

© 1989 ISIJ

論 文

高炭素鋼のはく離接着強度に及ぼす
接着剤硬化条件および試験温度の影響澤井 巖*・奥野 嘉雄*²・三沢 俊平*³Effect of Adhesive Hardening Treatment and Test Temperature
on Adhesion Peel Strength of a High Carbon Steel

Iwao SAWAI, Yoshio OKUNO and Toshihei MISAWA

Synopsis :

Effect of hardening treatment and test temperature on adhesion T-peel strength was investigated in a S55C high carbon steel/epoxy resin adhesive system, and was discussed the relationship between the peel and tensile adhesion strength. The results obtained are as follows :

(1) Probability distribution of adhesion peel strength in both initiation and propagation for fracture was found to be followed by Weibull distribution.

(2) Peel strength obtained for various heating temperatures and its holding times, tested under 20°C, 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 interface failure.

(3) The test temperature dependence on peel strength having peaks was observed and the fracture mode was cohesive failure below 60°C corresponding to the temperature of a maximum strength, whereas peel fracture was occurred at interface above 60°C.

(4) There lay a positive linear correlation between peel and tensile adhesion strength.

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

1. 緒 言

高強度で低価格の高炭素鋼は、溶接性に劣るため接合技術を必要とする鉄鋼構造物への適用には著しい制約を受けている。高炭素鋼の接着接合による用途拡大を目的として、著者らは炭素鋼/接着剤の接合系について、接着強度の基礎的研究をおこなっている。前報¹⁾では引張接着試験における接着剤の加熱硬化条件と接着過程の評価について報告した。本論文は、接着強度の基本的破壊様式²⁾の一つであるはく離接着強度に及ぼす加熱硬化条件および試験温度の影響を、前報と同様 S55C/1 液中温硬化型エポキシ樹脂接着剤の接合系について調べた結果の報告である。接着の問題点の一つは強度が外部応力の状態によつて著しく異なる点にある。このため引張接着強度やはく離接着強度はほとんどの場合別々に取り扱われてきた。本論文もこの立場から、引張接着強度と対

比しつづ、はく離接着強度について考察を加えた。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

供試材は板厚 1.0 mm のみがき特殊帯鋼 S55C である。この帯鋼から、接着材のはく離接着強さ試験方法 (JIS K 6854) に従つて幅 25 mm × 長さ 300 mm の短冊状試験片を圧延方向を長手方向にして採取した。トリクロルエチレン、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後、690°C・8 h の真空焼鈍を施し、炭化物を球状組織化した金属光沢表面を有する試験片を接着試験に供した。表面粗さは 1.6 S であつた。Table 1 に、試験片の化学組成と真空焼鈍後の機械的性質を示す。

2.2 T形はく離接着試験片の作成

厚さ 1.0 mm × 幅 25 mm × 長さ 300 mm の短冊状試

昭和 63 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 工博 (Muroran Institute of Technology)

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

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Ni	Cr	N	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	HV
0.55	0.20	0.76	0.014	0.006	0.025	0.016	0.118	0.0035	293	464	31.8	144

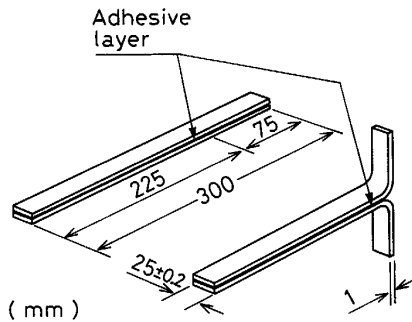


Fig. 1. Geometry of adhesion T-peel specimen.

