

© 1989 ISIJ

 ///////////////
 論文
 ///////////////

高炭素鋼の引張接着強度に及ぼす接着剤硬化条件の影響

 澤井 巖*・奥野嘉雄*²・鈴木 賢*³・三沢俊平*⁴

Effect of Adhesive Hardening Treatment on Adhesion Tensile Strength of a High Carbon Steel

Iwao SAWAI, Yoshio OKUNO, Ken SUZUKI and Toshihei MISAWA

Synopsis:

For the purpose of further increasing use with the adhesive bonding in steel structural joints, adhesion tensile strength tests were carried out on a S55C high carbon steel/epoxy resin adhesive system under 20°C. Effects of heating temperature and its holding time on tensile strength and adhesion process were discussed for evaluating optimum hardening conditions. Probability distribution of adhesion tensile strength was found to be followed by Weibull distribution. The temperature-time-adhesion tensile strength (TTS_1) diagram described by the mean value strength and Weibull shape parameter was illustrated to give a clear feature on the whole adhesion strength. The adhesion tensile strength obtained for various heating temperatures and times was divided into three stages in Larson-Miller parameter plot, that is, incomplete adhesion stage I of cohesive failure, suitable adhesion stage II of cohesive failure and deterioration adhesion stage III of cohesive-interface mixing failure mode. Thus, it became possible to evaluate the optimum hardening condition for adhesion joint strength using TTS_1 diagram and/or Larson-Miller parameter plot.

Key words: adhesion; adhesive; adhesion tensile strength; high carbon steel; adhesive joint; joint.

1. 緒 言

鉄鋼材料の需要動向は、高強度・高機能という高級化と低価格化の2方向への展開が指摘されている¹⁾。鋼材の強化元素としてもつとも有効な炭素を多量含有している高炭素鋼は、高強度でしかも Si, Nb, Ti などの添加元素を含まないため低価格であり、社会の要請に対応した鋼材の一つとして利用拡大が期待されている。しかし、高炭素鋼のこの利点は、逆に焼入性が大きくなるため溶接性が劣る原因となつている。高炭素鋼の接合には、鉄鋼構造物において汎用される溶接が適用できず、ボルト・ナット、かしめ、リベットなどの機械的方法に依存しているのが現状である。このため接合を必要とする高炭素鋼の用途は、著しい制約を受けている。接着による接合技術は、高い接着力を有する接着剤の開発と先端複合材料の接合の必要性から最近急速に発展しつつあり²⁾³⁾、使用実績は着実に増加している⁴⁾。高炭素鋼の接着剤に

よる接合が可能になれば、鋼種制約が解消され、高強度高炭素鋼が構造材料として広範に使用できるようになる。加えて、接合の作業工程の大幅な短縮が見込まれる。高炭素鋼の接着接合がもたらすこれら二つの社会的メリットは大きいと考えられる。諸種の複合材料も溶接性に劣るものが多いので、高炭素鋼のみならずこの分野においても接着技術の果たす役割は大きいといえる。現在、金属構造接着技術は、航空・宇宙産業分野において最も進んでおり、Al 合金や Ti 合金の接合に多く応用されているが、接着現象および接着強度の評価には未解明の問題が多く残されている^{2)~4)}。

本論文では、溶接性に劣る高炭素鋼の高性能接着剤を用いた接着接合による用途拡大および組立・接合工程の効率化を応用目的として、接着接合の基本的破壊様式の一つである引張接着強度について基礎的研究をおこなつた。すなわち機械構造用炭素鋼 S55C/1 液中温硬化型エポキシ樹脂系の引張接着強度におよぼす接着硬化条件

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 6 月 6 日受付 (Received June 6, 1988)

* 新日本製鉄(株)室蘭技術研究部 (Muroran R & D Lab., Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

*² 新日本製鉄(株)室蘭技術研究部 工博 (Muroran R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology)

*⁴ 室蘭工業大学 工博 (Muroran Institute of Technology)

の影響を系統的に調べ、接着強度の確率分布、すなわちばらつきにワイブル分布による統計処理の検討を加えて、この系の引張接着強度の適正硬化条件および接着過程を評価した。

