

<総 説>

(受理: 平成 19 年 5 月 14 日)

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

The Fundamentals of High Reliability Adhesive Bonding Design and Evaluation Methods of Durability

原 賀 康 介*
Kosuke HARAGA

1. はじめに

接着剤による接合を製品組立に適用する場合には種々の評価試験がなされる。評価試験の結果に対して、必要強度に対して十分に高い初期強度が得られていれば問題ない、JIS や ASTM, ISO などの標準試験片による耐久性試験で十分な耐久性が認められれば問題ない、と考えるのは一般的と思われるが、それは真に製品の接着部における接着信頼性を表していると言えるのであろうか。答えは No である。高信頼性接着とは、接着強度が高く、強度のばらつきが少なく、耐久性にも優れた接着である。平均強度がどんなに高くても接着強度のばらつきが大きければ低強度のものも含まれているため、不良に繋がることとなる。また、接着耐久性の評価に関しては、一般に知られていない重要な因子も多く、これらを見落として評価試験を行うと思われぬ失敗を起こすことがある。

本稿では、高信頼性接着を行うための基本的条件と耐久性試験における落とし穴について述べるとともに、各種の環境、応力での寿命予測法、耐用年数経過後の接着強度の安全率の定量化法を説明する。

なお、本稿の内容は既に報告した内容^{1,2)}と重複する点も多いが、執筆の機会を得たので改めて掲載するものである。

2. 高信頼性接着を行うための基本的条件

接着強度が高く、強度のばらつきが少なく、耐久性にも優れた接着を高信頼性接着という。高信頼性接着を実現す

るための基本は、接着部の破壊状態が界面破壊ではなく、接着剤中で破壊する凝集破壊であることが必須の条件である。

図1に、凝集破壊率と接着強度の関係の一例(n数1213個)を示した。凝集破壊率が40%以下に低下し界面破壊が増加すると低強度のものが多く出現してくることがわかる。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ことから、初期で確実に40%以上の凝集破壊率が確保できていれば信頼性の高い接着ができていと考えられる。

接着の信頼性を表す指標としては、凝集破壊率と接着強度の変動係数(標準偏差/平均値)を用いるが、凝集破壊率と変動係数にはかなり高い相関がある。信頼性の高い接着を実現するには、変動係数は0.15以下、望ましくは0.10以下であることが必要である。界面破壊が増加すると変動係数は大きくなる。変動係数が0.2以上になるともはや信頼性を論じる事はできない状態である¹⁾。

原 賀 康 介



学位: 工学博士
所属: 三菱電機(株)先端技術総合研究所 マテリアル技術部
役職: 主管技師長
略歴: 1973年京都大学工学部工業化学科卒業, 同年 三菱電機(株)入社, 生産技術研究所, 材料研究所を経て先端技術総合研究所に勤務
現在に至る。
入社以来34年間一貫して接着接合技術の研究・開発に従事。特に、構造接着技術と接着信頼性保証技術の開発に注力。
受賞: 日本接着学会技術賞, 日本電機工業会技術功労賞, 日本接着学会学会賞

*三菱電機(株)先端技術総合研究所 マテリアル技術部
兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1 〒661-8661
Mitsubishi Electric Corporation
8-1-1, Tsukaguchi-honmachi, Amagasaki, Hyogo 661-8661,
Japan

