

接着接合

～から耐久性まで～

国立研究開発法人
産業技術総合研究所

北條 恵司

mail: zz-houjou@aist.go.jp

【基礎編】

1. なぜ接着接合なのか。長所と短所
2. **接着剤の種類**と特徴
 - 1) 構造用接着剤とは
 - 2) 接着剤の分類の仕方（成分系，硬化方法など）
 - 3) 代表的構造用接着剤：エポキシ系ウレタン系アクリル系シリコン系
3. 被着体は**表面処理**が重要＝種類と効果
4. 接合強度**試験片**の種類
SLJ, DCB, Bulk, T-Peel, IWP
5. 強度評価試験に用いる試験片とその目的

【実際の耐久性強度評価】

6. 考慮すべき**環境負荷**
7. SLJの引張試験の評価の注意点
8. LJの**疲労試験**；繰り返しひずみによる強度低下
9. **水分による強度低下**
10. **DCB試験片**を使用した測定

【研究事例】

- 1) 高分子材料（接着硬化材）の**広範囲速度依存性**（クリープから衝撃まで）
- 2) **繰り返しひずみ**を受けた重ね合わせ継手の**残存強度**
- 3) 水分により強度劣化したDCB試験片の**エネルギー解放率**とき**裂進展速度**の関係
- 4) **高温強度の正体**，なぜ強度は温度に影響をうけるのか。

【質疑の時間】

1. なぜ接着接合なのか

1) 構造物の軽量化



(MOTA_HPより)

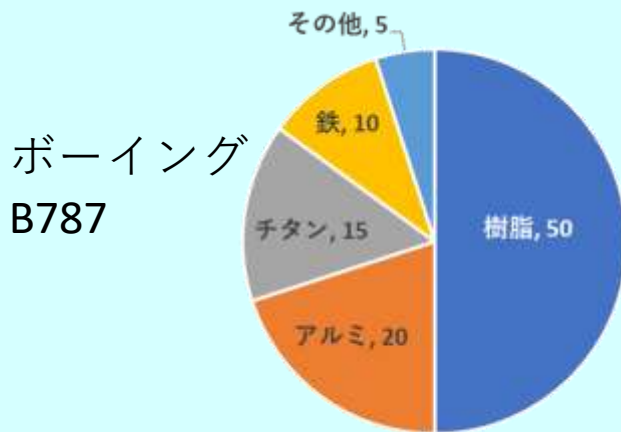
軽金属/FRP
軽量部品

鉄鋼：高信頼性部位

異種材料接合

異種金属接触→腐食

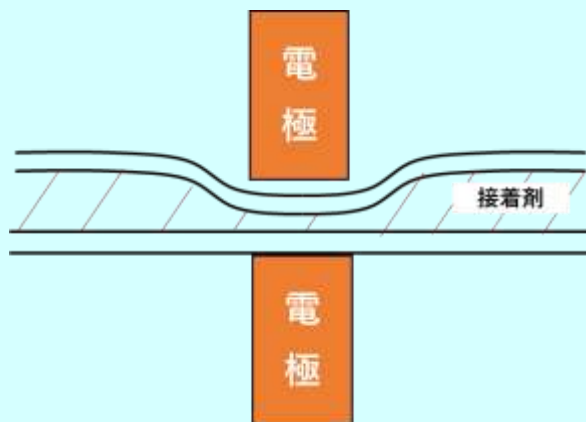
接着接合の必要



2) 接着剤の役割 (長所と短所)

長所	異種材料接合	金属, 無機材料, 木材なんでも接合
	静粛制振性	被着体どうしの接触がない.
	電食防止	電位差による腐食 (ガルバニック腐食) を防ぐ
	締結部品不要	締結のための部品とスペースが不要.
	応力分散	広い面積で荷重を分散する
	高強度接合	接合面積を容易に増やせる
	形状の自由度	複雑な形状に追従する, 部品精度を吸収できる
	材料費	比較的安価
短所	耐熱性	金属, 無機材料にくらべ弱い
	硬化工程	時間は機械接合の○倍, 高温/混合が必要な場合もあり
	信頼性	強度バラツキが大きい
	耐候性	金属, 無機材料にくらべ弱い

短所の克服→ウエルドボンドの開発



(改善点)

- 硬化するまでの**仮止め**が可能
→次工程へ移動可能できる
- 溶接**熱**で接着剤が**硬化**する
- 点溶接により
高温中での信頼性改善できる
- 溶接点を削減し,
→同時に**剛性も向上**する
- 溶接点の**応力集中を緩和**できる
→**疲労強さ向上**

2. 接着剤の種類と特徴

「**構造用接着剤**」とは
「長時間大きな荷重がかかっても**接着特性の低下**が少なく、**信頼性の高い**接着剤である」 接着用語（JIS K6800）



（要求されること）

- 1) **耐久性**⇒車なら屋外使用(気候, 運転)で**10年以上**
- 2) 高度な**信頼性**⇒人命に影響する部位で使用できる

2. ユーザー側の問題

- 接着接合の**メカニズム**が不明.
- 接着接合の正確な**評価基準**が不明.
- **耐久性/信頼性保証**方法が確立していない.
- **長期(10~20年)**の強度が不明.
- 廃棄/分別/再利用サイクルの整備



(要求されること)

- 耐熱性/高じん性/高疲労**接着剤の開発**
- 評価法 (**加速試験, 疲労, 衝撃**) の確立
- 接合**設計法**の開発

接着剤の種類・・・無数無限！

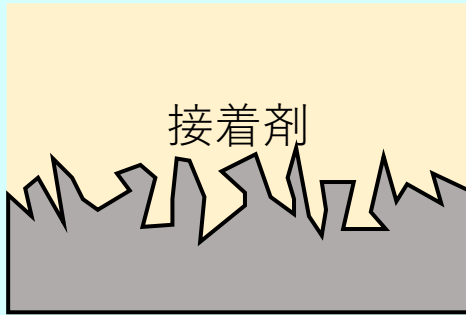
⇒自動車，航空機などで多用されている構造用接着剤

種類	特徴	用途，被着体
エポキシ系	<ul style="list-style-type: none">・高強度,機械特性優・加熱硬化型(要冷蔵)・混合変性が容易	高強度，高耐久性が必要 ⇒自動車のボデー，航空機翼
ウレタン系	<ul style="list-style-type: none">・2液混合型，要プライマ-・伸びが大きい・吸水性高い(劣化)・常温硬化が多い	衝撃吸収，振動に強い ⇒車体構造，ガラス
アクリル系	<ul style="list-style-type: none">・油面に強い・衝撃に強い・常温硬化が多い・被着体が豊富	衝撃に強い ⇒自動車のボデー
シリコン系	<ul style="list-style-type: none">・伸び大，衝撃に強い・加熱，常温硬化型両・被着体が豊富・耐熱性良	被着体が豊富 ⇒異種材料接合 衝撃吸収，振動に強い ⇒車体構造，ガラス

3. 被着体の表面処理

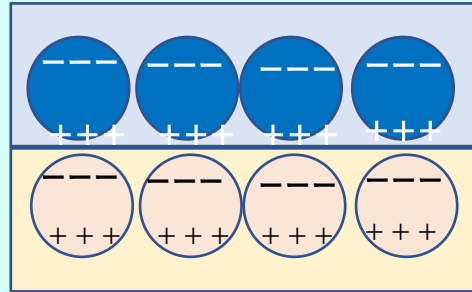
1) 接着のメカニズム (説)

1. 機械的結合



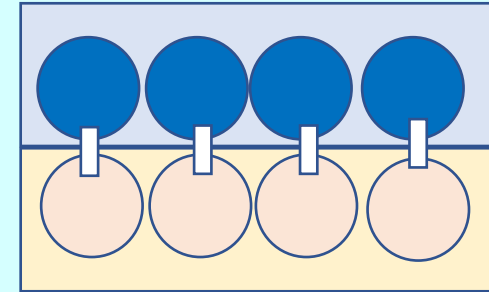
- ・ アンカー効果
- ・ 錨効果

2. 物理的結合



- ・ 分子間力

3. 化学的結合



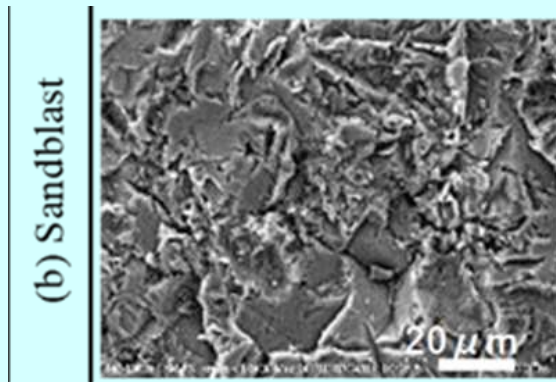
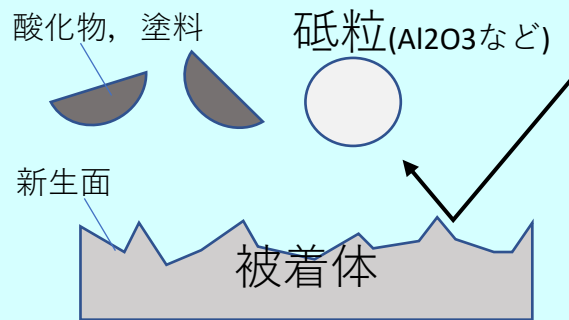
- ・ 化学接合
- ・ 水素結合

効果 = 大 小 大 ?

2) 表面処理の種類と目的

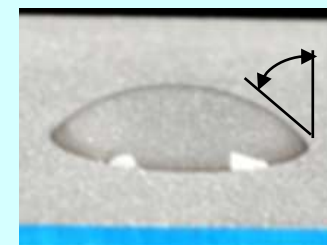
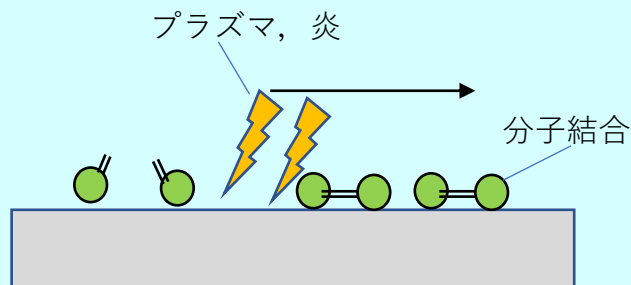
1) 表面異物の除去 (金属のサビ, ほこり, 塗料, 薬品)

- ・紙やすり
- ・サンドブラスト
- ・化学処理
(酸アルカリ洗浄)



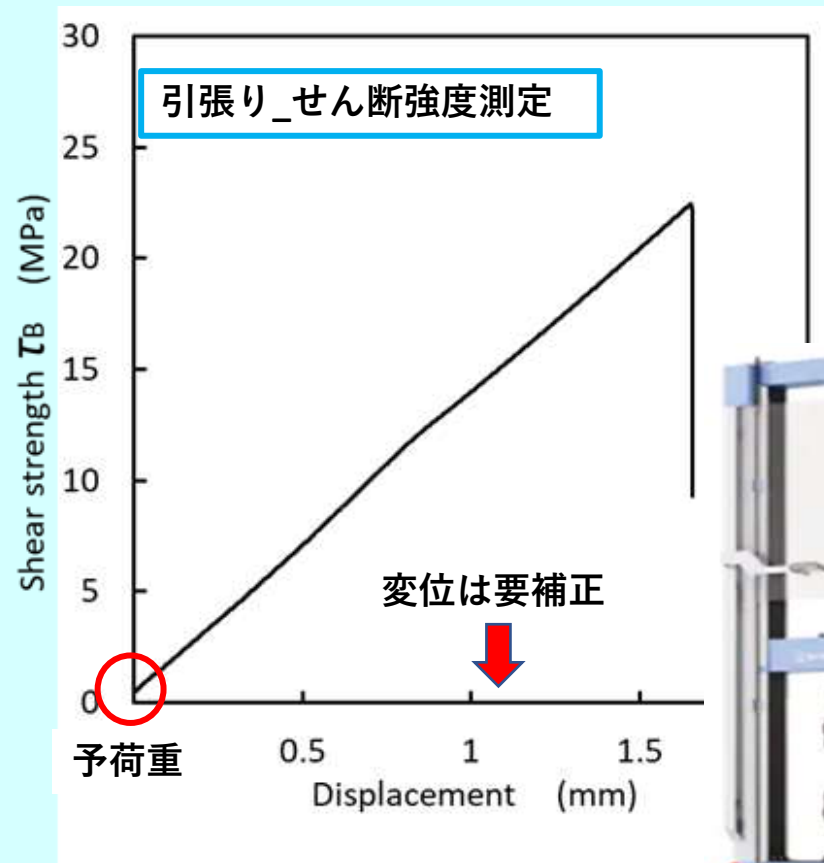
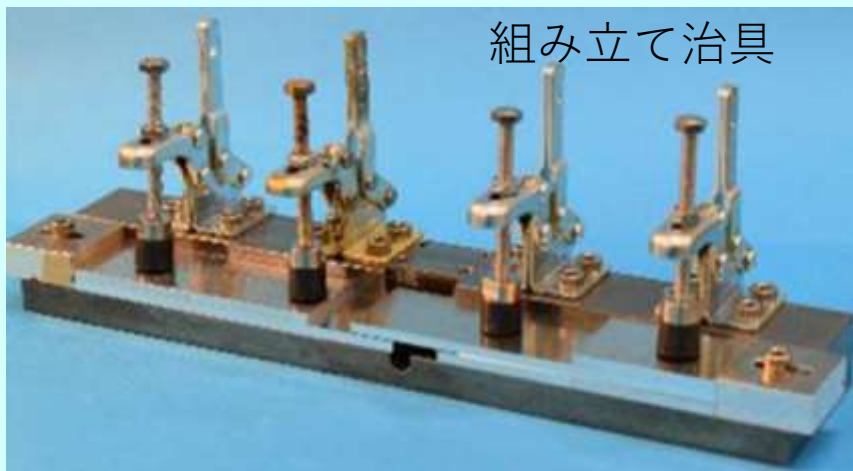
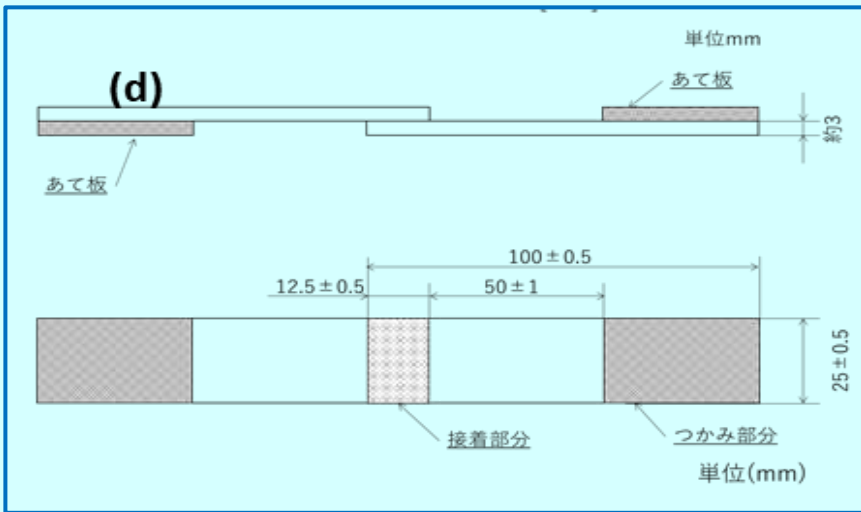
2) 表面改質 (ポリマーの表面活性化⇒親水性向上)

- (物理処理)
- ・放電処理
 - ・フレイム処理
 - ・おもに樹脂用



4. 接合強度試験片の種類

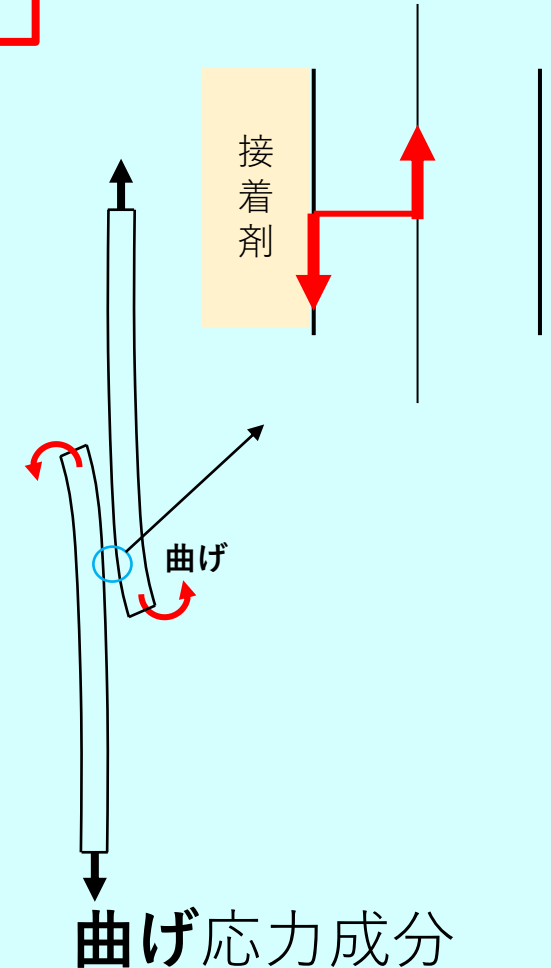
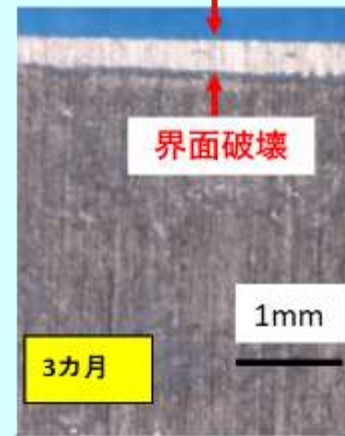
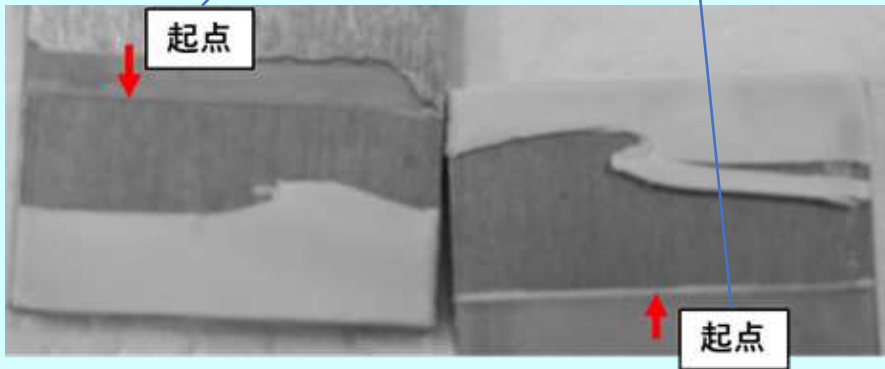
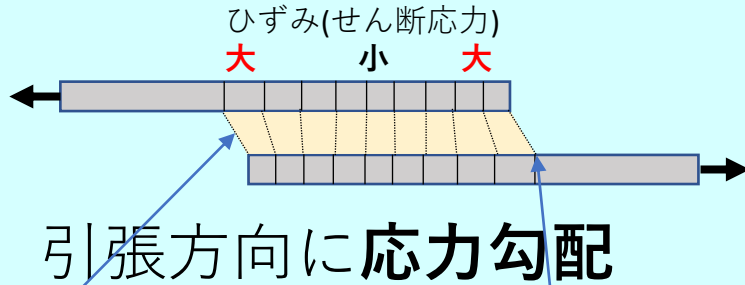
①重ね合わせせん断試験片；**SLJ** (Single Lap Joint) JIS 6850



