

# 高炭素鋼の引張剪断接着強度に及ぼす 接着剤硬化条件および試験温度の影響

澤井 巖\*・奥野嘉雄\*<sup>2</sup>・泉 博之\*<sup>3</sup>・三沢俊平\*<sup>4</sup>

## Effect of Adhesive Cure Schedule and Test Temperature on Tensile Shear Adhesion Strength of a High Carbon Steel

Iwao SAWAI, Yoshio OKUNO, Hiroyuki IZUMI and Toshihei MISAWA

### Synopsis:

Effect of cure schedule and test temperature on tensile shear adhesion strength was investigated in a S55C high carbon steel/epoxy resin adhesive system, and was discussed the interrelations among shear, tensile and peel adhesion strengths. The results obtained are as follows:

- (1) Probability distribution of adhesion shear strength was found to be followed by Weibull distribution.
- (2) Shear 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 interface failure, suitable adhesion stage II of cohesive failure and deterioration adhesion stage III of cohesive-interface mixing failure mode.
- (3) The test temperature dependence on shear strength having peaks was observed and the fracture mode was cohesive failure below 40°C corresponding to the temperature of a maximum strength, whereas shear strength decreased gradually with the appearance of an interface failure above 40°C.
- (4) There lay a positive linear correlation between shear and tensile adhesion strengths, in addition to similar relationship between peel and tensile adhesion strengths.

**Key words:** adhesion; adhesive; adhesion shear 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。接着接合による高炭素鋼の用途拡大を目的として、著者等は炭素鋼/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。これまでに引張接着強度に及ぼす接着剤の加熱硬化条件の影響<sup>1)</sup> およびはく離接着強度に及ぼす接着剤の加熱硬化条件と試験温度の影響<sup>2)</sup> について報告した。

接着強度の基本的破壊様式は引張り、剪断、はく離接着強度である<sup>3)</sup>。本論文は、引張り、はく離接着強度に続いて、剪断接着強度について検討した結果の報告である。

接着の問題点の一つは、接着強度が外部応力の状態によって著しく異なる点にある。このため前述の基本の接

着3強度は、従来の研究ではほとんどの場合別々に取り扱われてきた<sup>4)</sup>。

本論文においては、剪断接着強度に及ぼす接着剤の加熱硬化条件および試験温度の影響を調べ、合わせて三つの接着強度間の相関について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験片の作成

供試材は板厚 1.6 mm のみがき特殊帯鋼 S55C である。この帯鋼から、接着剤の引張剪断接着強さ試験方法 (JIS K6850) に従って、厚さ 1.6 mm × 幅 25 mm × 長さ 100 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た。その後 690°C-8 h の真空焼鈍を施し、炭化物を球状化した金属光沢を有する試験片を接着に供した。試験片の表面粗さ

平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 6 月 16 日受付 (Received June 16, 1989)

\* 新日本製鉄(株)室蘭技術研究部 (現:日鉄テクノリサーチ) (Muroran R & D Lab., Nippon Steel Corp., Now Nippon Steel Techno-Research, Ltd., 5-10-1 Fuchinobe Sagami-hara 229)

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

\*<sup>3</sup> 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology)

\*<sup>4</sup> 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

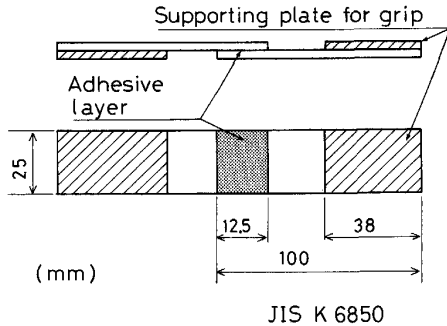


Fig. 1. Geometry of adhesion shear specimen by tension loading.

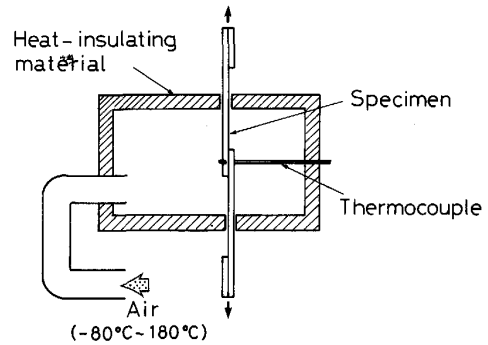


Fig. 2. Cross-section of temperature-regulating chamber for adhesion shear strength test by tension loading.