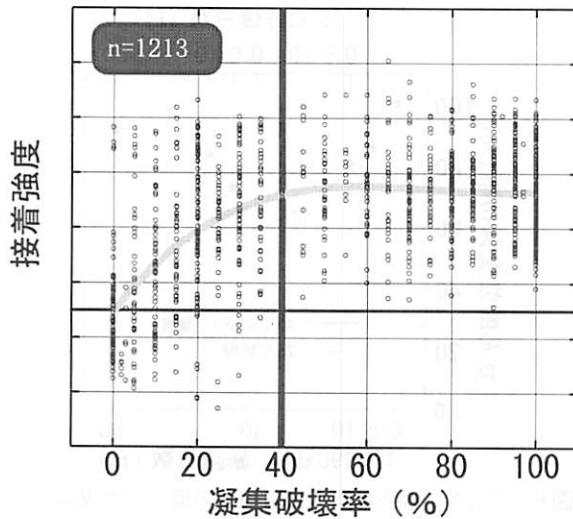


図1 凝集破壊率と接着強度の関係の一例

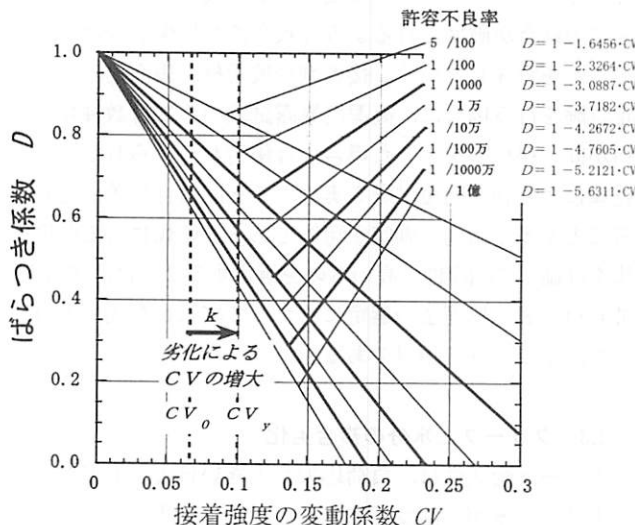
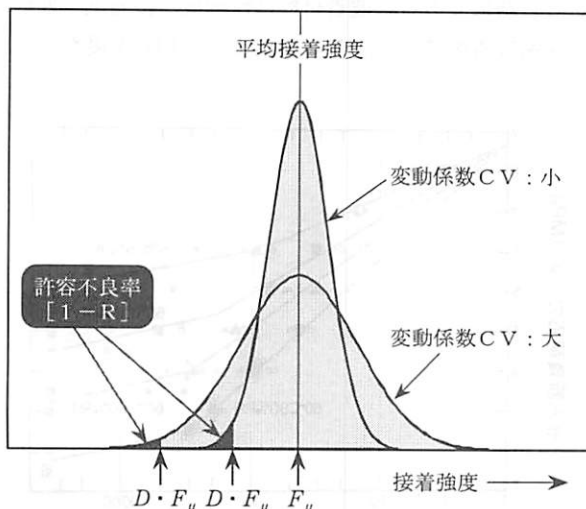
図2 接着強度の変動係数 CV, 許容不良率 $[1-R]$ とばらつき係数 D の関係図3 平均接着強度 F_μ , 許容不良率 $[1-R]$ とばらつき係数 D の概念図

表1 界面破壊と凝集破壊での AE 発生開始強度比と破断までの間の発生回数

破壊状態	サンプル	AE 発生開始強度比	破断までの AE 総発生回数
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 発生開始強度比 = AE 発生開始強度 / 破断強度

図2^{2,3,4)}に、接着強度の変動係数とばらつき係数の関係を示した。接着強度のばらつき係数とは、図3^{2,3,4)}に示すように、平均値に対する許容不良率 $[1-R]$ における接着強度の割合を示す係数である。例えば、許容不良率が $1/10$ 万、変動係数が 0.15 であれば、図2より、ばらつき係数は 0.36 となり、 10 万個に 1 個は平均値の 36% 以下の強度のものがあるという事である。変動係数が 0.2 で許容不良率が $1/10$ 万とするとばらつき係数は 0.15 となり、耐久性まで考えたときに信頼性を論じることができないことは明白である。

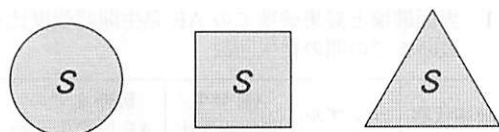
表1¹⁾は、界面破壊と凝集破壊での引張りせん断試験中の AE (アコースティックエミッション) 発生開始強度と発生開始時点から破断までの間の発生回数の測定結果である。この結果より、界面破壊の場合は凝集破壊の場合に比べて、非常に低い引張り力から AE が多数発生しており、低い応力で界面での破壊が始まっていることがわかる。繰返し疲労¹⁾やヒートサイクルが加わる場合には、外力や熱応力は接着部の端部の界面に集中するため、初期に界面破壊する接着系の場合は短時間で強度低下や破壊が生じることになる。

接着において表面処理の重要性は常識となっているが、表面処理の目的は単に平均強度を向上させるためではなく、凝集破壊率を向上させて変動係数を小さくして信頼性を向上させるためであることを再認識していただきたい。