注意

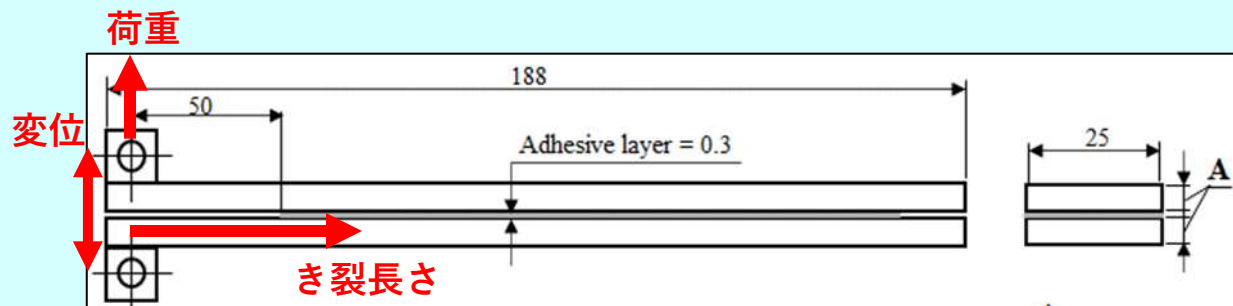
【評価式】

$$(\text{せん断応力 } \tau) = (\text{荷重 } F) / (\text{接合面積 } A)$$

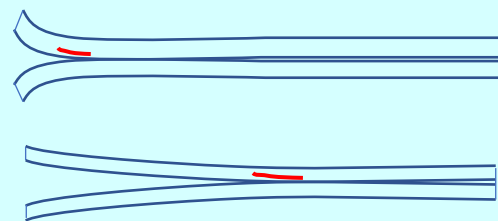


Q: 同じ接着剤でも**被着体**が“鉄”の場合, 見かけの強度は上がる? 下がる?

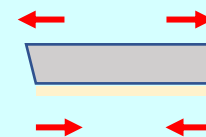
②破壊じん性試験片;DCB(Double Cantilever Beam) ASTM D3433



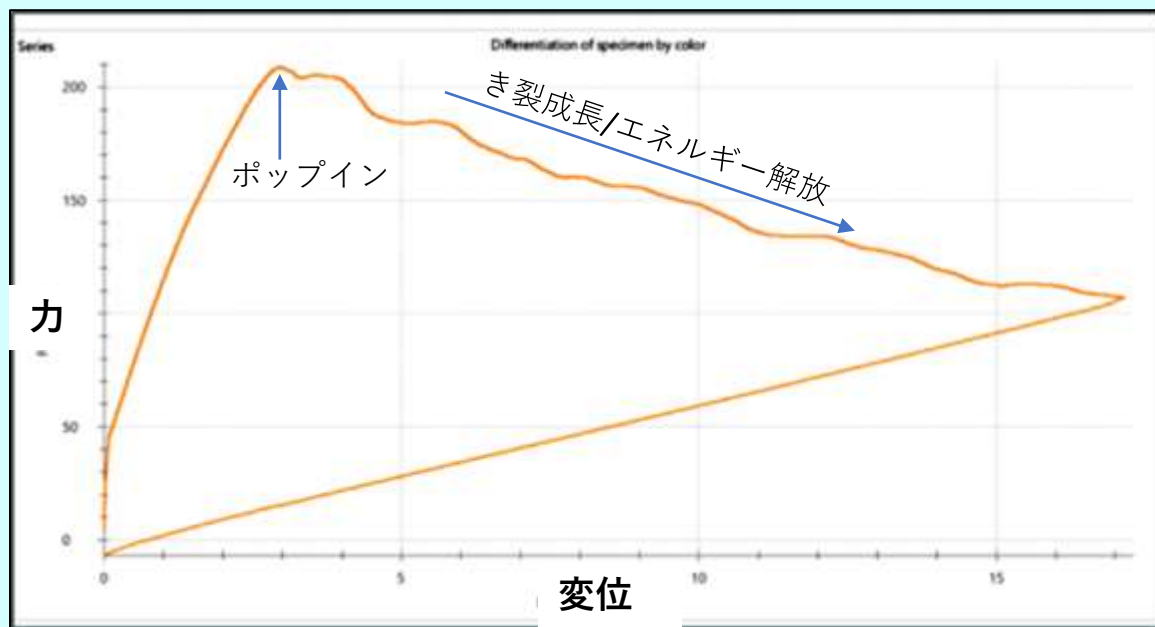
注意



板の曲率



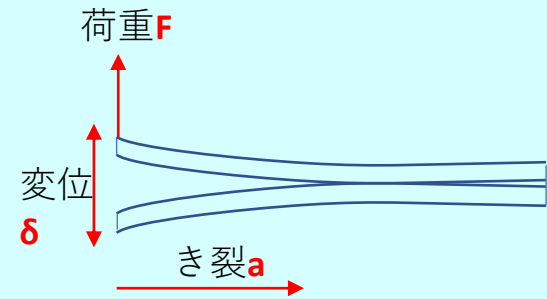
断面のひずみ



エネルギー開放率 G_{Ic} の意味

$$G_{Ic} = \frac{3P\delta}{2B(a + |\Delta|)} \cdot \frac{F}{N}$$

応力拡大係数 K は使えないのか？



- 「エネルギー」は力のある距離移動させる仕事
(エネルギー) = (力:荷重) × (移動距離:開口変位)
- 「エネルギー開放率」は加えたエネルギーで発生したき裂の面積
 $\frac{N/m}{(エネルギー開放率)} = \frac{Nm}{(エネルギー)} / \frac{m^2}{(き裂面積)}$

エネルギー解放率はき裂進展に際して失われるエネルギー
(外力-ひずみ) を、進展したき裂面の面積で割ったもの

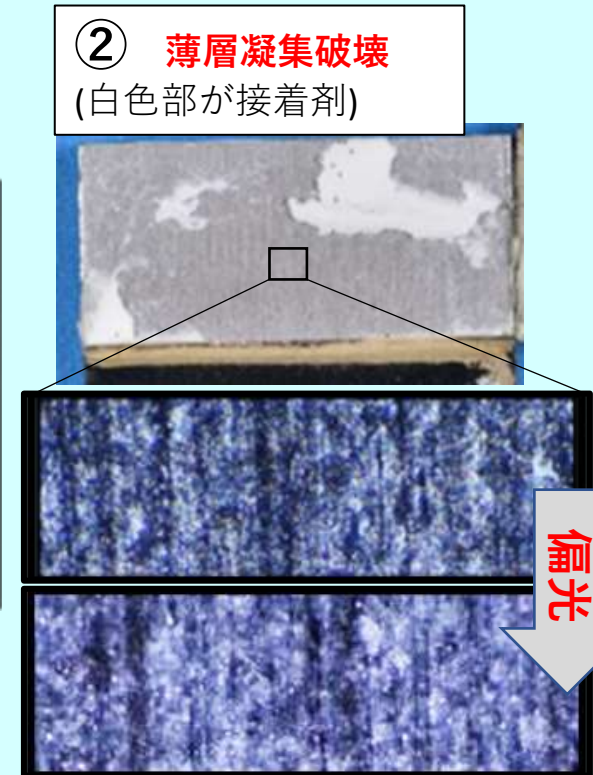
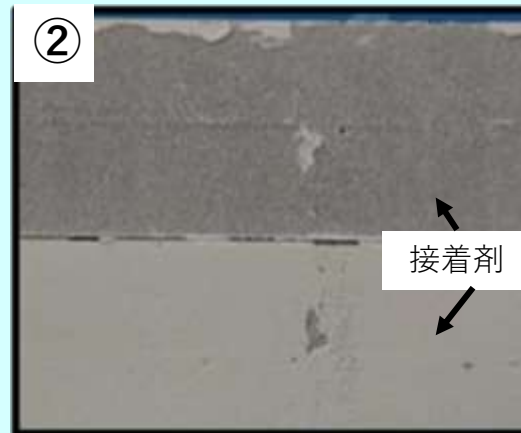
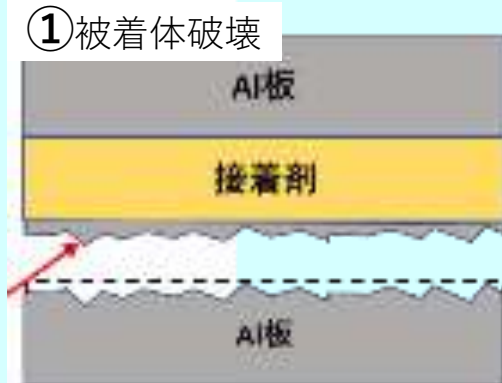
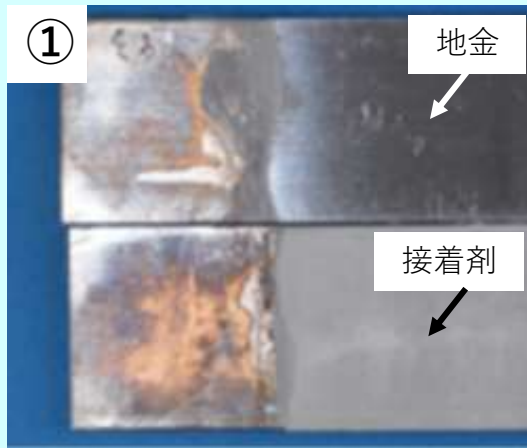


き裂進展に対する抵抗の大きさ

破面観察 (重要)

接合の信頼性に影響!

- ① 接着**界面破壊** → 不安定な破壊, バラツキ大 ← 要回避
- ② **凝集破壊**(接着剤の破壊) → 接着剤強度に依存, バラツキ小



破面の分析

① 電子顕微鏡，光学顕微鏡

→破壊の様相，劣化による生成物

② 元素分析（EDS, XPS, XRD）

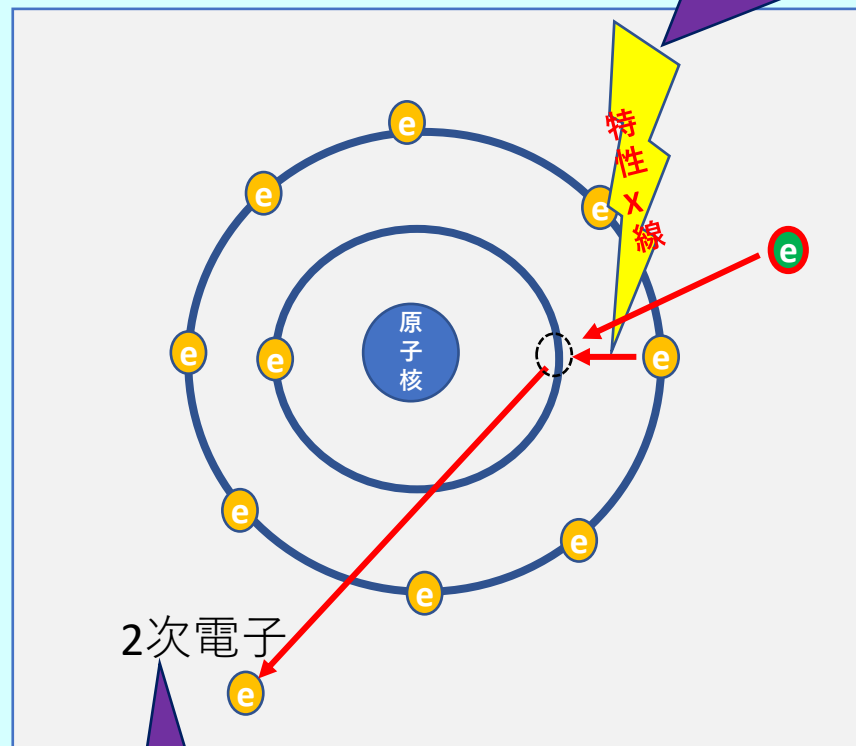
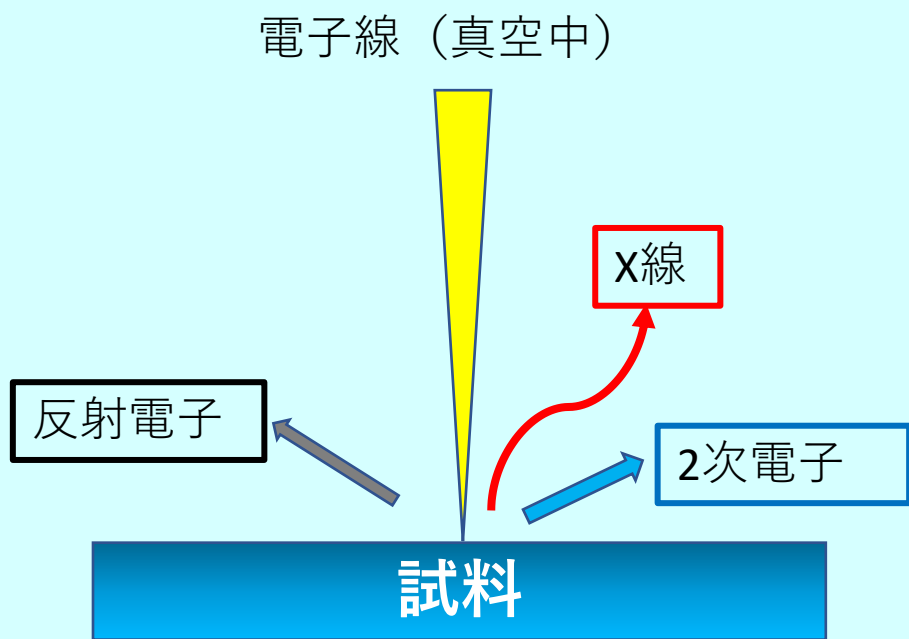
→溶出物，反応化合物

③ 構造分析（FTIR）

→酸化，加水分解による結合の変化

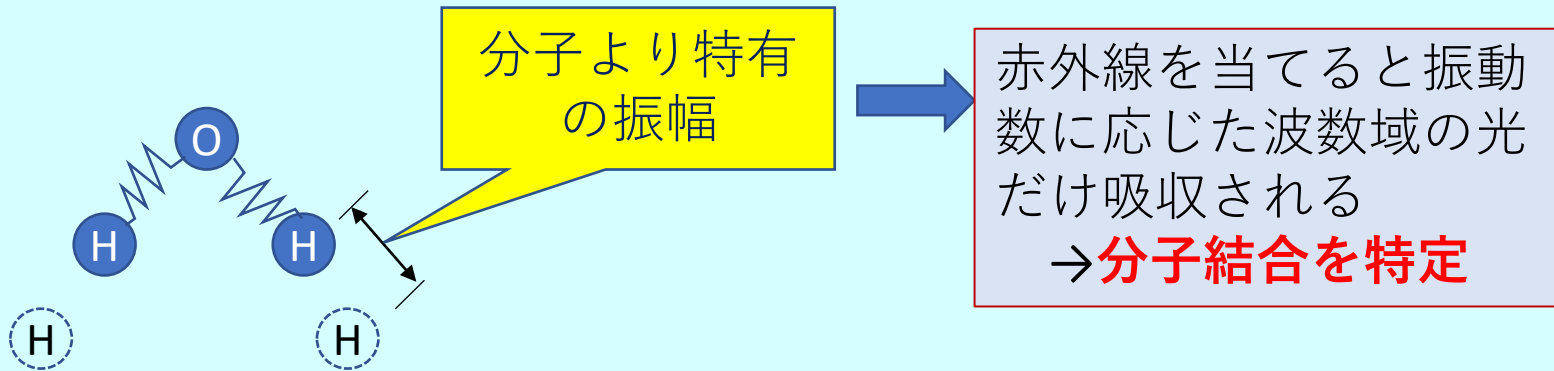
電子顕微鏡, EDS元素分析

元素により波長が異なる→元素分析

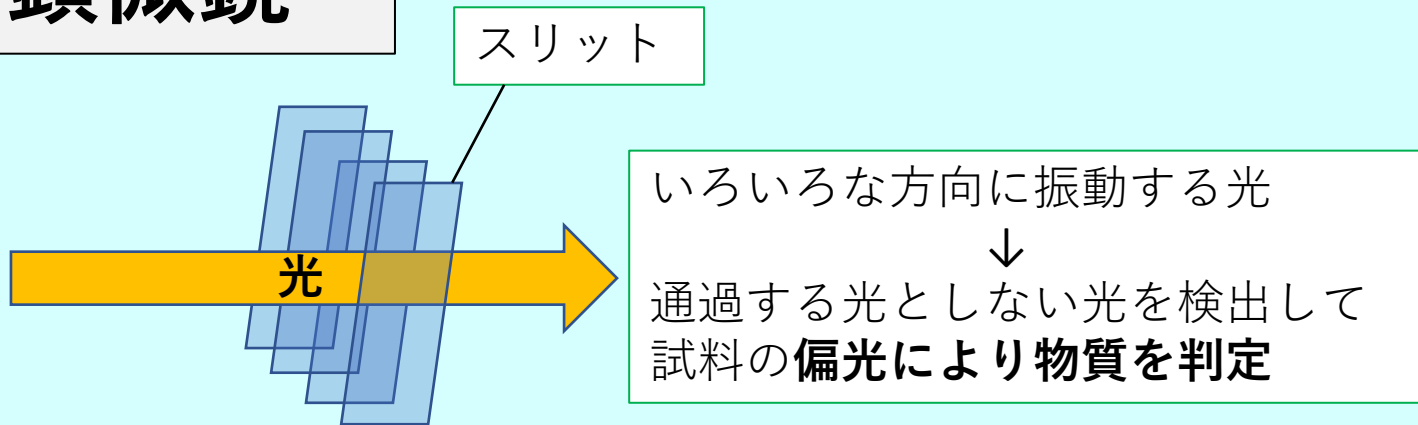


元素によりエネルギーが異なる→色黒

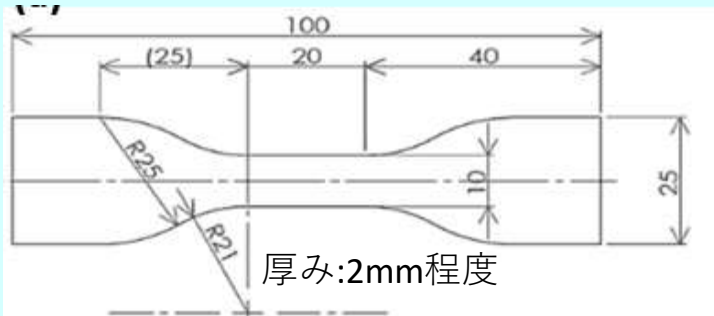
FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)



