湿潤接着強度の減衰理論と 金属/エポキシ/金属接合系への適用

中村孔三郎*, 丸野 透*, 佐々木重邦*

Theory for the Decay of the Wet Shear Strength of Adhesion and Its Application to Metal/Epoxy/Metal Joints

Kouzaburou NAKAMURA*, Tohru MARUNO* and Shigekuni SASAKI*

A theory for the decay of the wet shear strength of adhesion has been proposed by formalizing the quantitative relation between wet shear strength of adhesion and moisture content. Theoretical values for the retention of wet shear strength of adhesion over time coincided with the experimental plot-tings. It has been clarified that the diffusion coefficient of water is larger at the interface than in the adhesives, and that moisture absorption is determined by the diffusion of water at the interface.

1. 緒 言

エポキシ樹脂は接着剤として多用されているが、接着物を湿潤環境下に放置すると接着強度は次第に低下する¹⁾。この理由として、(i) 接着界面への水の拡散によるエポキシ樹脂と被着体との間に形成されている水素結合の破壊²⁾、(ii) 接着界面におけるエポキシ樹脂の水分子との置換³⁾、(iii) エポキシ樹脂の吸水による膨潤あるいは可塑化⁴⁾、(iv) エポキシ樹脂の加水分解⁵⁾、(v) 被着体金属の水和⁶⁾、酸化、腐食、等が考えられている。

湿潤接着強度に優れたエポキシ接着物を開発するためには、接着強度の低下の原因と考えられる水分の接着界面および接着剤中での挙動を明らかにし、接着強度の低下を防止する必要がある。接着剤中の水の挙動に関しては、水の拡散、吸水等の観点から多くの研究がなされているが、接着界面での水の影響はほとんど明らかにされていないのが実情である。

そこで、本報告では吸湿率と接着強度との関係を定式化すると共に、これを金属/エポキシ接着剤/金属接合系へ適用し、接着界面における水の影響を明らかにする。

2. 湿潤接着強度の減衰理論

2-1 一次元近似

図1にシングルラップ接合のモデルを示す。接着幅は a 、接着長は h 、接着層の厚さは d である。接着幅 a が接着長 h より大きい時、図1のモデルは一次元近似で扱

うことができる。この時、接着剤中の水の内部濃度の時間的变化は次式で表わすことができる⁷⁾。

$$c(x,t) = c_s \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2V+1} \sin \frac{(2V+1)\pi x}{h} \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{(2V+1)\pi}{h} \right)^2 Dt \right\} \right] \dots \dots \dots (1)$$

ここで、初期条件および境界条件は

$0 < x < h, t=0$ のとき $c=0$

$x=0, x=h, t>0$ のとき $c=c_s$

である。 $c(x,t)$ は接着剤中の水の濃度、 c_s は水の飽和濃度、 D は水の拡散係数、 t は時間である。一例として、 $D=10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $h=2 \text{mm}$ の時の規格化された接着剤中の水の濃度分布の時間的变化を図2に示す。

接着強度と吸水率との関係が線形であるという Bre-wis, Comyn, Tegg の実験結果⁸⁾と低湿度下では接着強度は経時的にほとんど変化しないという実験結果⁹⁾とから、接着強度 $s(x,t)$ は次式で表わすことができる。

Fig. 1 A model of single lap joint.

* 日本電信電話株式会社武蔵野電気通信研究所 (〒180 東京都武蔵野市緑町3-9-11)
 Musashino Electrical Communication Laboratory, Nippon
 Telegraph and Telephone Corporation
 (9-11, Midori-cho 3-chome, Musashino-shi, Tokyo 180)

Fig. 2 Normalized concentration distribution change of water in adhesive with time (Diffusion constant of water, $D=10^{-11}$ cm²/sec and adhesion length, $h=2$ mm). Time parameter, t , in the chart can be transformed into t_1 in accordance with eq. (12) dealing with arbitrary D_1 and h_1 .

Fig. 3 Normalized bonding strength distribution change with time (Diffusion constant of water, $D=10^{-11}$ cm²/sec and adhesion length, $h=2$ mm). Time parameter, t , in the chart can be transformed into t_1 in accordance with eq. (12) dealing with arbitrary D_1 and h_1 .

$$s(x,t) = s_0 - pc(x,t) \quad (2)$$

ここで、

$$p = p_s + p_b \quad (3)$$

である。 s_0 は初期接着強度、 p は接着破壊のパラメータ、 p_s は界面破壊のパラメータ、 p_b は凝集破壊のパラメータと定義する。(2)式の第2項目は吸湿による接着強度の低下項を表わしている。規格化接着強度 s/s_0 の時間的变化の一例を図3に示す。図3では $pc_s/s_0=1$ 、 $D=10^{-11}$ cm²/sec、 $h=2$ mm とおいた。