3. 耐久性試験における落とし穴

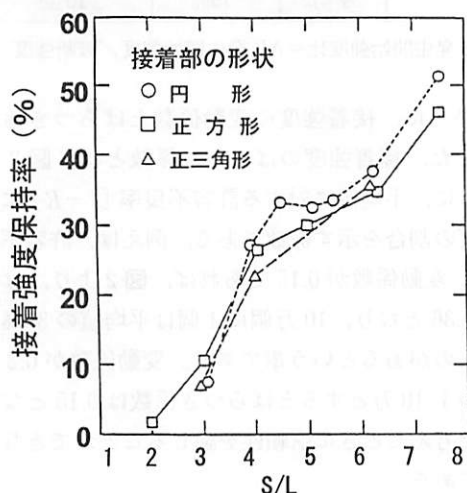
3.1 水分劣化における接着部の形状・寸法

図4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。接着剤、被着材料、表面処理など全く同じで接着部の形状が異なるだけでなぜこ



良 ← 耐水性、耐湿性 → 劣
 同じ = 接着面積 S = 同じ
 短 ← 外周の長さ L → 長
 大 ← S/L → 小

図4 接着部の形状と水分劣化性

図5 S/L と接着強度保持率の関係

のような違いが生じるのであろうか。水分による劣化は、外部から接着部へ水分が拡散してくることによって起こるため、接着部の外周の長さが長いほど同一時間で接着部に侵入する水分の量が増加するためである。このため接着面積が大きいほど、接着部の外周の長さが短いほど耐水性に優れた形状となる。図5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℃90%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^{1,5)}。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 吸水後の乾燥による接着強度の回復性の確認

図6⁶⁾に示すように、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。接着強度が回

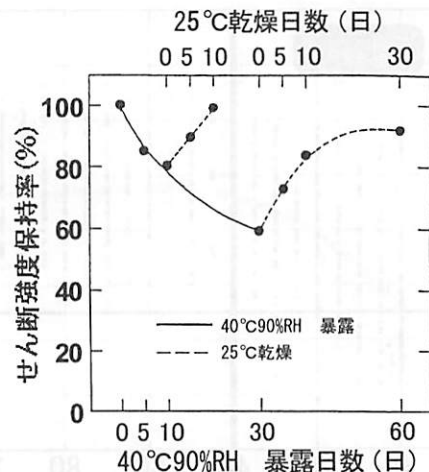


図6 高湿度中暴露による接着強度の低下と乾燥による接着強度の回復

復するという事は、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ていないことを意味している。接着剤や被着材、表面処理法の選定試験を行う場合に、高湿度暴露試験のみでは数種類の試料が同一保持率を示した場合には優劣がつけられないが、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である。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、また、重要な評価項目である。

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7^{6,7)}は、単純ラップ試験片にせん断応力を負荷した状態で、60℃において相対湿度を5%RHから90%RHまで変化させた各雰囲気中に暴露し、破断するまでの時間を測定した結果である。被着材料は軟鋼板、接着剤は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

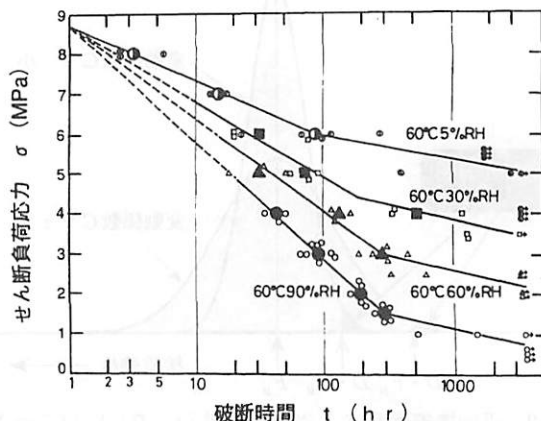


図7 60℃における相対湿度とクリープ破断特性

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、クリープ耐久性には水分が大きく影響するので、クリープ試験は常に多湿状態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ぬ失敗を招くことになる。

3.4 冷熱試験における試験片の形状・寸法

ヒートサイクルやヒートショックなどの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大きくなる。接着部の構造による影響も大きい。このため、ヒートサイクルやヒートショックの評価を小さな薄板試験片などで行うことは無意味であり、ヒートサイクルやヒートショックは極力実物に近い形での評価試験が必要である。

4. 接着耐久性の寿命予測法

4.1 寿命予測の鉄則と前提条件

寿命予測を行う場合の鉄則は、(1) データの扱い方を単純化する、(2) 安全サイドの推定を行い決して危険側の推定を行わない、である。

寿命予測を行う場合の前提条件は、初期に40%以上の凝集破壊率が確保されており、変動係数が0.15以下であること、である。界面破壊で変動係数が0.2を越える状態の接着部で平均値での寿命予測を行っても無意味と筆者は考えている。