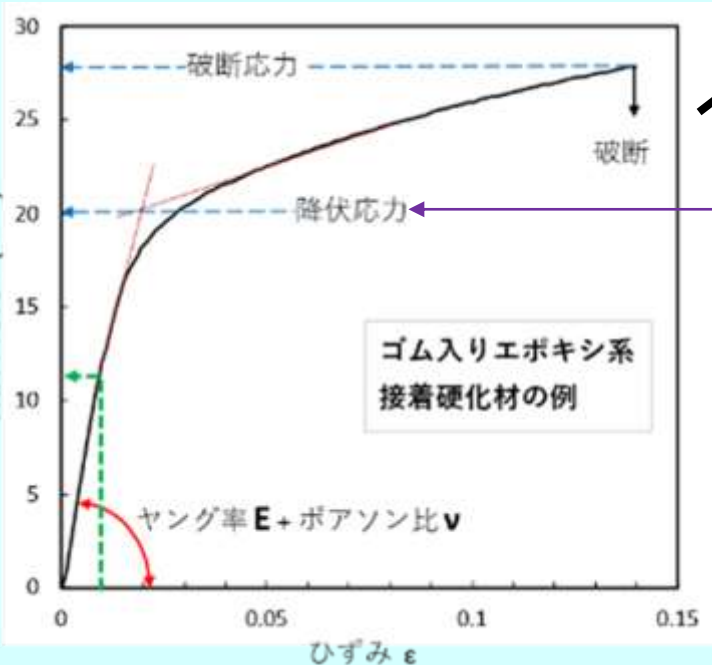
偏光顕微鏡



③ 接着硬化材試験片；Bulk JIS K6878



【引張試験の例】



(得られる**基本**情報)

1)破断応力 (or引張強度)

$$\sigma_B = \text{_____} \text{MPa}$$

2)破断ひずみ $\epsilon = \text{_____}$,

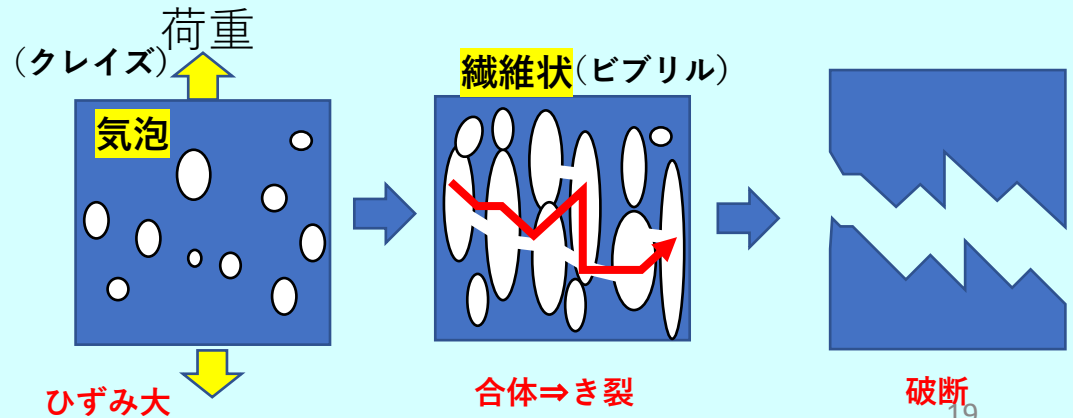
3)降伏応力 $\sigma_Y = \text{_____} \text{MPa}$

4)ヤング率 $E = \sigma/\epsilon = \text{_____} \text{MPa}$

5)ポアソン比 ν (ニュー)

$$= (\text{横ひずみ}) / (\text{縦ひずみ}) \approx 0.4$$

(ポリマーの“降伏”とは)



【Bulkクリープ試験の例】

(クリープ挙動)

①遷移クリープ

負荷した荷重によりヤング率に従い伸びる。

②定常クリープ

一定速度で変形する。

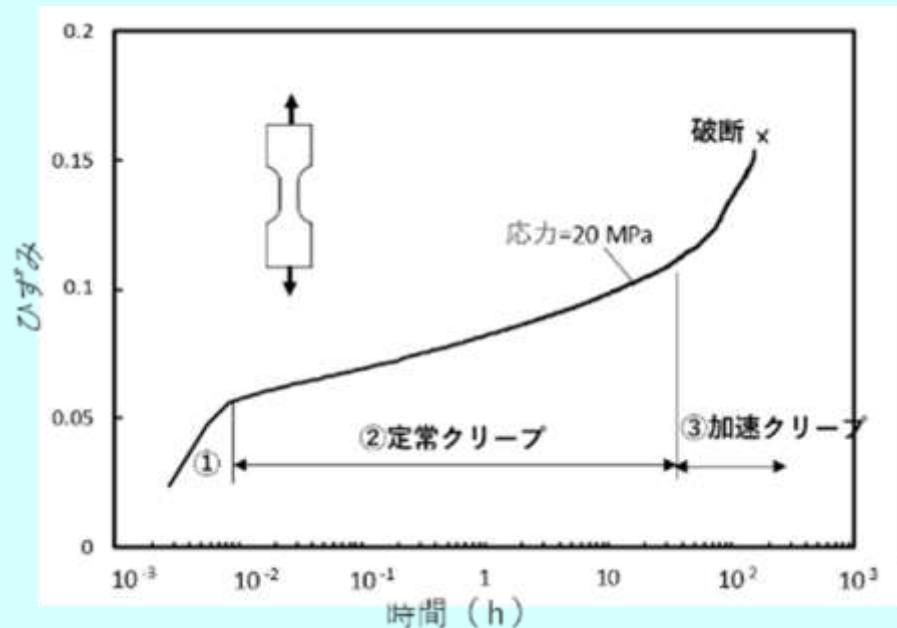
③加速クリープ

低ひずみの限界を超えると加速し、破断にいたる。



(特徴)

- ・ 温度の影響が大きい (原子炉)
- ・ 時間と共に変形量が増える。
(橋, ビルなど構造物)
- ・ 1000hをクリープ強さする。



(塑性変形との違い)

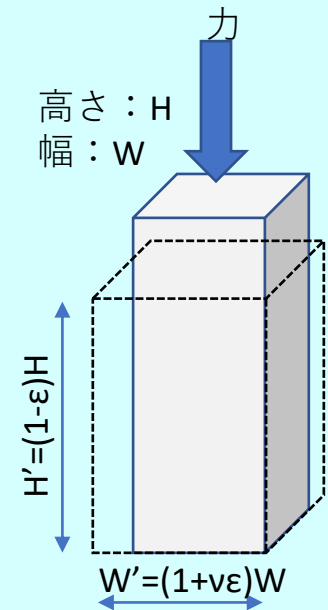
	塑性変形	クリープ変形
時間	短い	永い
荷重	大きい	小さい
機構	粒内の転位	粒界変形

1)ポアソン比0.4とは・・・体積は変化するのか？

- 元の体積 $V=HW^2$
- 変形後体積 $V'=(1-\varepsilon)(1+\nu\varepsilon)^2HW^2$
 $\approx(1-\varepsilon)(1+2\nu\varepsilon)HW^2=(1-\varepsilon)(1+2\nu\varepsilon) V$
 ここで($\varepsilon^2 \ll 1$)なので
 $= (1+2\nu\varepsilon-\varepsilon-2\nu\varepsilon^2)V \approx (1+\varepsilon(2\nu-1))V$
 $V=V'$ になるには $\nu=0.5$

金属($\nu=0.3$), 樹脂($\nu=0.4$)は**体積収縮**する。

↑
ポアソン比は何によって決定される？



2) “真ひずみ”と“ひずみ”の大小関係は？

(1) ひずみ $\varepsilon = (L - L_0) / L_0$

(2) 真ひずみ ε_t は連続したひずみ変化(dL'/L')の和

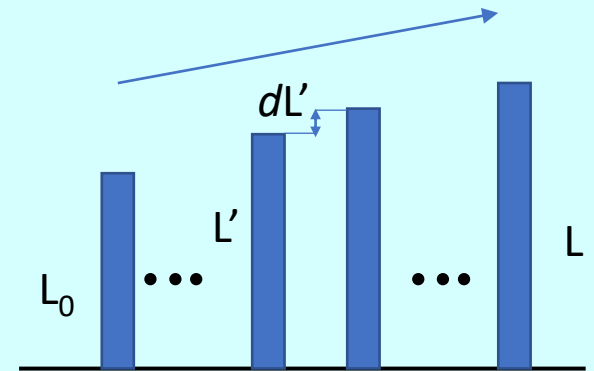
$$\varepsilon_t = \int_{L_0}^L \frac{1}{L'} dL' = \ln \left(\frac{L}{L_0} \right)$$

たとえば, $L_0=100 \rightarrow L=101\text{mm}$

$$\varepsilon = 1/100 = 0.01$$

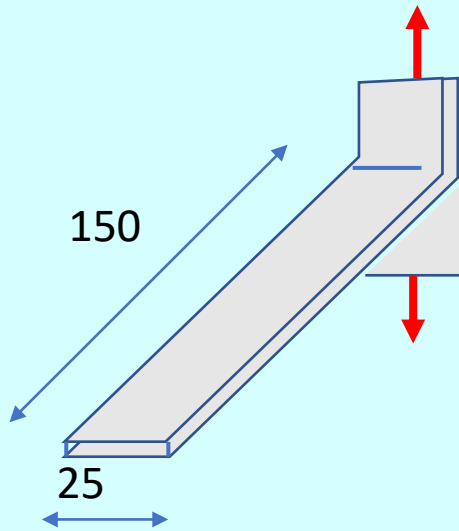
$$\varepsilon_t = \ln(101/100) = 0.00995$$

・・・微小ひずみなら ε でOK

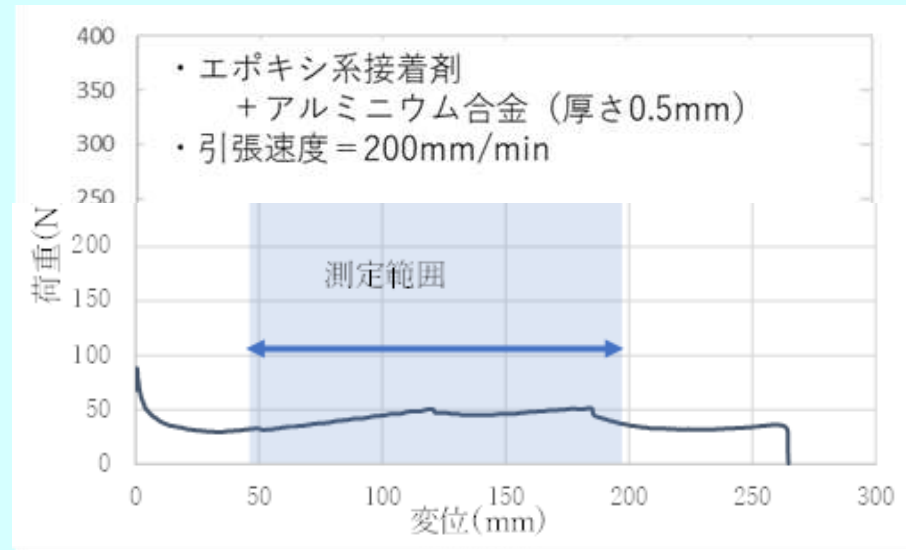


ひずみ $\varepsilon >$ 真ひずみ ε_t

④ T形はく離試験片：T-Peel JIS6854



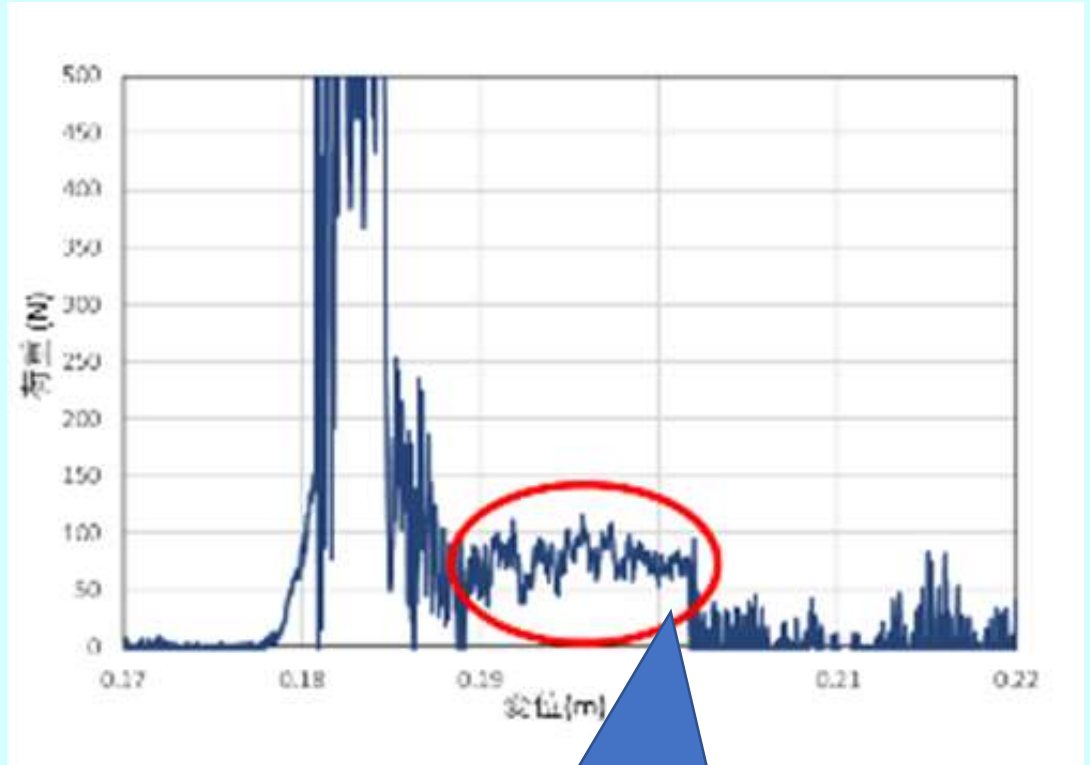
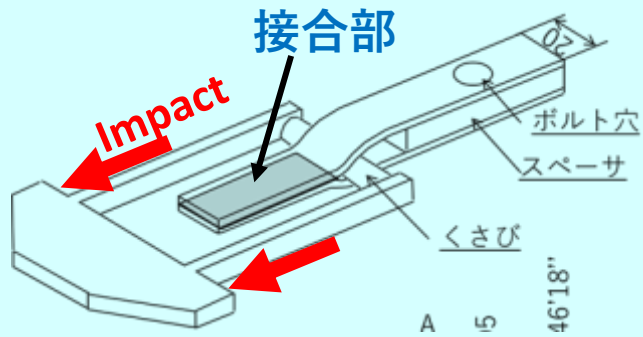
【測定例】



- はく離荷重(N)の**相対的比較**
- 板の変形に荷重を費やさないように「なるべく**薄板**を使用する。」
- 変形量が大きいのので引張**速度が速い**。

⑤ くさび衝撃試験片；IWP (Impact Wedge Peel) JIS K6865

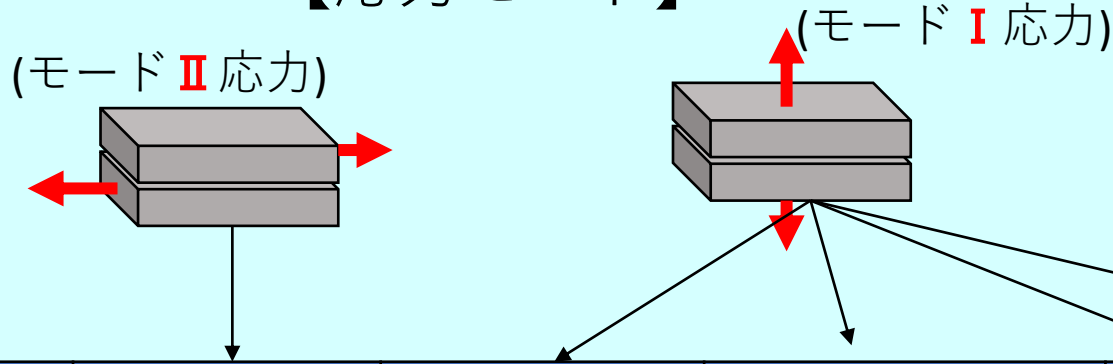
【測定例】



T-PEELに比べて荷重は高い。

6 強度評価目的 試験片 + 試験機 → 測定内容

【応力モード】



	SLJ	DCB	Bulk	T-Peel	IWP
引張試験機	・せん断強度	・エネルギー開放率_G1C ・き裂進展速度_da/dN	・破断強度 ・ヤング率 ・伸び ・降伏応力 ・クリープ強さ	・はく離力	
疲労試験機	・疲労強度	・き裂進展速度_da/dN	・疲労強度 ・破壊靱性値K1C		
衝撃試験機		・エネルギー開放率_G1C	・衝撃強度		・破壊エネルギー

