

高耐熱性無機接着剤を用いた Single Lap 接着継手の高温下における強度*

Strength of a Single Lap Joint using Heat Resistant Inorganic Adhesive at High Temperature

森 きよみ Kiyomi MORI**

中根 久志 Hisashi NAKANE***

Abstract

In this study, the strength of single lap joints using the inorganic adhesive with aluminum di-hydrogen phosphate binder is investigated at elevated temperatures. First, to research the stress distribution at the vicinity of interface between adhesive and adherend, a stress analysis is performed by ABAQUS. Second, the strength of single lap joints using metal sheets of SUS430 as adherends are obtained by tensile test at room temperature, 200, 500 and 700 degrees Celsius. And last, the adherends with SUS304 which has a higher thermal expansion coefficient than SUS430 are also used to check the influence of thermal stress. As a result, if choose the adherend has a thermal expansion coefficient near the inorganic adhesive with aluminum di-hydrogen phosphate binder, a high joint strength can be expected up to 700 degrees Celsius. However, it is necessary to warn the plastic deformation of the adherend at elevated temperature.

Keywords: Inorganic adhesives, High temperature, Single lap joint, Thermal stress analysis, Joint strength

1. 緒言

近年、高分子系接着剤の耐熱性の問題から、耐熱性・耐薬品性に優れる無機系接着剤が注目されるようになった¹⁾⁴⁾。無機系接着剤は、耐熱性・耐薬品性に優れ、無機固体粒子を主成分とし、無機高分子材料を結合材（バインダー）として使用した複合材料であり、1000℃を超える耐熱性を有する⁵⁾。しかし、高温下における無機接着剤に関する設計資料はまだ少ない。構造設計を行う際に、まず、その材料の機械的特性を知る必要があるため、筆者らはバインダーが異なる3種類の無機接着剤に関する基本的な機械的特性であるヤング率を高温下で測定し、評価した^{6),7)}。その中で、主成分をアルミナとし、バインダーがリン酸アルミニウムの無機接着剤は、ヤング率が最も高く、高温下で安定な値を示した。そこで、リン酸アルミニウム系無機接着剤（以下、接着剤と呼ぶ）に着目し、接着強度を調べ、接着継手の設計資料を提供することを本研究の目的とする。

高温下における接着接合では、一つの課題として、接着界面近傍に発生する熱応力を把握する必要がある^{1),6)}。接着層における熱応力は、被着体と接着剤の熱膨張係数の差、温度変化の差および接着剤のヤング率に影響される。リン酸アルミニウム系無機接着剤のヤング率は無機接着剤の中でも高いため、温度の上昇に伴って発生する熱応力が無視できないと考えられる。接着剤を高温用部材で使用する場合、できる限り被着体との熱膨張係数差を小さくすることが望ましいが、完全になくすることは難しい。本研究では、最も単純な形状である単純重ね合せ接着継手（以下、シングルラップ継手）を取り上げ、まず、有限要素法を用いて、引張せん断負荷のみ、および負荷と熱応力が同時に作用する場合について、有限要素法解析（Finite element method 以下、FEM）により継手内部の応力分布を調べた。使用した被着体は耐食性に優れ、

接着剤の熱膨張係数と近い熱膨張係数を有するステンレス鋼（フェライト系18クロム鋼）SUS430の板である。次に、室温、200℃、500℃および700℃において、解析と同じ材料を用いた単純重ね合せ接着継手の強度を調べた。最後に、SUS430よりも熱膨張係数が高いが、高温強度に優れたステンレス鋼 SUS304（オーステナイト系18-8ステンレス鋼）板を用いて、室温、500℃および700℃において、継手強度を測定し、継手強度に及ぼす熱応力の影響について検討した。