験片を接着して、Fig. 1 に示す JIS K 6854 に準拠した T形はく離接着試験片を作成した。接着剤には、すぐ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。長さ 225 mm の接着接合面 (Fig. 1) に接着剤を均一に塗布し、T 形試験片のつかみ部となる残り部分 75 mm は接合しないようにシリコングリースを塗った。このようにして同時に 7 組の試験片を作成して重ね、両側を S55C 製あて板 (10 mm × 25 mm × 225 mm) ではさみ、シャコ万力 3 個で均等に締めつけた。締めつけ力は、トルクレンチを使用し、最終モーメント 4 N・m にそろえた。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 1.0 MPa であつた。締めつけに伴つてはみ出した余分な接着剤は除去した。圧着したままの試験片を、あらかじめ所定の加熱温度に保持した恒温槽に入れ、接着剤を加熱硬化させた。加熱条件は、加熱温度を 125°C~200°C、加熱時間を 30 min~3 × 10³ 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。接着剤層の厚さはおおよそ 60 μm であつた。試験片は、加熱硬化後恒温槽から取り出し自然冷却した。試験片つかみ部の T 形加工は、専用治具を用い、接着部分を締めつけ固定したままつかみ部を Y 字形から T 字形に仕上げた。その後専用ジグを用いて T 字曲げ部から 10 mm はく離させ、予き裂を導入した。

2.3 はく離接着強度試験

同一条件下で加熱硬化させた 7 組の試験片について、JIS K 6854 試験方法に準拠して、T 形はく離接着強度試験を 20°C で実施した。この試験に加えてはく離接着強度の温度依存性をみるため、試験片を包囲した環境チャンバー中にいれ、試験温度を -60°C から 165°C

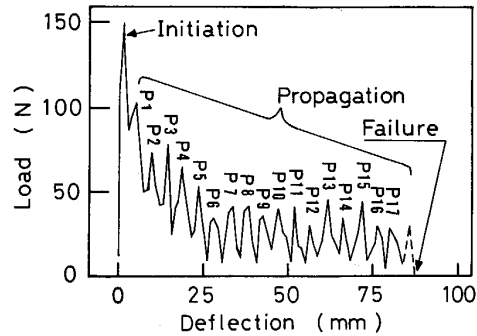


Fig. 2. Example of load vs. deflection curve tested at 20°C for adhesion T-peel specimen hardened at 175°C for 120 min.

の範囲で変えた試験も各所定温度で 7 組の試験片について実施した。試験温度は所定値の ±2°C の範囲で制御した。引張速度は、つかみ部移動速さで、0.5 mm/s にした。はく離接着強度は、はく離に伴う荷重の変化をグラフに記録して求めた。試験後の接着破断面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) により破壊形態を観察した。

3. 実験結果および考察

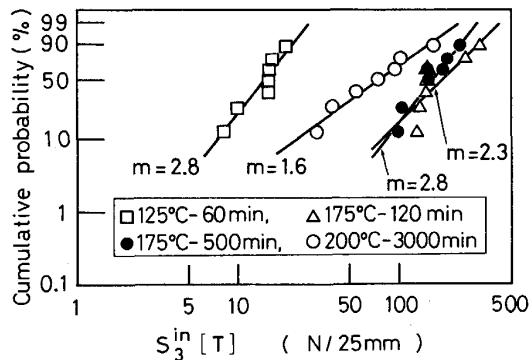
3.1 ワイブルプロットによるはく離接着強度の解析

Fig. 2 に、T 形はく離接着強度試験における典型的な引張荷重-クロスヘッド変位曲線を示す。いずれの加熱硬化条件および試験温度における曲線も、Fig. 2 にみるような波状を示したことから、高強度鋼 S55C/エポキシ樹脂系の T 形はく離の破壊現象は、不連続的に進行することがわかる。はく離試験の開始直後に鋭く大きなピークが現れる。その後このピークに続いて、強度軸に小さい多数のピークが現れ、破断に至っている。最初のピークは、はく離の発生、以降のピークは、はく離の進展に相当するとみなされる (Fig. 2)。

JIS K 6854 はく離接着強さ試験方法では、はく離の発生強度と進展強度を区別していないが、本研究では両者が明瞭に区別できたので分けて評価した。最初のピーク荷重を試験片板幅で除した値を $S_3^0 [T]$ とした。同様に、 P_1 から破断直前のピークを除いたピーク (Fig. 2) までの上ピーク平均荷重を、試験片板幅で除した値を $S_3^{pr} [T]$ と定義した。

