

接着剤の硬化収縮による内部応力を対象とした数値解析手法*

春名一志*¹, 原賀康介*²Numerical Analysis Method for Internal Stresses Generated
by Curing Shrinkage of Constant-Temperature Cured Adhesives

Kazushi HARUNA and Kosuke HARAGA

Internal stresses of constant-temperature cured adhesives (CTCA) decrease the reliability of the bonded structures. Since the internal stresses of CTCA have been neglected by researchers, a numerical analysis method has not been established to date. In this paper, a numerical analysis method for the internal stresses of CTCA was examined. Internal stresses were measured by the bimetal method and the deformation of the bimetal-curing time curve was the object of the numerical analysis. In this paper, the error was to be cleared in case the mechanical properties of solid, i.e., elastic modulus of bulk and total linear shrinkage ratio of adhesives, were used. Furthermore, the numerical analysis method was examined taking into consideration the exchange of mechanical properties of adhesives during the curing process. Exchange of volume shrinkage ratio and shear modulus were measured by a dilatometer and a rheometer, respectively. The piecewise linear analysis method was applied to the beam theory to take into consideration the exchange of mechanical properties. Good agreement was found between the calculated and experimental results.

Key Words: Residual Stresses, Numerical Analysis, Nonlinear Problem, Internal Stresses, Constant-Temperature Cured Adhesives, Volume Shrinkage, Piecewise Linear Analysis, Bimetals

1. 緒 言

接着剤が硬化する過程では、一般に体積の減少が生じる。体積の減少が拘束されていない場合、収縮は等方性であり応力は発生しないが、被着体に接着されている部分の収縮は拘束されているため応力が発生し、接着後の接合体に内部応力 (Internal Stress) として残留する^{(1)~(3)}。内部応力は、接着接合体の接着強度に対して悪影響を及ぼし、真の接着強度よりも実際の接着強度は低下すると言われている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また、内部応力によって被着体側が変形し意匠性を低下させる場合もある。したがって接着接合体の信頼性確保において、内部応力の評価は重要である⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

接着接合における内部応力の問題は古くから検討されているが、いまだその評価法は確立されていないのが現状である。また、内部応力の測定法として、種々の方法が提案されており、接着部の内部応力を見積もる方法としては塗膜の内部応力測定法であるバイメタル法を流用することが多い⁽⁸⁾⁽⁹⁾。また、バイメタル法と類

似した方法として、X線回折計を用いて、被着体の結晶面間隔の変化を測定し、被着体のひずみおよび応力を求める方法も報告されている⁽¹⁰⁾。直接接着部にかかる応力を測定する試みも少数ながら検討されており、Delollisら⁽¹¹⁾は接着部にピエゾ圧電素子を接着し、ピエゾ素子の破壊する荷重から内部応力を求める方法も報告されている。しかし、いずれの測定法も、使用する試験片に発生する内部応力の測定に限られ、複雑な形状をしたものの内部応力を求めることは困難であるのが現状である。そのため製品等の複雑形状物の応力を求めるには有限要素法 (Finite Element Method: FEM) 等の構造解析に頼らざるをえないと考えられる。しかしながら、室温硬化形接着剤を対象とした内部応力の報告自体ほとんどなされておらず、構造解析を検討した報告も熱硬化形接着剤の場合 (すなわち熱応力解析)⁽¹²⁾⁽¹³⁾ がほとんどである。また、種々の接着継手について強度解析が行われているが^{(14)~(16)}、内部応力を考慮に入れた強度評価というものは行われていない。室温硬化形接着剤における硬化収縮応力を対象とした構造解析法の検討は、小野らが粘弾性モデルを用いて行った報告⁽¹⁷⁾があるが、実験値とのよい一致を得るところまでは達していない。そのため、硬化収縮により発生する内部応力を対象とした構造解析手法を