2. 実験方法

2.1 試験片

供試鋼は、炭化物球状化処理を施した直径 16 mm の機械構造用炭素鋼 S55C 丸棒であり、化学組成を Table 1 に示す。試験片は、接着剤の引張接着強さ試験方法 (JIS K 6849) に従い供試鋼丸棒から機械加工した直径 12.7 mm の丸棒形で、形状を Fig. 1 に示す。試験片長さは、試験後に接着端面を研削加工して再使用するために最初は 50 mm とし、JIS 規格の長さ 38 mm まで繰り返し使用した。接合面の表面粗さは、25 S (▽▽) 仕上げを基本とし、表面粗さの影響を調べるために、一部 6.3 S (▽▽▽) とした。2 種類の表面粗さは触針式表面粗さ測定器を用いて確認した。以下の本文中では、とくに断らない限り表面粗さ 25 S の試験片について得た結果を用いている。

2.2 接着方法

接合面をトリクロロエチレン、アセトン、エチルアルコールの順序で超音波洗浄により脱脂し乾燥した。接着剤は優れた接着強度を示す 1 液中温硬化型エポキシ樹脂を用いた。2 本の試験片は、接合面の研磨痕が、互いに直交するように接合した。接着剤層の厚さを一定にするために、固定ジグを用いて接着した試験片の両端を、トルクレンチで最終モーメント 0.8 N・m までボルト締めした。接着面圧はあらかじめロードセルを用いて測定した結果 5.1 MPa であった。固定ジグで 7~10 組の試験片を締めつけてセットしたまま、あらかじめ所定温度に保持した恒温槽に入れ、加熱硬化させた。硬化条件は加

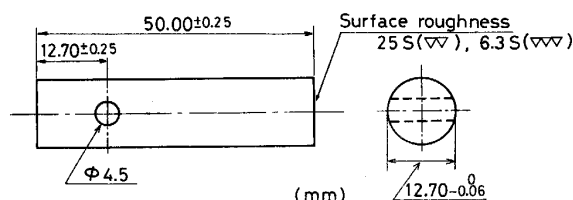


Fig. 1. Geometry of adhesion tensile specimen.

熱温度を 125°C~220°C、加熱時間を 10~10⁴ min の範囲で変えた。使用した恒温槽は、所定加熱温度の ±1°C の範囲で制御した。試験片は、加熱硬化後恒温槽から取り出して自然冷却し、引張試験に供した。接着剤層の厚さは約 60 μm であった。

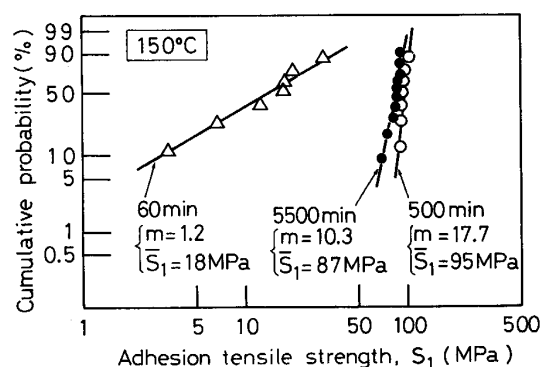
2.3 引張接着強度試験

同一の条件下で加熱硬化させた 7~10 組の試験片を用いて、JIS K 6849 に準拠して 20°C で引張接着試験を行った。荷重速度は 2.16 kN/min とした。引張試験機の取付具に自在継手を接続し、試験片に荷重をかけると同時に自動的に位置が調整され、荷重方向が試験片の軸方向と一致するように工夫した。引張試験後の接着破壊断面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破壊形態観察およびフーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光製) による遠赤外域の反射スペクトルの測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 引張接着強度のワイブル分布

接合体の破壊強度は“ばらつき”を生じる現象であり、金属・セラミックス接合体⁵⁾ および接着接合体⁶⁾ などでは接合強度のデータの統計論的取扱いと信頼性評価が必要とされている。本研究においては、同一硬化条件下の 7~10 組の試験片について得られた引張接着強度を信頼性工学において広く用いられているワイブル確率紙⁷⁾ にプロットした。加熱温度 150°C で加熱時間を変



m : Shape parameter (Weibull modulus)

\bar{S}_1 : Mean value of adhesion tensile strength, S_1

Fig. 2. Weibull plots of adhesion tensile strength obtained from the S55C specimens hardened for different holding times at 150°C.

