

## 車体構造の信頼性を支える 新たな接合評価技術の展開

開催日：2013年11月20日（水）

会 場：発明会館

主 催：公益社団法人 自動車技術会

企 画：疲労信頼性部門委員会

# 高信頼性接着の基本条件と強度・耐久性の評価、信頼性保証技術\*

原賀康介<sup>1)</sup>

Requirement of high reliable adhesive bonding, Evaluation of strength and durability and Reliability assurance technology.

Kosuke Haraga

**KEY WORDS: (Standardized) Materials, Adhesive, Joining, Strength, Durability, Reliability**

## はじめに

高信頼性接着とは、強度、耐久性に優れ、品質ばらつきが少なく、しかも高い生産性で効率の良い接合組立ができる接着のことである。ところが、「高い信頼性を確保する」には何を考え、何を行えばよいのか、ということになると曖昧なことが多い。そこで、ここでは、高信頼性接着の基本条件と、それを達成する手段としての表面改質について説明する。また、接着の耐久性評価試験にはあまり知られていない重要なポイントがある。この点についても説明する。

## 1. 高信頼性接着の基本条件

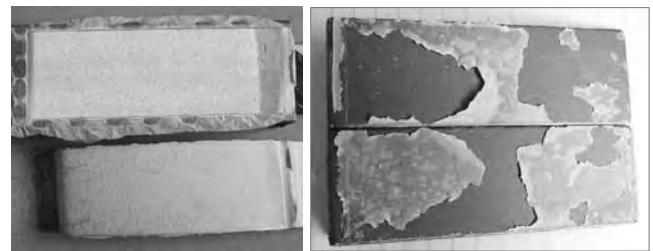
### 1.1 破壊状態

#### 1.1.1 凝集破壊と界面破壊

良好な接着ができているかどうかは、接着したものを破壊して判定するのが一般的である。破壊状態には、**図1**のように、接着剤の内部で破壊する凝集破壊と接着剤と被着材料の接合界面で破壊する界面破壊とがある。通常の接着で最も多く見られるのは界面破壊である。被着材料の接着表面付近は、**図2**に示すように、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、界面破壊の場合には接着強度のばらつきが大きくなり、適正な破壊状態とはいえない。一方、接着剤の内部で破壊する凝集破壊は接着剤の物性で決まるため、接着強度のばらつきは小さく、理想的な破壊状態である。

#### 1.1.2 凝集破壊率

**図3**<sup>1), 2)</sup>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。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(SGA)ハードロック G-671-17(電気化学工業(株)製)、測定はせん断試験である。この結果では、凝集破壊率が 40%以下に低下し、界面破壊が 60%以上に増加すると低強度のものが多く出現している。この低強度のものが接着不良へとつながることとなる。筆者が測定した複数の事例でも凝集破壊率が 40%以上になると低強度のものは出現しにくい結果となっている。



(A)凝集破壊 (B)界面破壊

図1. 凝集破壊と界面破壊

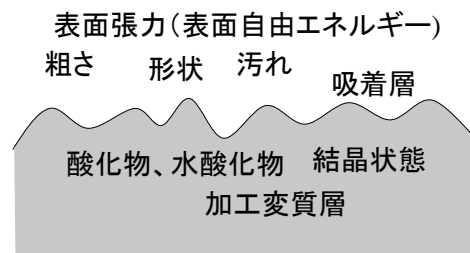


図2. 被着材料の表面付近の接着に影響する因子

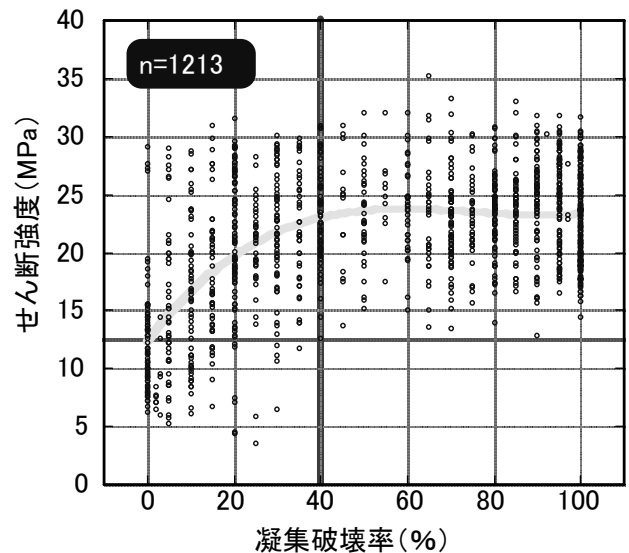


図3. 凝集破壊率と接着強度のばらつきの一例

#### 1.1.3 要求強度が低ければ界面破壊でも良いか

「界面破壊でばらつきが大きく接着強度が低くても、接着したい部位に必要な接着強度は非常に低いので、十分な安全率がとれているから大丈夫」という意見を聞くことがある。これは本当に問