* 原稿受付 平成6年1月14日。

¹ 正員,三菱電機(株)材料デバイス研究所(〒661 尼崎市塚口本町8-1-1)。² 三菱電機(株)材料デバイス研究所。

検討する必要がある。

本研究では、室温硬化形アクリル系接着剤の内部応力を、バイメタル法⁽⁸⁾⁽⁹⁾により測定し、それら測定結果を対象とした数値解析手法の検討を行った。

2. バイメタル反り量の測定

2.1 試験片および測定方法 本研究では、二液室温硬化形アクリル系接着剤の内部応力による変形をバイメタル法により測定した。試験片形状を図1に示す。被着体としては、弾体限界が高いことよりばね用リン青銅を用い、約300 μmの膜厚で接着剤を塗布した。塗布直後から硬化終了までの接着剤の硬化収縮による被着体の反り(δ)は光学式変位センサ [PA-1800 (株)キーエンス] でモニタリングした。測定装置のブロック線図を図2に示す。測定は23°Cに設定した恒温層 [インキュベータ 三洋電機(株)] 中で行った。レーザー変位計からのデータはRS 232 Cを介してパーソナルコンピュータ(PC 9801)に取り込み処理した。用いた接着剤硬化物およびリン青銅の23°Cにおける機械的特性を表1に示す。接着剤の引張弾性率、ポアソン比は硬化物の引張試験より求めたものである。また、表2には接着剤の硬化前後の比重およびそれらより求めた体積収縮率を示す。

表 1 用いた試験片の機械的特性

	Tensile Modulus [MPa]	Poisson's Ratio [-]
Adhesive	12.3	0.40
Copper	1200.0	0.34

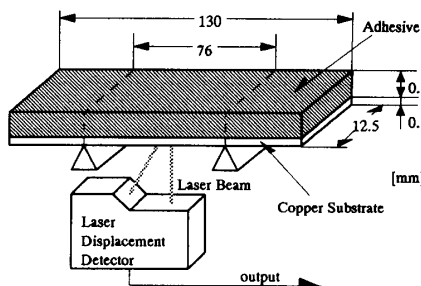


図 1 内部応力測定用試験片形状

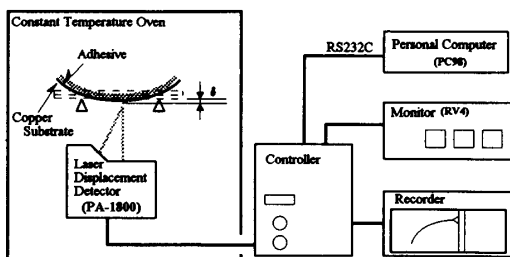


図 2 測定装置のブロック線図

2.2 測定結果 図3にバイメタルの変位 δ と硬化時間の関係を示す。バイメタルの変形は混合直後より発生せず、約8分経過あたりから生じ、徐々に飽和に達している。本研究ではこの変形量(δ)の変化を数値解析の対象とした。

3. 数値解析手法の検討

3.1 バイメタルの解析法 図4に示すようなバイメタルの熱応力問題については、過去に Timoshenko が熱変形後のバイメタルの曲率半径(ρ)と部材の物性値[線膨張率(α), 引張弾性率(E)]および形状[厚さ(h)]との関係について、二次元弾性論的に式(1)を導いている⁽¹⁸⁾。式(1)は線膨張率の異なる二つの材料に温度差が与えられたときの熱ひずみの差によって生じる変形の量を求めるものであり、温度変化(ΔT)が負の場合は冷却を意味し、各部材はそれぞれの線膨張率に伴った収縮を起こす。熱応力問題の場合、温度変化に伴う収縮であり、室温硬化形接着剤の場合は硬化反応に伴う収縮であるため、生じている現象は異なっている。しかし、材料の収縮という点では共通してい

表 2 接着剤の硬化前後の比重および体積収縮率

Specific Gravity of liquid (dl)	1.090
Specific Gravity of solid (ds)	1.199
Volume Shrinkage (β)	9.1%

※ β=(1-dl/ds)×100

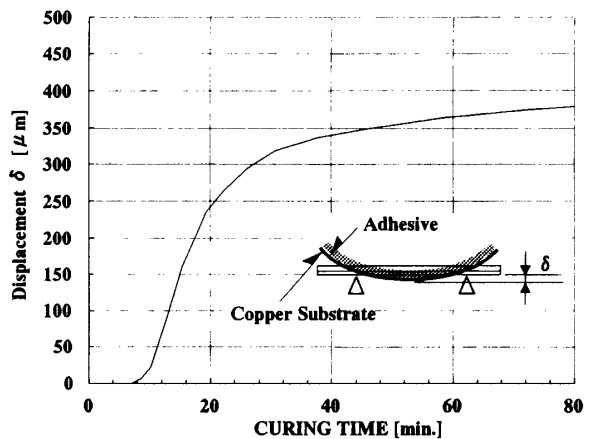


図 3 被着体中央部における変位量の時間推移

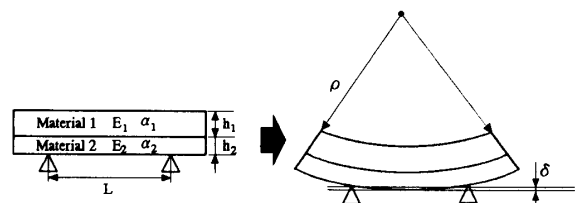


図 4 バイメタルの熱変形の模式図(熱応力モデル)