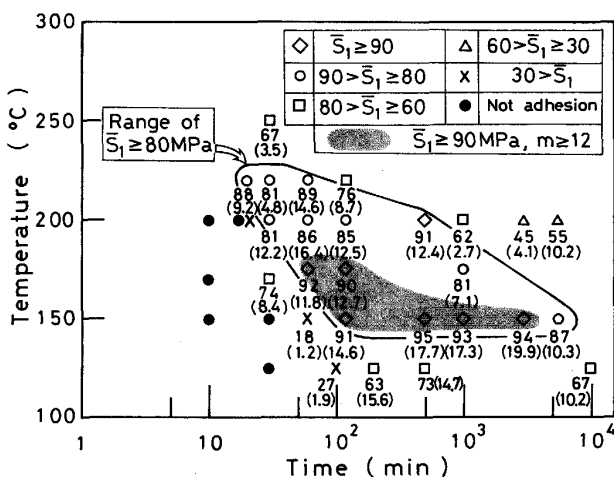
Table 1. Chemical composition of S55C carbon steel used (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Ni	Cr	N
0.568	0.224	0.840	0.023	0.016	0.029	0.018	0.058	0.0037

えて求めた接着強度のワイブルプロットを Fig. 2 に示した. 引張接着強度 S_1 とそれに対応する累積確率のプロットは良い直線関係を示すことから, 引張接着強度のばらつき, すなわち確率分布はワイブル分布に従うことがわかった. その他の硬化条件下の引張接着強度も, ワイブルプロットにおいてすべて良好な直線関係を示した. このように本研究の接着系における引張接着強度の確率分布はワイブル分布に従うと結論されたので, 硬化条件はワイブルプロットから得られる接着強度の平均値 \bar{S}_1 および形状パラメーター m を用いて整理した.

3.2 $T\bar{S}_1$ 線図による硬化条件の評価

加熱硬化条件の異なる試験片について得た平均引張接着強度 \bar{S}_1 および形状パラメーター m を加熱温度, 加熱時間で整理し, 加熱温度-加熱時間-引張接着強度 ($T\bar{S}_1$) 線図としてまとめた結果を Fig. 3 に示す. 図中に \bar{S}_1 が 30 MPa 以上の領域を数段階に分けて示した. とくに, 網掛けで図示した領域は, \bar{S}_1 が 90 MPa 以上の高強度かつ m 値が 12 以上の高い信頼性を有する接着硬化域である. 150°C-500 min の加熱硬化条件下における \bar{S}_1 は 95 MPa, m 値は 17.7 であり, この硬化条件下で最大接着強度 104 MPa が実測された. 本研究において用いた金属構造用の 1 液硬化型エポキシ樹脂接着剤で得られた引張接着強度のワイブル分布による信頼性の高い平均値 \bar{S}_1 , 95 MPa は, 同じくエポキシ樹脂系の接着剤について報告されている⁸⁾ 最大値 91.2 MPa よりも大きい. このように, 加熱硬化条件と統計的扱いをした接着強度の関係を, $T\bar{S}_1$ 線図で表示することによつて, 加熱硬化型接着剤の適正硬化条件をよく



Upper number : \bar{S}_1 , mean value of adhesion tensile strength (MPa)
 Lower number : m , shape parameter
 Fig. 3. Temperature-time-adhesion tensile strength ($T\bar{S}_1$) diagram for S55C steel adhered in various hardening conditions.

評価できた.

3.3 ラーソン・ミラー因子による接着過程の評価

接着剤の加熱硬化は, 加熱温度と加熱時間の積に支配される現象であるとみなされる. それ故, 比較的広範囲に及ぶ加熱温度と加熱時間が引張接着強度に及ぼす効果を, クリーブ破断強度の整理において用いられているラーソン・ミラー因子 P で評価した. 結果を Fig. 4 に示す. T は加熱温度 (K), t は加熱時間 (h) で, 定数は 20 を用いた. ワイブル分布から求めた接着強度の平均値 \bar{S}_1 を, 加熱硬化の温度と時間を含んだラーソン・ミラー因子に対してプロットすると, 三つの接着領域に大別できることがわかった. この 3 領域を不完全接着領域 (Stage I), 適正接着領域 (Stage II), 劣化接着領域 (Stage III) とした. 適正接着領域における引張接着強度はラーソン・ミラー因子で約 8.8 から 9.8 の範囲ではほぼ一定値を示した. 本接着剤系の実用に際しては加熱温度と時間を $P = 8.8 \sim 9.8$ の範囲とすれば安定した強度が得られることになり, ラーソン・ミラー因子による評価が有効であると結論される.