\* 2013年11月20日 自動車技術会シンポジウムにて発表。

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

題はないのだろうか。

表1<sup>1-3)</sup>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）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測定結果である。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（ハードロック HLS-29）である。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。

外力による繰返し疲労や温度変化による冷熱繰返しに加わる場合には、外力による応力や熱応力は接着部の端部の界面に集中するため、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。図4<sup>3)</sup>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。試験片は表1と同じで、せん断繰返しである。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、低温を繰返す冷熱繰返し試験においても同様である。

表1. 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測定例

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

## 1.2 接着強度のばらつき指標

### 1.2.1 変動係数 CV

接着強度のばらつきを表す指標として、一般に標準偏差 $\sigma$ が用いられるが、平均値 $\mu$ が異なる複数の系のばらつきを比較するには不便である。そこで、平均値 $\mu$ に対する標準偏差 $\sigma$ の割合を示す変動係数  $CV (= \sigma / \mu)$  を用いる。

図5<sup>4)</sup>に、2種類の接着剤のせん断接着強度の度数分布と変動係数  $CV$  の比較の例を示した。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と一液加熱硬化型エポキシ系、測定はせん断試験である。いずれの接着剤も平均強度は非常に高いが、ばらつきの程度は大きく異なっている。二液室温硬化型変性アクリル系接着剤は、変動

