

第2回 接着の耐久信頼性に影響する諸因子

株式会社原賀接着技術コンサルタント
 首席コンサルタント 原賀康介

はじめに

シリーズ「接着接合における高信頼性設計」の第1回目では、「接着の実力強度と設計基準」について述べた。今回は、「接着の耐久信頼性に影響する諸因子」について述べる。

接着の耐久性評価では、一般に、JISなどの規格に示された標準の試験片が用いられることが多いが、規格の試験片で得られた結果が、製品の接着部の性能を表しているとは限らない。また、数種類の接着剤の耐久性を比較評価した結果が同じであったとしても、劣化の原因は同じとは言えず、製品の実使用条件では差が生じる。さらに、応力と水分が複合されると急激な劣化を起こす。繰返し疲労試験では周波数で結果が異なる。被着材の強度が接着部の強度より低い場合には、劣化率を低く見積もってしまう。本稿では、このような耐久性評価において考慮しなければならない点について説明する。耐久性に影響する諸因子が分かれば、耐久性は設計によって作り込むことが可能となる。耐久性は、与えられるものではなく、作り出すものである。

耐久性評価には、接着剤や表面処理などを選定するための比較評価試験と、実使用環境での長期の経年変化を推定するための定量評価試験とがある。定量評価試験においては、劣化試験の条件設定の適正さが重要である。ここでは、劣化条件の最適化の例も紹介する。

1. 耐久性に影響する諸因子

(1) 破壊状態

破壊状態には、接着剤の中で壊れる「凝集破壊」と、接着剤と被着材の接合界面で破壊する「界面破壊」がある。第1回目に、接着強度のばらつきの点から、「凝集破壊率」は40%以上確保することが必要であると述べた。破壊状態は、強度ばらつきの点だけでなく、耐久性の点からも重要である。

図1^{1,2)}は、第1回目にも示したが、ステンレス鋼板を二液室温硬化型アクリル系接着剤(SGA)で接着したものの疲労特性である。表面処理を変えて、凝集破壊率を変化させてある。凝集破壊率が0%のものは脱脂のみ、凝集破壊率が70%のものは短波長の紫外線を照射したもの、凝集破壊率100%のものは有機リン酸塩系のプライマーを塗布したものである。この結果から、凝集破壊率が高くなるほど疲労特性が向上していることがわかる。

温度変化によって発生する熱応力の場合も、外力による疲労と同じように、凝集破壊率の上昇に伴って、耐ヒートサイクル性は向上する。

凝集破壊率を高くすることは、耐久性向上の基本である。

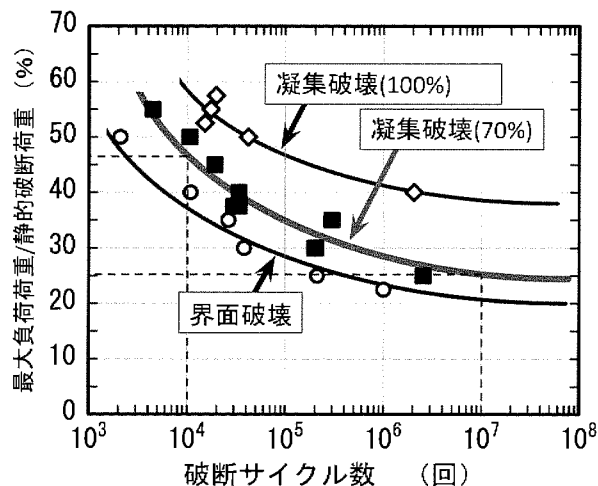


図1 凝集破壊率と疲労試験結果

(2) 水分劣化における接着部の形状/寸法

図2^{2)~4)}は、接着部が円形、正方形、正三角形のステンレス鋼の突き合わせ引張り試験片による耐湿試験の結果である。同じ形状でも寸法を変化させてある。接着剤はSGAで、80℃ 90% RH 雰囲気中に5日間暴露した後の接着強度保持率を示してある。この結果より、[接着面積 S /