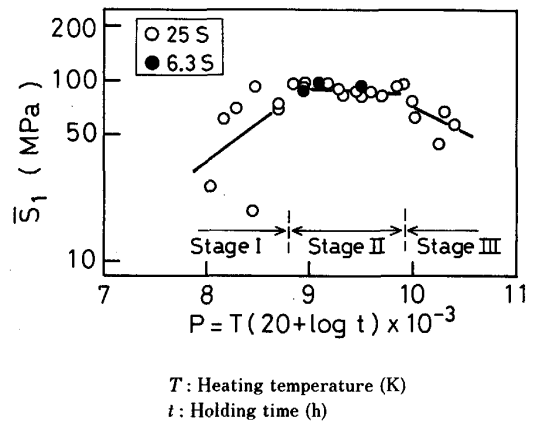


Fig. 4. \bar{S}_1 vs. Larson-Miller parameter P for both 25S and 6.3S surface roughness.

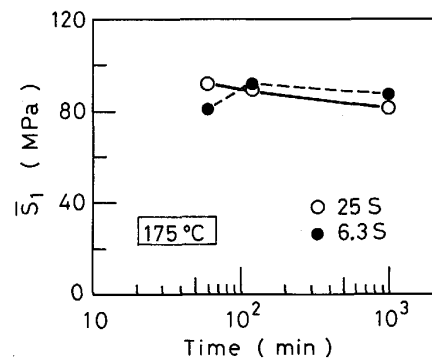


Fig. 5. Effect of surface roughness on adhesion tensile strength obtained for various holding times at 175°C in stage II.

以上は、表面粗さが 25 S の試験片について実測した結果であり、Fig. 4 のなかに○印で示した。表面粗さの小さい 6.3 S の試験片について、加熱温度 175°C で加熱時間を適正接着領域 (Stage II) の領域内で変えて調べた結果を、Fig. 4 および Fig. 5 に●印で示した。引張接着強度に及ぼす 2 種類の表面粗さの影響は、適正接着領域においてはほとんどみられなかった。

3.4 破断面の SEM 観察および遠赤外スペクトル

引張試験後の接合破断面の SEM 観察を、Fig. 4 に示した三つの領域について行った。不完全接着領域 (Stage I) において観察された代表的な破断面の写真を Photo. 1 に示す。直径 12.7 mm の丸棒試験片の破断面全体のマクロ写真 (Photo. 1 a)) および拡大した破面形態 (Photo. 1 b), c)) である。この領域の破壊は接着剤層内の破壊すなわち凝集破壊で、接着剤層と被着体

S55C との界面および接着剤層内に発生した数 10 ミクロンから約 150 ミクロンの大きさの気泡と推定されるマクロポイドおよびそれらの連結からなる破面を呈している。さらに凝集破壊した破面には、1 ミクロン程度のマイクロポイドが多数観察される (Photo. 1 c))。適正接着領域 (Stage II) の代表的な破断面写真を Photo. 2 に示す。この領域では、試験片の接着面全域においてマクロポイドの形成はほとんど観察されず、破壊形態は凝集破壊である。高倍率の破面 (Photo. 2 c)) には、領域 I と同様多数のマイクロポイドが観察される。しかしながら、領域 I の凝集破壊破面は平坦で滑らかであるのに対し高い接着強度を示した領域 II では、起伏が不規則で微細な凹凸の多い形態を呈している。破面観察においても、この領域における接着剤の大きな変形破壊の様相が示唆された。