は 1.6 S であった。

供試材の化学組成と真空焼鈍後の機械的性質を Table 1 に示す。真空焼鈍を施した 2 枚の試験片を Fig. 1 に示すように 12.5 mm 重ね合わせて接着し、1 組の引張剪断接着試験片を作成した。両端部には同じ板厚の鋼板を接着してつかみ部とした。接着剤は、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。

引張剪断接着試験片は同時に 7 組を重ねて両側から S55C のあて板 (10 mm×25 mm×187.5 mm) ではさみ、シャコ万力で均等に締めつけた。締め力はトルクレンチを使用し、最終モーメントを 4N・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 であった。締め付けにともなってはみ出した余分な接着剤は除去した。あて板ではさみ圧着した状態の接着試験片を、あらかじめ所定の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 10 min~10<sup>4</sup> min の範囲で変えた。加熱温度は所定温度の ±1°C の範囲で制御した。接着剤層の厚さは約 60 μm であった。

## 2.2 剪断接着強度試験

引張剪断接着強度試験はインストロン型引張試験機を用いて行った。接着剤の加熱硬化条件の影響に関する強度試験は 20°C で行った。試験温度は、Fig. 2 に示すように、チャンバー内に入れた接着試験片の接着部に接触させた熱電対によって測定した。温度依存性に関する試験は、-80°C~180°C の範囲で、ヒーター加熱した温風または液体窒素で冷却した冷風をチャンバーに送風して行った。この方法による温度の制御範囲は、所定温度

の ±2°C であった。引張速度はクロス・ヘッドスピードで 10 mm/min とした。剪断接着強度は、破断荷重を接着面積 (25 mm×12.5 mm) で除した値 (以下  $S_2$  と記す) を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 剪断接着強度のワイブルプロットによる評価

接着剤の加熱硬化条件の影響および試験温度依存性に関する引張剪断強度試験は、それぞれ 7 組の試験片について行った。測定結果をワイブル確率紙<sup>5)</sup>にプロットして整理した。加熱硬化温度を 180°C とし、保持時間を変化させた試験結果のワイブルプロットの代表例を Fig. 3 に示す。剪断接着強度と累積確率のプロットは、いずれの保持時間においても良好な直線性を示すことから、剪断接着強度の確率分布、すなわちばらつきは、既報の引張り<sup>1)</sup> およびはく離接着強度<sup>2)</sup> と同様ワイブル分布に従うことが分かった。直線の勾配から得られる形状パラメーター  $m$  は、 $S_2$  の増加に対応して大きくなり、信頼性を増している。その他の加熱条件下の剪断接着強度もすべて良好な直線関係を示したことから、本研究の剪断接着強度は、ワイブルプロットから得られる接着強度の平均値  $\bar{S}_2$  を用いた。

### 3.2 ランソン・ミラー因子による接着過程の評価

加熱硬化条件を変えて作成した接着試験片について、20°C で求めた剪断接着強度  $\bar{S}_2$  を、加熱硬化の温度  $T$  (K) と時間  $t$  (h) を含むランソン・ミラー因子  $P$  で整理した結果を Fig. 4 に示す。剪断接着強度は、既報の引

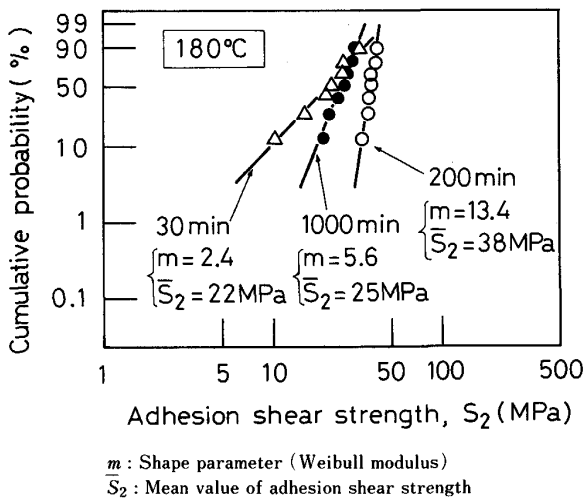


Fig. 3. Weibull plots of adhesion shear strength obtained from the S55C specimens hardened for different holding times at 180°C.

