

接着力発現の原理およびステンレス鋼の接着強度

鈴木 靖昭

1. はじめに

ステンレス鋼は、耐食性だけでなく機械的強度、高温強度、低温特性が優れていることから、石油・化学工業用各種プラント、化学工業用機器、家庭用・業務用機器、建築・土木用材料、自動車、鉄道車両、電気・電子機器などに幅広く用いられている。

ここでは接着力発現の原理の要点を解説した後、ステンレス鋼どうしの接着接合部に対する強度試験および耐久性試験結果についてご紹介する。

なお、異種材料接着・接合のメカニズム等については、別の詳しい解説をご参照いただきたい¹⁻³⁾。

2. 接着接合の原理

主な接着接合説である次の3説について概説する。

2.1 化学的接着説

(1) 結合エネルギー

これには、①化学結合(共有結合、イオン結合など)、②水素結合(OH基などの化学基中の電子吸引性の小さい水素原子と他の化学基中の電子吸引性が大きい例えば酸素原子との間で働く比較的大きな引力)、および③van der Waals力(分極している化学基間で働く)の3種類がある。図1にそれらの結合のポテンシャルエネルギーと原子・分子間距離との関係を示す^{4,5)}。水素結合エネルギーは共有結合の場合のおよそ数分の1~十分の1、van der Waals結合エネルギーは水素結合の半分~十分の1程度である。図1に見られるように、原子・分子間引力が生じるためには、その間の距離を0.2~0.6 nmに近づける必要がある、その役割を果たすのが接着剤である。

化学結合の例としては、図2のシランカップリング剤使用の場合がある⁶⁾。官能基Xとして接着剤と反応する基、例えばエポキシ系接着剤使用の場合はアミノ基またはエポキシ基を持ったカップリング剤を選べば、接着剤とも化学結合するため、接着強度および接合部の耐水性が向上する。通常接着力は、②の水素結合または③のvan der Waals力により生じる。