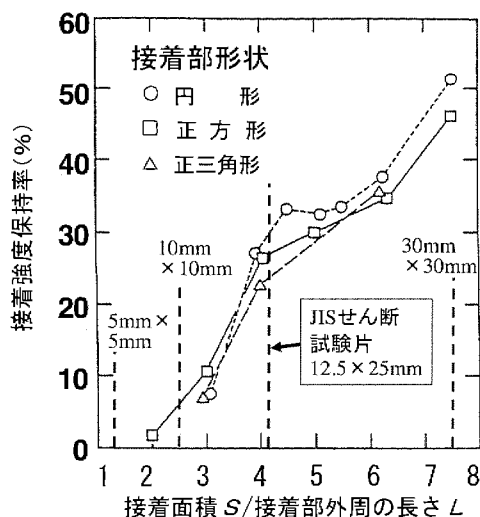


図2 水分劣化に及ぼす [接着面積 S/ 接着部外周の長さ L] の影響

接着部の外周の長さ L] が大きいほど劣化が少ないことが分かる。S/L が大きくなるように接着部の寸法設計を行えば、水分に対する耐久性は自由に設計が出来るということである。

図3^{1), 2), 4)} は、細長い接着部における接着部の幅と屋外暴露劣化の試験結果である。幅が広い方が劣化が少ないことが分かる。直線 (II) の傾きは、直線 (I) の1/4である。接着部の幅を12.5mmから25mmと2倍に広げると、劣化速度は1/4に低下している。水分の浸入はFickの拡散の法則に従っているので、劣化速度は接着部の幅の比の二乗に逆比例する。接着部の幅を少し広げるだけで、水分劣化を大きく低減できる。

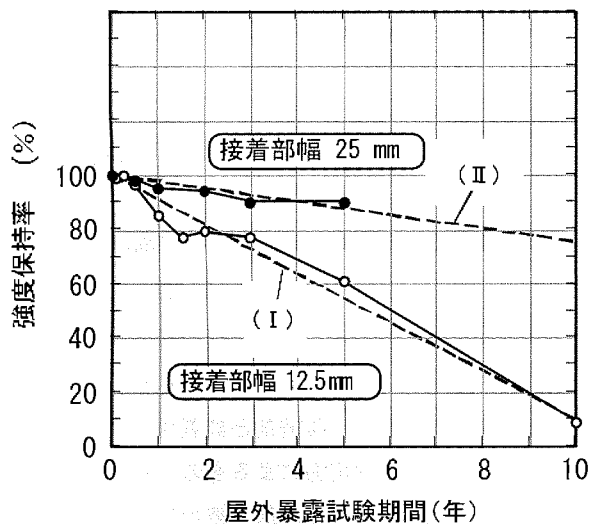


図3 細長い接着部における接着部の幅と屋外暴露劣化の関係

(3) 水分劣化における致命的損傷と非致命的損傷

水分劣化試験における強度低下は、接着部が致命的損傷を受けることによる強度低下と非致命的損傷による強度低下が合わさった結果として表れる。

水分による接着部の劣化の原因としては、①接着界面に水分が浸入して、接着剤と被着材の分子間力を切断する、②接着部に浸入した水分によって被着材料自体が腐食などの劣化を起こす、③接着剤が加水分解を起こす、④接着剤が吸水膨潤して可塑化する、などがある。原因①②③は、水分を乾燥させても元の状態には戻らない致命的損傷となる。④は、乾燥させると元の状態に戻る可逆的変化で非致命的損傷である。屋外環境や乾湿が繰り返される環境においては④は大きな問題ではない。

水分による致命的損傷劣化のみを正確に評価することは重要であり、乾燥回復性試験で評価できる。

図4は、3種類の接着剤 A, B, C から最も耐水性に優れたものを選定するための耐水性試験の模式図である。通常行われている水分環境に暴露後すぐに強度試験を行うと3種類とも同じ劣化であった。これでは優劣が付けられないが、乾燥後に強度試験を行うと、破線のように異なった結果となる。乾燥によって接着強度が回復した分は、上記の原因④によるもので、乾燥しても強度回復しない部分が、原因①②③による致命的損傷を受けた部分となる。設計段階での材料選定は、劣化のメカニズムを考えて適切な評価試験を行うことが必要である。