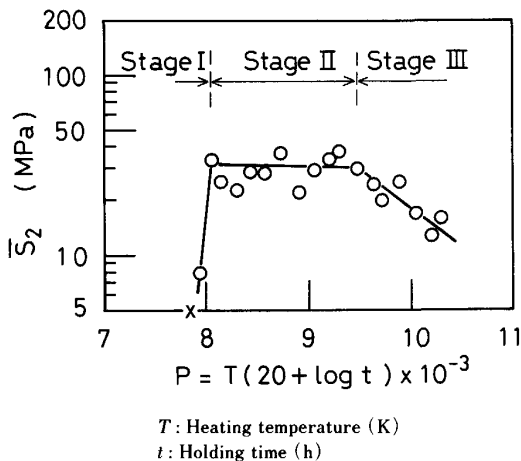


Fig. 4. A plot of Weibull mean value of adhesion shear strength vs. Larson-Miller parameter  $P$ .

張り<sup>1)</sup>およびはく離接着強度<sup>2)</sup>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。このように構造用の高炭素鋼/1液中温硬化型接着系における剪断, 引張り, はく離接着強度に及ぼす加熱硬化条件は, ラーソン・ミラー因子で整理することによりいずれも不完全, 適正, 劣化接着の3領域に分けられることが分かった。適正接着領域の剪断接着強度は,  $P = (8 \sim 9.5) \times 10^3$  の広い範囲でほぼ一定値を示す。

三つの領域における引張剪断破断面の接写および走査型電子顕微鏡観察結果を Photo. 1 に示す。Stage I, II, III の破面全体の接写像を a), c), e) に, 対応する SEM 拡大像を b), d), f) にそれぞれ示す。適正接着領域 II における破壊は, 接着剤層で生じる凝集破壊であ

り, 破面は延性破壊を示す特徴的な凹凸を呈している (Photo. 1c), d)。劣化接着領域 III では, 接着部の中央部に鋼板表面が出現した界面破壊が加わった混合破壊 (凝集+界面) が支配的になっている (e), f)。不完全接着領域 I は界面破壊が支配的となっている (a), b)。この領域の破面は, 接着部のうち試験片のつまみ部に近い約半分が鋼板面であり, 残りの部分には接着剤が存在している。この接着剤部分の表面は, b) に示すごとく, もう一方の試験片の鋼板表面を反映しており, 界面破壊が主体であることを示している。

以上のように破面観察の結果, Stage I は主として界面破壊, Stage II は凝集破壊, Stage III は凝集と界面の混合破壊であった。

### 3.3 剪断接着強度に及ぼす試験温度の影響

適正接着領域 II にあたる 180°C-60 min ( $P = 9.1 \times 10^3$ ) で加熱硬化させた試験片を用いて, -80°C~180°C の温度範囲でそれぞれ7組の試験片について強度試験を行った。ワイブルプロットの平均値の強度である剪断接着強度  $\bar{S}_2$  と試験温度との関係を Fig. 5 に示す。せん断接着強度  $\bar{S}_2$  と試験温度は, 既報<sup>2)</sup> のはく離接着強度と同様に顕著な試験温度依存性を示した。 $\bar{S}_2$  は 40°C で最大値 44 MPa を示した。40°C より低温度側では,  $\bar{S}_2$  は温度の低下とともにゆるやかに減少する。-20°C と -60°C において小さなピークが認められた。このような低温度側における複数のピークの出現は, ピーク位置は若干異なるが, はく離接着強度  $\bar{S}_3$  の挙動と極めて類似している。

温度依存性を調べた試験片の破面の全体像を Photo. 2 に, SEM による拡大像を Photo. 3 に示す。Photo. 2 によれば, 試験温度が 40°C 以下では接着剤が両側の試

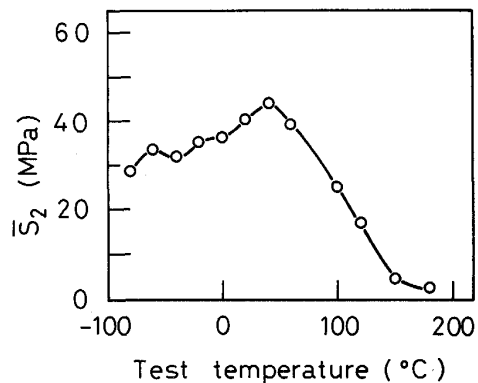


Fig. 5. Effect of test temperature on Weibull mean value of adhesion shear strength in stage II hardened at 180°C for 60 min (Larson-Miller parameter:  $9.1 \times 10^3$ ).