図3は、水素結合の例で、金属表面の酸化物が空気中の水蒸気と反応して生じたOH基中の酸素原子とエポキシ系接着剤中に多く含まれるOH基中の水素原子との間で水素

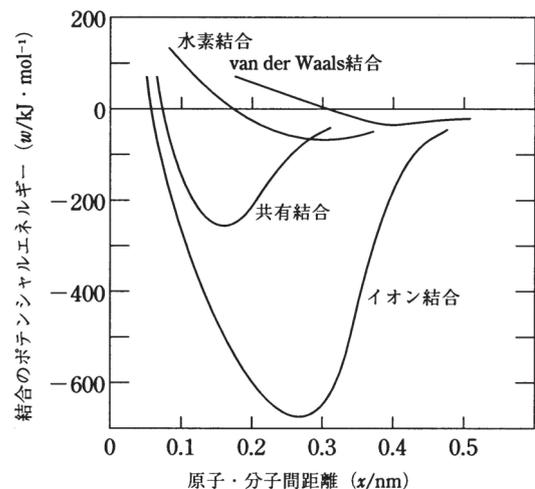


図1 化学結合のポテンシャルエネルギー^{4,5)}

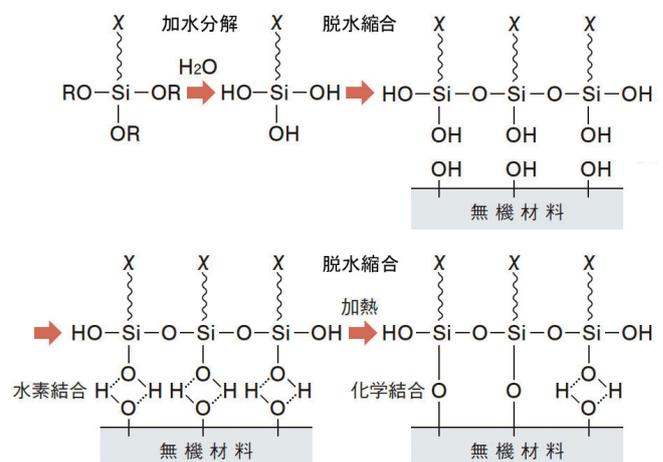


図2 シランカップリング剤の作用機構⁶⁾



Mechanism of Generation of Adhesive Force and Adhesive Strength of Stainless Steel
 Yasuaki SUZUKI
 1965年 名古屋工業大学工業化学科卒業
 工学博士(名古屋大学)
 現在: 鈴木接着技術研究所 所長
 連絡先: 〒491-0806 愛知県一宮市千秋町浮野字屋敷131
 E-mail yasuzuki-1@nifty.com

2018年7月18日受理

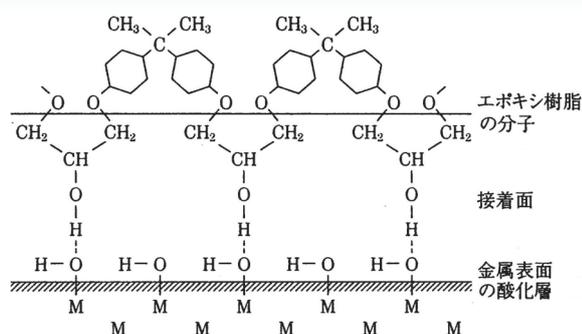


図3 金属表面へのエポキシ樹脂の吸着モデル^{7,8)}

結合が生じている^{4,5)}。エポキシ系接着剤が金属の接着に適しているのはこの理由による。

2.2 機械的接合説(アンカー効果)

被着材表面に凹凸が多ければ、その凹み内へ接着剤が入り込み、海底に錨を打ち込んだような効果が生じるとともに、接着面積も増加して、接着力が増すという説である。アンカー効果は、接着強度の向上だけでなく接合部の環境耐久性向上に対しても重要であるが、それには接着面積増大効果の方が大きく貢献する。

2.3 からみ合いおよび分子拡散説

Voyutskii が提唱したのが拡散説⁹⁾で、未加硫ゴムを重ね合わせておくとくっつくという現象を指しており、レーザー光照射接合、電気抵抗溶着、電磁誘導加熱接合、超音波接合などの樹脂同士の溶着法は、この原理に基づいている。

3. ステンレス鋼の接着

3.1 ステンレス鋼の分類、特徴、及び接着性について

ステンレス鋼は、Crを10.5%以上含有し、表面に不動態皮膜と呼ばれる厚さ数nmの酸化膜を形成し、さびにくさを維持する鋼と定義されている¹⁰⁾。

フェライト系・マルテンサイト系(Fe-Cr系)とオーステナイト系(Fe-Cr-Ni系)に大別される¹⁰⁾。

表面の不動態膜は1~3 nmという非常に薄い酸化クロム膜であるが¹¹⁾、その主成分は正確には、水和オキシ酸化物 $[CrO_x(OH)_{2-x} \cdot nH_2O]$ ¹²⁾で、OH基を多く含むため、図3

のように水素結合が発生するエポキシ系接着剤等を用いれば、大きな接着強度が期待できる。

図4はステンレス鋼の不動態皮膜の再不動態化のメカニズムである^{11,13)}。皮膜が破れると、鋼中のクロムと大気中の酸素、水が反応し、瞬時に不動態皮膜が形成され、これが何度でも繰り返されて防錆力が保たれる。

3.2 ステンレス鋼の接着強度

ステンレス鋼板(SUS304)の静的接着強度試験および耐久性試験結果¹⁴⁾を紹介する。

試験片に用いたのは、板厚1.5 mm(重ね合せ接着試験片)および0.4 mm(T形はく離試験片)のSUS304, No.2B仕上げ材で、その表面は冷間圧延により平坦で、結晶粒界が少し凹んだ状態となっている¹⁵⁾。