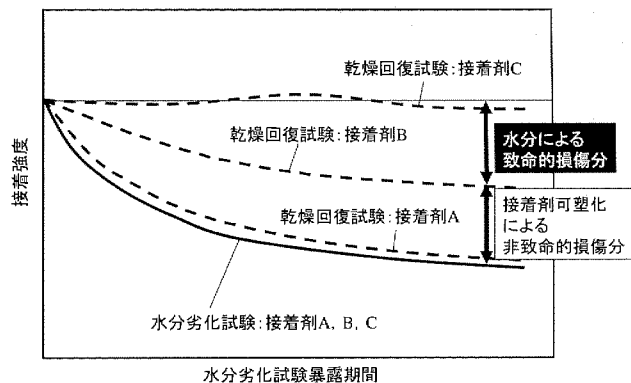


図4 吸水後の乾燥による接着強度の回復性の模式図

(4) 応力と水分による複合劣化

図5^{3), 4)} は、60℃でのクリープ破断試験の結果であり、相対湿度を変化させている。試験片は、鋼板同士をSGA

で接着した引張り剪断試験片である。この結果から、温度が同じでも相対湿度が高ければクリープ破断特性は大きく低下することが分かる。設計には、湿度を加えた状態で得られたクリープ強度を用いなければ、思わぬ失敗を起こすことになる。

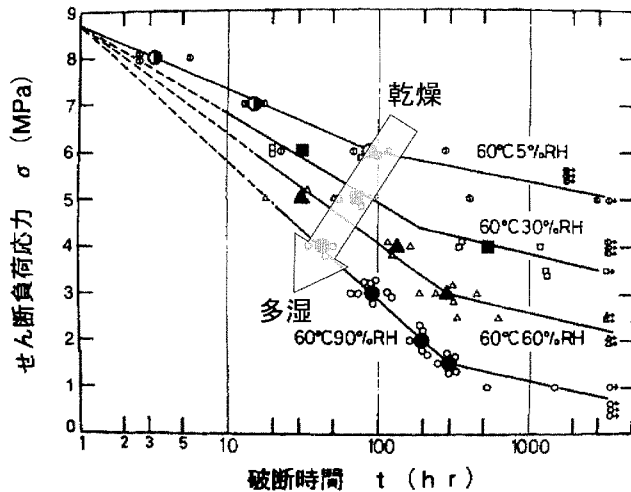


図5 クリープ試験における湿度の影響

(5) 疲労試験における周波数

図6は、SGAの80°Cにおける引張り剪断繰返し疲労試験の結果である。この結果から、応力負荷の周波数が低くなるほど、疲労特性が低下していることが分かる。これは、接着剤は、金属のような弾性体ではなく、「粘弾性体」であるため、低速になると粘性的性質が大きく現れるためである。この試験は板/板の剪断試験であるため、常に引張り応力が加わっている片振り試験を実施している。即ち、接着部には常に応力が加わっている。図6の横軸を破断ま

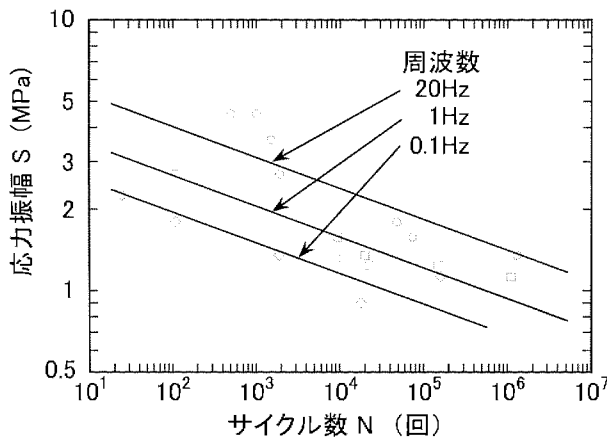


図6 疲労試験における周波数の影響 (試験温度 80°C, 片振り)

での時間で考えれば、いずれの周波数でもほぼ同じ線に重なるので、破壊に対しては、疲労よりもクリープが支配的であるということも考えられる。

(6) 被着材と接着部の強度の関係

JIS規格の引張り剪断試験片では、軟鋼板の場合は、板厚1.6mm、接着部の幅25mm、重ね合せ長さ125mmと規定されている。この1.6mmの鋼板は、約9kNで伸び始める。そのため、せん断接着強度が約30MPa以上の接着剤では板が伸びて正確な測定ができない。