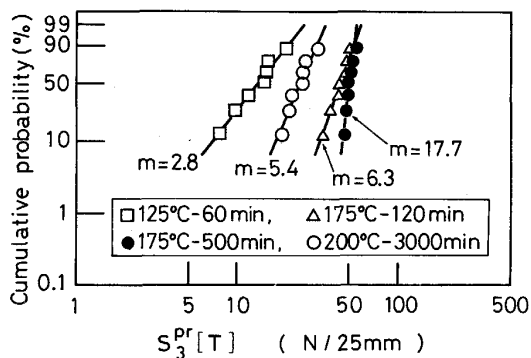
各加熱硬化条件で作成した 7 組の試験片について実測

したT形はく離接着強度を、前報¹⁾と同様にワイブル確率紙³⁾にプロットして評価した。試験温度 20°C における \bar{S}_3^{in} [T] および \bar{S}_3^{pr} [T] のワイブルプロットをそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。T形はく離の発生強度および進展強度とそれに対応する累積確率のプロットは、いずれも直線性を示すことから、はく離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。Fig. 3 および Fig. 4 に示した以外のいずれの加熱硬化条件および試験温度で実測したはく離強度のワイブルプロットも、一本の直線関係を示した。したがって、この系のはく離発生および進展強度の確率分布はワイブル分布に従うことが明らかとなったので、以後はワイブルプロットの平均値³⁾の \bar{S}_3 値 (\bar{S}_3^{in} [T] および \bar{S}_3^{pr} [T]) として表した) を、はく離接着強度として評価した。ワイブル分布では、直線の傾きから得られる



m : Shape parameter (Weibull modulus)

Fig. 3. Weibull plots of adhesion T-peel strength for fracture initiation obtained from the S55C specimens hardened for various temperatures and times, tested at 20°C.



m : Shape parameter (Weibull modulus)

Fig. 4. Weibull plots of adhesion T-peel strength for fracture propagation obtained from the S55C specimens hardened for various temperatures and times, tested at 20°C.

形状パラメーター m は、確率密度分布の形状を決定するとともに、 m の値が直接故障形式を決定している^{3,4)}。すなわち $m=1$ は指数確率密度分布を与え偶発事故型、 m が 1 よりも大きくなるとともに確率密度分布は対称型に近づき摩耗事故型となる。T形はく離を発生および進展に分けて求めた m 値を比べると (Fig. 3, Fig. 4), 125°C-60 min 加熱の場合を除いて、いずれの加熱硬化条件下においても、発生過程では m 値は小さく 1 に近いのに対し、進展過程では大きくなっている。125°C-60 min 加熱では両者は同じであった。き裂発生過程の m 値が 1 に近く偶発型となつていることは、予き裂を与えたときのき裂の先端が不安定な状態となつていることを反映している。また、き裂発生強度に対してはき裂先端の状態の影響が強いため、 m 値が加熱硬化条件にほとんど依存しない結果となつたと推察される。一方、はく離進展過程の m 値が加熱硬化条件によつて著しく変わることは、はく離進展強度が接着剤の加熱硬化条件すなわち接着剤層の強度に、より強く依存していることを示唆している。はく離破壊現象は破壊力学的な解析が望ましいが、きわめて複雑で未解明な部分が多いので、本論文ではこの観点からの取扱いはしなかつた。

3.2 ラーソン・ミラー因子による接着過程の評価

接着はく離の発生強度 \bar{S}_3^{in} [T] および進展強度 \bar{S}_3^{pr} [T] を、ラーソン・ミラー因子 P で整理した結果を Fig. 5 に示す。両強度はともに前報¹⁾の引張接着強度と同様に、不完全接着 (Stage I)、適正接着 (Stage II)、劣化接着 (Stage III) の 3 領域に分けられた。はく離の発生および進展強度のラーソン・ミラー因子依存性は、3 領域で良く一致している。適正接着領域のはく離強度は、 $P=8.1\sim 9.8$ の広い範囲でほぼ一定値を示す。適正接着領域におけるはく離発生強度は、はく離進展強度の約 4 倍となつている。適正接着領域のはく離と引張強