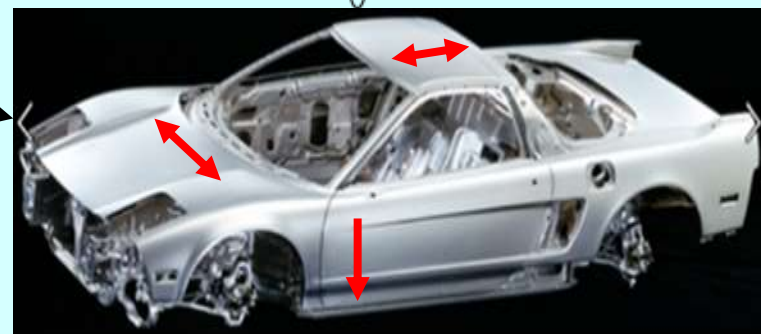
【実際の耐久性強度評価】

(以下, エポキシ系接着剤とアルミニウム被着体の組み合わせ)

7 考慮すべき環境負荷

1) 繰り返しひずみ

- (1) 疲労累積損傷
- (2) 振動と寒暖



(MOTA_HPより)

2) 衝撃損傷

交通事故→損傷残留

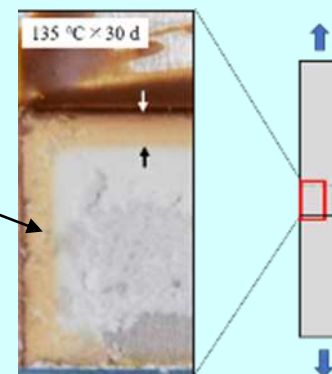


3) 静的連続荷重 (クリープ)

長期保管, 使用

4) 温度と湿度 (水分)

- (1) 接着剤の強度劣化,
- (2) 被着体の腐食

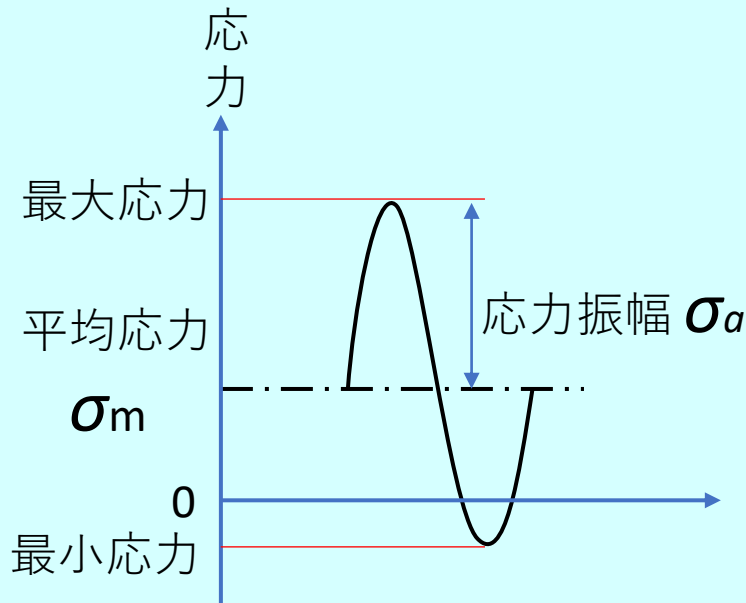


5) 大気中の酸, 塩分

被着体の腐食

8 LJの疲労試験；繰り返しひずみによる強度低下

応力比とは



$$\text{応力比 } R = \frac{\text{最小応力}}{\text{最大応力}}$$

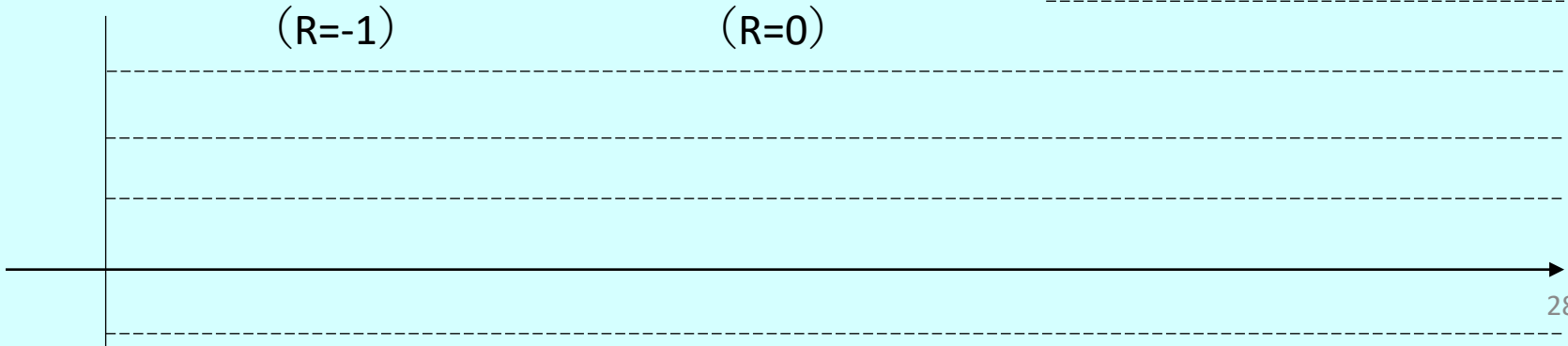
$$\text{応力振幅 } \sigma_a = \frac{\text{最大応力} - \text{最小応力}}{2}$$

【波形を書き込め.振幅はすべて同じ】

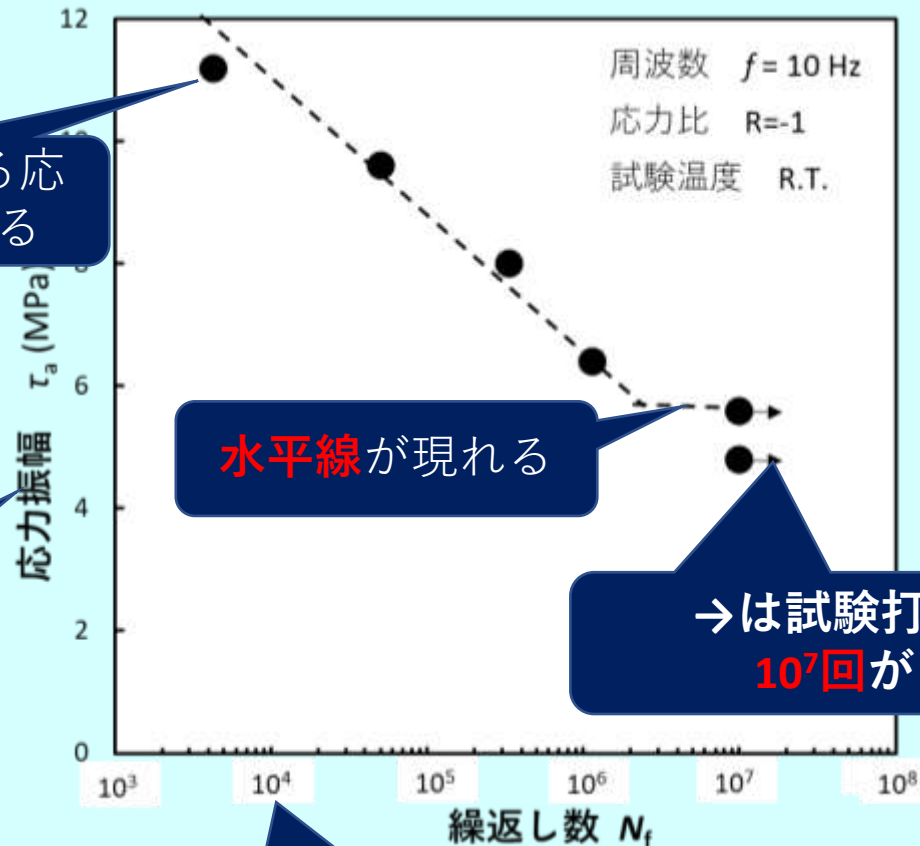
(R=0.5)

(R=-1)

(R=0)



SN(Stress - Number) Curve= 疲労線図とは



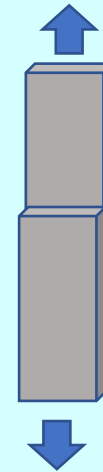
必ず破壊する応力から始める

注) 振りの半分

水平線が現れる

→は試験打ち切り
 10^7 回が目安

横軸は対数



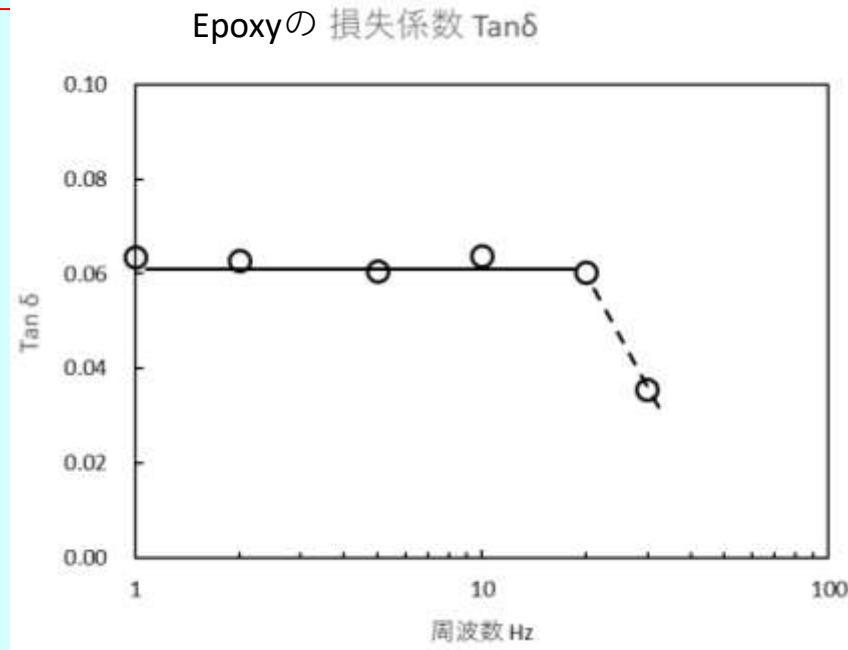
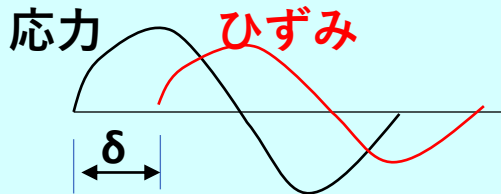
よいグラフとは、見ただけでどんな実験をしたかがわかる (情報を書きこむ)。

疲労試験の周波数

【周波数の決定：粘弾性体の特性】

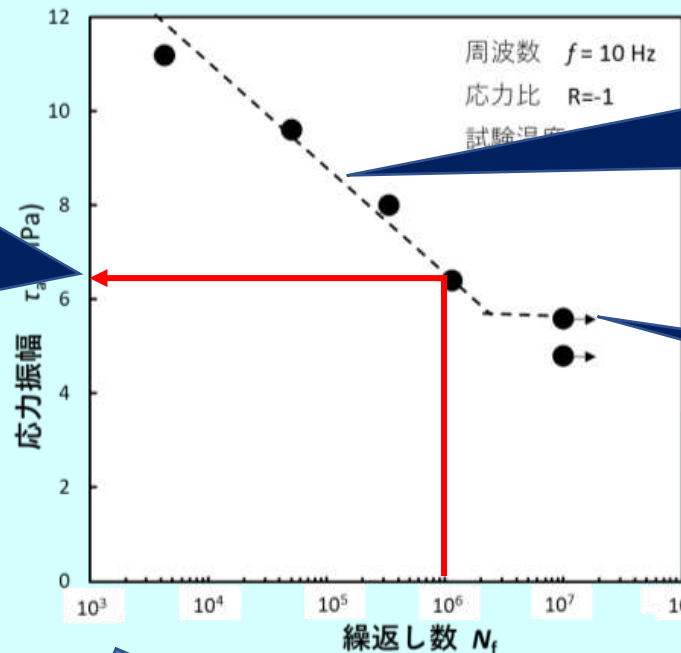
●上げすぎると発熱 ⇔ 下げすぎると時間大

応力とひずみの角度が大きかずれない速度を選択する。
→20Hzくらい



疲労線図から何を読み取るか

時間強度 ; Nf に
対する応力
→寿命を予測する

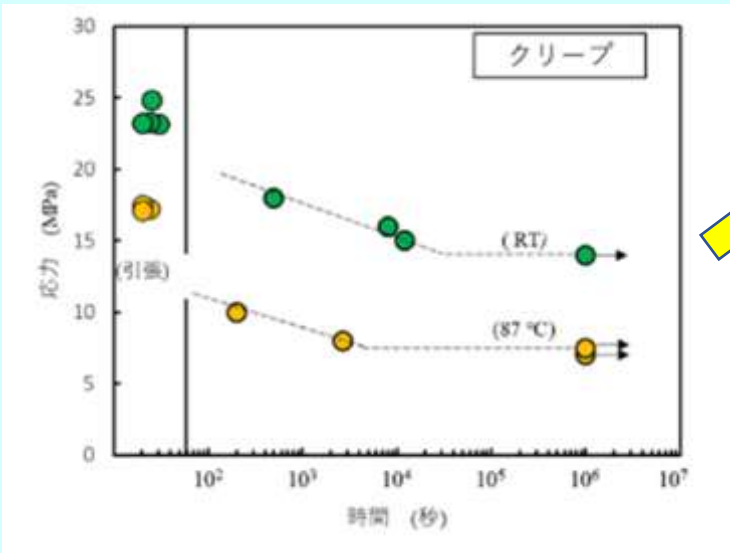
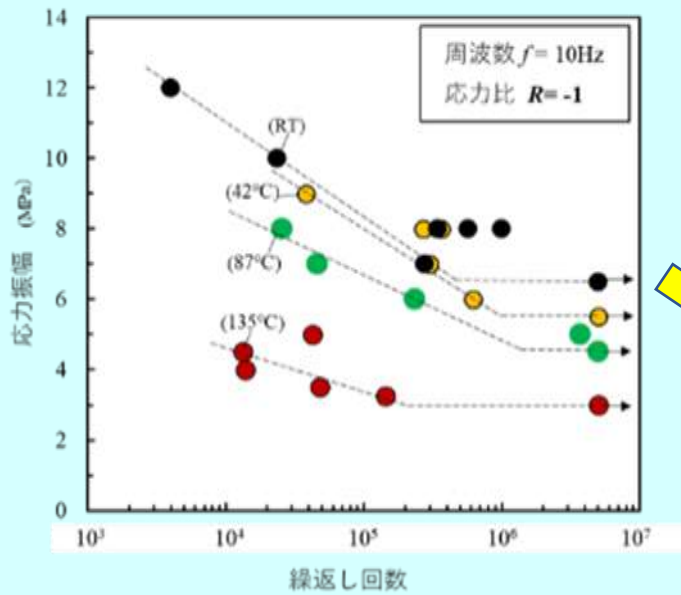


傾き : 応力感受性
→寿命に対する応力の影響
が大きさ

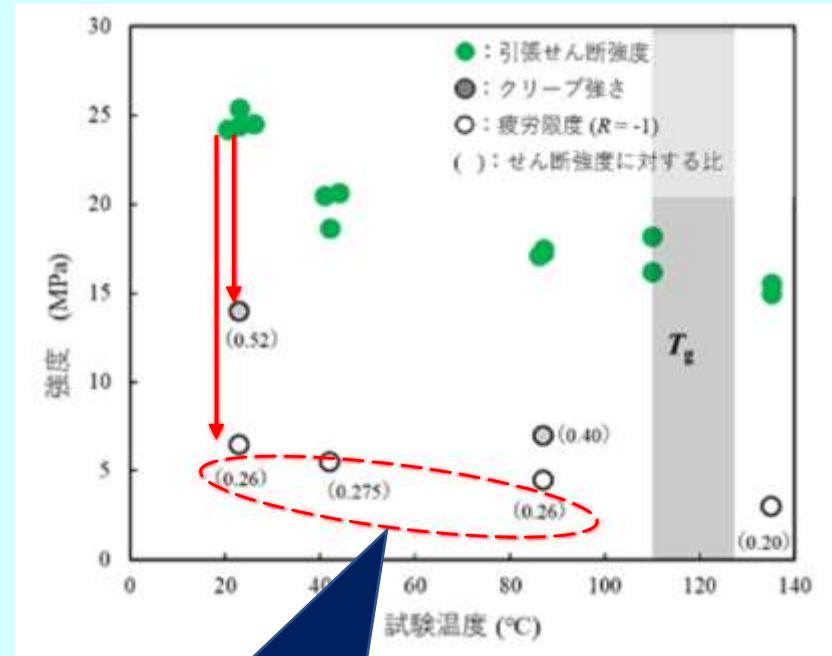
最も重要 : **疲労限度** σ_{w0}
→応力がこれ以下になるよう
に設計する

耐久限度曲線を作成
→すべての応力比に対して
安全な設計

引張り強さと疲労強さの関係



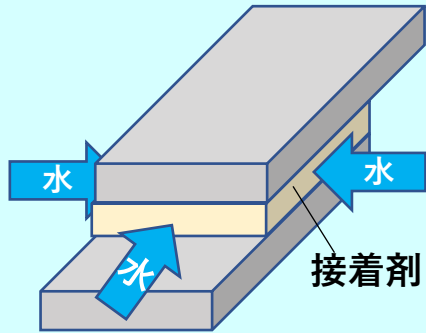
WJ(ダブルラップ
ジョイント)