図7は、厚さ1.6mmと3.2mmの軟鋼板の引張り剪断試験片による耐久性試験の経時変化の比較である。暴露期間が短くて接着強度が高い間は、1.6mmの板では板が伸びて正確に接着強度が測定できないため、劣化率を低く判定してしまうという過ちを犯すことがある。

被着材の強度は、接着部の強度より十分に高くなるような厚さにして試験することが必要である。

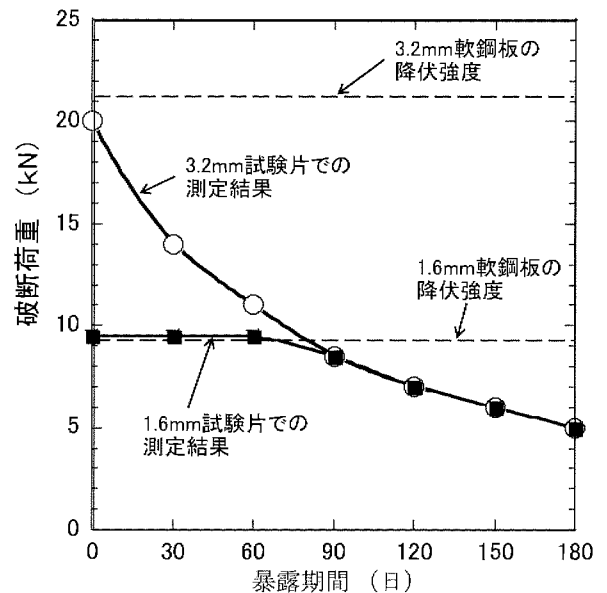


図7 接着強度が板自体の引張り強度より高い場合は、劣化率を低く誤判断してしまう

(7) ヒートサイクル

高温低温の繰返しによるヒートサイクルやヒートショックにおける劣化の原因は、接着剤と被着材との線膨張係数の違いによって生じる熱応力によるものである。接着部に生じる熱応力の大きさは、接着剤と被着材の線膨張係数と弾性率の他にも、接着部の寸法・形状、接着剤層の厚さ、

被着体の厚さや剛性によっても変化する。そのため、JIS規格の試験片のように、薄板の小さな接着部で評価しても、実際の接着部で生じる熱応力と同等の応力が生じるとは限らない。ヒートサイクルやヒートショック試験は、できるだけ製品の接着部に近い形状・寸法のサンプルで行うことが必要である。

ヒートサイクルやヒートショック試験の加速条件を厳しくするために、温度範囲を広げて試験を行うことが多い。熱応力は接着剤の弾性率が大きいほど大きくなるため、低温側に温度範囲を広げて試験することが重要である。高温側に温度を高くしても、高温で接着剤が柔らかくなれば熱応力は小さくなるため、劣化には繋がりにくい。また、加熱硬化型接着剤の場合は、硬化温度で熱応力は0となる。実際、ヒートサイクルやヒートショックでの破壊は、低温使用時に生じる場合がほとんどである。

(8) データーの読み間違い

①クリープ試験

長期間のクリープ強度は、ラルソンミラー (Larson-Miller) 法による評価試験で容易に求められる³⁾。ラルソンミラーのマスターカーブは、横軸に $T(C + \log t)$ [T : 試験の絶対温度, C : 材料定数, t : 破断時間], 縦軸に負荷応力値のグラフで示されるが、縦軸の応力軸を普通軸で表示するか、対数軸で表示するかで得られる値は2倍程度異なる場合がある³⁾。どちらかが常に高いというわけではなく、温度や時間によって変化する。そのため、許容応力値を求める時には、縦軸を普通軸とした場合と対数軸とした場合の両方で求めて、いずれか低い応力値を用いるべきである。

②疲労試験

片振り試験で行われた疲労試験のデーターをS-N線図から読み取る時には、縦軸の応力軸の表示に注意が必要である。応力振幅を基準に考えれば、最大応力値は応力振幅の約2.22倍、応力範囲は応力振幅の2.0倍、平均応力値は応力振幅の1.22倍の数値となる。縦軸の読み間違いで疲労強度を低く見積もってしまうと、安全率の尤度がなくなってしまうこともあるので注意されたい。