米国耐熱性航空機構造用接着剤の品質規格(FS-MMM-A-132A)のタイプIクラス2(準構造用)の、室温、82℃、湿潤条件(49℃、95%RH中に30日保持、一種の耐久性試験)による試験結果を、図5(室温硬化型接着剤および高性能両面接着テープの場合)および図6(一液性加熱硬化形エポキシ系接着剤の場合)に示す¹⁴⁾。

被着材の表面処理条件は、MEKを用いた超音波洗浄3回のみである。試験片数は、各5本である。

両図中の棒グラフの上部には接着強度のばらつきの指標となる変動係数 $[\eta(\text{標準偏差}/\text{平均値}) \times 100\%]$ 、図6の棒グラフ中央部には接着破面の凝集破壊面積率 $\gamma(\%)$ を示した(T形はく離強度を除く)。

(1)接着強度および変動係数 η について

各接着強度は、接着剤の樹脂の種類が異なる場合だけでなく、同一樹脂種の接着剤間でも、82℃、湿潤、T形はく離(接着剤の延性の影響を受ける)において差がみられる。

図5の室温硬化型接着剤の場合、各接着剤とも変動係数は、室温においては7%以下と比較的小さいが、82℃においては12%を超えるものが多くなり、また、湿潤条件においては、室温時に比べて、エポキシ系の場合2.2倍、ポリウレタン系の場合2.1倍と室温時より確実に増大している。

一方、図6の一液性加熱硬化形エポキシ系接着剤の接着強度は、室温、82℃、および湿潤の順に低下しているが、室温時の接着強度に対する強度保持率を平均すれば、82℃:

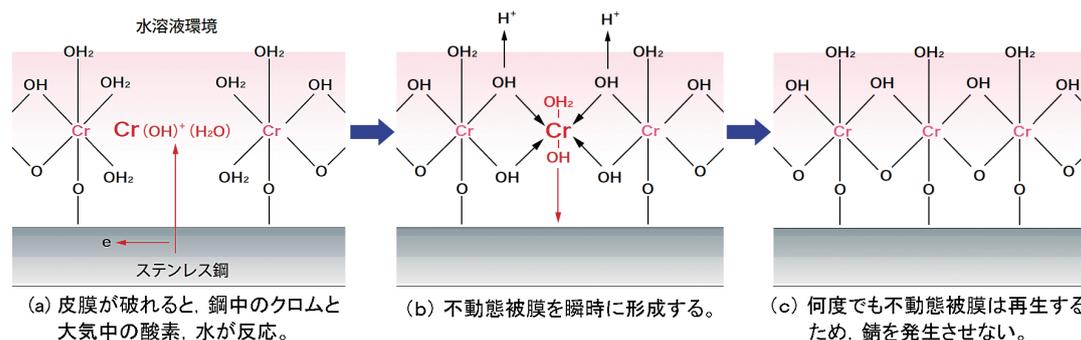


図4 ステンレス鋼の再不動態化のメカニズム^{11,13)}

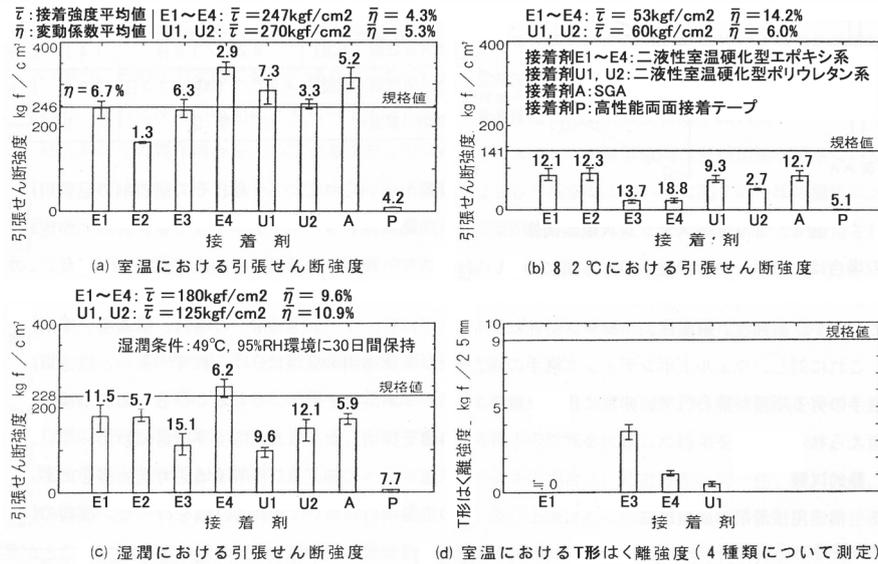


図5 室温硬化型接着剤の性能試験結果¹⁴⁾

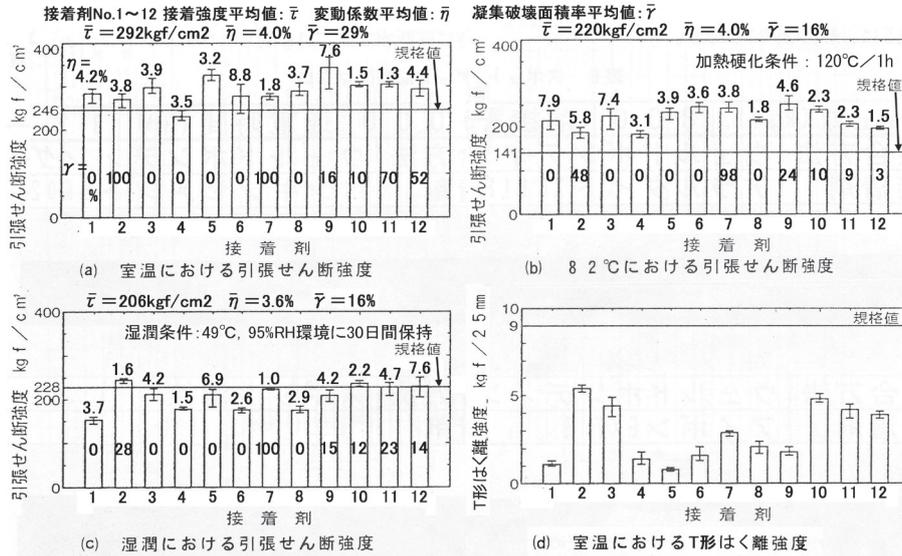


図6 一液性加熱硬化型エポキシ系接着剤の性能試験結果¹⁴⁾

75%, 湿潤: 71%と図5の室温硬化型接着剤の場合に比べて大きい。また、変動係数平均値 $\bar{\eta}$ は、室温、82°C、および湿潤ともに全く変わらず、4%以下と非常に小さい。これは、加熱硬化により接着剤内の三次元網状構造密度が増加するとともに、接着剤と被着材間の水素結合およびいくらかの化学結合の増加によるものと考えられる。

(2) 凝集破壊率と接着強度との関係

接着剤自身の強度および接着強度に関して、実際の強度と理想強度との比の値は等しいと仮定する。さらに、ぜい性接着剤使用のスクーフ継手においても、接着層端面からの距離が数十 μm 以下の微小領域における応力集中は接着層の破壊強度に影響を与えず、スクーフ角 θ の減少とともに急増するという実験結果が得られている¹⁶⁾。

(a) 被着材表面が全く平滑な場合³⁾

この場合、実質接着面積=接着面の幾何学的面積であり、また図1に示したように接着力の主な要因である van

der Waals 結合および水素結合のポテンシャルエネルギーは共有結合の数分の1であるため、図7(a)のように界面引張強度 σ_{ad} および界面せん断強度 τ_{ad} と接着層の引張強度 σ_c および接着層せん断強度 τ_c との関係が、

$$\sigma_c > \sigma_{ad}, \tau_c > \tau_{ad} \quad (1)$$

となり、接着部に引張荷重を加えた場合もせん断荷重を加えた場合も、基本的には界面破壊が生じるものと考えられるため、接着強度および耐久性向上のためには、次項のように実質接着面積をできるだけ増加させる必要がある。

