部分と低下していない部分はかなりはっきりと別れている。
- (3) 吸水率と接着強度は高い関連性を示しており、本実験では、吸水率が約0.8%以下では接着強度の低下はなく、むしろ接着強度は増加する傾向が見られ、吸水率が約0.8%以上では接着強度は急激に低下している。
- (4) 吸水率約0.8%を境として、破壊状態は凝集破壊から界面破壊に変化した。
- (5) 接着部における吸水率分布の測定値と計算結果は良く一致しているので、吸水率と接着強度の関係を求めておけば、接着部の寸法が変化した場合でも、接着部の吸水率分布を計算することにより接着強度の分布の予測が可能になると思われる。

本研究は、昭和61年6月12日、第24回接着研究発表会において講演発表したものに追加実験を行なったものである。

文 献

- 1) 元起 巖, 時光富士雄, 日本接着協会誌, 4(4)6 (1968).
- 2) 蒲生真郷, 金属材料, 12(8)50 (1972).

- 3) J. Comyn, D. M. Brewis, R. J. A. Shalash and J. L. Tegg, "Adhesion 3", chap. 2. (1979), Appl. Sci. Pub. Ltd., London.
- 4) W. Althof, Natl. SAMPE Tech. Conf., 11th, 309 (1979).
- 5) R. A. Gledhill, A. J. Kinloch and S. J. Shaw, J. Adhes., 11(1)3 (1980).
- 6) D. M. Brewis, J. Comyn, A. C. Moloney and J. L. Tegg, Europ. Polym. J., 17, 127 (1981).
- 7) K. W. Allen, "Adhesion 5", chap. 2. (1981), Appl. Sci. Pub. Ltd., London.
- 8) J. Comyn, "Adhesion 6", chap. 12. (1982), Appl. Sci. Pub. Ltd., London.
- 9) J. Comyn, Plast. Rubber Process Appl., 3(3) 201 (1983).
- 10) A. J. Kinloch, "Durability of Structural Adhesives" chap. 3. (1983), Appl. Sci. Pub., London
- 11) J. Brettle, D. M. Brewis, J. Comyn, B. C. Cope, M. T. Goosey and R. D. Hurditch, Int. J. Adhes. Adhes., 3(4)189 (1983).
- 12) 中村孔三郎, 丸野 透, 佐々木重邦, 金属表面技術, 36(4)22 (1985).
- 13) R. A. Jurf and J. R. Vinson, J. Mater. Sci., 20(8) 2979(1985).

The Distribution and Time Dependence of Moisture Content and Peel Strength in the Bondline

Kousuke HARAGA

Materials and Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corp.
1-1, Tsukaguchi-Honmachi, 8-chome, Amagasaki, Hyougo, 661 Japan

Abstract

In the case of moisture penetration into the long bondline of 50mm width, the distribution of moisture content and peel strength in the bondline and its time dependence were experimentally investigated. The correlation between moisture content, peel strength and fracture mode was investigated.

The results obtained are as follows :

- (1) Moisture content in the outer part of the bondline was higher than that in the inner part of the bondline. Moisture content increased in dependence on exposure time in high humidity environment.
- (2) Deterioration of peel strength began in the outer part of the bondline and went on to the inner part. The part where peel strength was deteriorated was clearly divided from the part where peel strength was not deteriorated.
- (3) Strong correlation was observed between moisture content and peel strength. In this experiment, deterioration of peel strength was not found in the part with less than 0.8% moisture content, and large deterioration of peel strength was found in the part with more than 0.8% moisture content.
- (4) Interface failure was found in the part with more than 0.8% moisture content and cohesive failure was found in the part with less than 0.8% moisture content.

(Received : November 21, 1986)