湿潤接着強度は次式で表わすことができる。

$$S(t) = \int_0^h as(x,t)dx = S_0 - pC(t) \quad (4)$$

ここで、

$$S_0 = s_0 ah \quad (5)$$

$$C(t) = \int_0^h ac(x,t)dx = C_s \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{2}{(2v+1)^2} \cdot \exp\left\{\left(\frac{(2v+1)\pi}{h}\right)^2 Dt\right\} \right] \quad (6)$$

$$C_s = c_s ah = c_s ahd/d \quad (7)$$

なる。 C_s は接着剤層の単位厚さ当りの飽和吸水量である。

従って、湿潤接着強度の残率は次式で表わすことができる。

$$S/S_0 = 1 - P(C/C_s) \quad (8)$$

ここで、

$$P = pc_s/s_0 \quad (9)$$

である。吸湿による破壊モードが凝集破壊から界面破壊へ移行するという Falconer, MacDonald, Walker の報告¹⁾、Delollis, Montoya の報告¹⁰⁾、等から、接着破壊のパラメータの中、界面破壊のパラメータが支配的である

と考えると、(3)式は

$$p = p_s \quad (10)$$

となる。

図4に $P=1, 0.75, 0.5, 0.25$ となる時の湿潤接着強度の残率の経時変化を示す。 P の物理的意味は、吸湿した水分の接着破壊への寄与率である。すなわち、もし、接着界面で水が接着破壊に寄与しない時、 P は1より小さくなる。

水の接着物への拡散は、接着界面における拡散（この時の拡散係数を D_s とおく）と接着剤中の拡散（この時の拡散係数を D_b とおく）がある。もし、 $D_b < D_s$ ならば、

Fig. 4 Retention of wet shear strength of adhesion with time (Diffusion constant of water, $D=10^{-11}$ cm²/sec and adhesion length, $h=2$ mm). These curves can be used as a master curve by transformation of the lateral axis, time t , into t_1 in accordance with eq. (12) regarding arbitrary D_1 and h_1 .

実測値は(8)式において、 $D=D_b$ とおいた時の曲線よりも下の領域に存在することになる。もし、 $D_b=D_s$ で、かつ、接着界面における水分が全て接着破壊に寄与するならば、 $P=1$ となり、この時、 $p=s_0/c_s$ となる。

界面での水の拡散係数 D_s がバルクの拡散係数 D_b より大きい時、(8)式で、 $D=D_s$ とおくためには、接着剤中の拡散係数が D_s により定まることを証明する必要がある。このため、図5に示すように、点A, B, C, Dの座標を次のように定義する。

$$A \left(0, \frac{a}{2}, d \right) \quad B \left(x, \frac{a}{2}, d \right)$$

$$C \left(x, \frac{a}{2}, \frac{d}{2} \right) \quad D \left(0, \frac{a}{2}, \frac{d}{2} \right)$$

$D_s > D_b$ の時、 $A \rightarrow B \rightarrow C$ の経路での水の拡散時間は、 $D \rightarrow C$ の経路での水の拡散時間より短い。点Bに対する点Cでの水の拡散の時間遅れは、次式で表わすことができる。

$$\Delta t = \overline{BC}^2 / D_b = \left(\frac{d}{2} \right)^2 / D_b \dots\dots\dots (11)$$

接着剤中の水の拡散が D_s で定まると仮定すると、図4の横軸は誤差として(11)式で示した Δt を含む。図4の横軸の値が Δt に対して十分大きい時間領域に対して、 Δt は無視することができる。

また、図2および図3では $D=10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$, $h=2 \text{mm}$ の場合について計算したが、任意の D, h について求めることができる。すなわち、図2と図3の時間のパラメータおよび図4の横軸の時間 t は、(1), (2), (8)式から明らかのように、次式に従って変換することができる。

$$\frac{Dt}{h^2} = \frac{D_1 t_1}{h_1^2} \dots\dots\dots (12)$$

従って、我々は図4の曲線をマスターカーブとして用い、これを実験値に適合させることにより、水の拡散係数を求めることができる^{(11), (12)}。

2-2 二次元近似

接着幅 a と接着長 h との関係が、 $a \gg h$ でない時、図1に示したモデルを一次元で近似することはできない。この時、図4の縦軸を補正する必要がある。時間 t 経過した時の平均拡散距離を x と仮定する。図6に示すように、一次元近似では、水が拡散した面積は、ABGH と CDEF となる。従って、二次元近似では、これに BCJI と LKFG を加えることにより補正することができる。すなわち、次式により、図4を補正できる。

$$\begin{aligned} \text{補正值} &= \text{ABGH} + \text{CDEF} + \text{BCJI} + \text{LKFG} \\ &= 2ax + 2x(h-2x) \dots\dots\dots (13) \\ &\quad \left(0 \leq x \leq \frac{h}{2} \right) \end{aligned}$$

図7に $a=2h$ の時の二次元の補正曲線を示す。我々はこの曲線をマスターカーブとして用い、これを実験値に適合させることにより、水の拡散係数を求めることができる^{(11), (12)}。

Fig. 5 Diffusion path of water.