4.2 寿命予測法

(1) 熱劣化

長期間における熱劣化を予測する方法としてアレニウス法がよく用いられる。アレニウスの1次反応速度式から、接着強度 P がある値 P^* まで低下するのに要する時間 t^* は、

$$\ln t^* = a + E/RT$$

となる。ここで、 E は活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は暴露温度の絶対温度、 a は定数である。従って、数点の温度 T において t^* を測定し、 $\ln t^*$ と $1/T$ の関係をプロットすれば直線関係が得られ、温度と寿命の関係が推定できる。

図8⁶⁾に示すように、3条件以上の温度で加速劣化試験を行い、データの単純化のために直線近似して一定の強度保持率になる時間を求めて、図9⁶⁾のように、横軸に暴露温度の絶対温度の逆数を、縦軸に劣化時間の対数を取り、

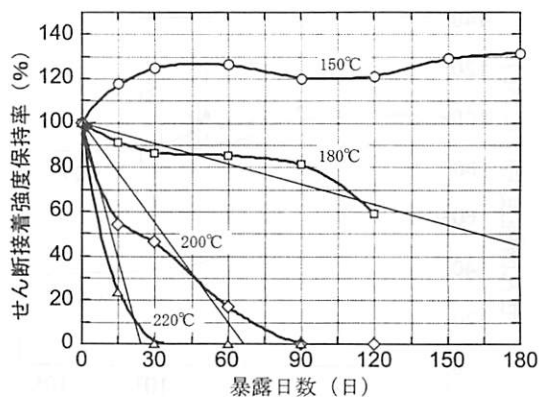


図8 熱劣化試験の一例

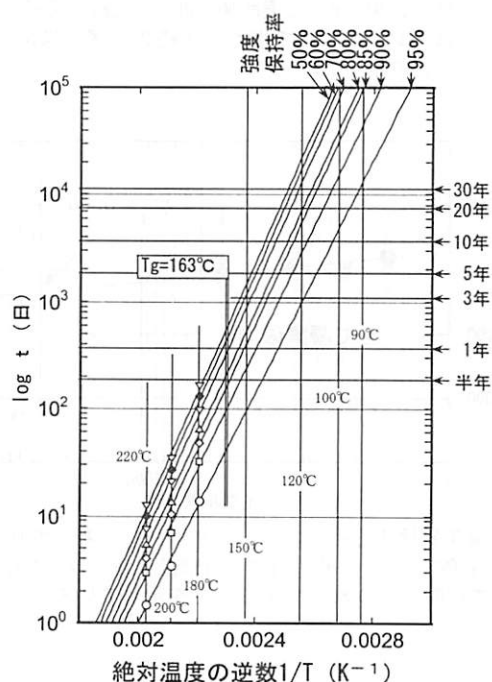


図9 種々の強度保持率におけるアレニウスプロット

求めたい温度まで直線外挿する。接着剤のガラス転移温度以上で加速劣化試験を行い、ガラス転移温度以下の寿命予測を行う場合は、安全サイドの推定となる。

(2) 耐水性、耐湿性

熱劣化と同様に、アレニウスプロットから予測できる^{6,8)}。別の方法として、接着部への水分の侵入は、Fickの拡散の法則に従うことから、有限要素法を用いて接着部内の水分の濃度分布を計算することができる。飽和吸水率の1/4以上の水分濃度になると接着強度がゼロになるとして、残存接着強度を推定する事もできる^{6,9)}。

(3) 屋外暴露劣化

屋外における劣化の主要因は水分による劣化である。ただし、屋外においては湿潤と乾燥が繰り返されるため、図10^{6,8)}に示すように、連続湿潤環境での劣化予測結果(推定線I)を3.2に述べた乾燥による強度回復性で補正して屋外環境での推定線IIを得る事ができる。実測値とも良く