と考えられる。そこで本研究では、接着剤のみ収縮する室温硬化形接着剤の内部応力の数値解析に対して、式(1)における材料2(この場合リン青銅)の線膨張率を0.0とすることにより接着剤のみ収縮する問題へ流用可能であるとして、硬化収縮による変形解析に、熱応力問題における式(1)を適用した。したがって、硬化収縮解析用に式(1)を式(1)'のように変更した。また、バイメタルの反り量 δ は式(2)より求めた。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{6 \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot (1+m)^2}{h[3(1+m)^2 + (1+m \cdot n)\{m^2 + (m \cdot n)^{-1}\}]} \dots\dots\dots (1)$$

ρ : 変形後の曲率半径, h : 厚さの和 ($h_1 + h_2$)
 $\Delta\alpha$: 線膨張率差 ($\alpha_1 - \alpha_2$), m : 厚さの比 (h_1/h_2)
 ΔT : 温度差, n : 弾性率比 (E_1/E_2)

$$\frac{1}{\rho} = \frac{6 \cdot \alpha_{cure} \cdot (1+m)^2}{h[3(1+m)^2 + (1+m \cdot n)\{m^2 + (m \cdot n)^{-1}\}]} \dots\dots\dots (1)'$$

α_{cure} : 接着剤の線収縮率

$$\delta = \rho \left(1 - \cos \frac{L}{4\pi\rho} \right) \dots\dots\dots (2)$$

δ : バイメタルの反り, ρ : 曲率半径

3.2 硬化物の物性値を用いた場合 図5に式(1)'における材料2(リン青銅)の材料定数および形状の値 (h_1, h_2) を本研究で使用したサンプルの値に固定した場合の接着剤の線収縮率 (α_{cure}) ならびに引張弾性率 (E) と曲率半径 (ρ) との関係を示す。また、図中には実験においてほぼ飽和したときのバイメタルの反り量 (δ) を式(2)により変換して求めた ρ , および表1に示した硬化物の物性値(比重変化より求めた体積収縮率/3, 硬化物の引張試験より求めた引張弾性率)を式(1)'に代入して求めた ρ を示す。硬化物の物性値より求めた ρ は実験値と大きく異なり、大変小さな値となっている。曲率半径が小さいということは、 δ が

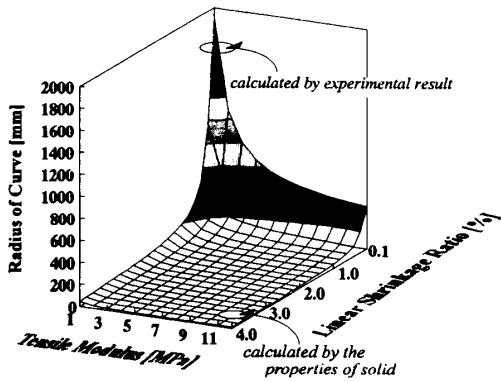


図5 式(1)'より求めた線収縮率、弾性率と変形後の曲率半径との関係

大きいことを示しており、硬化物の物性値より求めた δ は実験値より大きくなることがわかった。したがって、硬化物の物性値を用いた場合、明らかに精度よい数値解析が不可能である。そして接着剤の硬化過程においては、液体から固体に変化する過程であるため、収縮率、弾性率ともに大きく変化していることが予想される。したがって、実験結果との大きな不一致の原因は、硬化過程における収縮率、弾性率の変化を考慮に入れていないことであると考えられる。そこで、本研究では硬化過程における物性値の変化を考慮に入れた解析手法を検討した。

3.3 物性値変化を考慮した場合 硬化過程における物性値変化を考慮に入れるため、本研究では硬化過程における体積収縮率 (β), せん断弾性率 (G) をそれぞれディラトメータ (Dilatometer), レオメータ (Rheometer) により測定した。

用いたディラトメータを模式図で図6に示す。接着剤の硬化過程における体積収縮量の変化を、毛細管内の水銀の高さ変化を測定して求めるものである。ディラトメータは矢野ら⁽¹⁹⁾によってゲイルサックピクノメータを改良した測定器として用いられ、硬化収縮測定法として最も実績がある