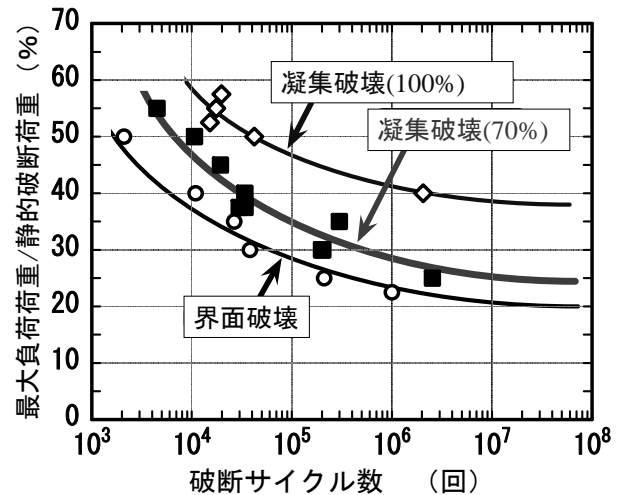


図4. 凝集破壊率の向上による疲労特性の向上効果

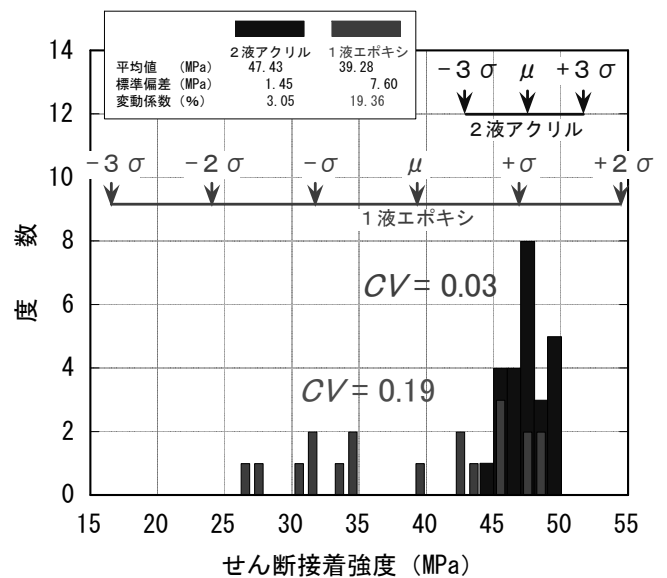


図5. 2種類の接着剤のせん断接着強度の度数分布と変動係数  $CV$  の比較

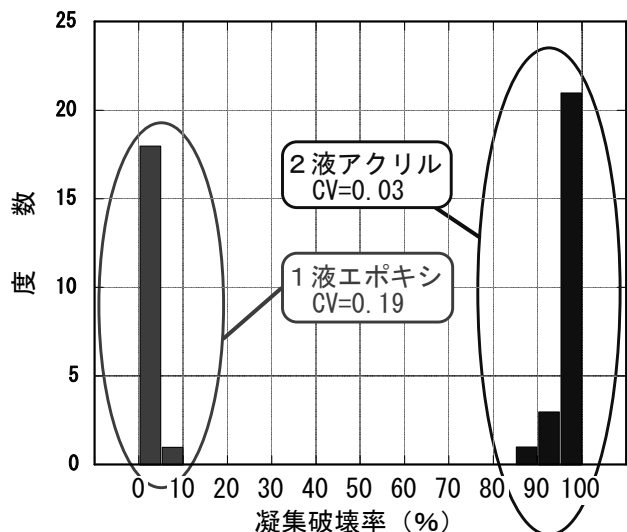


図6. 2種類の接着剤の凝集破壊率の度数分布と変動係数  $CV$  の比較

係数  $CV$  が 0.03 でばらつきが非常に小さいが、一液加熱硬化型エポキシ系接着剤では、変動係数  $CV$  は 0.19 でばらつきが大きい。図 6<sup>3, 4)</sup> は、図 5 の横軸を凝集破壊率に変えた場合の度数分布の比較である。変動係数  $CV$  が小さい二液室温硬化型変性アクリル系接着剤はほぼ完全な凝集破壊であるが、変動係数  $CV$  が大きい一液加熱硬化型エポキシ系接着剤ではほぼ完全な界面破壊となっている。これらの結果より、凝集破壊率と接着強度の変動係数  $CV$  には相関があると考えられる。

### 1.2.2 変動係数 $CV$ はどのくらいなら適当か

#### (1) 接着強度の分布

接着強度は、図 3 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ついている。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、一般に正規分布となる。図 3 で、凝集破壊率が低く界面破壊が多い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。

#### (2) 多数個接着した場合の最低強度はどのくらいか—ばらつき係数 $D$ —

多数個接着した場合に、2 番目の低強度品の強度が平均強度に対してどのくらい以上の割合であるかを正規分布の分布関数から簡単に求める図を図 7<sup>1-4)</sup> に示した。この最低強度品と 2 番目の低強度品の境目の強度の平均強度に対する割合を「ばらつき係数  $D$ 」と呼ぶ。図中の直線の傾きは低強度品の確率によって変化している。確率が一定の場合でもばらつき係数  $D$  は、接着強度の変動係数  $CV$  によって変化する。

接着接合物が劣化すれば、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の増大と考えると、劣化後の変動係数は、図 7 中に記入したように、初期の変動係数の  $k$  倍に増大すると考えられる。 $k$  は、筆者がこれまでに評価し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。

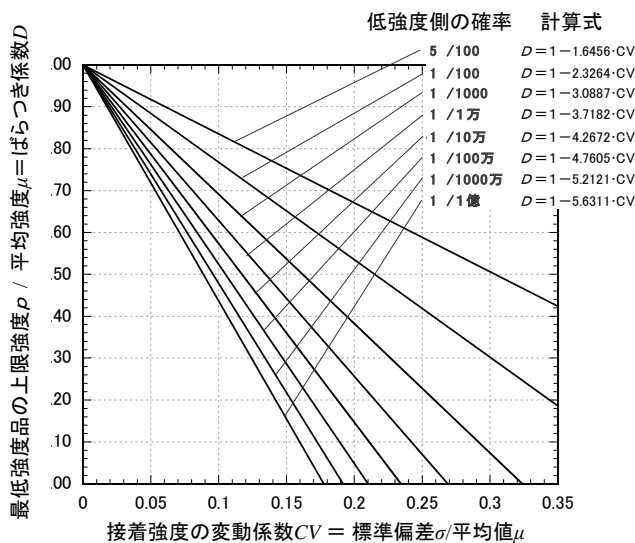


図 7 接着強度の変動係数  $CV$  と低強度側の確率からばらつき係数  $D$  を求める関係図

### (3) 変動係数 $CV$ はどのくらいなら適当か

劣化後においても、ばらつき係数  $D$  は 0.4 程度は確保しておきたい。図 7 を用いて、各確率においてばらつき係数  $D$  が 0.4 以上となる変動係数  $CV$  を求めると表 2 のようになる。この結果より、信頼性の高い接着を行うためには、初期の変動係数  $CV$  は 0.10 以下であることが必要と言える。