Fig. 6 Average diffusion distance, x , and diffusion area. Diffusion area by one dimensional approximation = $\text{ABGH} + \text{CDEF}$. Corrected diffusion area by two dimensional approximation = $\text{ABGH} + \text{CDEF} + \text{BCJI} + \text{LKFG}$.

Fig. 7 Retention of wet shear strength of adhesion in the case of two dimensional approximation where $a=2h$.

3. 実 験

3-1 接 着 剤

本実験では3種類の接着剤を用いた。これらの接着剤組成と硬化条件を表1に示す。接着剤はいずれも3~5

Table 1 Adhesive system

Adhesive system	Epoxy resin	Curing agent	Curing condition
FEp	FEp* (100 phr)	Versamid V-140 (60 phr)	90 °C 4 hours
DGEBA	Epikote 828 (100 phr)	Versamid V-140 (50 phr)	60 °C 7 hours
EM	Modified epoxy (100 phr)	Modified polyamide (100 phr)	23 °C 7 days

*FEp : 2,2-bis (4-glycidyl phenyl ether) hexafluoropropane

Fig. 8 A single lap joint.

の試験片を作製し、75℃、95% R.H. に放置し、重量法により吸湿率を測定した。また、吸湿曲線の勾配と飽和吸湿率から、次式により接着剤中の水の拡散係数 D_b を求めた。

$$\frac{c}{c_s} = \frac{4}{h} \left(\frac{D_b t}{\pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (14)$$

4. 結果と考察

4-1 接着剤中の水の拡散係数

図 9 に 75℃、95% R.H. における FEp システムと DGEBA システムおよび EM システムの吸湿率の時間依存性を示す。FEp システムと DGEBA システムの飽和吸湿率はそれぞれ 4.1% と 3.5% である。図 10 に EM システムの 65℃、95% R.H.、75℃、95% R.H. および 85℃、95% R.H. における吸湿率の時間依存性を示す。図 10 から明らかなように、EM システムは高温で加水分解する。そこで、EM システムの飽和吸湿率として、ほとんど加水分解しない 65℃、95% の値である、6.8% を用いた。式 (14) から計算により求めた接着剤中の水の拡散係数の値を表 2 に示す。

3-2 剪断接着強度の試験

接着試験片は被着体として #400 エメリペーパーで研磨した銅を用い、JIS K 6850 に準拠して作製した。試験片の形状を図 8 に示す。湿潤接着強度は試験片を 75℃、95% R.H. に放置した後、水に浸せきして室温にもどし、引張速度 1 mm/min、23℃、65% R.H. で剪断接着強度を測定した。

3-3 接着剤中の水の拡散係数の測定

表 1 に示す 3 種類の接着剤を用いて、50mmφ×3 mm

Fig. 9 Time dependence of moisture content at 75 °C and 95% R.H. ○ : FEp system, ● : DGEBA system, △ : EM system.

Fig.10 Time dependence of moisture content in EM system. ● : 65 °C, 95% R.H., ○ : 75 °C, 95% R.H., □ : 85 °C, 95% R.H..

Table 2 Physical properties of adhesive system

Physical property	Adhesive system		
	FEp	DGEBA	EM
c_s (%)	4.1	3.5	6.8
D_b (cm ² /sec)	1.9×10^{-8}	1.9×10^{-8}	6.0×10^{-8}
s_0 (kg/cm ²)	144	96	126
D_s (cm ² /sec)*	8.7×10^{-8}	8.7×10^{-8}	8.7×10^{-7}
D_s (cm ² /sec)**	5.9×10^{-8}	5.9×10^{-8}	5.9×10^{-7}
P	0.5	0.5	0.9
p_s (kg/cm ² /%)	17.6	13.7	16.7