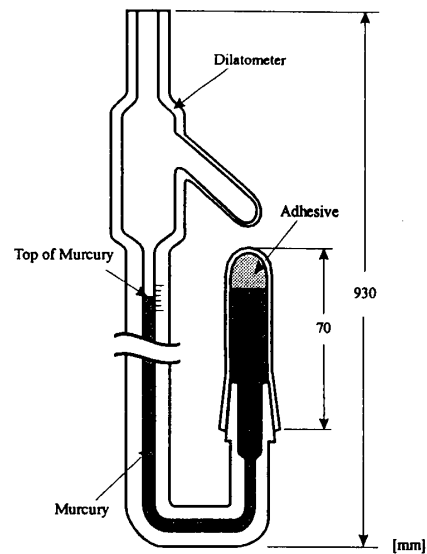


図6 ディラトメータ模式図

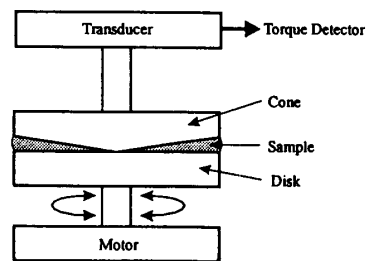


図7 円すい円盤形レオメータ模式図

手法である。また、図7にレオメータを模式図で示す。レオメータは、スペクトロメータ(レオメトリックスRDS-II形)を用い、変形様式、負荷方法はそれぞれ回転形、円すい円盤形により行った。

図8に測定結果である体積収縮率およびせん断弾性率の硬化過程における時間推移を示す。図中、 G' 、 G'' はそれぞれ貯蔵ずり弾性率、損失ずり弾性率を示している。体積収縮は測定開始直後より増加しており、約40分後にほぼ飽和に達している。また G' は約8分あたりより急激に値が大きくなっており、約30分でほぼ飽和に達している。また、 G' 、 G'' は約8分あたりで値が等しくなっている。 $G'=G''$ となることをゲル化点とする⁽²⁰⁾と本接着剤の場合、約8分経過点がゲル化点であると考えられる。

本研究では以上より得られた体積収縮率(β)、 G' の変化を式(1)に適用するため、それぞれ線収縮率

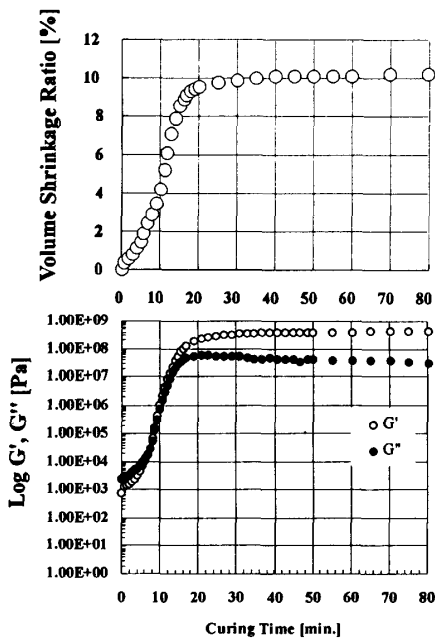


図8 物性値変化測定結果

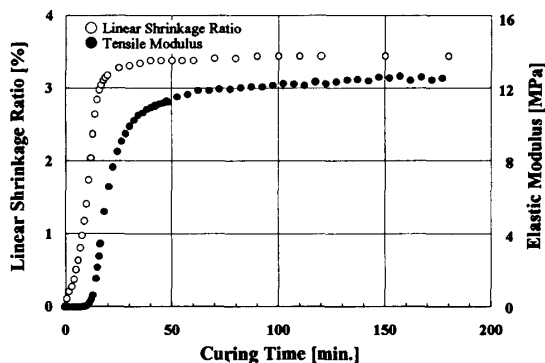


図9 解析用に変換した線収縮率、引張弾性率の時間推移

(α_{cure})、引張弾性率(E)に変換した。変換にはそれぞれ式(3)、(4)を用いた。式(4)におけるポアソン比については、表1に示した硬化物の引張試験結果を用いた。硬化過程においてはポアソン比も変化していると考えられるが、液体のポアソン比測定が不可能であること、ポアソン比の最大値は0.5であるため、変化しても0.5~0.4の間であり、変化を考慮に入れなくても解析結果に大きな影響を及ぼさないと考えられることなどの理由により硬化物の物性値を用いた。以上のようにして変換した α_{cure} 、 E の時間推移は図9にそれぞれ示すとおりである。

$$\alpha_{cure} = \beta/3 \dots\dots\dots (3)$$

α_{cure} : 線収縮率, β : 体積収縮率

$$E = 2 \cdot G \cdot (1 + \nu) \dots\dots\dots (4)$$

E : 引張弾性率, G : せん断弾性率(G')