表 2 劣化後のばらつき係数  $D \geq 0.40$  となる変動係数

確率	劣化後の変動係数 $CV_y$	初期の変動係数 $CV_0$
1/1万	<0.16	<0.11
1/10万	<0.14	<0.09
1/100万	<0.12~0.13	<0.08~0.09
1/1000万	<0.11~0.12	<0.07~0.08

### 1.3 高信頼性接着の基本条件 (まとめ)

これまでに述べたように、高信頼性接着を実現するためには、次の二点を満足する必要がある。

- (1) 界面破壊を少なくして凝集破壊の割合 (凝集破壊率) を高くすること。凝集破壊率は 40% 以上を確保すること。
- (2) 接着強度の変動係数  $CV$  をできるだけ小さくする。初期状態における変動係数は、0.10 以下にすることが必要である。

## 2. 接着部の弱点と対策

### 2.1 接着部の弱点

図 8 に示すように、接着剤の硬化収縮や硬化後の冷却過程で生じる応力、使用中の温度変化や外力によって生じる応力は、接着部端部の界面で最も大きくなる。界面破壊しやすい状態では、界面での結合力が作用する応力に負けて破壊に至ることとなる。また、外部からの水分は接着界面に最も浸入しやすく、そのため界面破壊しやすい状態では、界面に容易に水分が浸入して劣化することとなる。

表面処理や表面改質を行って界面での接着性を高めて、接着界面での破壊を避けて凝集破壊に持って行くことの重要さは上記の点からも明白である。

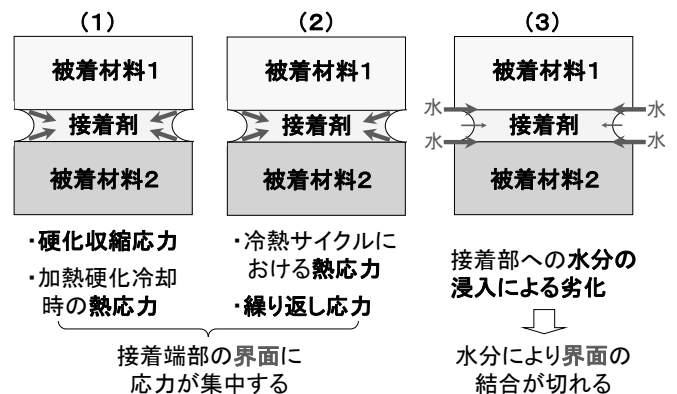


図 8. 接着剤の端部界面は接着部の弱点

### 2.2 界面での結合強化の方法—表面改質—

#### 2.2.1 表面改質の目的

表面改質は、表面張力が低くて接着しにくい被着材料の表面を改質することによって、良好な接着ができる状態に変化させることである。即ち、被着材料表面に極性の高い基を生成させて表面張力を高くして、接着剤との強固な結合をさせるものである。表面張力は、一般に、36 mN/m (dyne/cm) 以上有れば良好な接着ができ、38 mN/m 以上有れば信頼性の高い接着ができていると言える。

### 2.2.2 表面改質の方法

表面改質には薬品を用いる湿式法と、薬品を用いない乾式法がある。乾式法としては次のような方法がある。

- (1) 短波長紫外線 (FUV) 照射
- (2) エキシマ光照射
- (3) コロナ放電
- (4) 大気圧プラズマ処理
- (5) 火炎処理

### 2.2.3 表面改質のメカニズム

光のエネルギーは波長が短いほど大きい。一方、各種の分子は結合エネルギーを有している。分子の結合エネルギーより強いエネルギーの光が当たれば、結合は解離される。図9<sup>5)</sup>に、各種分子の結合エネルギーと各種波長の光エネルギーとの関係を示した。