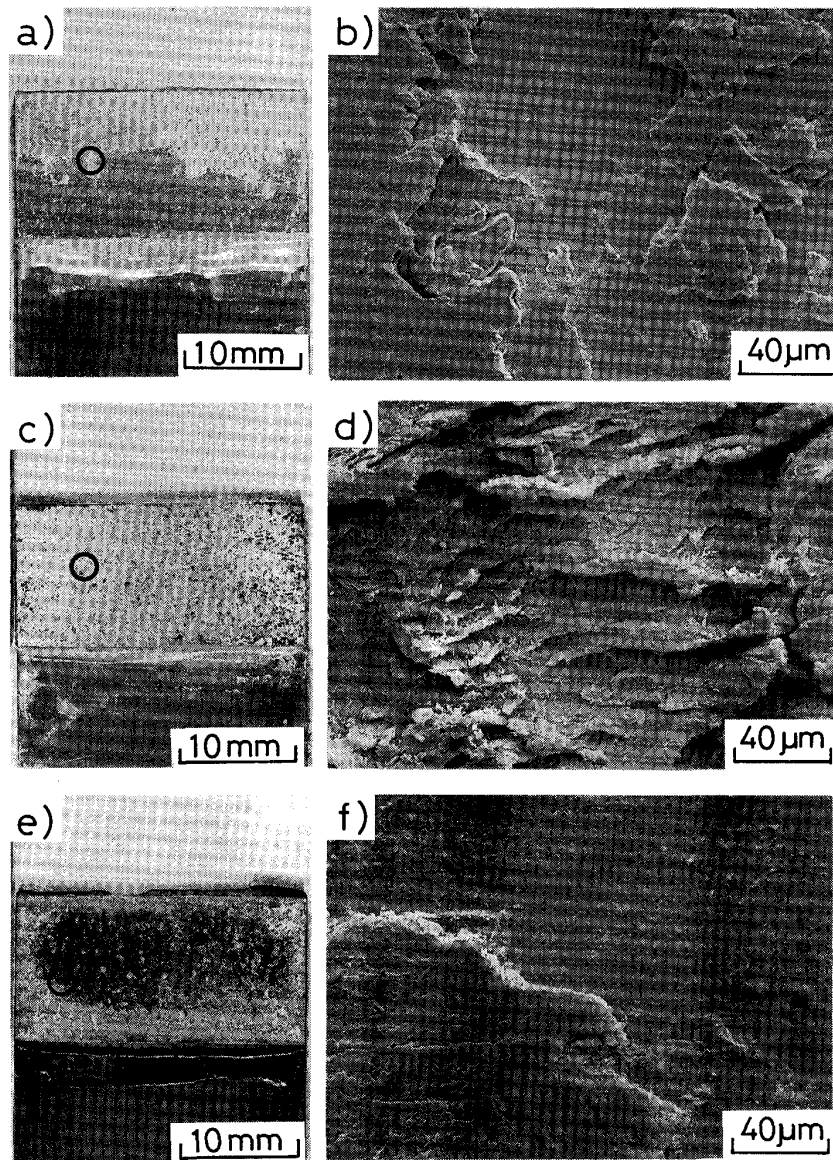


Photo. 1. Photographs and scanning electron micrographs (SEM) of adhesion shear fracture surfaces in stage I (a), b), Larson-Miller parameter :  $7.9 \times 10^3$ ,  $125^\circ\text{C}$ -50 min), stage II (c), d), Larson-Miller parameter :  $9.1 \times 10^3$ ,  $180^\circ\text{C}$ -60 min) and stage III (e), f), Larson-Miller parameter :  $10.3 \times 10^3$ ,  $200^\circ\text{C}$ -3 000 min), tested at  $20^\circ\text{C}$ .