ν : ポアソン比

本研究では3.1節で述べたバイメタルの変形解析に、図9に示した線収縮率、引張弾性率の変化を考慮に入れるため区分的線形解析(Piecewise Linear Analysis)⁽²¹⁾を適用した。区分的線形解析の説明図を

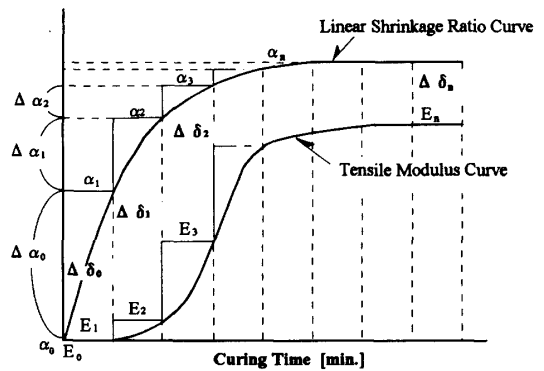


図10 区分的線形解析の説明図

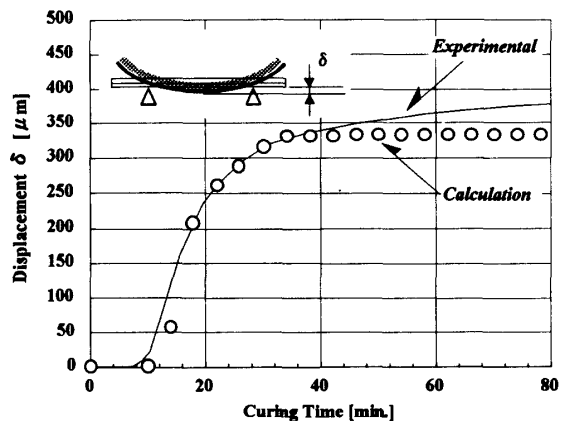


図11 区分的線形解析および実測によるバイメタルの変形量の時間推移

表 3 接着剤の機械的特性値

Tensile Modulus	5.8 MPa
Poisson's Ratio	0.355
Volume Shrinkage Ratio	11.62 %

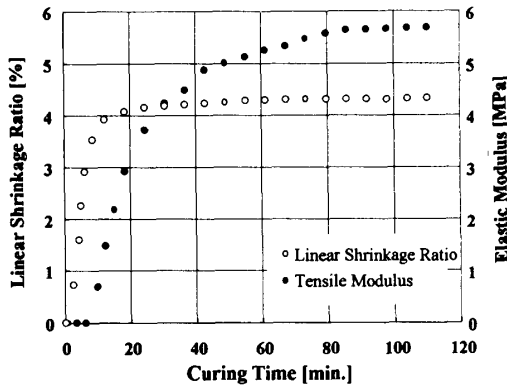


図 12 解析に用いた線収縮率, 引張弾性率の時間推移

図 10 に示す, 手法としては非線形挙動を示す材料の応力解析に用いられるものであり, 非線形部分を適当な区間に分割し, 区間毎には線形解析を行って増分していく手法である。解析は, 硬化過程を各区分に分割し, 区間ごとに式(1), (2)を用いた線形解析を行い各区分の変位 δ を増分していくことにより行った。図 11 に解析結果ならびに実測値を示す。解析結果は○印で示している。解析結果と実測値とはよい一致を示しており, 硬化過程における物性値変化を考慮に入れた非線形解析(区分的線形解析)により精度のよい解析が可能であると考えられる。

以上のように内部応力によるバイメタルの変形に対して, 熱応力解析を流用した非線形解析を行い実測値とのよい一致が得られた。本手法は, 物体が液体から固体に変化する過程に対して固体力学しか適用していないが, 今回の検討によりよい一致が得られたことから, 液体に対する考慮が不要であると考えられる。これは前述したように本接着剤のゲル化点が約 8 分経過時点であり, 図 11 に示したように内部応力によるバイメタルの変形が約 8 分経過以降(ゲル化点以降)であることに起因していると考えられ, 硬化過程における粘弾性挙動を, ゲル化点を境に液体と固体に帰属させてしまうと内部応力の数値解析は, 固体力学の適用のみでよいと考えられる。