(b) 被着材表面に微細な凹凸を多数作り、実質接着面積を増加させた場合³⁾

凹凸を図7(b)のようにスクーフ継手状に単純化して、 σ_{ad} : 斜面が支える引張荷重に垂直な単位断面積当りの最大荷重、 τ_{ad} : 斜面が支えるせん断荷重に平行方向の単位面積当りの最大荷重、とすれば、図の θ を小さくし実質接

着面積を増加させて、

$$\sigma_c \leq \sigma_{ad}, \tau_c \leq \tau_{ad} \quad (2)$$

となるようにすれば、凝集破壊が生じることになる。

上記のように、破面の凝集破壊率は、同一接着剤に関しては、単に接着剤自体の強度と接着剤と被着材間の接着強度の相対的關係により決まるものであるため、室温時凝集破壊率が10%のNo.10接着剤〔文献17〕の接着剤Aと同一〕の室温、82℃、および湿潤条件下の接着強度は、室温時凝集破壊率が100%の接着剤No.2〔文献17〕の接着剤Cと同一〕およびNo.7に比べて同等以上の優れた性能を示している。また、ばらつきを表す変動係数 η の値も、No.10接着剤は、10種類の接着剤中では小さな値を示している。

さらに、図8および図9は、No.2（接着剤C）継手およびNo.10（接着剤A）継手の温度、湿度、応力負荷条件下の寿命と負荷応力との関係であるが、No.10（接着剤A）の方がNo.2（接着剤C）より耐久性が優れている。

従って、これらの例のように表面処理法が溶剤脱脂のみに限定され、被着材の実質表面積が大きくとれない場合、各接着剤の性能を破面の凝集破壊率のみを用いて比較することは合理的ではなく、あくまでも各種接着強度試験および耐久性試験をおこなって、より優れた接着剤を選定すべきであることが分かる。

なお同一被着材、同一接着剤の継手に関しては、接着剤の性能を十分発揮させるため凝集破壊率をできるだけ大きくするような表面処理をおこなうべきであることは当然である。

4. おわりに

以上、接着力発現のメカニズムの要点を解説するとともに、化学装置用材料として重要なステンレス鋼の接着強度および耐久性に関する実験結果をご紹介した。いくらかでもご参考になれば幸いである。

引用文献

- 鈴木靖昭：日本接着学会誌, 54, 169-186 (2018)
- 鈴木靖昭：樹脂-金属・セラミックス・ガラス・ゴム 異種材接着/接合技術 (落合杏月編), サイエンス&テクノロジー, p. 11, pp. 79-118 (2017)
- 鈴木靖昭：接着工学-異種材料接着・接合, 強度・信頼性・耐久性向上と寿命予測法, 丸善出版, pp. 35-41, pp. 75-122 (2018年11月)
- 畑 敏雄, 斎藤隆則：日本接着学会編, 接着ハンドブック 第3版, 日刊工業新聞社, p. 5 (1996)
- Allen, K. W.: *Analytical Proceedings*, 29, 389 (1992)
- 信越化学工業 (株) シランカップリング剤カタログ, pp.3-4 (2015)
- Glazer, J.: *J. Polymer Sci.*, 13, 355 (1954)
- 中塚康男：日本接着学会編, 接着ハンドブック 第4版, 日刊工業新聞社, p.840 (2007)
- Voyutskii, S. S.: *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Interscience Publ. (1963)
- 菊池正夫：電気製鋼, 86, 38-44(2015)
- 平松博之監修：NIPPON STEEL MONTHLY, Vol.153(2005)
- 成瀬金属(株)HP, http://www.narusekinzoku.co.jp/aboutSUS_2.html
- Okamoto, G.: *Corrosion Sci.*, 13, 471(1973)
- 鈴木靖昭, 石塚孝志, 水谷裕二, 垣見秀治, 三木一敏, 石樽清孝, 渡辺慶知: しゃ技報 40 (2), 50-60 (1993)
- 日東金属工業(株)HP, <https://www.nitto-kinzoku.co.jp/archives/technic/surface-sem/>
- 鈴木靖昭：日本機械学会論文集A編, 50(451), 526-533(1984)
- 鈴木靖昭, 石塚孝志, 水谷裕二：日本接着学会誌, 41, 143(2005)