2. 有限要素法による熱応力解析

2.1 解析方法

Fig. 1に有限要素法解析に用いた単純重ね合せ接着継手の解析モデル、座標系および要素分割を示す。解析モデルの寸法は実験に用いた試験片と同様とした。すなわち、被着体の厚さは $t_s=5\text{mm}$ 、幅 $w=25\text{mm}$ 、重ね合せ長さ $l=12.5\text{mm}$ である。継手材料の材料定数は Table 1に示す。被着体のヤング率は $E_1=E_2=200\text{GPa}$ 、ポアソン比は $\nu_1=\nu_2=0.3$ 、0～538℃間の平均線膨張係数は $\alpha_1=\alpha_2=11.3\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。接着剤の材料定数はヤング率 $E_3=60\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu_3=0.25$ 、150～900℃間の平均線膨張係数 $\alpha_3=8.8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。Fig. 1(a)に解析モデルの境界条件を示す。境界条件については、継手左端を荷重方向であるx軸方向に対して拘束し、両端より少し内側の2節点（実験の際に治具に固定する位置）をy軸方向に拘束する。要素分割は、2次元四角形要素を用いて平面ひずみ状態を仮定し、構造解析ソフトウェアのABAQUS Ver. 6.14を使用して弾性解析を行った。

また、Fig. 1(b)の厚さ $t=0.1\text{mm}$ の部分は接着層である。接着層のx方向両端に応力が集中することから、解析モデルの接着層の要素分割はFig. 1(b)のように細かく分割し、最小要素サイズは $0.01\text{mm}\times 0.01\text{mm}$ である。なお、解析結果の妥当性については、端部効果の無くなる被着体長さの中央付近において、熱ひずみの値および σ_x の値を理論式により求めた結果と比較して一致することを確認した。

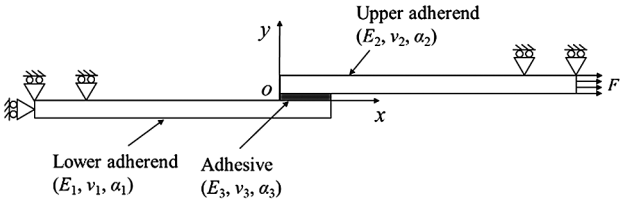
* 原稿受付 2023年10月27日

** 拓殖大学工学部（〒193-0985東京都八王子市館町815-1）

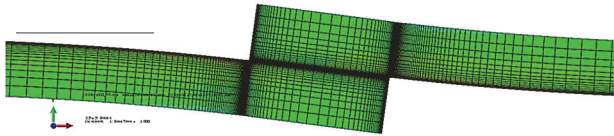
*** 朝日化学工業株式会社（〒554-0022大阪府此花区春日出中三丁目1-98）

Table 1 Mechanical properties of adherend and adhesive

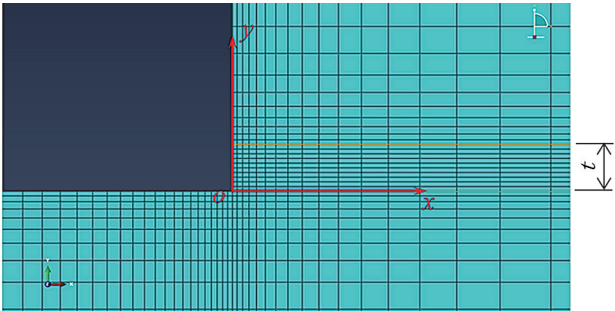
	Adherend	Inorganic adhesive	
		Binder	Major composition
Material	SUS430	Aluminum di-hydrogen phosphate	Alumina
Young's Modulus (GPa)	200	60	
Poisson's ratio	0.3	0.25	
Coefficient of linear expansion (°C ⁻¹) × 10 ⁻⁶	11.3	8.8	



(a) Boundary conditions and coordinate of joint model

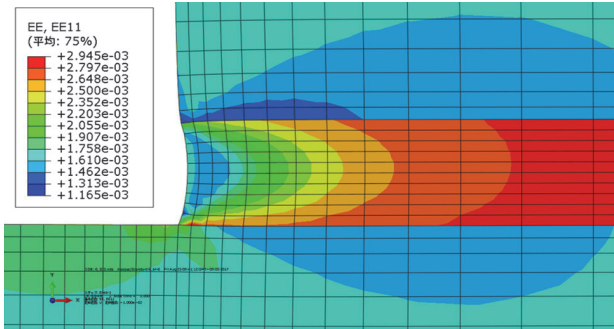


(a) Deformation by tensile-shear load



(b) Size of mesh

Fig. 1 Model of a single lap joint for stress analysis



(b) Strain distribution in the joint of total strain ϵ_x of thermal and mechanical strain