3.4 弾性率の異なる接着剤への適用 本手法の汎用性を検討する目的で, 3.3 節までに述べた接着剤よりも硬化物の引張弾性率が低いタイプのアクリル系接着剤におけるバイメタルの変形解析を行った。用いた接着剤硬化物の機械的特性を表 3 に示す。また, 図

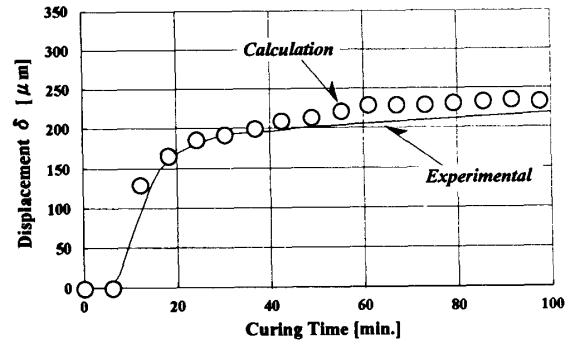


図 13 解析結果と実測値の比較

12 には, デイラトメータ, レオメータより測定した線収縮率, 引張弾性率の時間推移を示す。図 13 に解析および実測によるバイメタルの変形量の時間推移を示す。3.3 節の結果と同様, 両者はよい一致を示しており, 本手法の汎用性が示唆される。

4. 結 言

本研究では室温硬化形接着剤を用いた場合のバイメタル法による変形量測定結果を対象とした数値解析手法を検討した。その結果, 一般に接着剤の特性を評価する際に用いられる硬化物の物性値が内部応力による変化を正確に評価できないことを明確にした。また硬化過程における物性値の変化を考慮に入れた区分的線形解析を検討し, 実測値とのよい一致を得た。このことより, 硬化過程における物性値の変化を考慮に入れた非線形解析(区分的線形解析)により, 精度よい解析が可能であり, その場合, 内部応力による変形の発生がゲル化点以降であることから, 基本的には固体力学の適用のみで妥当であることがわかった。そして本手法は FEM 等の構造解析にも適用可能であるため, さらに複雑な形状をしたものの解析も可能であると思われる。

文 献

- (1) Hijikata, A., Sato, K. and Kataoka, K., *Mecha. Behav. Mat. Proc. Symp.*, 2 (1974), 379
- (2) Srirstara, A. K. and White, J.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984), 2155.
- (3) 越智・山下・新保, 高分子論文集, 45 (1988), 817.
- (4) Shimbo, M., Ochi, M. and Shigeta, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1981), 2265.
- (5) Reinhart, F.W., *Soc. Chem. Ind.*, 9 (1954), 273.
- (6) 小菅, 日本接着協会誌, 17 (1971), 170.
- (7) Bush, A.J., *Modern Plastics*, 35 (1958), 143.
- (8) Shimbo, M., Ochi, M. and Arai, K., *J. Coatings Tech.*, 56-713 (1984), 45; 57-728 (1985), 93.
- (9) 越智・ほか 3 名, 高分子論文集, 47 (1990), 559; 日本接着学会誌, 26 (1990), 211.
- (10) Nakamae, K., ほか 3 名, *Polym. Preprints, Japan*, 37

- (1988), 809.
- (11) Delollis, N.J. and Montoya, O., *Appl. Polym. Symp.*, **19** (1972), 417.
- (12) 山岡・ほか 4 名, 材料, **29**-323 (1979), 849.
- (13) 網島・ほか 3 名, 日本接着協会誌, **21**-8 (1985), 319.
- (14) 池上, 機論, **50**-457, A (1984), 1557.
- (15) 京極・杉林・池上, 機論, **51**-456, A (1985), 1461.
- (16) Zienkiewics, O.C. (吉識・山田訳), マトリックス有限要素法, (1975), 100, 培風館.
- (17) 小野・池上, 機論, **55**-510, A (1989), 171.
- (18) 須藤, 残留応力とゆがみ, (1988), 166, 内田老鶴園.
- (19) 矢野・ほか 3 名, 日本接着協会誌, **8** (1972), 242.
- (20) 日本レオロジー学会編, 講座・レオロジー, (1992), 185, 高分子刊行会.
- (21) 三好, 有限要素法入門, (1978), 270, 培風館.
-