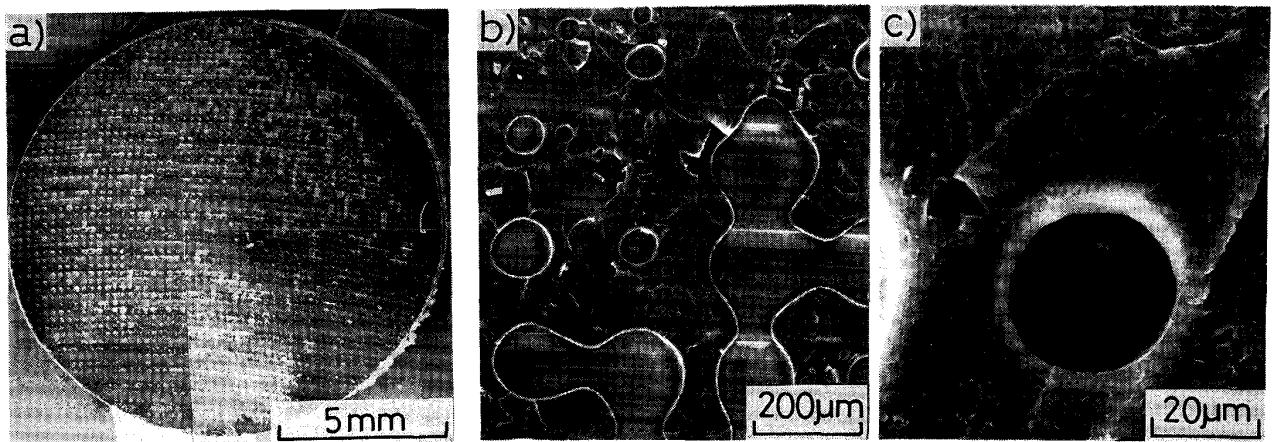


Photo. 1. Scanning electron micrographs (SEM) of adhesion fracture surface in stage I (Larson-Miller parameter ; 8.5×10^3 , 150°C-60 min).

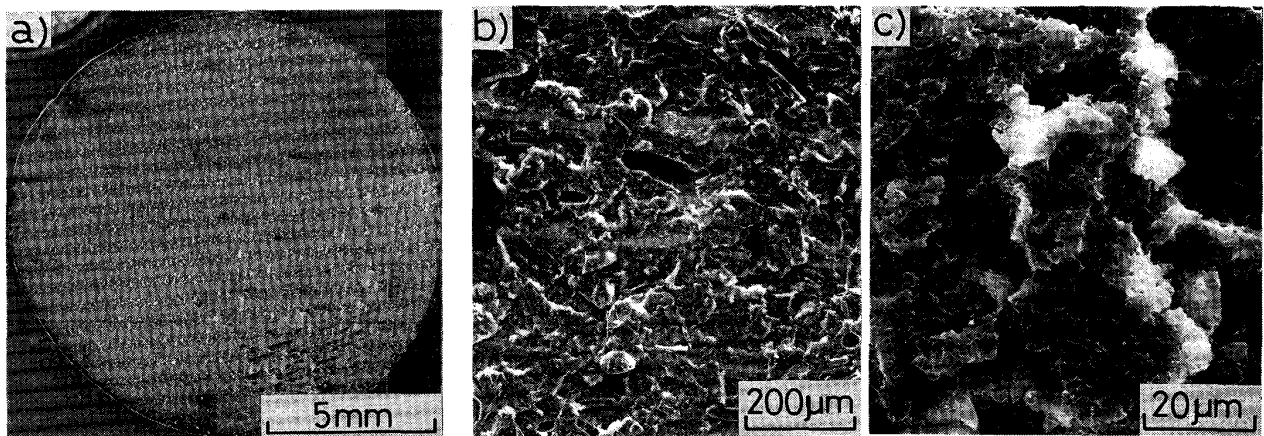


Photo. 2. SEM pictures of adhesion fracture surface in stage II (Larson-Miller parameter ; 8.9×10^3 , 150°C-500 min).