Fig. 2 Analytical results of a single lap joint by FEM

2.2 継手変形の解析結果

Fig. 2 に引張せん断負荷および熱ひずみによる継手の変形を示す。引張力 $F = 1000\text{ N}$ (接着面積で除した平均せん断応力 $\bar{\tau} = 3.2\text{ MPa}$) を負荷した時の継手の変形を Fig. 2 (a) に示す。接着部に生じた曲げモーメントによる曲げ変形が見られる。また、温度差 $\Delta T = 500^\circ\text{C}$ の加熱時の、被着体と接着層のひずみ ϵ_x の分布を Fig. 2 (b) に示す。ひずみ ϵ_x は正の値の時、 x 方向の引張ひずみを表わす。Fig. 2 の解析モデルでは、被着体の熱膨脹係数が接着剤に比べて大きい為、加熱時には被着体の熱膨張により接着剤の引張方向 (x 方向) の変形が大きくなり、接着層に生じる引張りの熱ひずみが継手内部で大きくなっている。

2.3 ひずみ分布の解析結果

Fig. 3 に、界面近傍の $y = t/10$ (t は接着層厚さ) の位置における界面に沿った接着層のひずみ分布の解析結果を示す。引張せん断負荷のみの場合と、引張せん断負荷と同時に温度差

$\Delta T = 500^\circ\text{C}$ の加熱を行った場合のひずみ分布を示す。Fig. 3 の横軸は重ね合せ接着部の全域である $X (= x/l) = 0$ から $X = 1$ までの位置を表し、青色の実線と赤色の破線は、それぞれ負荷のみにより生じる機械的ひずみ、および機械的ひずみと熱ひずみを併せた全ひずみを示している。

まず、Fig. 3 (a) にひずみ成分 ϵ_x の分布を示す。 ϵ_x の分布は、負荷のみが作用する場合には $X = 0$ の接着端部において、わずかに負の値となり圧縮ひずみが生じている。しかし、 $X = 0$ 近傍から $X = 1$ のほぼ全域において ϵ_x の値はほぼ 0 である。一方、 500°C の加熱による熱ひずみが存在する場合、接着層におけるひずみ ϵ_x は非常に大きい。

次に、ひずみ成分 ϵ_y の分布を Fig. 3 (b) に示す。負荷のみの場合、 $X = 0$ において ϵ_y は最大値を示し、 y 方向の引張ひずみが大きく生じている。しかし、 $X = 0$ の端部から少し離れたと、 $X = 1$ までの全域でひずみはほぼ 0 となる。熱ひずみが存在する場合には、接着層におけるひずみ ϵ_y は $X = 0$ の端部で非常に大きくなり、端部から離れた位置では一様なひずみ分布

となっている。

最後に、Fig. 3 (c) にせん断ひずみ成分 γ_{xy} の分布を示す。負荷のみの場合、 γ_{xy} は $X=0$ 近傍で最大値となり、 $X=0.3\sim 0.7$ の範囲ではほぼ0となる。熱ひずみが存在する場合では、 $X=0$ 近傍において非常に大きなせん断ひずみが生じている。界面近傍の接着層のひずみは、Fig. 3より、1000Nの負荷によるひずみよりも、500℃の加熱によるひずみの方が大きく、特に