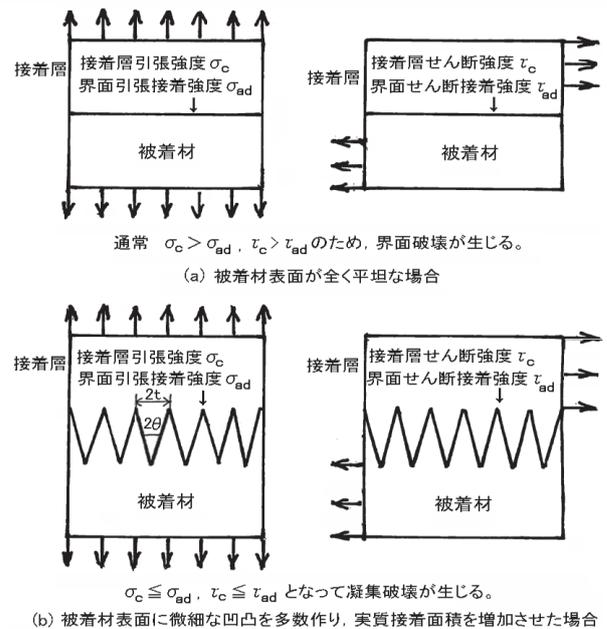


図7 界面破壊および凝集破壊が生じるメカニズム³⁾

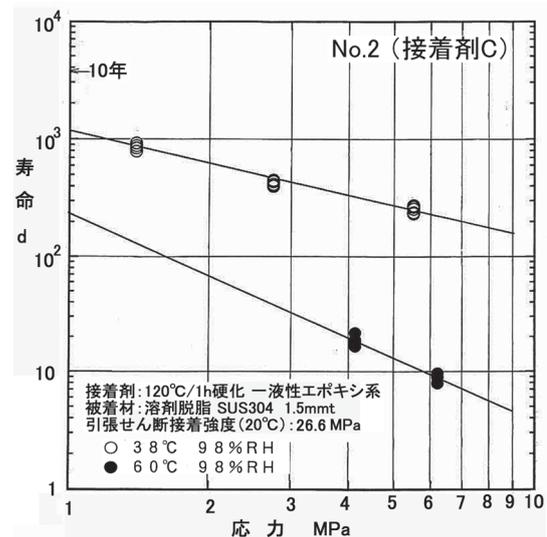


図8 No.2(接着剤C)の寿命-負荷応力線¹⁷⁾

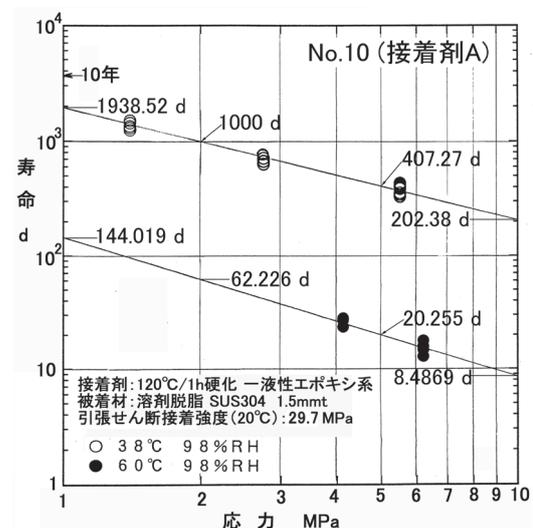


図9 No.10(接着剤A)の寿命-負荷応力線¹⁷⁾