験片に存在し、凝集破壊であることを示している。 $120^\circ\text{C}$ では接着剤と鋼板面が混在し、凝集と界面の混合破壊であることを示している。 $180^\circ\text{C}$ では片側の試験片はほぼ全面が接着剤、もう一方の試験片は鋼板表面となっており界面破壊が支配的であることを示している。Photo. 3によれば、 $-80^\circ\text{C}$ と $40^\circ\text{C}$ は同じ凝集破壊であるが破面の状態が異なる。 $-80^\circ\text{C}$ の破面は比較的平坦であるのに対し、 $40^\circ\text{C}$ の破面は塑性変形したことを示す凹凸が顕著であり、同温度で接着強度が最大値を示すことと対応している。界面破壊が混在し強度が低下し

ている $120^\circ\text{C}$ および $180^\circ\text{C}$ の凝集破壊部の破面と $40^\circ\text{C}$ のそれとの比較から、高温になるに従い接着剤の可塑性が低下する傾向がわかる。従って、 $40^\circ\text{C}$ 以上の温度上昇ともなう剪断接着強度の低下は、界面破壊率の増加および接着剤の可塑性の低下によるものと推察される。

以上述べた温度依存性試験における破面の状態を界面破壊面積率で整理して Fig. 6 に示す。この結果を Fig. 5 と対比すると、剪断接着強度  $\bar{S}_2$  が最大値を示す  $40^\circ\text{C}$  より低温度側では界面破壊面積率がほとんど 0%，すなわち凝集破壊である。 $40^\circ\text{C}$  より高温度側では界面破壊

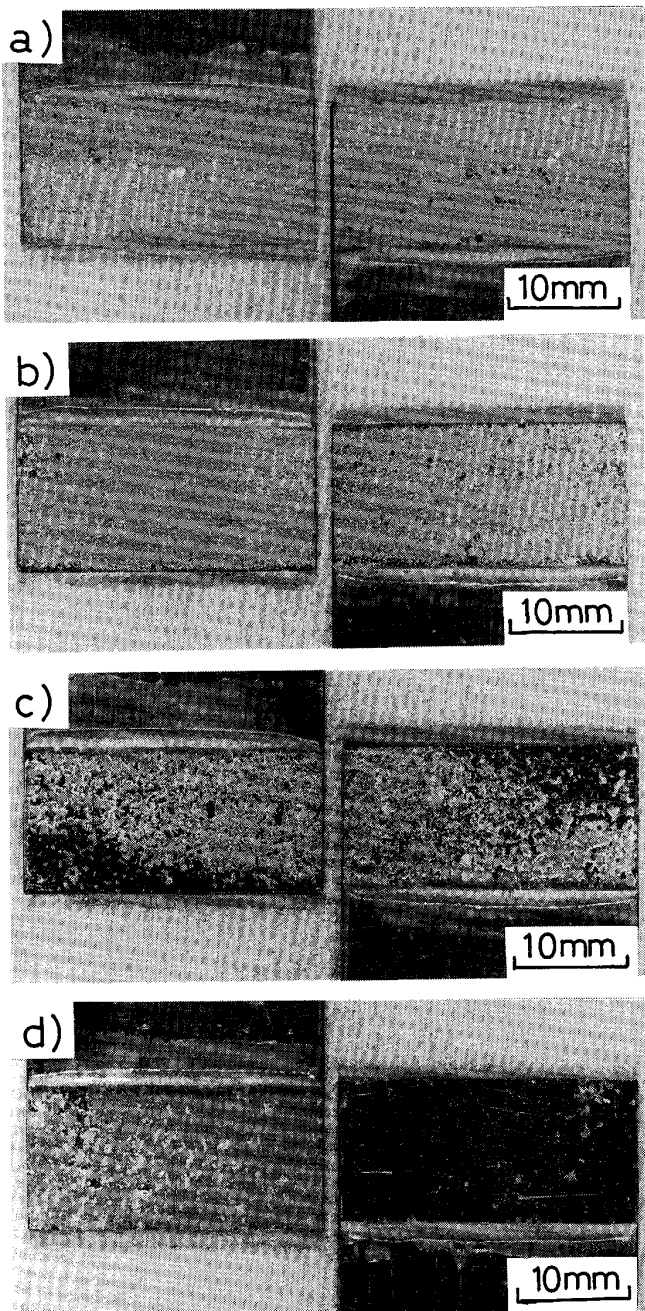


Photo. 2. Photographs of adhesion shear fracture surfaces grown at various test temperatures of  $-80^{\circ}\text{C}$  (a),  $40^{\circ}\text{C}$  (b),  $120^{\circ}\text{C}$  (c) and  $180^{\circ}\text{C}$  (d) (Larson-Miller parameter :  $9.1 \times 10^3$ ,  $180^{\circ}\text{C}$ -60 min).