引張りに対して
クリープは $1/2$, 疲労は $1/4$

9. もっとも深刻；水分(湿度)による強度低下

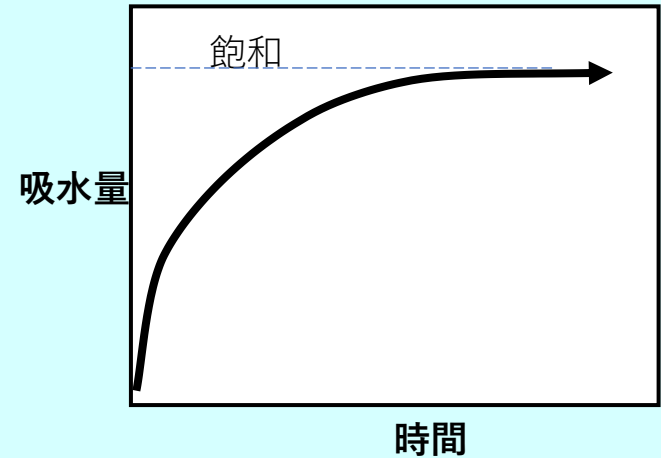
1. 接着剤の吸水挙動と強度低下



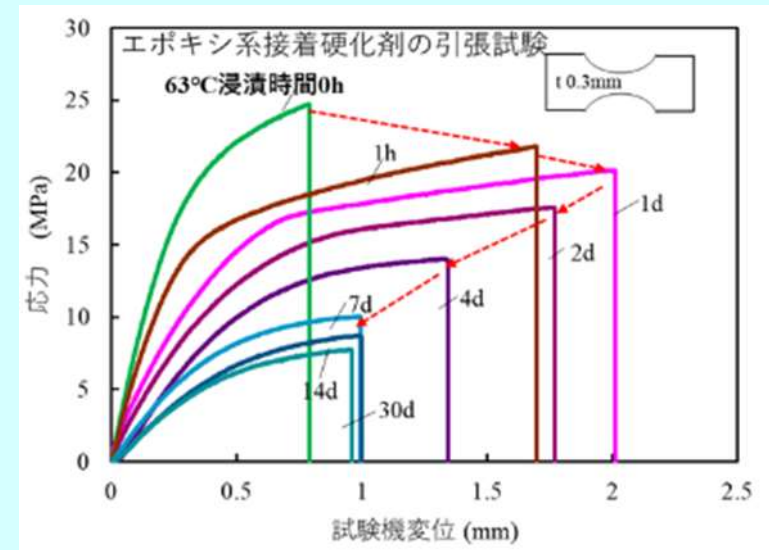
「**Fickの法則**」を適応
→吸水速度は吸水量に逆比例する



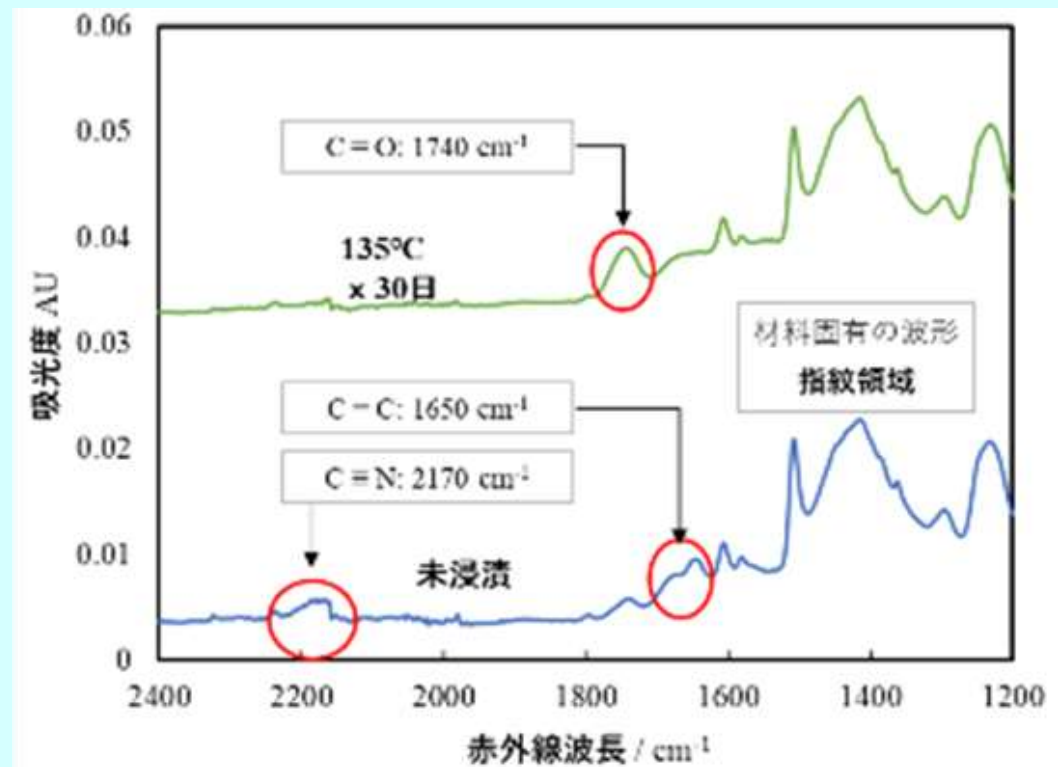
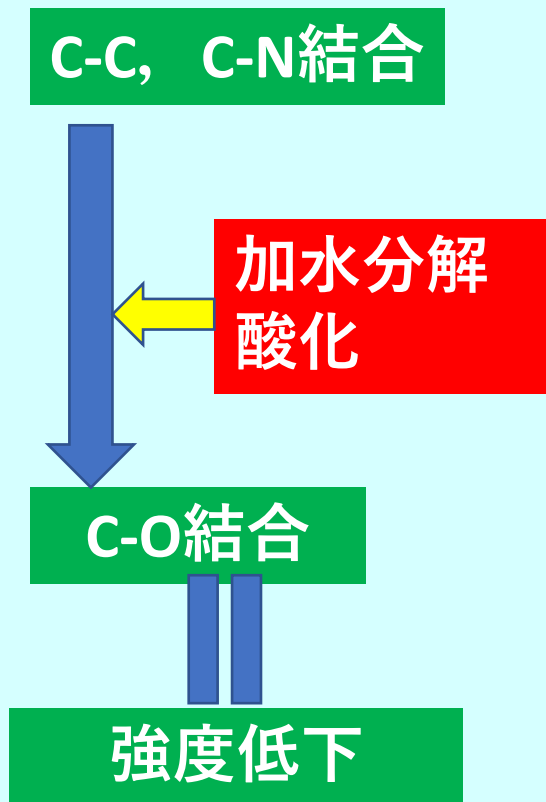
$$(\text{吸水量}) = k(\text{定数}) \times (\text{時間})^{0.5}$$



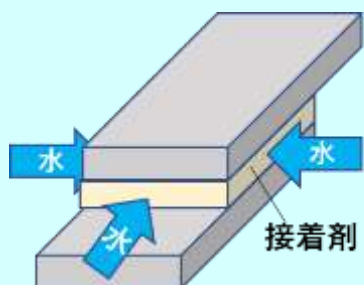
- 「**吸水**」 → ヤング率低下, 拡散係数の向上
- 「**吸水 + 温度**」 → 加水分解/酸化による**強度低下**
- 被着体の**腐食** → 界面強度の低下



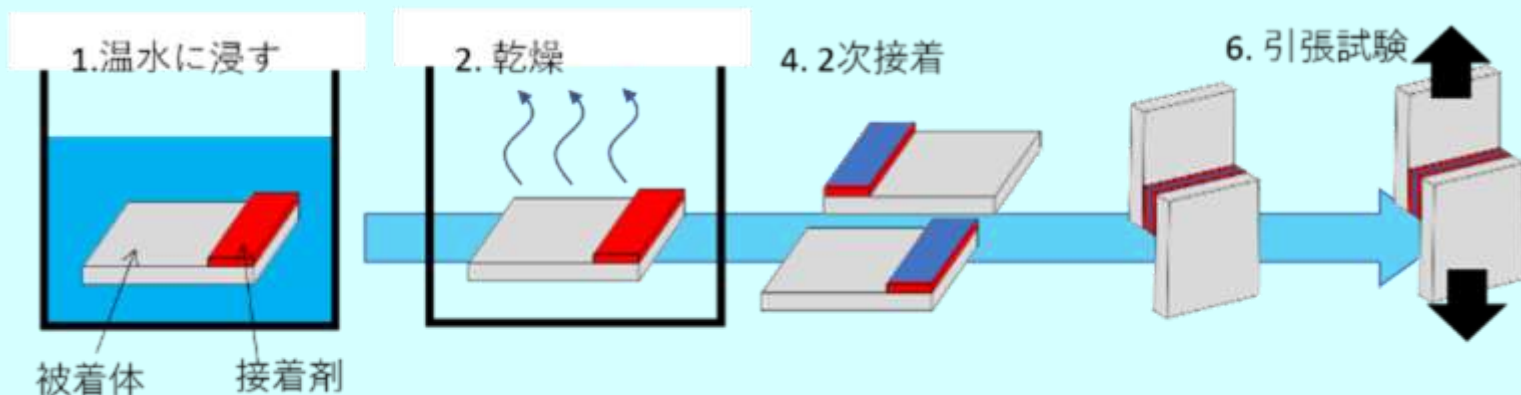
2. FTIRによる高分子材料の構造分析と強度



3. Open Face LJによる加速試験法



“**温度**”と“**表面積**”
で水分侵入を加速

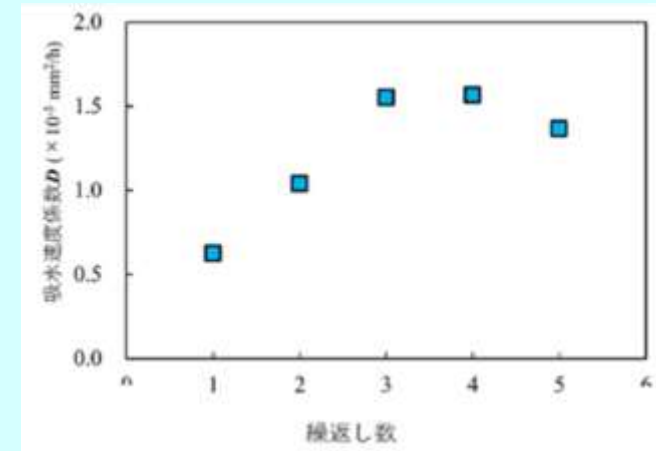
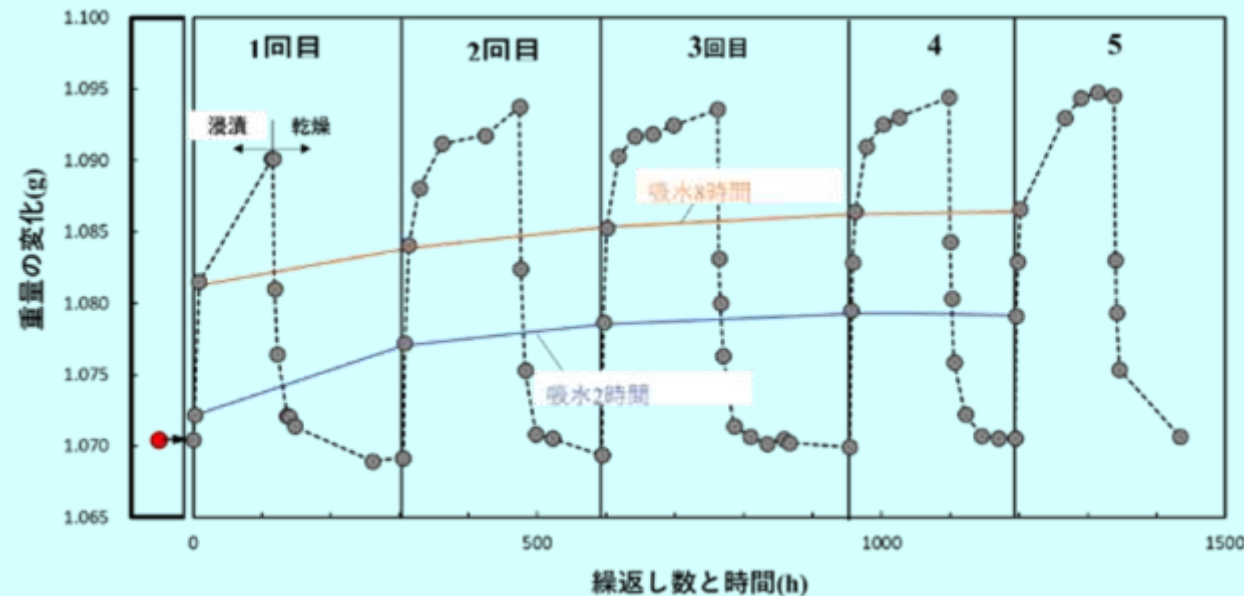
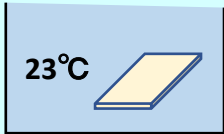


● 表面積：20～30倍

● 温度：23℃→60℃で10～20倍

注) 2次接着可能か不可能か
温度が加速するのは侵入速度だけではない

4. “吸水～乾燥” 繰り返しの影響



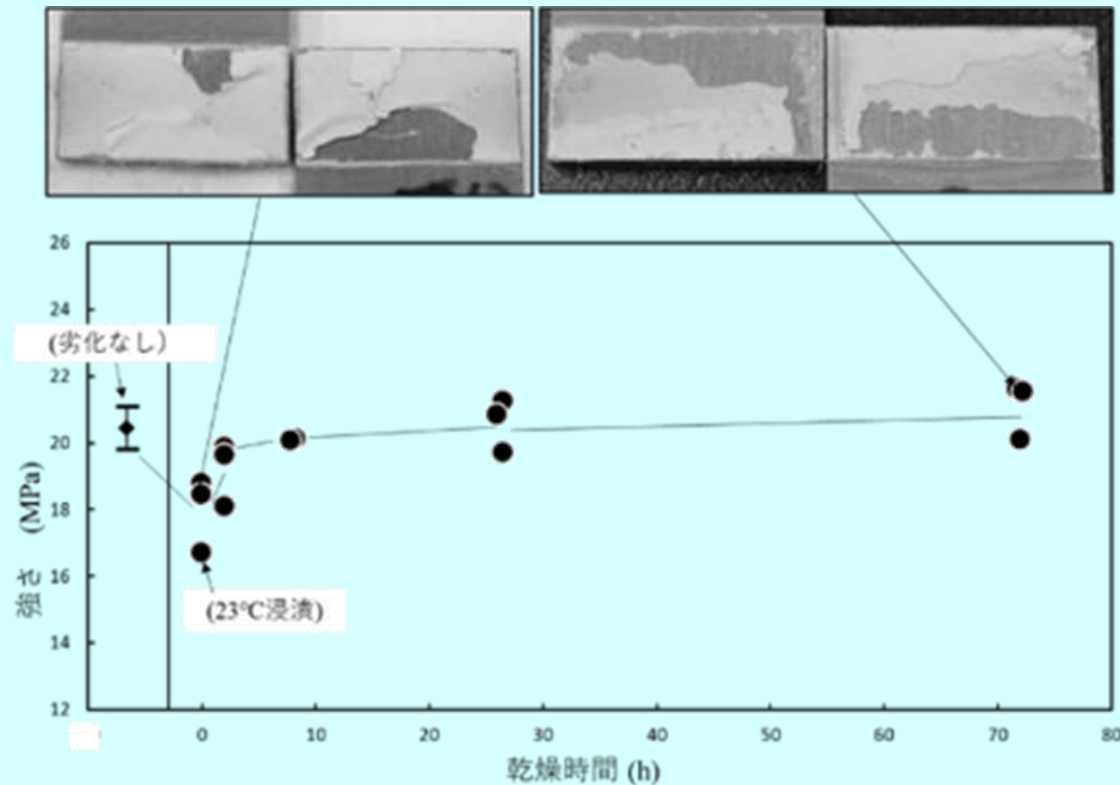
(エポキシ接着剤→23°C水)

- 吸水/乾燥を繰り返すと吸水速度が速くなる。
- 繰り返し数3回で平衡に達する。

【乾燥による強度回復】



オープン LJ
23°C 浸漬 → 乾燥

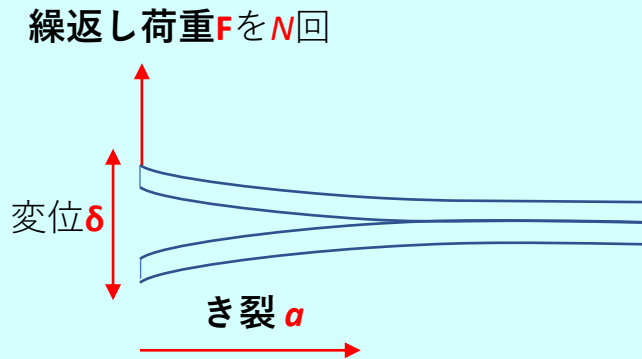


- (エポキシ接着剤 → 23°C 水)
- 浸漬により 5~10% 強度低下.
- 10時間の乾燥により強度回復.