図10に、短波長紫外線照射によるプラスチックの表面改質のメカニズムを示した。他の表面改質法も基本的なメカニズムは類

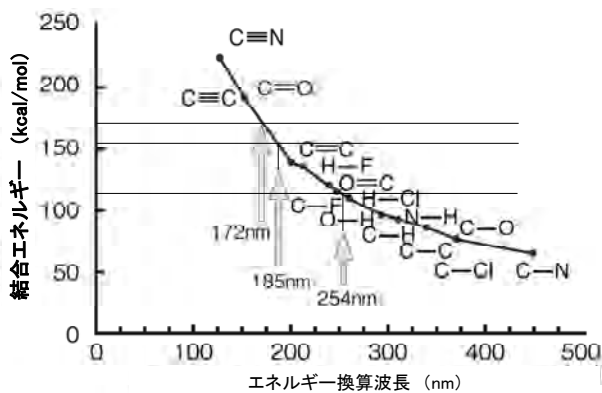


図9. 各種分子の結合エネルギーと各種波長の光エネルギーとの関係

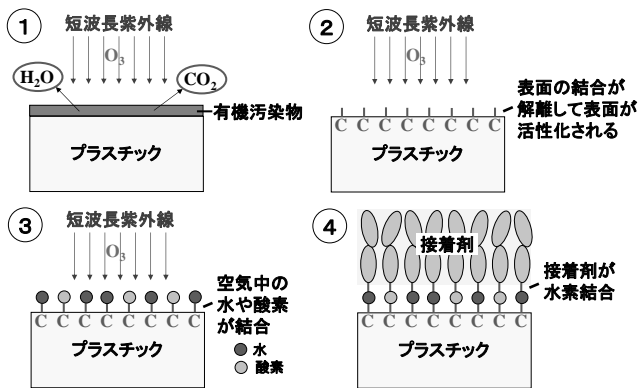


図10. 短波長紫外線照射によるプラスチックの表面改質のメカニズム

似である。まず、空气中で波長の短い紫外線を照射すると、空气中の酸素がオゾンとなる。オゾンは酸化力が強いので、紫外線の持つエネルギーとオゾンによって、被着材料表面に付着している有機物の汚れは二酸化炭素と水に分解されて空气中に飛散し、清浄な表面が現れる。次に、清浄になったプラスチックの表面に短波長紫外線が照射されると、紫外線のエネルギーによってプラスチックの表面付近の分子の結合が切断され活性化状態になる。活性化表面はすぐに空气中の水分や酸素などと結合を起し、プラスチックの表面に極性の高い基が生成される。ここに接着剤を塗布すると、接着剤と活性化基との間に水素結合などの強力な分子間結合が形成される。

### 2.2.4 表面改質の効果

図11<sup>6)</sup>に、PPSおよびPBTにおける紫外線照射時間と表面濡れ指数(表面張力)、接着強度の向上効果の例を示した。

金属においては、オゾンによる酸化物の生成も起こるが、酸化しない金属やガラスなどにおいても短波長紫外線やプラズマを照射により表面張力は大きく増加し、接着性は大きく向上する。これは、エネルギーの高い光が表面に当たっている間は、表面が励起された状態で非常に活性化状態になっており、空气中の水分