面積率は高温になるに従い増加し、 $150^{\circ}\text{C}$  でほぼ 100% となる。

### 3.4 剪断接着強度と引張り、はく離接着強度の関係

本研究と同じ高炭素鋼/エポキシ樹脂系接着剤についてこれまでに得られた引張り<sup>1)</sup> ( $\bar{S}_1$ ) およびはく離接着強度<sup>2)</sup> ( $\bar{S}_3$ ) と本研究の剪断接着強度 ( $\bar{S}_2$ ) とを総合的

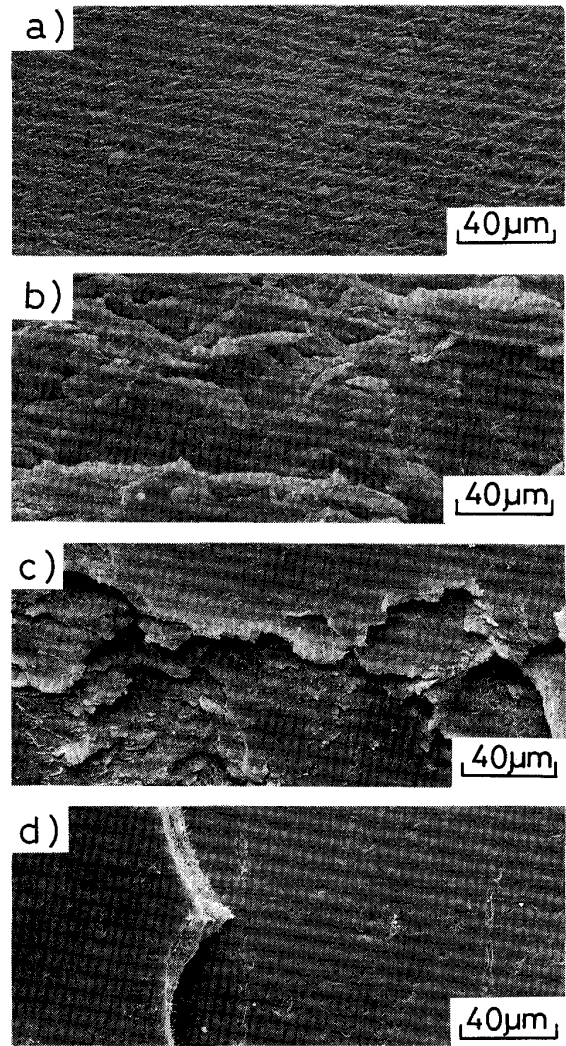


Photo. 3. SEM pictures of adhesion shear fracture surfaces grown at various test temperatures of  $-80^{\circ}\text{C}$  (a),  $40^{\circ}\text{C}$  (b),  $120^{\circ}\text{C}$  (c) and  $180^{\circ}\text{C}$  (d) (Larson-Miller parameter :  $9.1 \times 10^3$ ,  $180^{\circ}\text{C}$ -60 min).

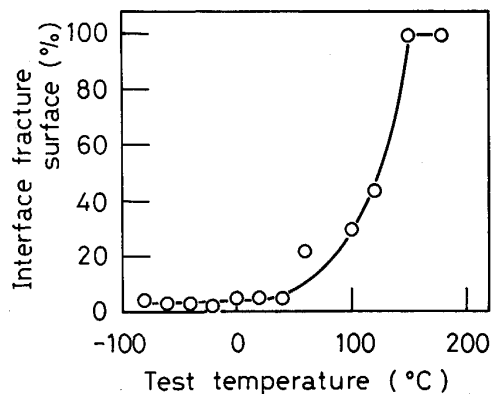


Fig. 6. Percentage interface fracture surfaces vs. test temperature of adhesion shear strength.