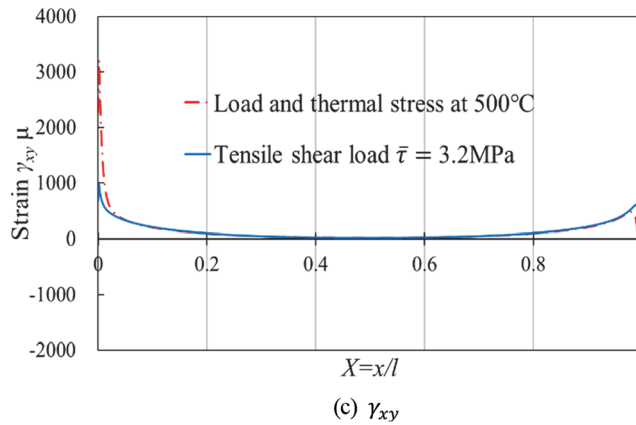
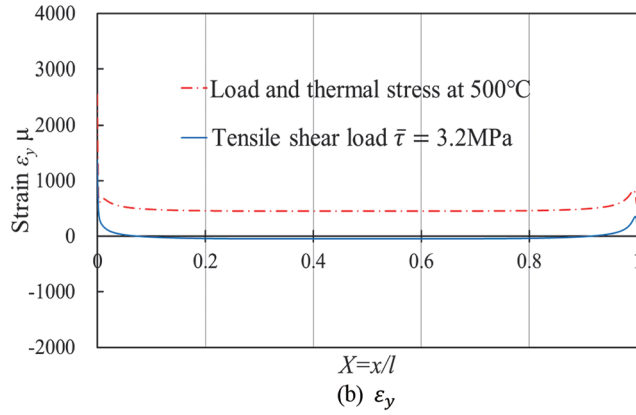
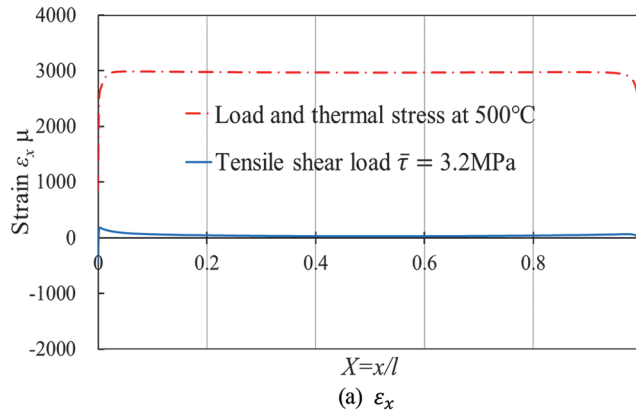


Fig. 3 Strain distribution of adhesive layer near the interface between adhesive and adherend ($y=t/10$, adherend: stainless steel, $E_1=E_2=200$ GPa, $\alpha_1=\alpha_2=11.3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, adhesive: $E_3=60$ GPa, $\alpha_3=8.8\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

ε_x は接着長さの全域で非常に大きくなることが確認できた。

2.4 継手内部の応力分布

Fig. 4に $F=1000$ N ($\bar{\tau}=3.2$ MPa) の引張せん断負荷および $\Delta T=500^{\circ}\text{C}$ による熱応力の連成解析による応力分布を示す。Fig. 4 (a) には、応力成分 σ_x の分布を示す。実線で示す引張せん断負荷 F のみが作用する場合には、 σ_x は $X=0$ 近傍で最大