10. DCB試験片を使用した測定

1. エネルギー開放率 G_{1C} : 最も多い測定 (p12参照)

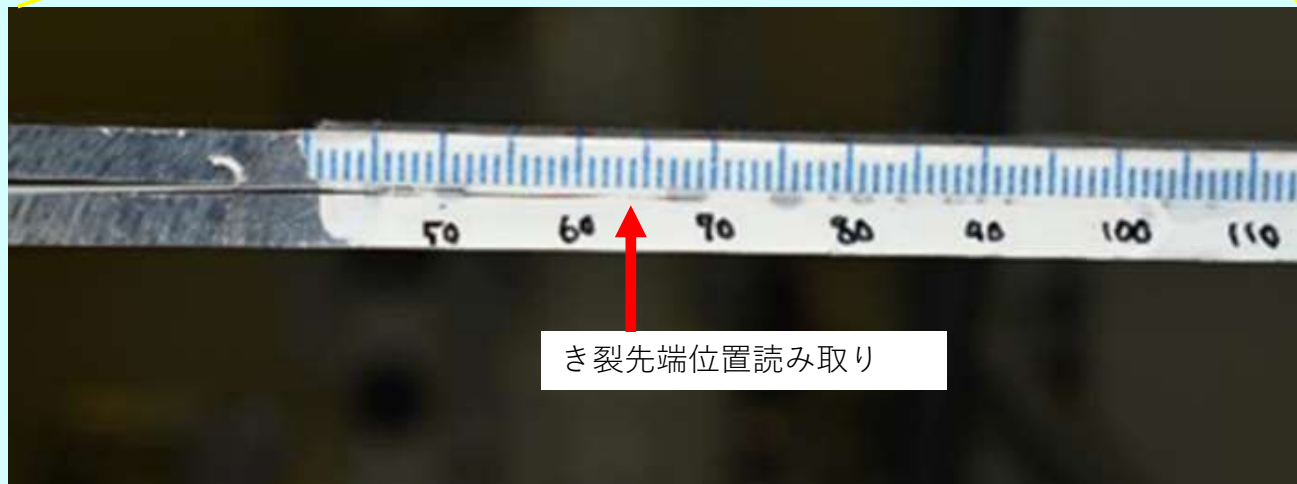
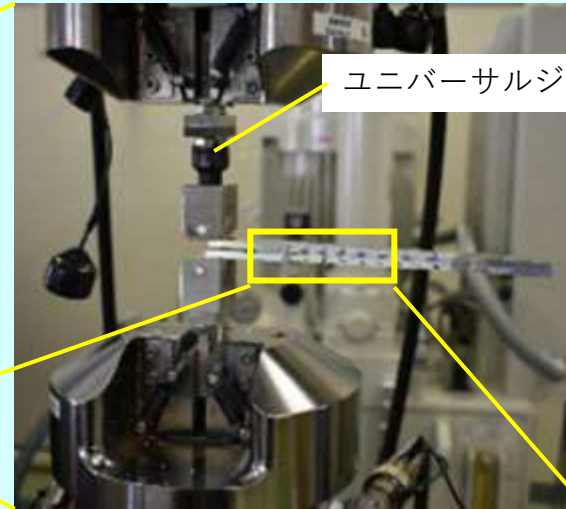
2. き裂進展速度 da/dN の測定 (規格なし)



「き裂進展速度」とは、1回の過重負荷によってき裂がどのくらい進むか。

→ **疲労強さ** のパラメーター

き裂進展速度 da/dN の測定

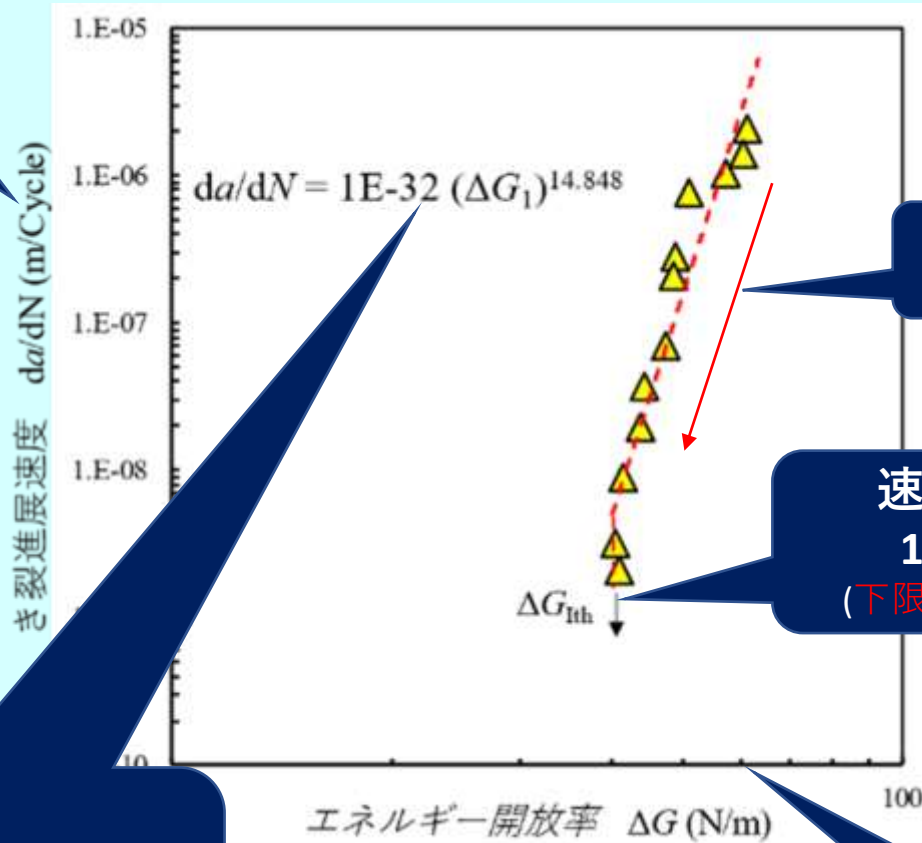


【da/dN 測定例】

(試験条件)

- 周波数 $f = 10\text{Hz}$
- 開口変位 $\delta = 2 - 1.2\text{ m}$ (応力比 $R=0.6$ 相当)
- 試験片：A6062板 $t=4\text{mm}$ + エポキシ接着剤

単位に注意



時間とともに速度減少

速度の下限値: ΔG_{th}
 1.0^{-10}m/回 が目安
(下限界エネルギー解放範囲)

重要な設計値

両対数で表示

線形関係
(パリス則)
↓
疲労強さのパラメータ

疲労(き裂進展)にもっとも影響の大きなものは？

【A 領域】

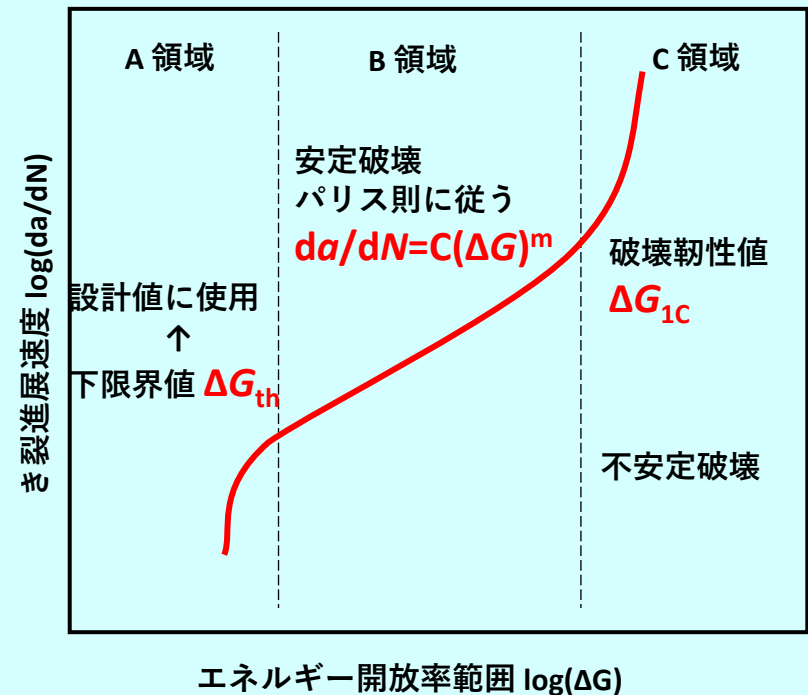
ΔG の減少に伴い急激に da/dN が低下する下限値→**設計上重要**

【B 領域】

き裂は安定的に進展し**パリソ式**によく従う。
 ΔG の影響が大きい。

【C 領域】

ΔG の増加に伴い急激に da/dN が向上し、不安定破壊する。
 ΔG_{1C} を**疲労破壊靱性値**

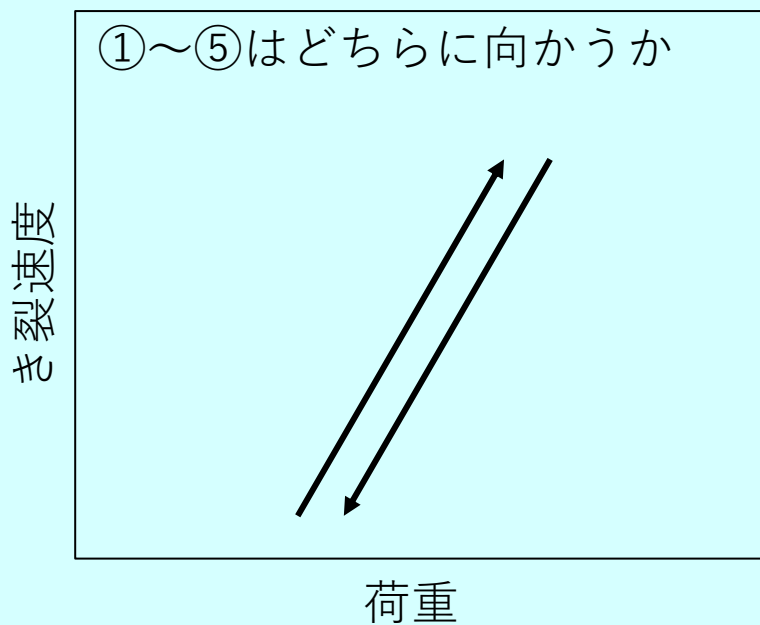
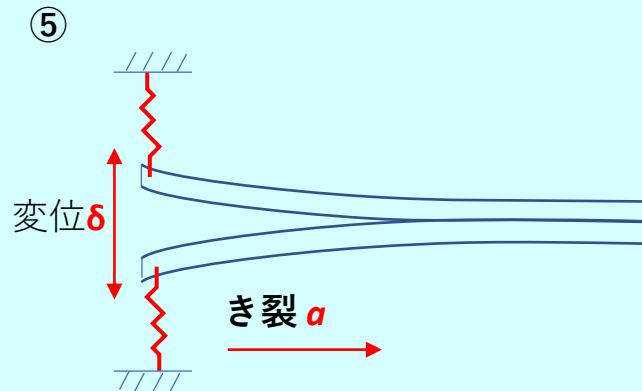


応用試験

(目的により使い分ける)

【次の試験で予想される曲線をかけ】

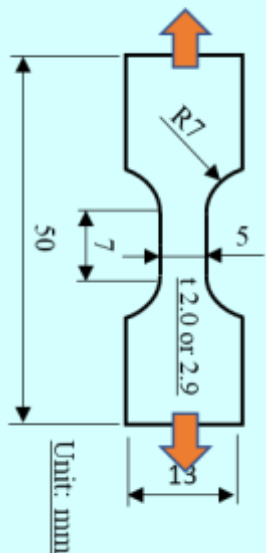
- ①繰返し変位→一定 (ex; $\delta=2\sim 1\text{ mm}$)
- ②繰返し荷重→一定 (ex; $F=200\sim 100\text{ N}$)
- ③変位一定→変位一定 (ex; $\delta=3\text{ mm}$)
- ④荷重一定 (ex; $F=200\text{ N}$)
- ⑤変位に伴い荷重変化 (上下固定ばねで開口)



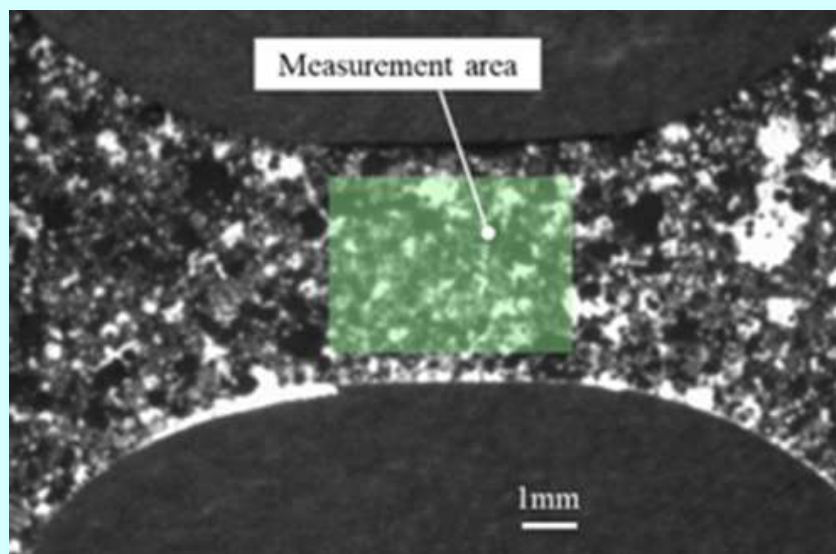
【接着接合の研究事例】

1. 高分子材料（接着硬化材）の 広範囲速度依存性（クリープから衝 撃までの強度関連性）

75 km/h ~ **1.6×10^{-10} km/h**
(3.7×10^{-3} mm/day)
の速度で引張試験

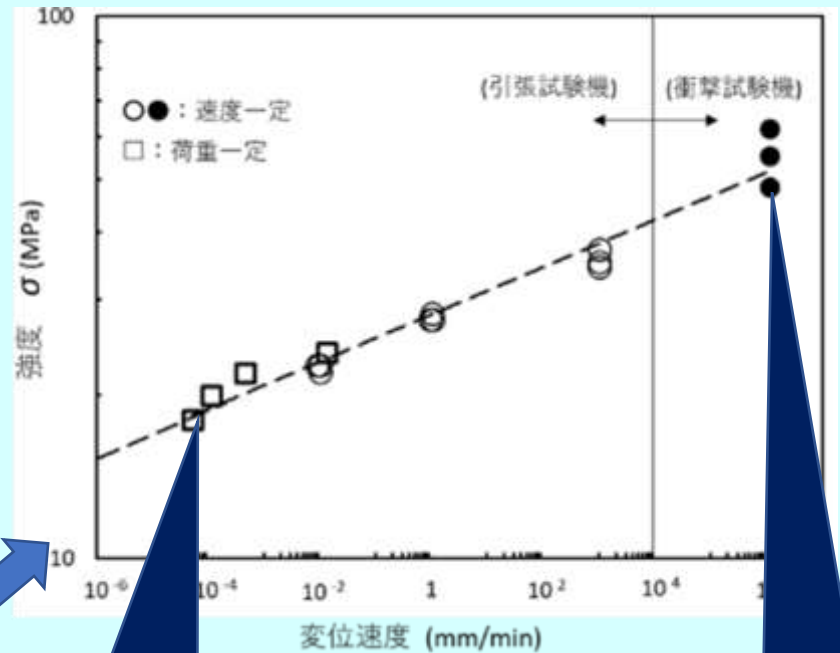
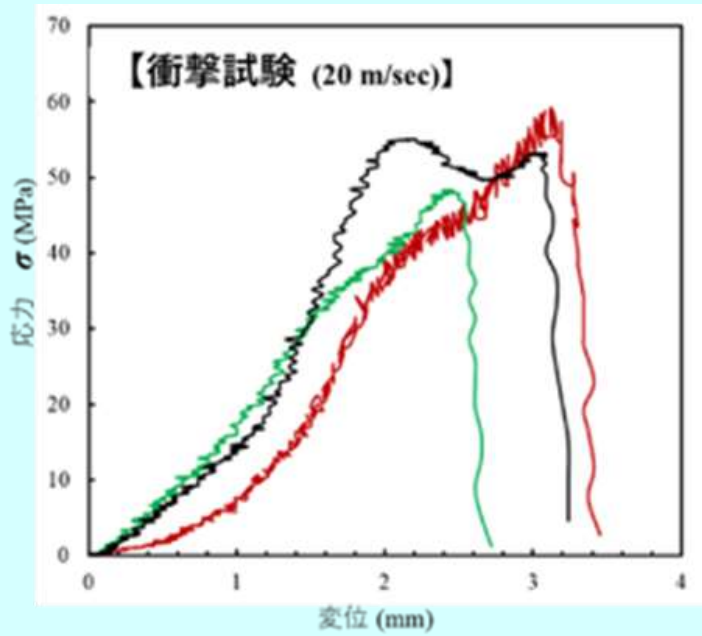


エポキシ系接着硬化剤



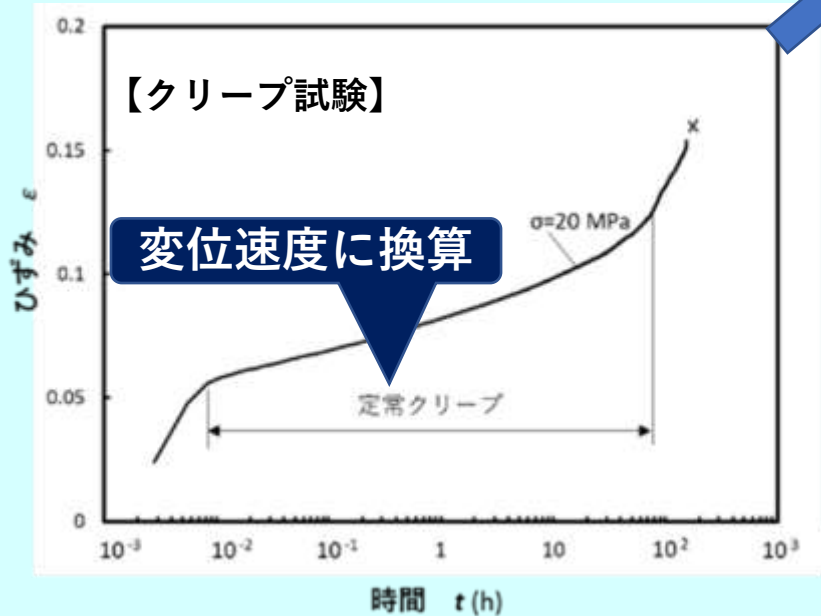
DIC (Digital Image Correlation)によるひずみ解析
↓
縦ひずみ & 横ひずみを真ひずみ(対数ひずみ)
で測定.