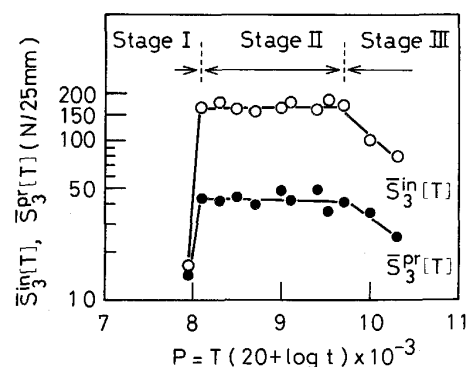
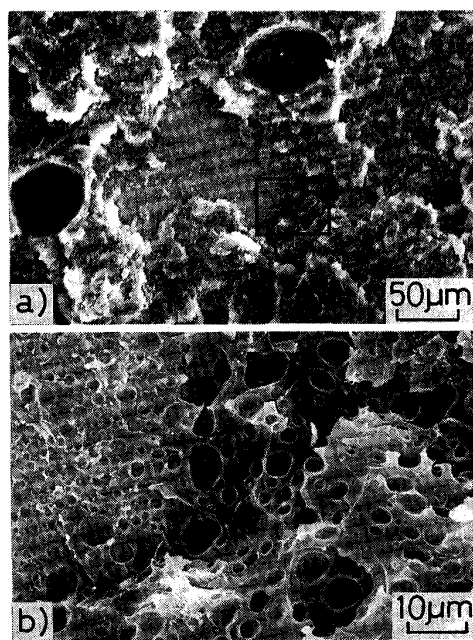


Fig. 5. A plot of Weibull mean value of adhesion T-peel strength for fracture initiation and propagation vs. Larson-Miller parameter.

度のラーソン・ミラー因子を比較すると、はく離接着強度の P 値の範囲は引張強度の $P=8.8\sim 9.8$ より小さい側に広がっているのが特徴である。はく離接着強度と引張接着強度は接着剤の粘弾性と強い相関を有するが、前記ラーソン・ミラー因子の範囲の相違は、はく離と引張強度の接着剤の粘弾性への依存性の差⁵⁾に起因すると考えられる。

本接着剤系の実用に際しては、加熱温度と加熱時間を適正接着領域の P 値の範囲とすることにより、安定したはく離強度が得られることになる。はく離接着強度をラーソン・ミラー因子で評価することは、前報¹⁾の引張接着強度の場合と同様有効であることが結論された。

前記の三つの領域の接合破断面を SEM で観察した。Photo. 1 は $175^{\circ}\text{C}-120\text{ min}$ (適正接着領域) の加熱硬化後、 20°C ではく離試験した試験片の観察結果を示す。適正接着領域 II における破壊は接着剤層で生じ (凝集破壊)、破面は不規則な凹凸を呈しており、マクロポイドが少数存在する (Photo. 1 a)。破面をさらに拡大して観察すると、 $10\ \mu\text{m}$ 以下のマイクロポイドが多数存在しているのが認められる (Photo. 1 b)。不完全接着領域は、領域 II と同様凝集破壊であったが、破面は領域 II に比べてより平滑であった。劣化接着領域は、界面破壊と凝集破壊の混合であり、ラーソン・ミラー因子が大き



b): Enlarged view of the area in the rectangle in a)

Photo. 1. Scanning electron micrographs (SEM) of adhesion cohesive fracture surface in stage II tested at 20°C (Larson-Miller parameter: 9.1×10^3 , $175^{\circ}\text{C}-120\text{ min}$).