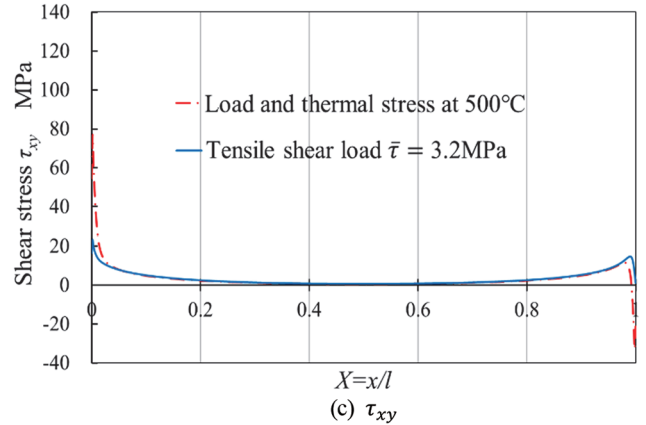
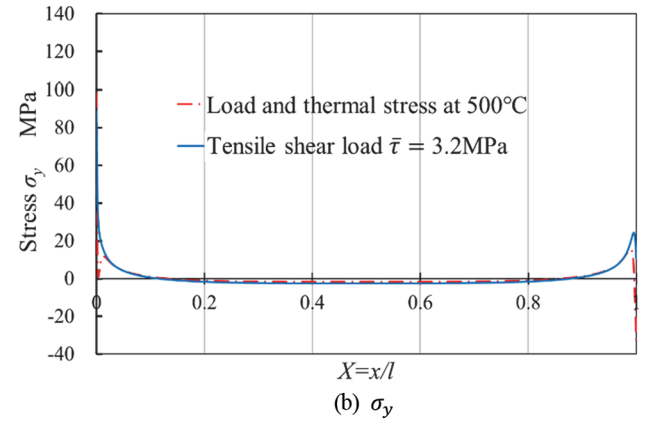
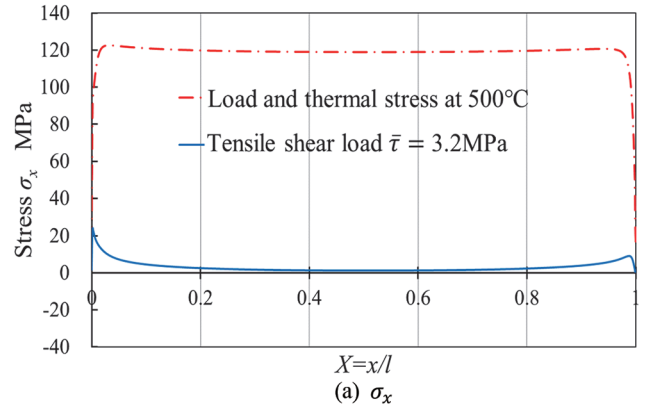


Fig. 4 Strain distribution of adhesive layer near the interface between adhesive and adherend ($y=t/10$, adherend: stainless steel, $E_1=E_2=200$ GPa, $\alpha_1=\alpha_2=11.3\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, adhesive: $E_3=60$ GPa, $\alpha_3=8.8\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