接着の疲労限を、金属と同じように 10^7 回と考えて良いのかどうかについては明確化されていない。接着剤と金属

では物性がきわめて異なるので、筆者は、疲労限を考えないで、両対数で表示したS-N線図を必要なサイクル数まで直線外挿して疲労強度を求めている^{5), 6)}。長期耐久性試験における結果の判定は、常に安全サイドの判断をすべきというのが鉄則であるためである。

2. 耐久性試験条件の最適化

長期耐久性の定量評価試験においては、試験条件は過大でも過小でもなく適切な条件でなければならない。次に、ヒートサイクル試験における試験条件の最適化の例を紹介する。

図8⁵⁾は、接着部の使用環境温度（最低温度、最高温度）と機器の発熱による運転時の接着部の最高温度の1年半の温度変化の模式図である。機器のON/OFFは1日1回で、製品の耐用年数は25年間で9125サイクルの温度変化が加わる。図8から分かるように、最低温度は-20℃、最高温度は100℃である。そのため、-20℃～+100℃での9125サイクル後の強度を求めようとする場合が多い。しかし、それは過大な試験条件であり、適切な条件とは言えない。-20℃～+100℃の温度差が加わるのは、1日1回ではなく、1年間で1回だけのためである。そこで、年間の最大の温度変化に対するヒートサイクル試験を「年サイクル試験」として、耐用年数分、即ち25サイクルだけ実施すれば良い。このくらいのサイクル数であれば、容易に実測できる。

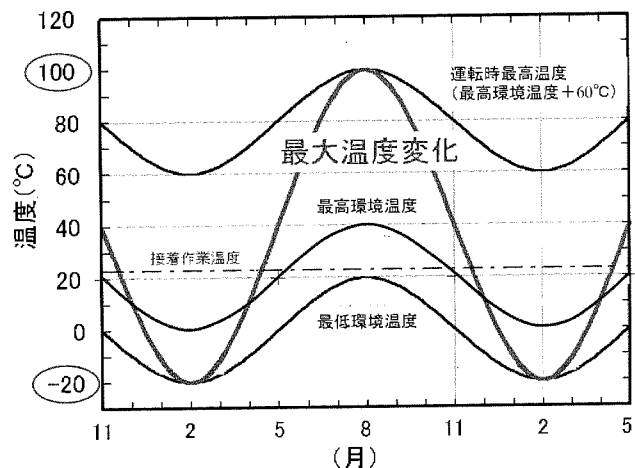


図8 ヒートサイクル試験における試験条件の最適化 (年間最大温度変化)

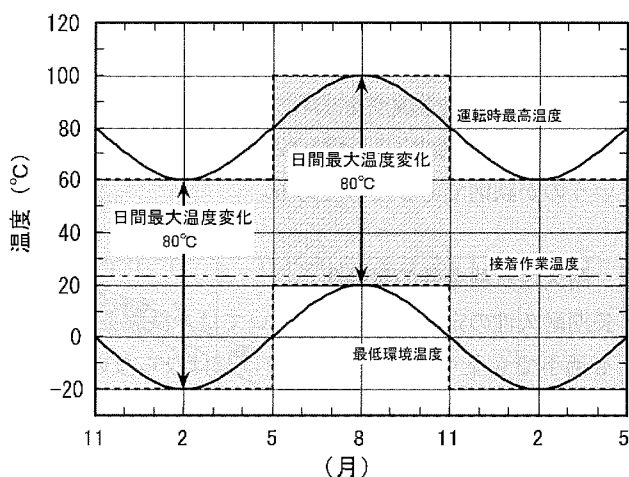


図9 ヒートサイクル試験における試験条件の最適化(1日の温度変化)

図9^{5),6)}は、1日の中での温度変化を示したものである。1日の中での最大の温度幅は80degであるが、最低環境温度、運転時の最高温度は季節と共に連続的に変化する。このような変化では試験が困難であるので、図9のように、半年間は真冬、半年間は真夏と単純化する。1. (7) で述べたように、高温では接着剤の膨張や柔軟化により熱応力は低下する場合が多い。図10⁶⁾は、バイメタル試験片を用いて、温度による接着部の熱応力の変化を測定した結果である。この結果より、夏期の温度範囲では、熱応力は低減するのでヒートサイクル試験は不要であると判断できる。よって、1日内での温度変化によるヒートサイクル試験(これを「日サイクル試験」と呼ぶ)は、-20℃~+60℃で25年×365日÷2=4562サイクルでの強度を求めればよいということになる。