くなるほど界面破壊が支配的となった。

3.3 はく離接着強度に及ぼす試験温度の影響

接着強度は試験温度への依存性が大きいと言われている⁵⁾。本研究では、適正接着領域の加熱硬化条件 $175^{\circ}\text{C}-120\text{ min}$ の場合について、試験温度を $-60^{\circ}\text{C}\sim 165^{\circ}\text{C}$ の間に変えて、強度試験を行った。はく離の発生ならびに進展強度に分けて評価した結果を Fig. 6 に示す。はく離強度は、中尾の報告⁵⁾にあるとおり試験温度に対して複数のピークを有する明瞭な温度依存性が認められた。はく離発生強度は、 60°C で最大値を示し、低温側の 20°C および -40°C に二つのピークが認められた。はく離進展強度は、発生強度と同じく 60°C で最大ピークを示し、 -20°C に第2ピークが現れている。はく離発生強度ならびに進展強度とも各点のデータは、7組の試験片から得た値のワイブル分布の平均値であつて信頼性は高い。ただし、はく離発生強度は Fig. 3 に示すように、 m 値が3以下と小さいためばらつきが大きい。最大ピークを示す 60°C より低温側では凝集破壊が、高温側では界面破壊が支配的であり、 60°C では両者の混合であつた。Photo. 2 に 60°C における凝集破壊と界面破壊の混合破面を示す。Photo. 2 a) は混合破壊を示す全体像、b) は a) の拡大像で、マイクロポイドが存在する接着剤層と被接着体表面を示している。c) は b) と同一場所の Fe-K α 線像であり、混合破面をうらづけている。試験温度と破面形態の関係は、従来高温では凝集破壊、低温では界面破壊が生ずると報告されているが⁵⁾、本研究では逆の結果が得られた。この理由は未詳

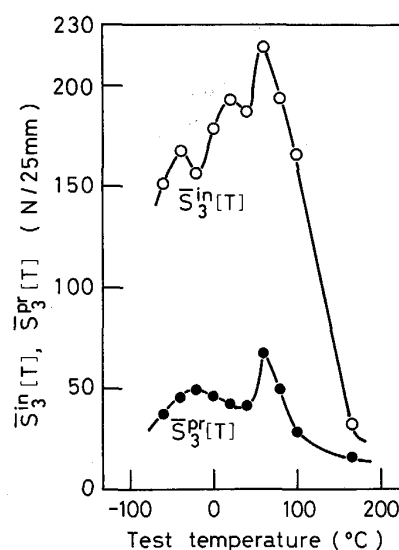
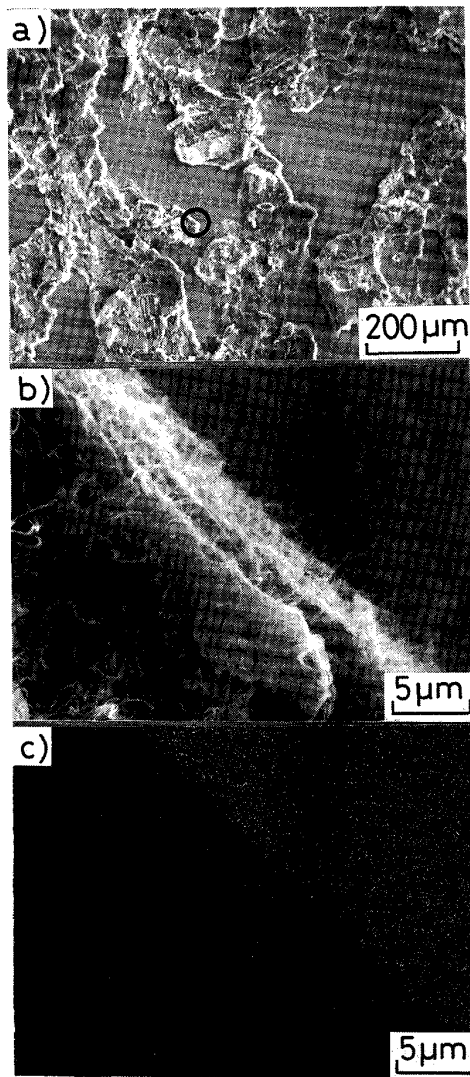