*: one dimensional approximation

**: two dimensional approximation

4-2 湿潤接着強度

図11に三種類の接着剤を用いて作製した接着試験片を75℃、95% R.H.に放置し、室温において測定した剪断接着強度の残率の経時変化を示す。初期の剪断接着強度の絶対値は、FEp システム、DGEBA システム、および EM システムで、各々、144kg/cm²、96kg/cm² および 126kg/cm² であった。図11において、EM システムの場合（図中の△印）、 D_b を与えて(8)式を求めると、実験値は $P = 1$ の曲線よりもかなり下の領域に存在することから、本接合系では、接着界面における水の拡散係数が、バルクの拡散係数より大きいことがわかる。そこで、図4と図7のマスタカーブを実験値にあてはめて、接着界面での水の拡散係数 D_s と界面で接着強度の破壊に寄与する水の割合 P を求め、表2に示す。一方、FEp システムおよび DGEBA システムの場合（図中の○および●

印）、 D_b を与えて(8)式を求めると、実験値は $P = 1$ の曲線より、やや下に存在することから、接着界面における水の拡散係数がバルクの拡散係数より若干大きくなる。図4および図7のマスタカーブを実験値にあてはめて、一次元近似と二次元近似の場合の D_s と P を求め、表2に示す。また、初期剪断接着強度 s_0 と(9)式から求めた界面破壊パラメータ p_s を表2に示す。これら3種の接着剤システムでは接着剤層の厚さが、約15μmと薄いため、吸湿は、先ず接着界面への拡散により起こり、同時に吸湿した接着界面からバルクへの拡散により起こる。このプロセスは、(11)式から約9~30secと極めて短時間であり、図11の横軸は9~30secの誤差を含むが、無視することが可能である。すなわち、これらの接着剤システムでは、吸湿は D_s により定まる。

Fig.11 Retention of wet shear strength of adhesion with time.
—: theoretical curves by one dimensional approximation ;
- - - : theoretical curves by two dimensional approximation ;
○, ●, △ : experimental plottings.

5. 結 論

以上の検討結果から、次のことが明らかとなった。

(1) 湿潤接着強度の残率は吸湿から計算され、

$$S/S_0 = 1 - P(C/C_s), \quad P = pc_s/s_0$$

で表わされる。

(2) 湿潤接着強度の減衰理論の適用により接着剤中および接着界面における水の影響を明らかにすることができる。

(3) 接着剤中および接着界面における水の拡散係数の測定から、本報告で用いた三種類の接着剤システムは、接着界面における水の拡散係数の方が接着剤中の水の拡散係数より大きく、吸湿は接着界面からの水の拡散により定まる。

(1984-10-15 受理)

文 献

- 1) Falconer, D. J., MacDonald, N.C. and Walker, P.; *Chem. Ind*, 1230 (1964)
- 2) Kerr, C., MacDonald, N.C. and Orman, S.; *J. Appl. Chem.*, **17**, 62 (1967)
- 3) Gledhill, R.A. and Kinloch, A.J.; *J. Adhesion*, **6**, 315 (1974)
- 4) Butt, R.I. and Cotter, J.L.; *J. Adhesion*, **8**, 11 (1976)
- 5) Kerr, C., MacDonald, N.C. and Orman, S.; *Brit Polym. J*, **2**, 67 (1970)
- 6) J.D. Venables et al; 12th National SAMPE Technical Conference, 909 (1980)
- 7) W. Jost; *Diffusion in Solid, Liquids, Gases*, 36 (Academic Press, London, 1960)
- 8) D.M. Brewis, J. Comyn and J.L. Tegg; *Int. J. Adhes. Adhes.*, **1**, 35 (1980)
- 9) 中村, 丸野; 未発表データ
- 10) N.J. Delollis and O. Montoya; *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 983 (1967)
- 11) K. Nakamura and M. Kondo; *Japan. J. Appl. Phys.*, **12**, 994 (1973)
- 12) 中村; 金表誌, **25**, 403 (1974)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

第2回アジア表面処理フォーラムの同時通訳について

黒 田 孝 一 (黒田表面技術事務所)

<総 説>

無電解銀めっき

小 浦 延 幸 (東京理科大学)
ほか1名

<研 究>

薄膜のクロスタット法による性質評価

福 永 明 彦 (日本石油精製 ㈱)
ほか2名

アンモニア性クエン酸塩浴からの Re-Ni 合金電着

福 島 久 哲 (九 州 大 学)
ほか3名

垂直磁気記録媒体を目的とした無電解めっき Co-Ni-Re-Mn-P 薄膜の磁気特性へ及ぼすタルロン酸効果

小 岩 一 郎 (早 稲 田 大 学)
ほか3名

<研究ノート>

二, 三の液体中で研磨した金属表面の性質

西 山 誼 行 (東 北 大 学)
ほか1名