Q: 引張り速度を早くすると強度は上がる？下がる？
どの速度範囲まで影響する？



クリープ試験
から

衝撃試験から



引張強度は速度 $10^{-4} \sim 10^6$
mm/minの間で線形を示した。

↓
長期寿命予測が可能

強度はなぜ**ひずみ速度**に影響されるのか。

一般に金属の変形を律速するのは**熱活性化過程**である。したがってひずみ速度は**アレニウスの式**に従う。

$$\dot{\epsilon} = C \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

(C：定数， Q：活性化エネルギー， k：ボルツマン定数)



片対数で線形関係

ポリマーは熱活性の影響だけではない。

実際の変形速度の影響

$$\sigma = K \varepsilon^n \dot{\varepsilon}^m$$

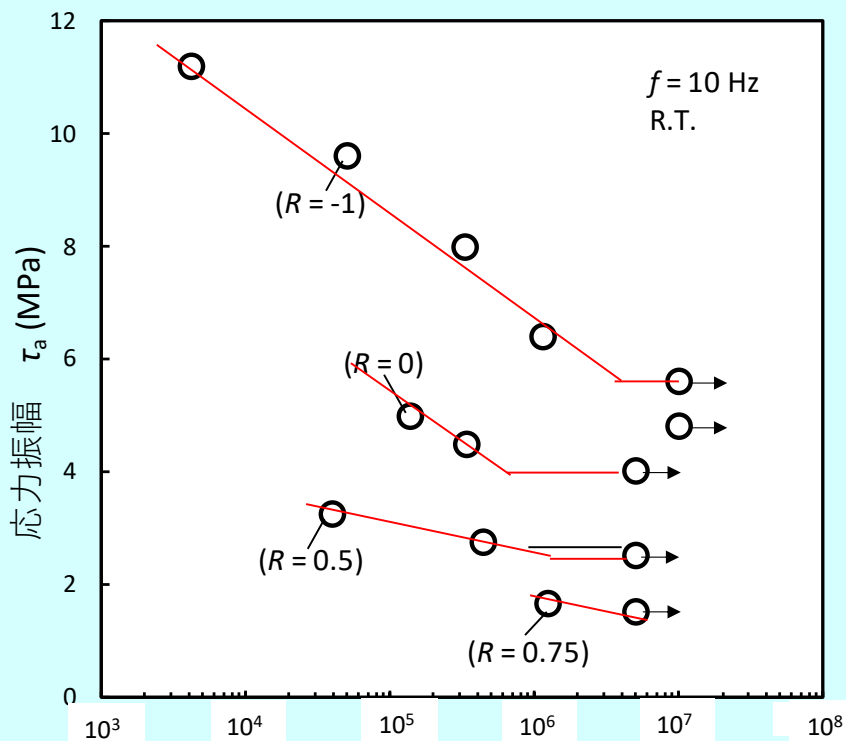
(両対数線形)

σ : 強度
 K : 材料定数
 n : 加工硬化指数
 m : ひずみ速度感受性指数
 ε : ひずみ
 $\dot{\varepsilon}$: ひずみ速度 ($d\varepsilon/dt$)

変形, 破壊の
メカニズムが
働くには時間
がかかる

JISで強度試験の試
験速度を指定

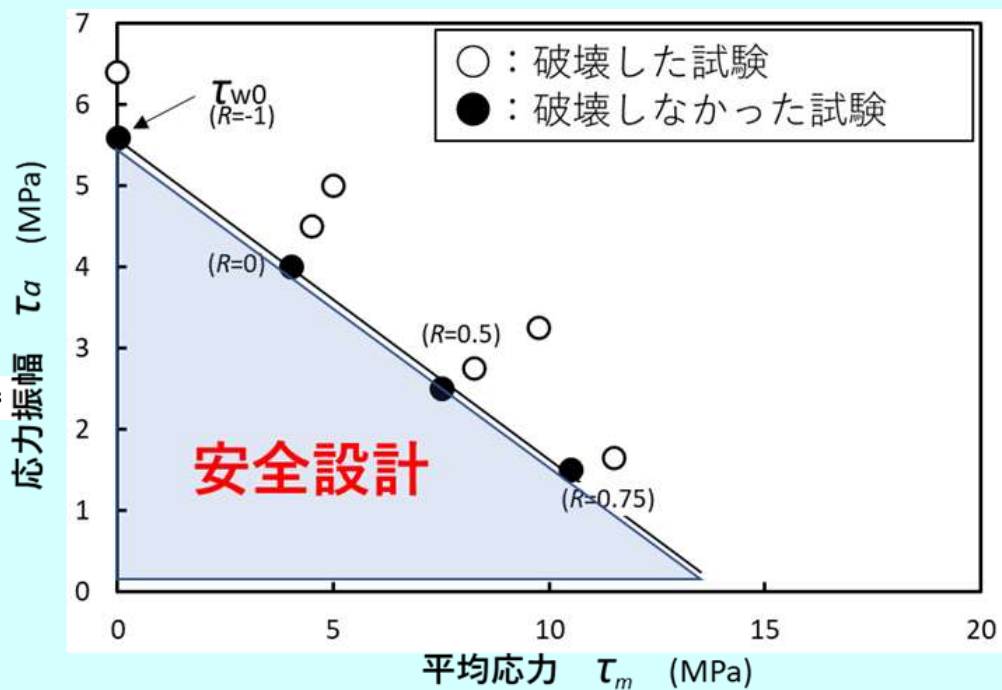
2. 繰返しひずみを受けたLJの残存強度



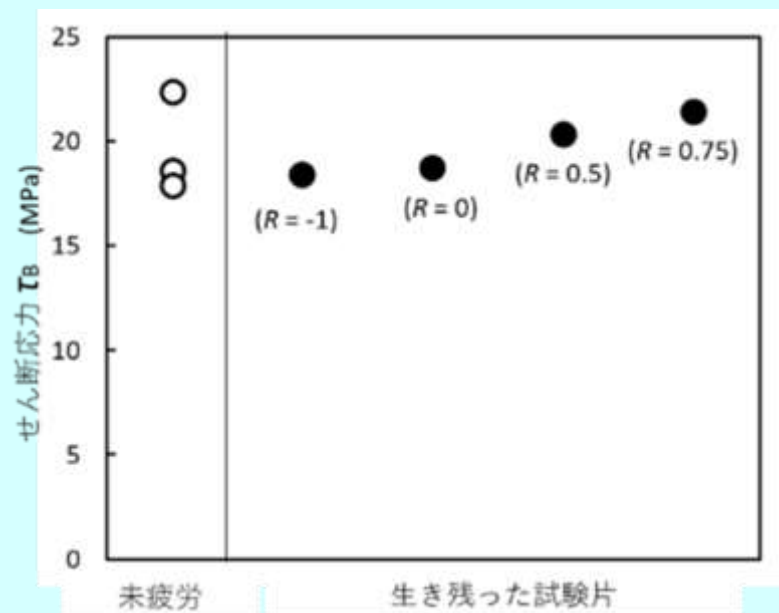
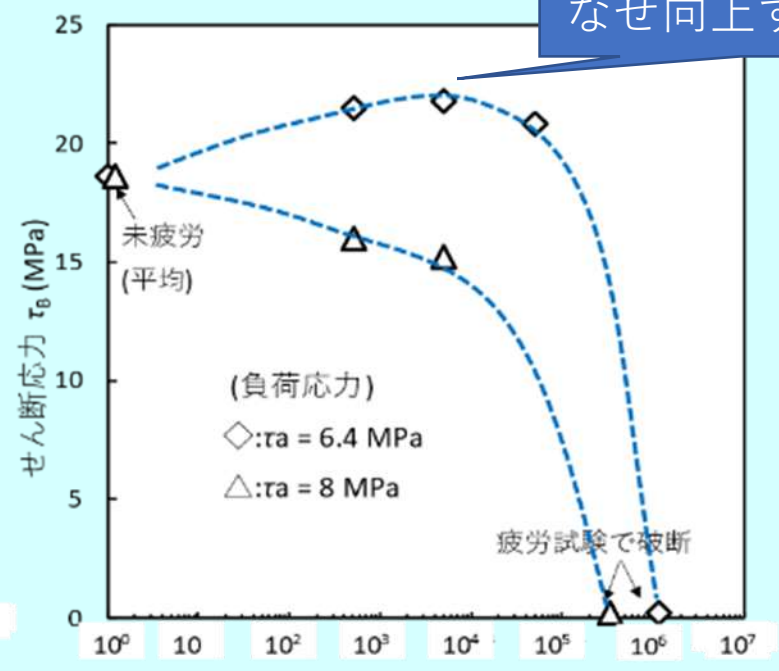
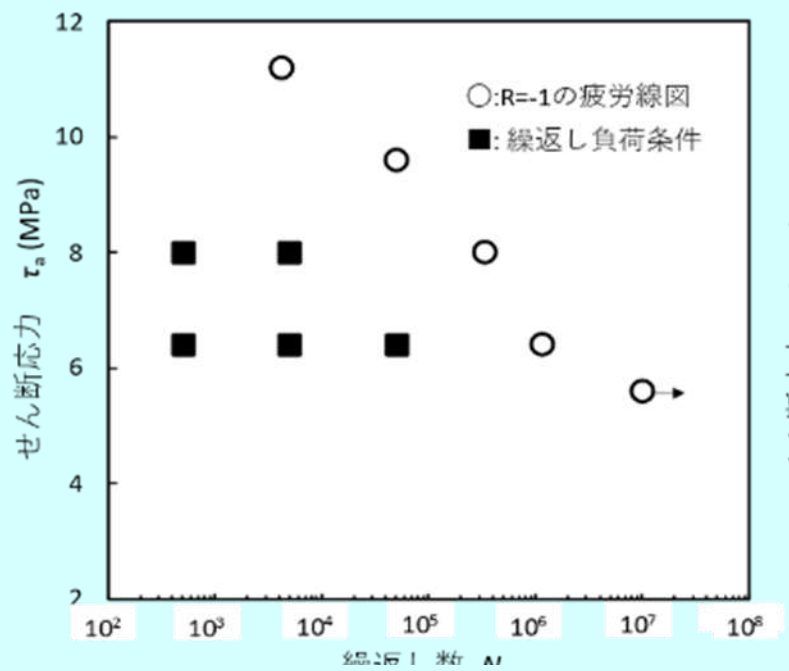
WLJ試験片
(ダブルラップ
ジョイント)



耐久限度曲線

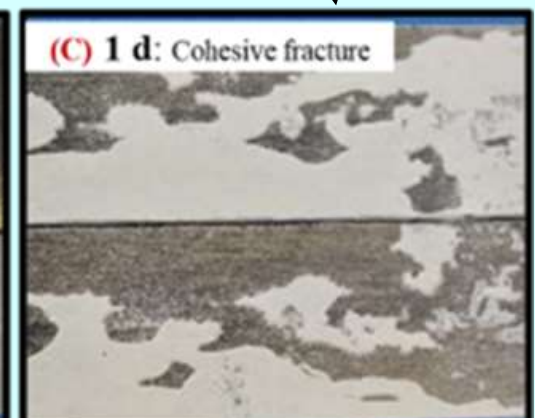
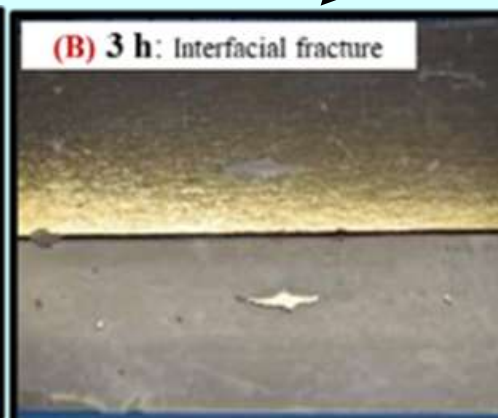
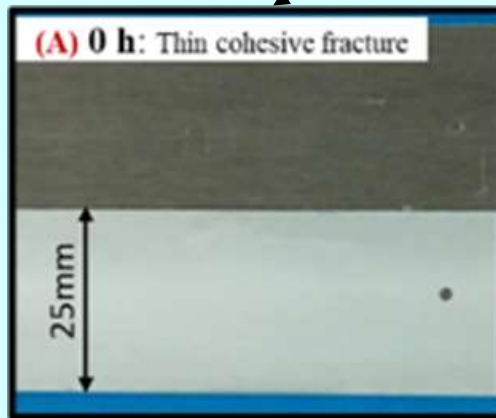
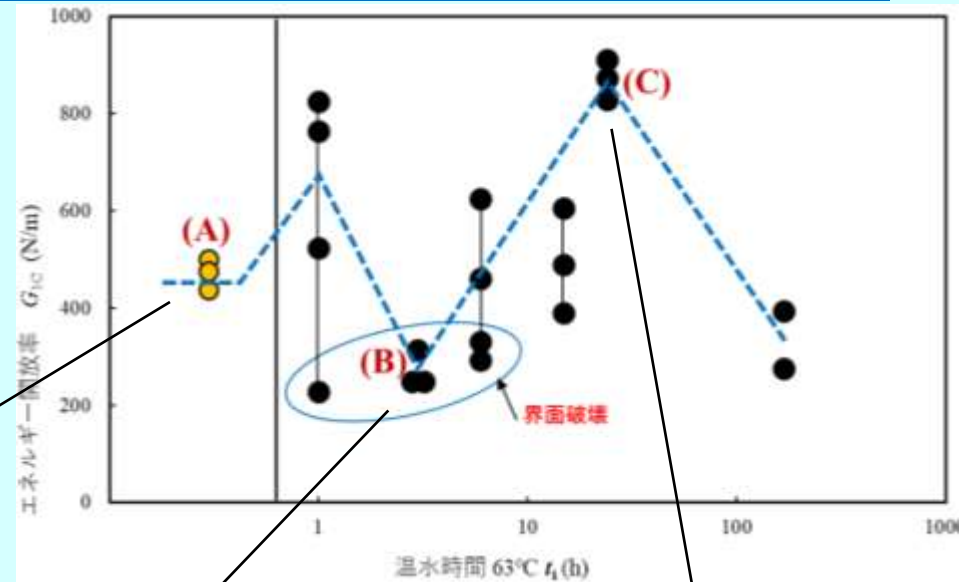
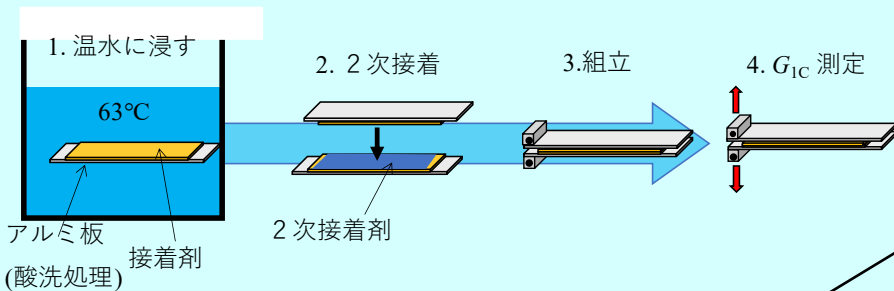


なぜ向上するのか？

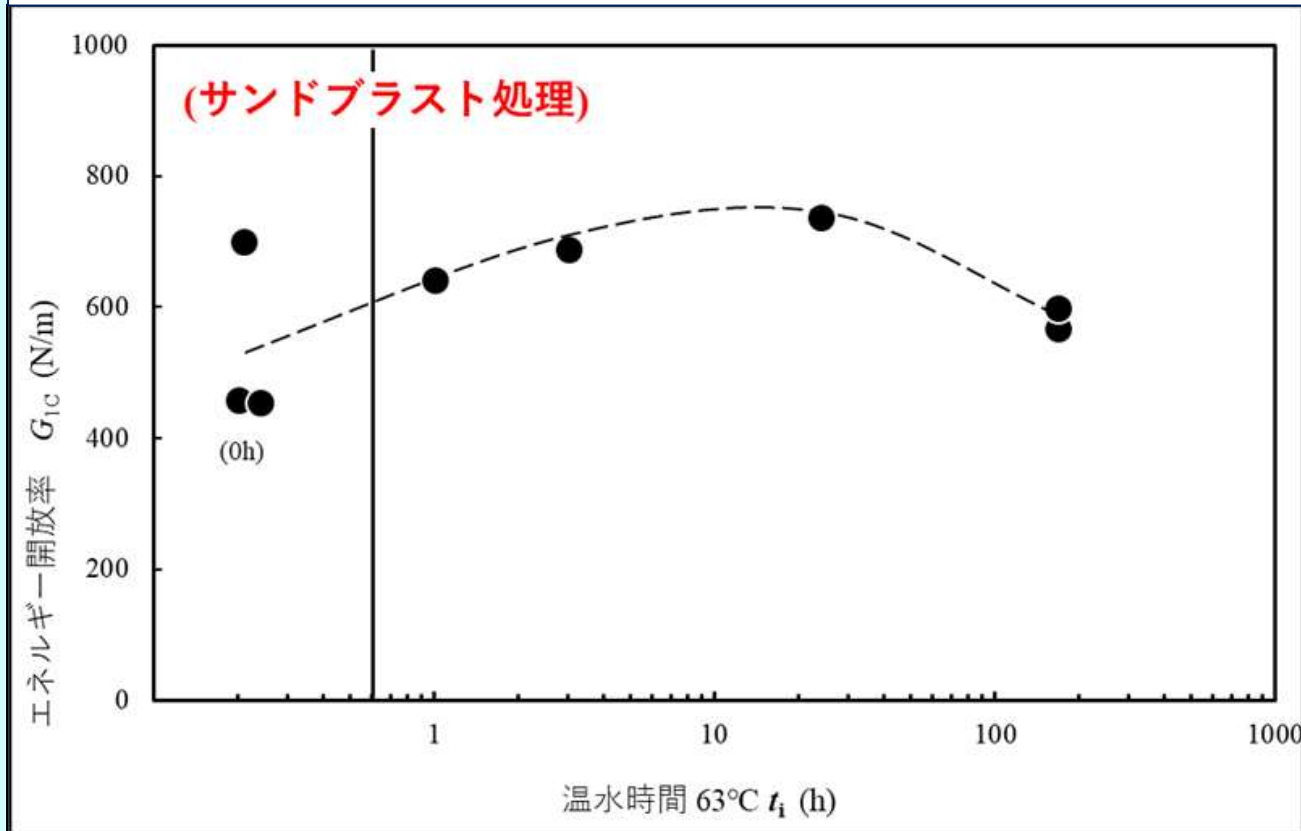


【これらの結果から導かれる結論を書け】

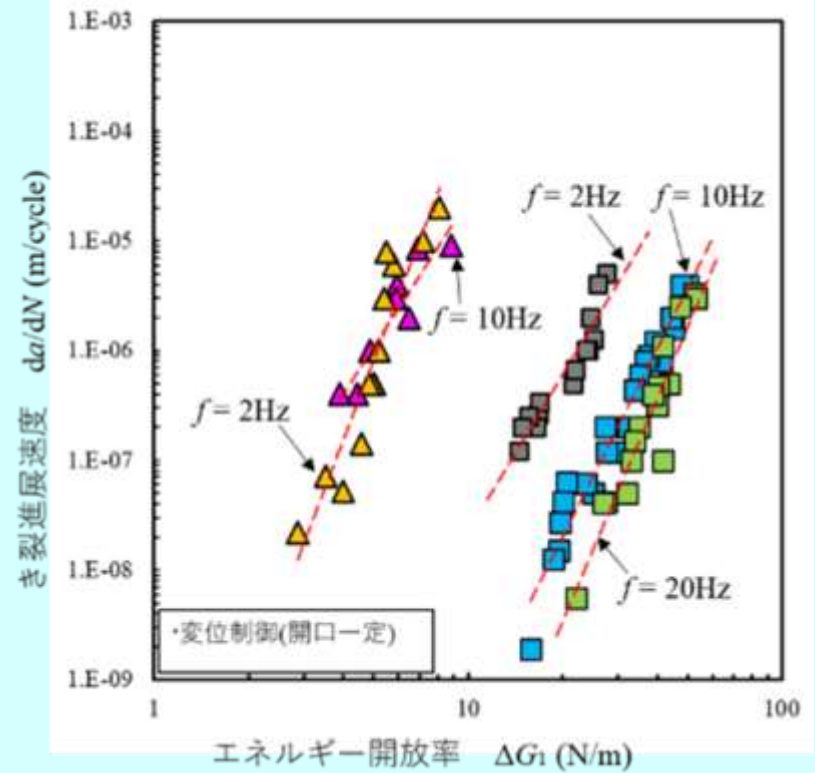
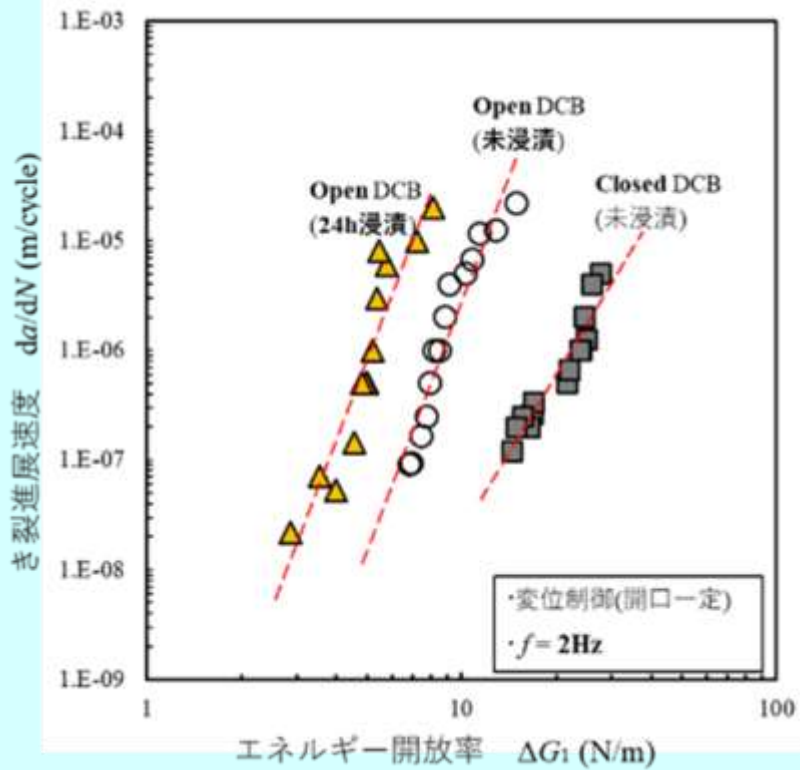
3. DCB試験片のエネルギー解放率と き裂進展速度の関係