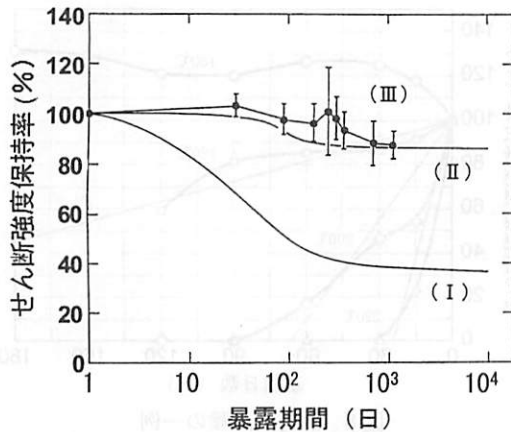


図10 乾燥による強度回復を考慮した屋外暴露劣化の推定結果(Ⅱ)と実測値(Ⅲ)の比較〔曲線(Ⅰ)はアレニウス法で求めた連続25℃多湿環境での劣化曲線〕

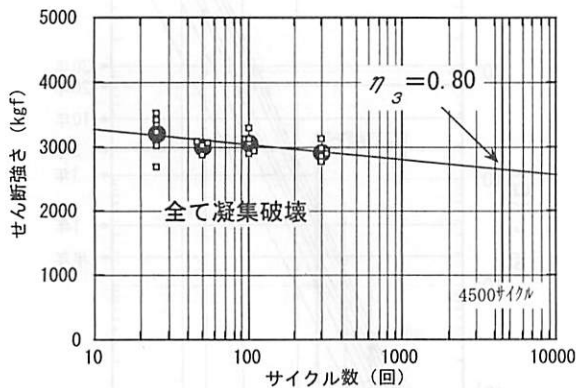


図11 凝集破壊する系でのヒートサイクルの寿命予測の一例(4500サイクル時の強さを予測した例。 η_s は劣化係数で初期強度の80%であることを示している)

一致していることがわかる。

(4) ヒートサイクル

凝集破壊する接着系では接着剤が延性破壊的に破壊して行くため、図11^{2,3,4)}に示すように、測定結果を直線外挿することができると考えられる。

(5) クリープ

クリープ破断時間の予測法としては、温度/時間換算による方法¹⁰⁾とLarson-Millerのマスターカーブ法⁶⁾がある。いずれもアレニウスの反応速度式に基づく方法である。Larson-Millerのマスターカーブは横軸を $T(C + \log t)$ とするため (T : 試験の絶対温度, t : クリープ破断時間, C : 材料定数), 負荷荷重を細かく変えて試験するより、温度を広範囲に変化させて試験を行う方が $T(C + \log t)$ を広範囲にとることができ効果的である。図12⁶⁾に、Larson-Millerのマスターカーブ(直線)の一例を示した。材料定数 C はその都度変化する値であるが、直線近似の相関係数が最も高くなる値として決めることができる。なお、縦軸が普通軸か対数軸かで得られる結果は異なるので、安全サイドの結果が得られる方で表示する必要がある。

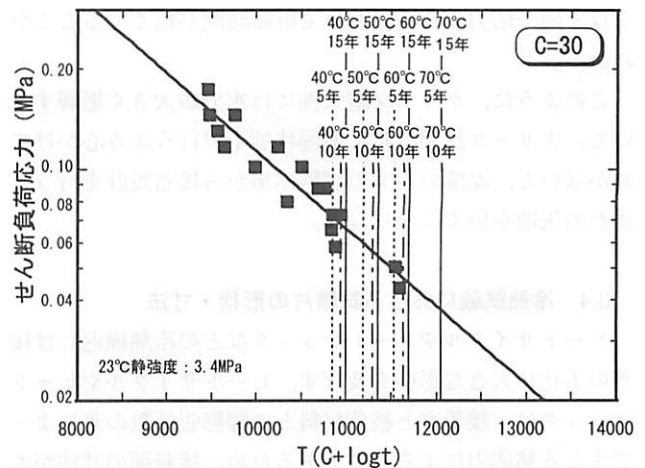


図12 Larson-Millerのマスターカーブ(直線)の一例

(6) 疲労

疲労試験は、破断サイクル数と負荷応力値を両対数で表示すると直線となるため、求めたいサイクル数まで直線外挿して求める⁶⁾。金属の疲労では7乗回以上では一定強度となるため、7乗回の強度を疲労限界とするが、接着では7乗回以上のデータが少なく、金属と同様の挙動を示すと断定できないため、安全サイドの推定として直線外挿を行っている。

5. 耐用年数経過後の接着強度の安全率の定量化法^{2,3,4)}

図13に、接着強度の経年変化の概念図を示した。接着強度は使用中の環境・応力による複合劣化により低強度側にシフトする。接着強度にはばらつきがあり、経年変化に伴いばらつきは増加すると考えられる。許容不良率 $[1-R]$ は、接着部の重要性によりあらかじめ設計段階で設定されている値である。最大発生応力 P_{max} は、接着部に加わる最大の応力値で、設計段階で明確化されているものである。耐用年数経過時点での許容不良率 $[1-R]$ における接着強度を実効接着強度 F_y と呼ぶ。実効接着強度