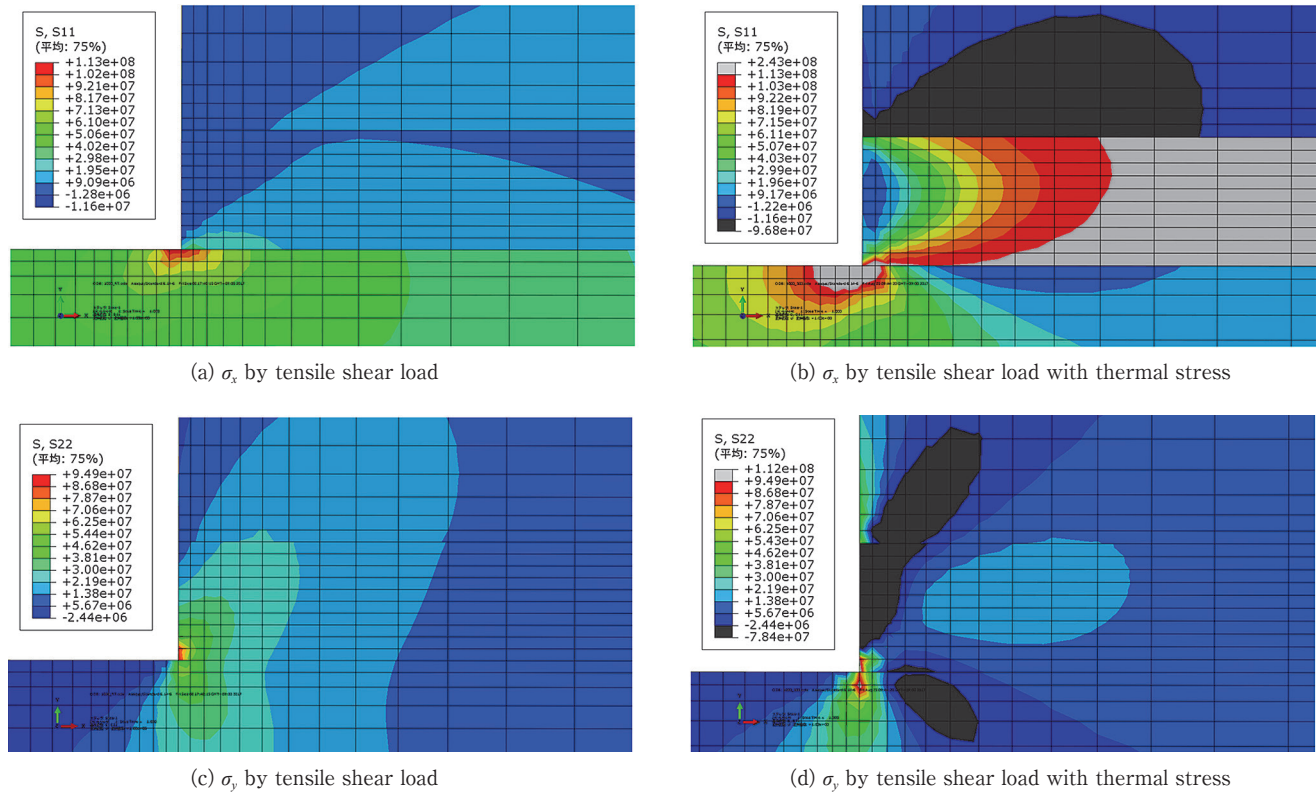


Fig. 5 Contour diagrams of stress distribution near the adhesive layer in the single lap joint under tensile shear loading $F=1000\text{N}$ ($\tau=3.2\text{MPa}$) and under mechanical loading with heating $\Delta T=500^\circ\text{C}$

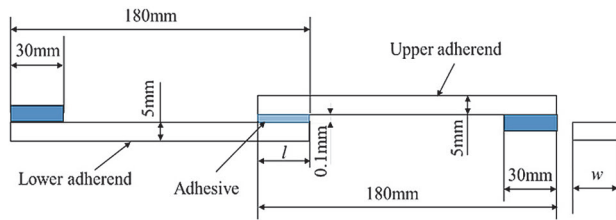


Fig. 6 Shape and dimensions of a single lap joint

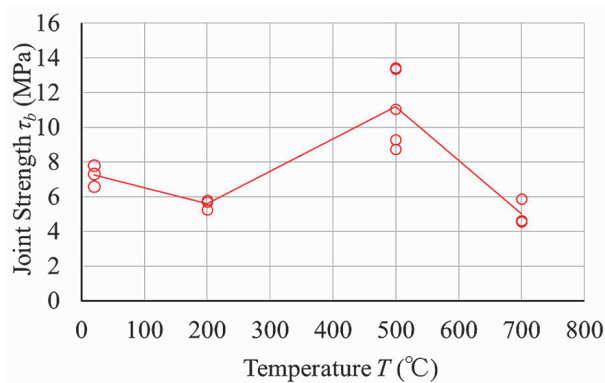


Fig. 7 Experimental results of joint strength of single lap joints using SUS430 adherend

となり、 $X=0.3$ から $X=0.8$ 近傍までの間では、ほぼ0である。一方、負荷 F および $\Delta T=500^\circ\text{C}$ の温度差による熱応力が同時に存在する場合（一点鎖線）、 $X=0$ の近傍から応力が急激に増加し、 $X=1$ 近傍で急激に減少するまで、重ね合せ部のほぼ全域で一定値となる。Fig. 4 (b) および (c) の σ_y と τ_{xy} は、接着端部の $X=0$ 近傍で大きくなるが、端部から離れると応力値はほぼ0となる。Fig. 5に、被着体を含む接着端部近傍の応力分布のコンタ図を示す。Fig. 5 (a) には負荷 F のみの場合、同図 (b) には F による機械的応力と ΔT による熱応力を合わせた σ_x の分布を示している。同図 (a) と (b) を比較すると、熱応力の影響によって被着体の角部および接着層内部における σ_x は非常に大きくなっている（灰色部分は応力値が100MPaを超える領域）。この長手方向の応力 σ_x は接着層では端部近傍よりも内部で大きな応力値になっているが、被着体に着目すると $X=0$ の角部近傍において応力値が大きく、この影響で接着層も界面近傍では大きな応力が生じている。従って、脆性な接着剤が熱ひずみにより端部で破壊を開始する可能性が予測できる。