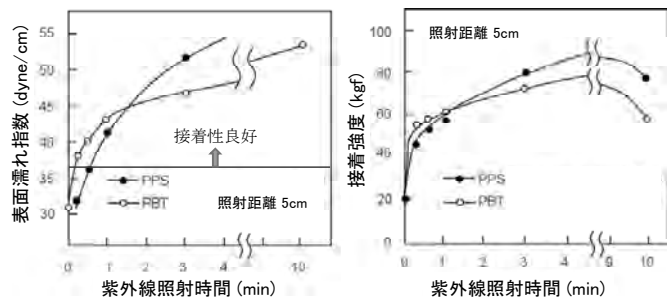


図11. PPS、PBT への短波長紫外線照射における照射時間と表面濡れ指数と接着強度の経時変化

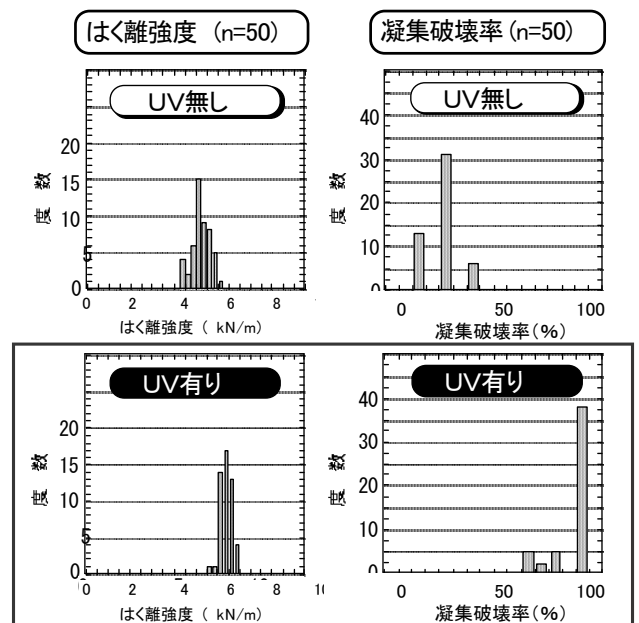


図12. ステンレス鋼板への短波長紫外線照射による接着強度、ばらつきと凝集破壊率の向上

や酸素などが表面に吸着しやすくなるためと考えられる。ステンレスは材料ロットによる接着性の変化が大きい材料であるが、**図 12** に示したように、短波長紫外線の照射により接着強度の向上と強度ばらつきの低減、凝集破壊率の向上が確認できる。

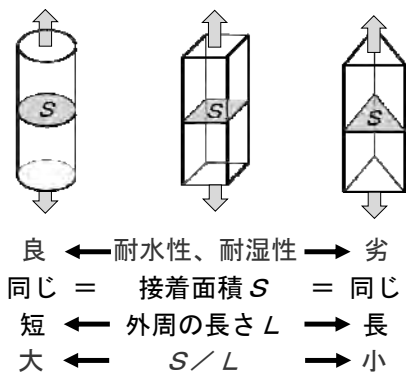
### 2.2.5 表面改質後の接着可能時間

表面改質後の表面状態は時間とともに変化し、表面張力の低下や汚れの付着が起こる。プラスチックの場合は、表面改質により表面の分子構造自体が変化しているため、1週間程度放置しても、表面改質前の表面張力までもどることはない。金属やガラスでは時間経過による変化が早く、処理後数時間で表面張力はかなり低下する。表面張力の低下は、被着材料の材質、表面状態、放置環境により異なる。

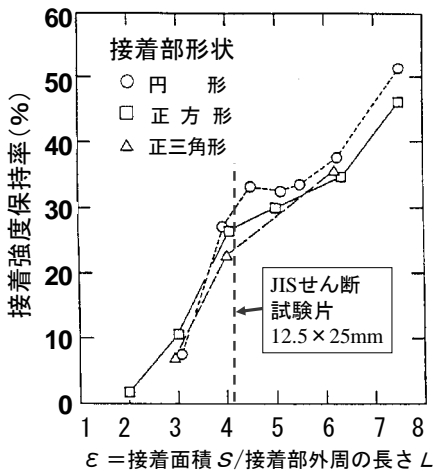
## 3. 耐久性評価の盲点

### 3.1 水分劣化における接着部の寸法・形状の影響

**図 13** は、接着部が円形、正方形、正三角形の金属突き合わせ引張り試験片の接着部を表したものであり、接着面積はいずれも  $S$  で同一である。これらの試験片を同一温度の水中に同一時間浸漬した後接着強度を測定した場合、劣化の程度は同じであろうか。結果は、円形が最も劣化が少なく、正三角形が最も劣化が大きい。これは、被着材料が水分を通さない場合は、水分は接着部の外周から接着内部へ拡散していくため、接着部の外周の長さ  $L$  が長いほど同一時間で接着部に浸入する水分の量が増加するためである。接着面積  $S$  が大きいほど、接着部の外周の長さ  $L$  が短いほど



**図 13. 接着部の形状と水分劣化性**



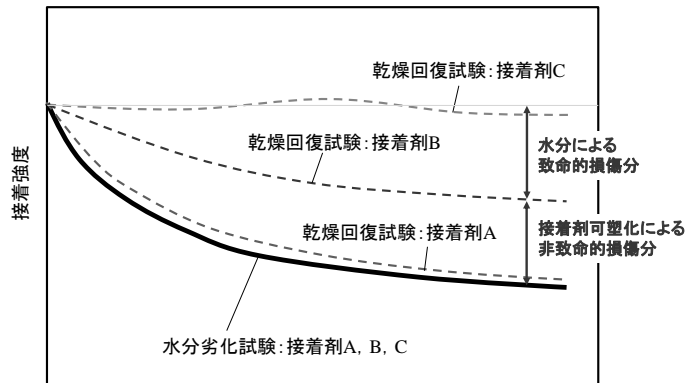
**図 14.  $S/L$  と接着強度保持率の関係**

耐水性に優れる。

**図 14** は、接着部が円形、正方形、正三角形の種々の寸法の突き合わせ引張り試験片を、80°C90%RH 雰囲気中に5日間暴露した後の接着強度保持率と [接着面積  $S$  / 接着部の外周の長さ  $L$ ] の関係である<sup>3, 7)</sup>。接着部の設計を行う際には極力  $S/L$  を大きくすることが耐水性の向上に効果的である。JIS や ASTM, ISO などの引張りせん断試験片の  $S/L$  は 4.17 である。製品の接着部の寸法が 5mm×5mm の正方形の場合には  $S/L$  は 1.25 となり、標準試験片での評価結果より大きく耐水性が劣ることとなる。標準試験片による評価試験結果を鵜呑みにすると製品で思わぬ不良を生じさせることとなる。