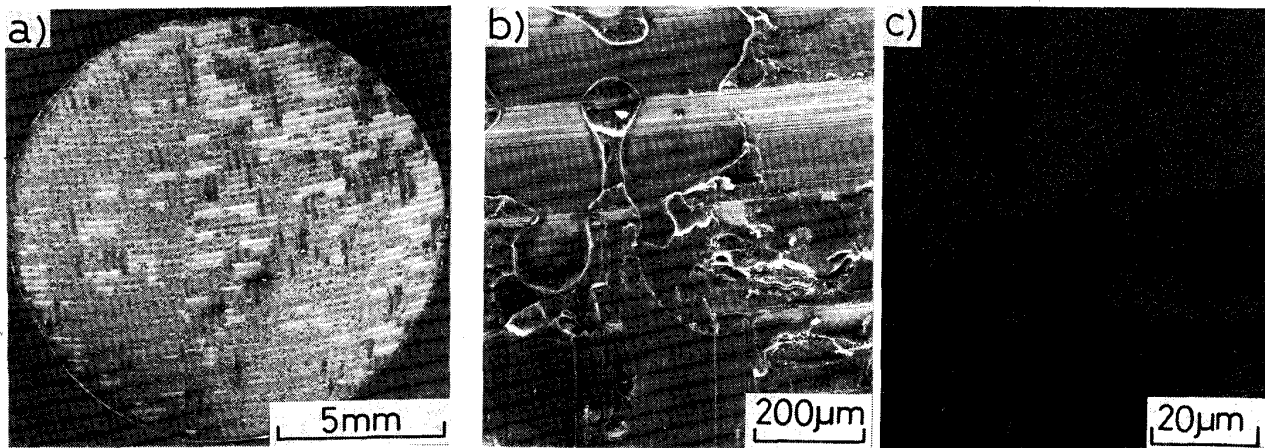
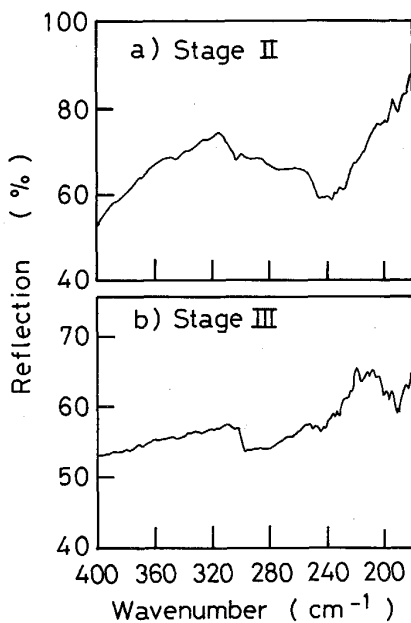


Photo. 3. SEM pictures (a), b) and EPMA Fe-K α image (c) of adhesion fracture surface in stage III (Larson-Miller parameter ; 10.3×10^3 , 200 °C-3 000 min).



a) Stage II ; Larson-Miller parameter is 9.0×10^3 , 175°C-60 min
b) Stage III ; Larson-Miller parameter is 10.5×10^3 , 250°C-60 min

Fig. 6. Far infrared reflection spectra obtained on adhesion fracture surfaces.

劣化接着領域 (Stage III) の代表的な破断面写真を Photo. 3 に示す。Photo. 3 a) および b) にみるように、下部被着体である S55C 試験片の表面研磨痕が上部被着体の研磨痕と交差して観察される界面破壊と、下部および上部の界面間に存在する接着剤層を径路とした凝集破壊とからなる混合破壊の領域である。Photo. 3 c) は二次電子線像 b) と対応させた鉄の特性 X 線像である。試験片の研磨痕を示し接着剤の付着がほとんど認められない領域と、Fe-K α 線像とのよい対応関係から、界面

破壊領域が確認される。

Fig. 6 は、領域 II (凝集破壊) および領域 III (凝集破壊 + 界面破壊) の破面について得られた遠赤外域の反射スペクトルを示す。Fig. 6 a) は、175°C-60 min の加熱条件で硬化したエポキシ樹脂系接着剤の凝集破面について得られた振動スペクトルである。本試験に用いた接着剤の成分は不明なので、得られたスペクトルの詳細な帰属はできなかつた。Fig. 6 b) は、250°C-60 min の加熱によりさらに硬化が進行したエポキシ樹脂系接着剤の振動スペクトルの変化に加えて、波数 300 cm^{-1} 付近の吸収帯は界面破壊により出現した S55C 試験片の表面酸化物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) の特性吸収帯⁹⁾であると推定される。適正接着力を与える領域 II の接着高分子性状の詳細な検討のためには、今後赤外域の反射スペクトルおよび接着剤自身の硬化反応にともなう分子スペクトルの変化を調べる必要があるが、赤外分光法は分子レベルでの接着破壊強度の分析手段として有用であると考えられる。