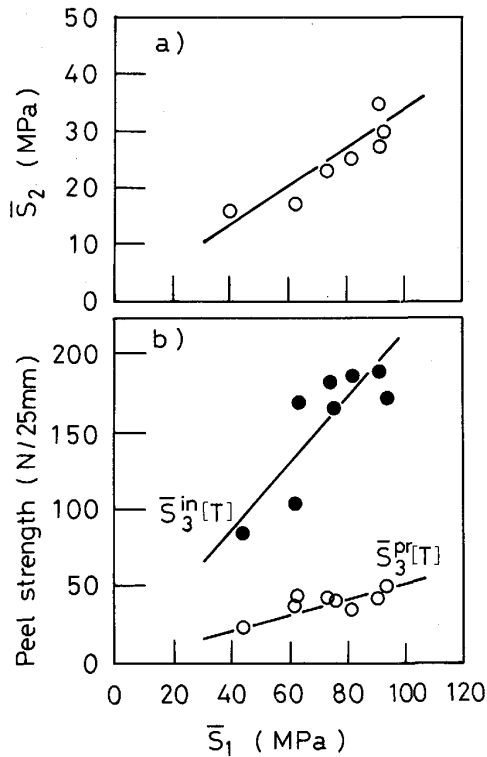


Fig. 7. Correlation between shear and tensile adhesion strengths at 20°C in a S55C high carbon steel/epoxy resin adhesive system a). Correlation between T-peel and tensile adhesion strengths b) was redrawn from previous work<sup>2)</sup>.

に比較検討した。結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の  $\bar{S}_1$  は既報の引張接着強度<sup>1)</sup>を用いた。Fig. 7b) は既報のはく離接着強度<sup>2)</sup>と  $\bar{S}_1$  の関係を  $\bar{S}_1$  を基準にして書き直した。図中の点はそれぞれ同一の加熱硬化温度および保持時間に対し得たものである。本研究で得られた  $\bar{S}_2$  は  $\bar{S}_1$  と正の相関を示した。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不完全、適正、劣化の3領域の接着強度は、いずれも一本の直線にのっている (Fig. 7a))。  $\bar{S}_1$  はすでに報告したように<sup>2)</sup>、  $\bar{S}_3$  と正の相関があることが分かっている (Fig. 7b))。従って、  $\bar{S}_2$  は  $\bar{S}_1$  および  $\bar{S}_3$  と正の相関があることが明らかとなった。

従来の研究では、接着剤の弾性率あるいは厚さを変え

た場合<sup>3)</sup>でも、組成を変えた場合<sup>6)</sup>でも剪断接着強度とはく離接着強度は負の相関を示すことが報告されている。しかし本研究の接着系では、剪断、引張り、はく離の3接着強度の間には互いに正の相関があることが確かめられた。

#### 4. 結 言

高炭素鋼板/1液中含硬化型エポキシ樹脂接着剤の接合系について、引張り剪断接着強度におよぼす加熱硬化条件および試験温度の影響を調べて、以下の結論を得た。

1) 引張剪断接着強度の確率分布はワイブル分布に従った。

2) 加熱硬化条件をラーソン・ミラー因子で整理すると、ワイブル分布の平均値から求めた引張剪断接着強度は、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) の三つの領域に分かれる変化を示した。

3) 引張剪断破壊形態は、上記3領域で異なり、領域Iは界面破壊、領域IIは凝集破壊、領域IIIは混合破壊であった。

4) 引張剪断接着強度の試験温度依存性には、複数のピークが出現し、接着強度は40°Cで最大値を示した。破面形態は、40°Cより低温側では凝集破壊、高温側では界面破壊が混合した。

5) 高炭素鋼板/エポキシ樹脂接着剤系の引張り、剪断、はく離の三つの接着強度の間にはいずれも正の相関の存在が認められた。

#### 文 献

- 1) 澤井 敏, 奥野嘉雄, 鈴木 賢, 三沢俊平: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 806
- 2) 澤井 敏, 奥野嘉雄, 三沢俊平: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 812
- 3) 中尾一宗: 溶接学会誌, 53 (1984), p. 65
- 4) 接着ハンドブック (日本接着協会編) (1982), p. 54 [日刊工業新聞社]
- 5) 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]
- 6) A. V. Pocius: Rubber Chemistry and Technology, 58 (1985), p. 622 [Rubber Reviews]