### 3.2 耐水性試験における乾燥後の強度回復性の評価

高湿度中に暴露すると接着部に水分が侵入し接着強度は低下するが、乾燥して水分を追い出すと接着強度はある程度回復する。接着強度の回復の程度は接着剤、被着材、表面状態により異なる。乾燥しても接着強度が回復しない部分は、水分の侵入により被着材と接着剤の界面での結合が破壊されるような致命的な損傷を受けた部分で、接着強度が回復する部分は、致命的な損傷を受けていないことを意味している。**図 15** に示すように、高湿度暴露では3種類の接着剤とも同一保持率まで低下しても、乾燥による強度回復試験を実施すると回復性に差が見られることが多く適切な判定が可能となる。乾燥による強度回復を評価して回復性の高いものを選定することは、接着剤、被着材、表面処理法の選定にあたって非常に有効であり重要である。



水分劣化試験暴露期間

**図 15. 水分劣化試験後と乾燥回復試験後の接着強度の変化**

### 3.3 クリープと水分の複合劣化

クリープ耐久性は、負荷応力が大きいほど、温度が高いほど悪くなるが、湿度が加わるとさらに低下する。

**図 16**<sup>8, 9)</sup> は、単純ラップ試験片にせん断応力を負荷して、60°C 5%RH から 90%RH まで相対湿度が異なる雰囲気中に暴露し、破断時間を測定した結果である。被着材料は軟鋼板、接着剤は二液変性アクリル系接着剤である。この結果より、相対湿度が高くなるほど同一応力の負荷において破断時間が短くなることがわかる。

このように、クリープ耐久性に水分は大きく影響するので、クリープ試験は常に多湿状態下で行うよう心がけておかないと、温

度のみでの試験結果から接着設計を行うと思われ失敗を招くことになる。

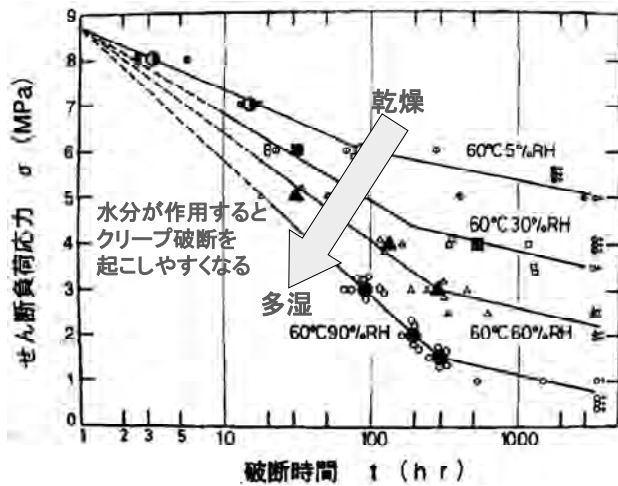


図 16. クリープ耐久性に及ぼす水分の影響

### 3.4 冷熱試験における試験片の形状・寸法

冷熱繰返しは接着の劣化に大きな影響を及ぼす。ヒートサイクルやヒートショックは、接着剤と被着材料との線膨張係数の差によって生じる熱応力によるものであるため、接着部の寸法が大きくなるほど劣化が大きくなる。また、被着材料の厚さが厚い場合や剛性が高い場合には、薄くて剛性が低い場合に比べて接着界面での熱応力は高くなる。接着部の構造による影響も大きい。このため、冷熱サイクル試験を小さな薄板試験片などで行うことは無意味であり、極力実物に近い形での評価試験が必要である。

### 4. 接着強度の実力値はどのくらいか

内部破壊、強度ばらつき、劣化を考慮して接着強度の実力値を試算した。その結果、静的荷重だけが負荷される場合は初期平均強度の1/10、冷熱サイクルが加わる場合は1/11、高サイクル疲労が加わる場合は1/20であった。安全率を1.5倍見ると、設計許容強度は初期平均強度の1/15から1/30、安全率を2倍見ると、設計許容強度は初期強度の1/20から1/40と見込まれる。