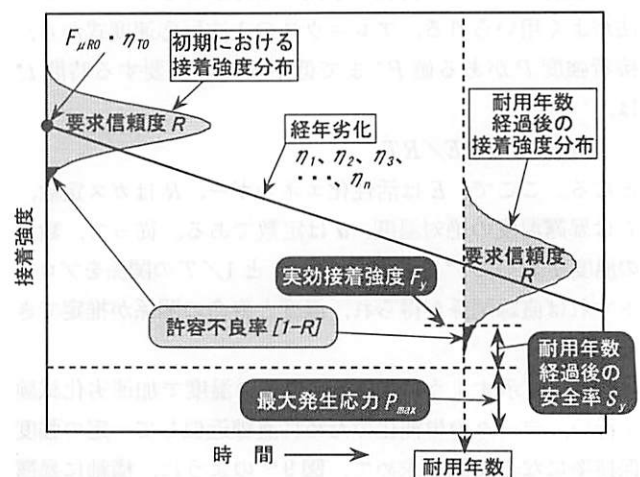


図13 接着強度の経年変化の概念図

F_y が最大発生応力 P_{max} 以上であれば、耐用年数経過後の安全率は 1.0 倍以上で許容不良率以下の不良に留まるが、1.0 以下であれば許容不良率以上の不良が発生することになる。

実効接着強度 F_y は、基準強度にばらつき係数 D と環境・応力による複合劣化係数 η_y を掛け合わせて求める。基準強度は、接着部の使用温度範囲の最高温度における初期の平均強度を用いるが、クリープや疲労が加わる場合には使用最高温度におけるクリープ試験や疲労試験から求めた予測応力値を用いる。耐用年数経過後のばらつき係数は室温初期強度の変動係数を 1.5 倍して図 2 から求める。複合劣化係数 η_y は接着部に加わる種々の環境や応力による加速寿命試験を個々に行って、個々の劣化係数を求めて、全ての劣化係数を掛け合わせて求める。全ての劣化係数の掛け合わせは過大評価済みであるが、現時点で他に適切な方法が見出せておらず、安全サイドの推定であることから掛け合わせ法を用いている。

本評価法の適用においても、基本的に初期に 40% 以上の凝集破壊を示しており、変動係数が 0.15 以下であることが前提である。

6. おわりに

高信頼性接着とは、接着強度が高く、強度のばらつきが少なく、耐久性にも優れた接着である。高信頼性接着を実現するための基本は、破壊状態が界面破壊ではなく凝集破壊であることが必須の条件である。接着において表面処理

がやかましく言われているのはひとえに界面での結合力を強化して凝集破壊率を増加させてばらつきを減少させるためである。また、接着耐久性の評価、寿命予測においては多くの影響因子があり、これらの知識の習得も重要である。正しい耐久性評価ができれば、耐用年数経過後の接着強度の安全率を定量的に求めることも可能となってきたが、接着不良が生じるのはあくまでもばらつきの中の低強度品であり、平均値での議論ではなく統計的手法を取り入れた評価が重要である。

本稿が接着不良低減の一助になれば幸いである。

引用文献

- 1) 原賀康介；日本接着学会誌，Vol. 39, No. 12, P. 448 (2003).
- 2) 原賀康介；接着の技術誌，Vol. 24, No. 2, P. 58 (2004).
- 3) 原賀康介；Mate2003 (9th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics") P. 139-144 (2003).
- 4) 原賀康介；第 33 回信頼性・保全性シンポジウム発表報文集 ((財) 日本科学技術連盟)，P. 117-122 (2003-7-7).
- 5) 原賀康介，児玉峯一；日本接着協会誌，Vol. 16, No. 6, P. 224 (1980).
- 6) 「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).
- 7) 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).
- 8) 原賀康介；日本接着協会誌，Vol. 15, No. 12, P. 568 (1979).
- 9) Haruna.K and Haraga. K: 8th Int. Conf. on Composites Engineering (2001).
- 10) 平沼 勉，竹内豊和，栢木浩之，志村邦久；自動車構造接着技術特設委員会報告書 ((社) 自動車技術会) P. 56 (1992)