3.5 加熱硬化条件と破壊形態

引張接着強度をラーソン・ミラー因子で評価して得られた接着過程の 3 領域に対応した破壊形態を Fig. 7 に模式的にまとめ、簡単な考察を加えた。

不完全接着領域 I では、接着剤の加熱による硬化が十分に進んでいないため、接着剤層内の強度は被着体-接着剤の界面接合強度よりも低く、接着剤層内には多数のマクロポイドが存在する。本領域のみに観察されたマクロポイドの存在理由については、不明であるが、エポキシ系樹脂は蒸発物を副生しない¹⁰⁾とされているので、接着時混入した空気に起因すると考えられる。引張りにともなう破壊は、接着剤層内でマクロポイドを伝わる形

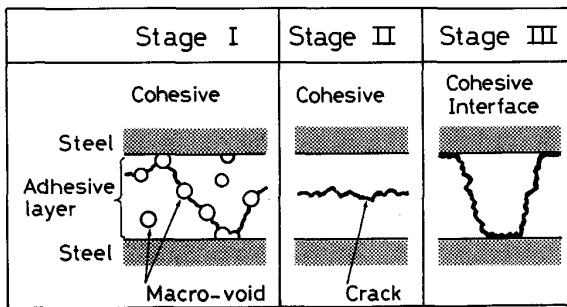


Fig. 7. Schematic fracture paths and mode in S55C steel-epoxy joint.

で進行する凝集破壊段階と考えられる。破壊強度は、接着剤自体の強度が低いことに加えて、マクロポイドの存在による有効面積の減少のために低い。適正接着領域 II は、接着剤の加熱による硬化が十分に進み、マクロポイドも消失するため強度は高くなる。破壊は接着剤層内で進行していることから、この段階の界面強度は接着剤層の強度より大きいと考えられる。劣化接着領域 III では、接着剤の加熱による硬化はいつそう進むが、強度はむしろ低下する。被着体の表面には高温・長時間加熱により酸化物が生成するようになり、このため界面強度は接着剤層の強度より低下し、破壊は被着体/接着剤層の界面で生ずる。被着体の上下界面の破壊を接着剤層内の破壊が連結する段階と考えられる。

4. 結 言

高強度で低価格であるが溶接性に劣る高炭素鋼の新しい高性能構造用接合法として接着技術の検討を行い、引張接着強度について以下の結論を得た。

1) 引張接着強度は、ワイブル分布に従う確率分布を示すことを明らかにした。

2) 加熱硬化接着条件を変えて調べた引張接着強度の変化は、ワイブル分布の平均強度 \bar{S}_1 および形状パラメーター m を用いた加熱温度-加熱時間-引張強度 (TTS_1) 線図で表示することにより総合的に良く評価できる。

3) 引張接着強度は、ラーソン・ミラー因子で整理することにより、不完全接着領域 (Stage I)、適正接着領域 (Stage II)、劣化接着領域 (Stage III) の3の領域の変化を示すことを明らかにした。

4) 3の領域の接合破面の形態は異なり、Stage I, II は凝集破壊、Stage III は凝集破壊と界面破壊の混合したものであった。

文 献

- 1) 細木繁郎, 河野 力: 鉄鋼界, 29 (1979), p. 62
- 2) 池上皓三: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 421
- 3) 中尾一宗: 溶接学会誌, 53 (1984), p. 65
- 4) J. R. ビンソン, R. L. シェラコウスキー著, 福田 博, 野村靖一, 武田展雄共訳: 複合材料の構造力学 (1987), p. 213 [日刊工業新聞社]
- 5) 香川 豊: 日本金属学会会報, 25 (1986), p. 428
- 6) 接着・粘着の事典 (山口章三郎監修) (1986), p. 185 [朝倉書店]
- 7) 信頼性データの解析-日科技連ワイブル確率紙の使い方-(日科技連編) (1967), p. 17 [日科技連]
- 8) R. L. シュリーケルマン著, 林 毅, 荒井貞夫, 熊倉郁夫, 平田 亮共訳 (林 毅監訳): 接着金属構造 (1977), p. 323 [日刊工業新聞社]
- 9) 末高 治: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 615
- 10) 最新接合技術総覧 (最新接合技術総覧編集委員会編) (1984), p. 603 [産業技術サービスセンター]