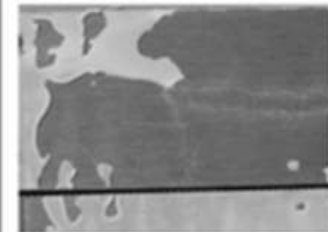
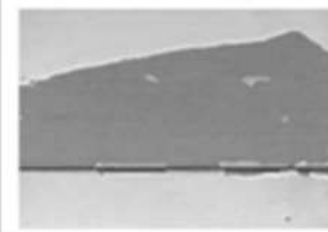
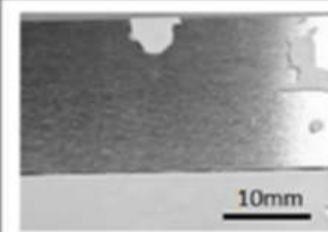
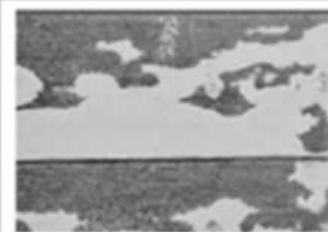


アルミ板の**表面処理**を変えて同じ実験



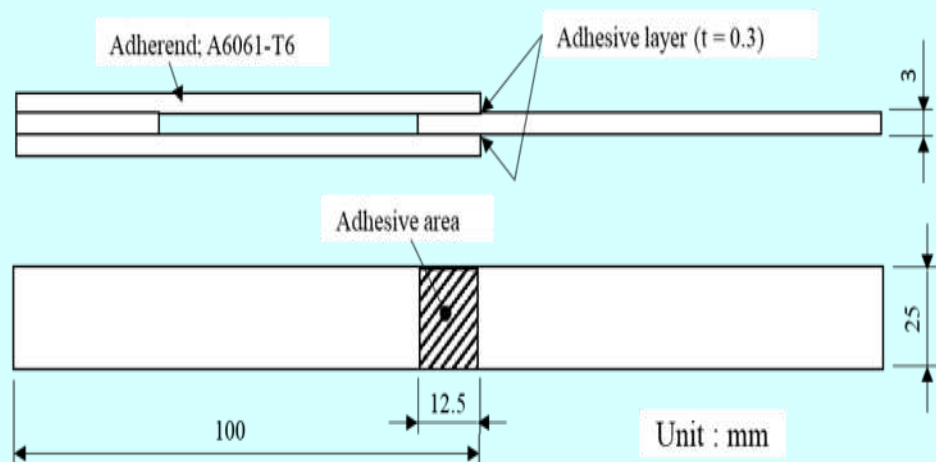
ブラスト処理による**アンカー効果**
→凝集破壊, G_{1c} 良好



	疲労試験 (繰返しひずみ) 	G_{IC} test 開口速度一定 
劣化なし DCB		
劣化 オープン DCB		

【これらの結果から導かれる結論を書け】

4. 高温強度の正体，なぜ強度は温度に影響をうけるのか。



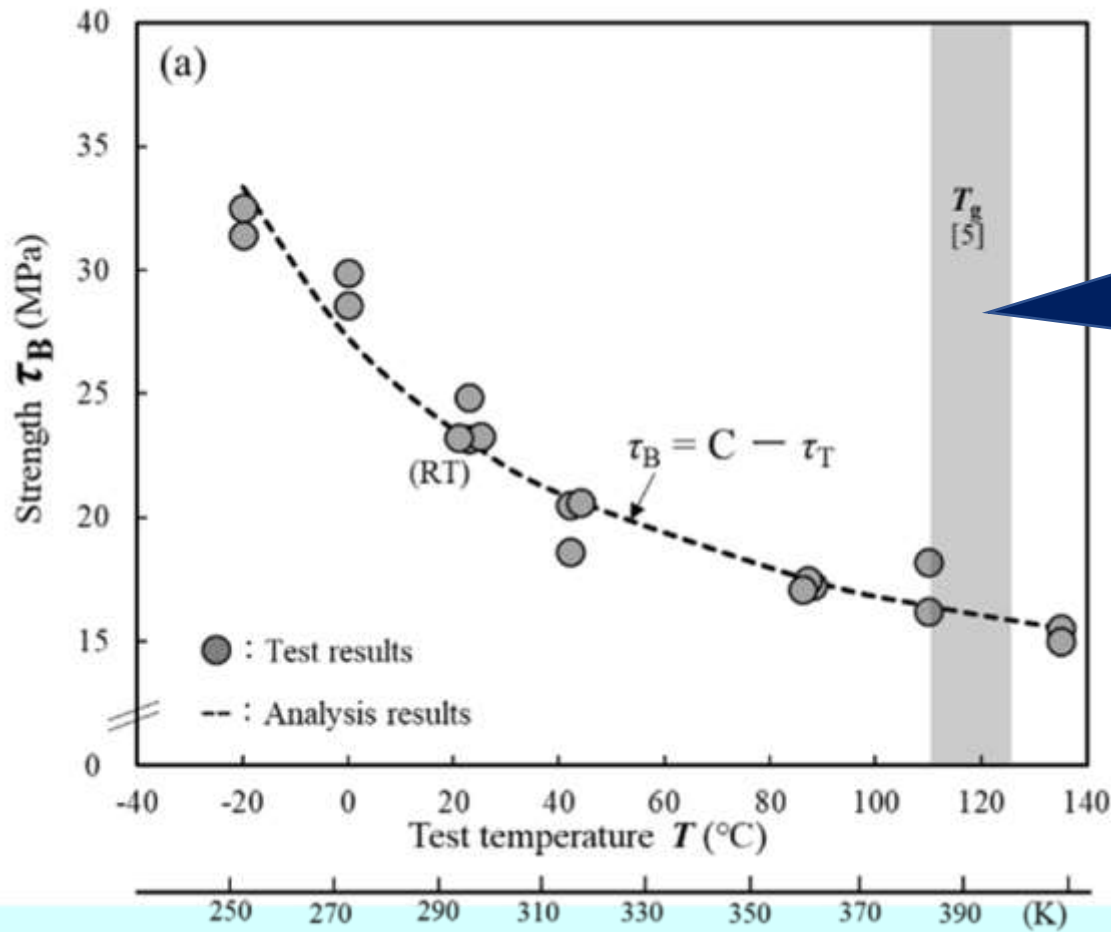
【接着剤】 CTBN配合熱硬化性
エポキシ系接着剤

【硬化条件】 被着体酸洗
→180°C-1h

【機械的特性】

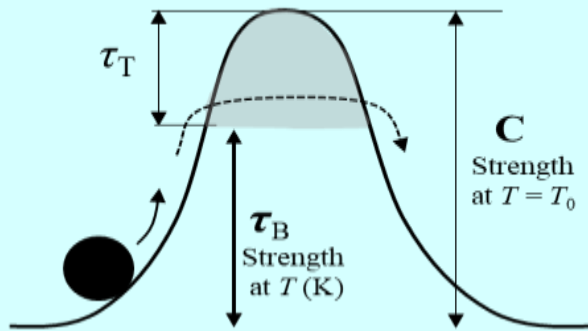
- ・引張強度(バルク) 27.8 Mpa
- ・ヤング率 1100MPa
- ・Tg点 110-125°C

高温大気中**引張試験**
(-20~135°C)

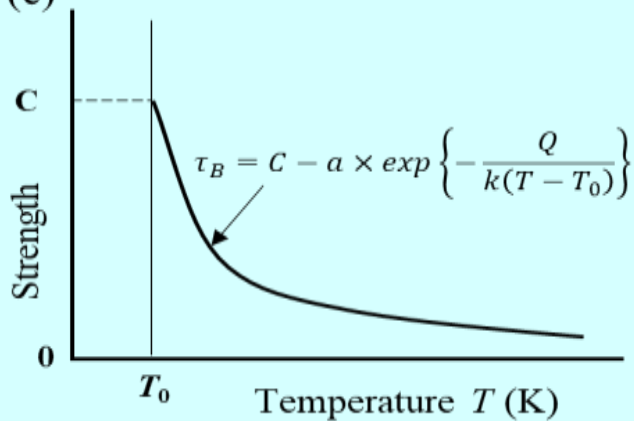


T_g点 (ガラス遷移点)
 ヤング率, 強度等が低下する遷移領域

(b)



(c)



$$p(n) = \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \leftarrow \text{アレニウス式}$$

($p(n)$: 欠陥の存在確率、 Q : 活性化エネルギー、 k : Boltzmann定数)

$$\tau_{T'} = a \cdot p(n) = a \cdot \exp\left(\frac{-Q}{kT'}\right)$$

\leftarrow 強度に変換

$$T' = T - T_0, \leftarrow \text{温度を補正}$$

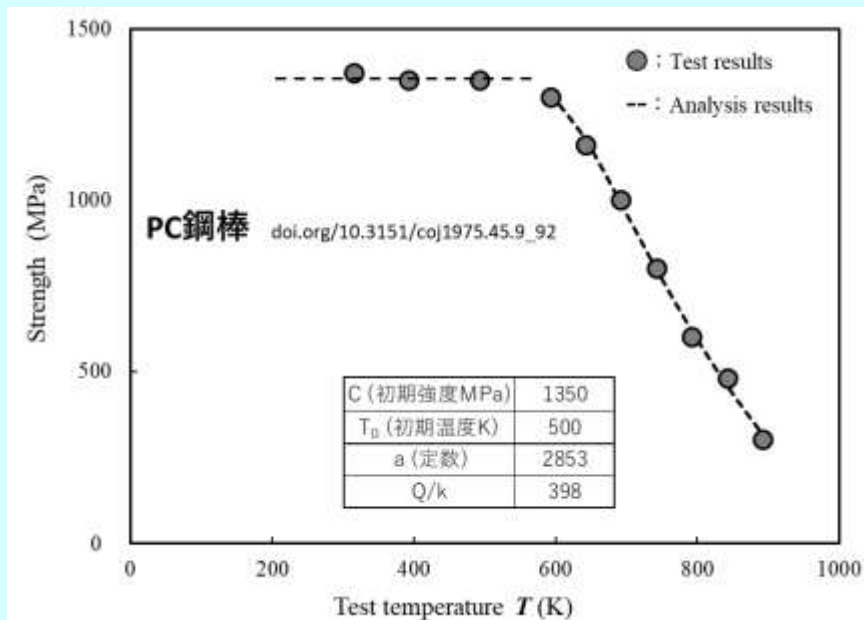
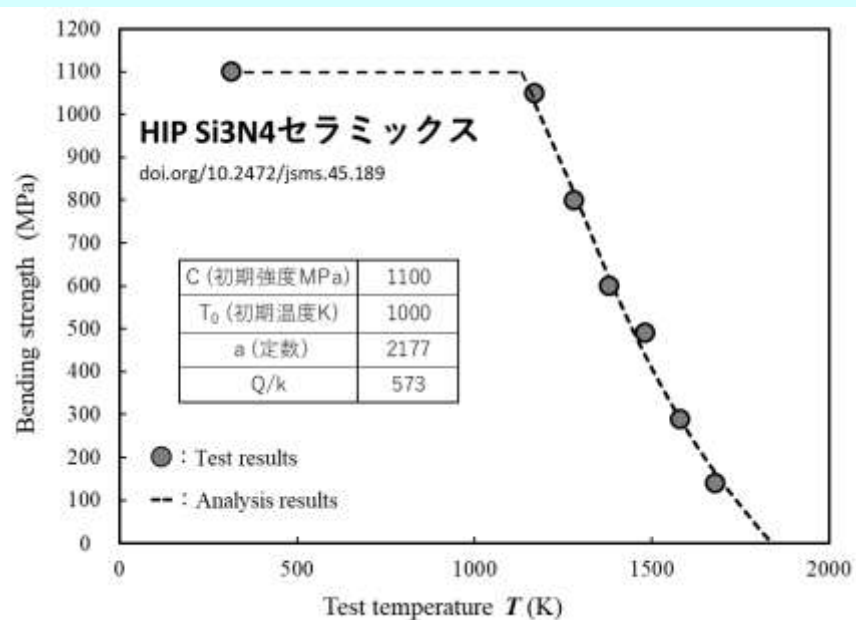
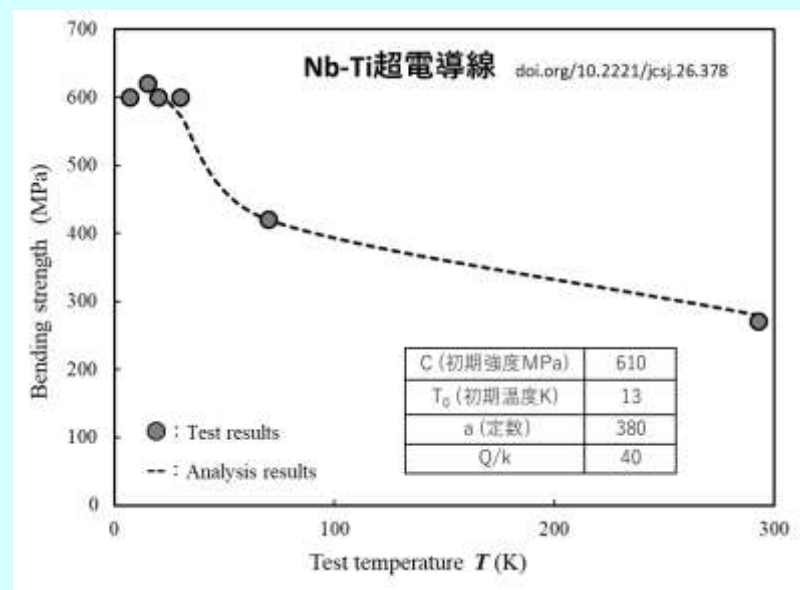
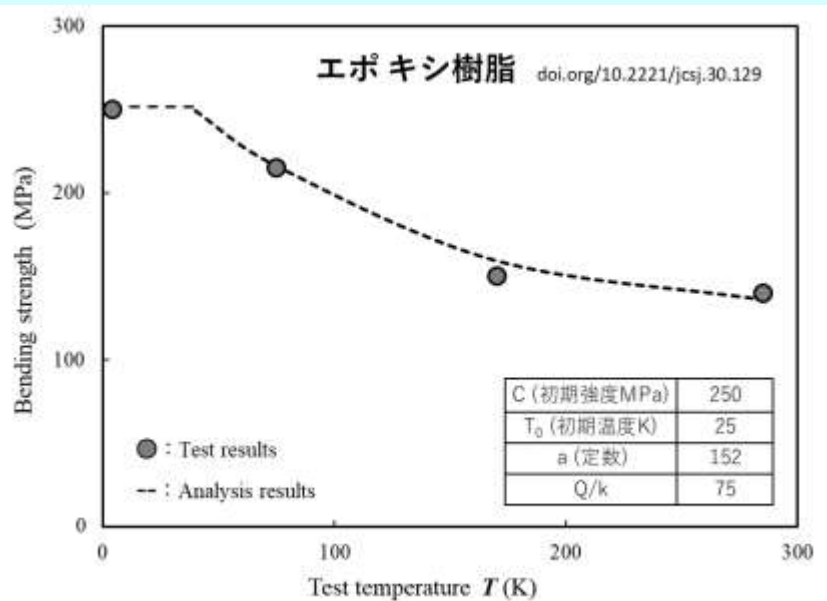
(T_0 : 強度に影響を与えない最大温度)

$$\tau_T = a \cdot \exp\left(\frac{-Q}{k(T - T_0)}\right) \leftarrow \text{熱活性による}$$

強度低下

$$\tau_B = C - \tau_T \quad \leftarrow \text{温度} T \text{ の強度}$$

解析式の適応例



ありがとうございました。
(ご質問, お問い合わせはメールでお願いします)