Fig. 6. Effect of test temperature on Weibull mean value of adhesion T-peel strength for fracture initiation and propagation in Stage II hardened at 175°C for 120 min.



b) : Higher-magnification view of the area in the circle in a)

Photo. 2. SEM pictures (a, b)) and EPMA Fe-K α image (c)) of fracture surface of cohesive and interface mixing mode tested at 60°C (Larson-Miller parameter : 9.1×10^3 , 175°C-120 min).

で、今後の研究で明らかにしたい。

3.4 はく離接着強度 (\bar{S}_3) と引張接着強度 (\bar{S}_1) の関係

以上に得られた高炭素鋼 S55C/1 液中温硬化型エポキシ樹脂接着剤の接合系におけるはく離強度と、前報¹⁾で報告した引張接着強度の関係を調べた。同一のラーソン・ミラー因子すなわち同一の接着加熱条件下におけるはく離強度と引張強度の関係を Fig. 7 に示す。はく離発生強度 \bar{S}_3^{in} [T] およびはく離進展強度 \bar{S}_3^{pr} [T] は、ワイブルプロットの平均値である引張接着強度 \bar{S}_1 とそれぞれ正の相関を示した。先にラーソン・ミラー因子で評価した接着過程および破壊形態が異なる三つの領域に

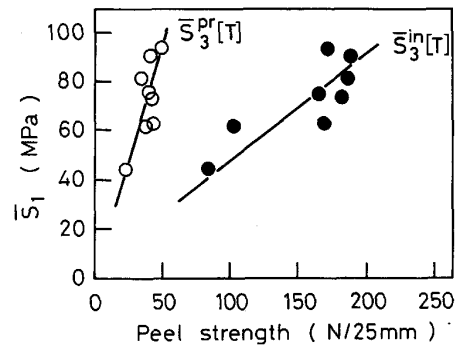


Fig. 7. Correlation between adhesive tensile strength and adhesive T-peel strength for fracture initiation and propagation, tested at 20°C.

おけるこれら2種類の接着強度 \bar{S}_3 および \bar{S}_1 は、1本の直線にのることがわかった。

4. 結 言

高炭素鋼板 (板厚 1 mm) / 1 液中温硬化型エポキシ樹脂接着剤の接合系について、加熱硬化条件を変えてT型はく離接着強度試験を行い、以下の結論を得た。

1) はく離接着強度試験におけるはく離発生強度 \bar{S}_3^{in} [T] およびはく離進展強度 \bar{S}_3^{pr} [T] の確率分布、すなわちばらつきはワイブル分布に従った。

2) ワイブル分布の平均値から求めた S_3^{in} [T] および S_3^{pr} [T] は、ラーソン・ミラー因子で整理することによつて、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) の三つの領域の変化を示すことを明らかにした。

3) はく離破壊形態は、上記3領域で異なり、領域 I、II では凝集破壊、領域 III では界面破壊であつた。

4) はく離接着強度の試験温度依存性には複数のピークが出現し、 \bar{S}_3^{in} [T] および \bar{S}_3^{pr} [T] はともに 60°C で最大値を示した。破壊形態は、60°C より低温側では凝集破壊、高温側では界面破壊が支配的であつた。

5) はく離接着強度 \bar{S}_3^{in} [T] および \bar{S}_3^{pr} [T] と引張接着強度 \bar{S}_1 との間には、正の相関が認められた。

文 献

- 1) 澤井 巖, 奥野嘉雄, 鈴木 賢, 三沢俊平: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 806
- 2) 接着ハンドブック (日本接着協会編) (1982), p. 55 [日刊工業新聞社]
- 3) 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]
- 4) 塩見 弘: 信頼性工学入門-改訂3版 (1982), p. 57 [丸善]
- 5) 中尾一宗: 溶接学会誌, 53 (1984), p. 65