## 5. 自動車の材料多様化における接着技術の課題

### 5.1 筆者の基本的考え方

被着材料に合わせて接着剤を開発、選定することは、接着剤の多品種少量化を招くこととなり、接着剤メーカー、ユーザー共に好ましくない。また、次々と開発される被着材料に対応した接着剤の開発は時間的にも不利である。そこで、被着材料の表面を接着性に優れた状態に統一的に改質できる方法を開発し、接着剤は、界面密着性に捕らわれず、接合材として必要なバルク特性を満足させる開発に注力し、接着剤の欠点は併用接合法で解決するのが得策と考える。

### 5.2 接着剤のバルク特性の作り込み

耐衝撃性向上(特に低温)、高温強度向上、内部応力低減などを図るために、高 $T_g$ かつ海/島構造の導入による強靱化、弾性(復

元性)付与と破断伸び率の向上、室温硬化化などに注力する。

### 5.3 被着材料表面の統一的改質法の開発

接着性向上のために、プラズマ処理(大気圧、低圧)、火炎処理などの方法・条件の最適化、プライマーの開発などに注力する。また、複合材料における接着表面の表層破壊を回避する表層部の強化法の開発も必要であろう。

### 5.4 接合部の強度特性の改善

破壊に対する冗長性の拡大、高温における破壊抵抗性の向上などを図るため、併用接合法の特性明確化と活用技術を検討する。

被着材の表層破壊の低減を図るため、接着層内での接着剤の弾性率分布の付与(SGAの配合比変化による弾性率、 $T_g$ の変化の活用など)、接着部における接着層の厚さ分布の付与などを検討して、接着端部での応力(内部応力、外力負荷時)を低減する。

### 5.5 作業性の改善

脱脂レス(油面接着性)、加熱レス(室温硬化)で使用できて、可使時間と固着時間の比率が小さな接着剤(エポキシ:12~16倍、SGA:3~4倍)を用いた併用接合の検討などを行う。ラジカル連鎖反応の追求により、新工法の創出も可能と思われる。

### 5.6 接着評価法の最適化

板/板の引張りせん断試験では樹脂材料接着の適切な強度評価は困難なため、圧縮せん断試験への変更を提案する。くさび衝撃試験においては、多種の被着材料に対応できる試験片形状の検討が必要。信頼性に関しては、内部破壊強度の評価が重要(AEなど)。平均値ではなくばらつきを考慮した統計的扱いも重要。その他、経年劣化の定量的評価法、非破壊検査法の開発も必要。

### おわりに

高信頼性接着の基本条件は、凝集破壊率が高い、変動係数が小さい、接着端部界面での応力が低いことである。接着剤には多くの欠点があるが、被着材料、継手構造、併用接合法などの改良は接着剤の欠点解消に大きく貢献できる。接着剤の改良・開発に過度な期待をするのではなく、相乗効果による最適化に期待したい。

### 参考文献

- 1) 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).
- 2) 原賀康介;「信頼性の高い耐久性評価と寿命予測法」, 工業材料, Vol. 58, No. 2, P. 45, (2010).
- 3) 原賀康介;「電気・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).
- 4) 原賀康介;「最適設計のための接着信頼性評価法」, 日本接着学会誌, Vol. 40, No. 11, P. 564 (2004).
- 5) ウシオ電機(株)エキシマ光照射ユニットカタログ
- 6) 寺本和良, 岡島敏浩, 松本好家, 栗原 茂;「紫外線による表面改質」, 日本接着学会誌, Vol. 29, No. 4, P. 180 (1993).
- 7) 原賀康介, 児玉峯一; 日本接着協会誌, Vol. 16, No. 6, P. 224 (1980).
- 8) 「有機/金属・無機界面のメカニズム」サイエンス&テクノロジー, P. 333-353 (2006).
- 9) 原賀康介, 山田 祥, 児玉峯一; 日本接着協会誌, Vol. 19, No. 8, P. 333 (1983).

### 参考図書

- ・原賀康介; 高信頼性接着の実務, 東京, 日刊工業新聞社, 2013, 198p.
- ・原賀康介; 高信頼性を引き出す接着設計技術, 東京, 日刊工業新聞社, 2013, 260, p