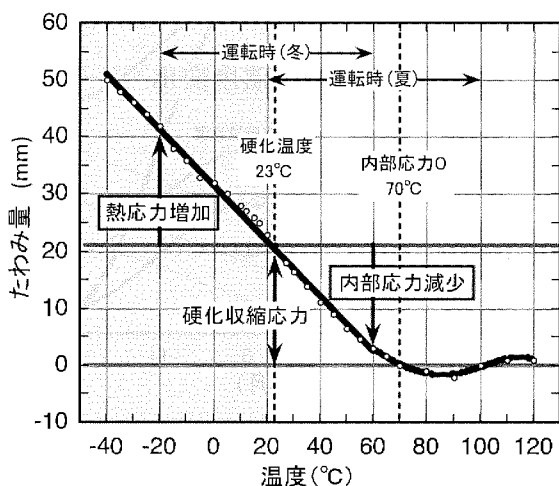


図10 温度による接着部の熱応力の変化(バイメタル撓み試験)

あとがき

本稿では、耐久性に影響する諸因子、耐久性試験条件の最適化について説明した。耐久性に影響する諸因子が分かれば、耐久性は設計によって作り込むことが可能となる。耐久性が少々劣っている接着剤でも、設計次第で問題の無い性能に作り込むことは可能であり、接着剤のユーザー、設計者はその努力を惜しんではならない。

設計初期の段階で、第1回で述べた「設計基準」の劣化後の保持率、劣化後のばらつき係数をあらかじめ設定して、それを達成するように設計の作り込みを行うことにより、開発期間の大幅短縮を図ることも可能となる。

耐久性は、与えられるものではなく、作り出すものである。

・参考文献

- 1) 原賀康介; “信頼性確保のための接着強度の実力強度の見積り方”, 接着の技術誌, Vol.32, No.3, P.62 (2012).
- 2) 原賀康介; “電機・電子機器における接着品質設計と安全率の定量化”, 日本接着学会誌, Vol.39, No.12, P.448 (2003).
- 3) 原賀康介; “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”, 日本接着学会誌, Vol.43, No.8, P.319 (2007).
- 4) 原賀康介; “接着耐久性の評価方法”, 接着の技術誌, Vol.16, No.2, P.55 (1996).
- 5) 原賀康介; “接着接合物の耐用年数経過後の安全率の定量化”, Polyfile, Vol.50, No.591, P.66 (2013).
- 6) 原賀康介; “接着耐久性の評価方法”, 接着の技術誌, Vol.24, No.2, P.58 (2004).

・全般的な参考書籍

- ・原賀康介著「高信頼性接着の実務」(日刊工業新聞社)2013年1月発刊
- ・原賀康介著「高信頼性を引き出す接着設計技術」(日刊工業新聞社)2013年11月発刊

高分子関連
技術情報誌

Polyfile

Information of Polymer Technology
ポリファイル

通巻600号 記念号

Vol.51 No.600
2014

2

特集

50年後の高分子材料

特別
寄稿文

五感訴求力という材料開発の方向性
ゴム・プラスチックを安全に50年使うためへの考察

特集
寄稿文

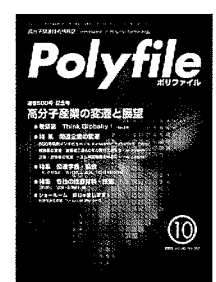
高分子材料 / 汎用樹脂 / 熱硬化性樹脂 / 合成ゴム
グローバル化における素材・アプリケーション開発
バイオプラスチック / CFRP / 難燃化技術
プラスチック成形加工技術

特別
企画

これからの材料開発を支える分析・評価装置
界面・表面評価の現状と今後の展望
熱分析・熱物性測定法の変遷と期待できる最新技術

連続
企画

Polyfile 1月号～4月号
新しい自動車と材料技術



おかげさまで、本誌は通巻600号をむかえることができました。写真は本誌の前身である『ポリマーの友』の最終号(1984年7月号 左)と本誌500号(2005年10月号 右)。これからも高分子材料を切り口に魅力的な内容を追ってまいります。

ポリファイル

検索

<http://www.taiseisha.co.jp/publication/index.html>