Fig. 5 (c) と (d) に剥離方向応力 σ_y の分布を示す。同図 (d) に示す加熱した場合に生じる応力 σ_y は、同図 (c) に示す加熱しない場合の応力 σ_y に比べると界面の端部において応力が集

中する部分が広がっているが、その範囲も応力値も σ_x に比べると小さい。よって、高温下においては、機械的応力よりも熱応力により接着層の界面近傍に大きな引張応力の σ_x および σ_y が生じ、継手が破壊に至ることが予測できる。

3. 高温下における接着継手の強度実験

3.1 試験片と実験方法

Fig. 6 にシングルラップ継手試験片の形状および寸法を示す。接着長さは $l=12.5$ mm, 被着体幅は $w=25$ mm, 接着層厚さは $t=0.1$ mmとした。被着体材料は、耐食性と耐熱性に優れ

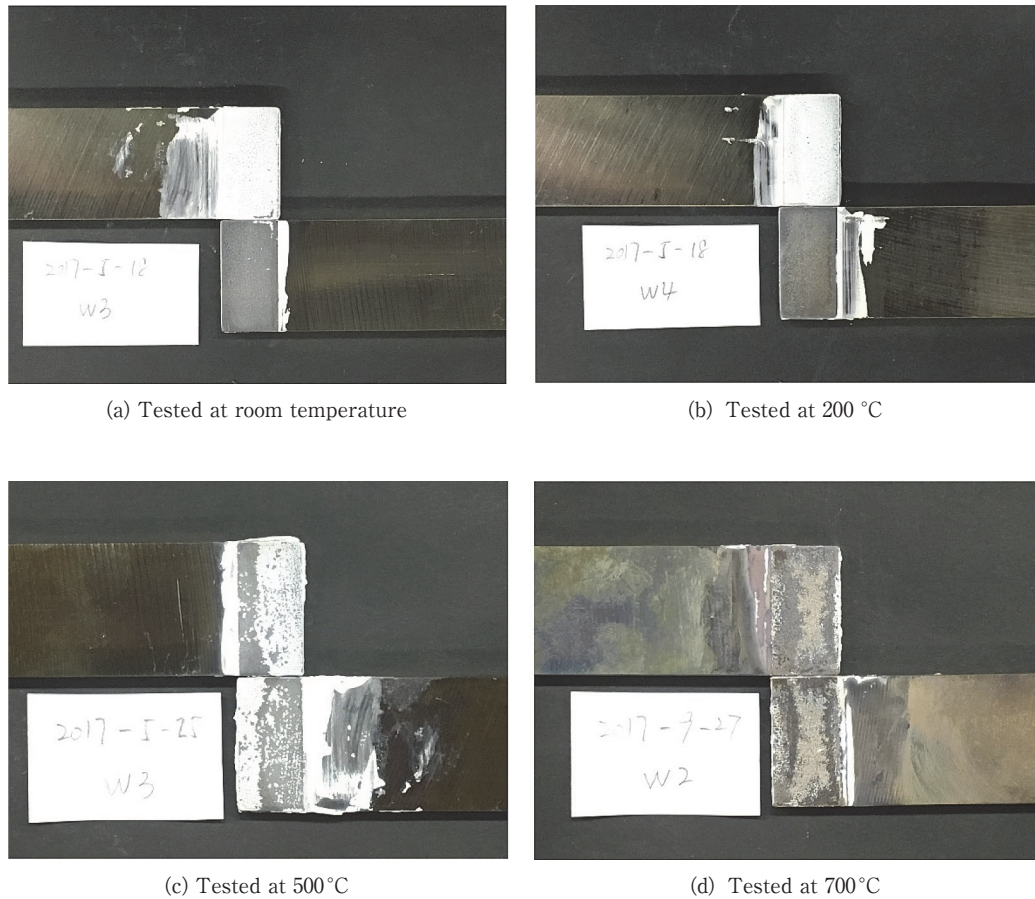


Fig. 8 Fractured surface of single lap joints after tensile test at elevated temperature (SUS430)

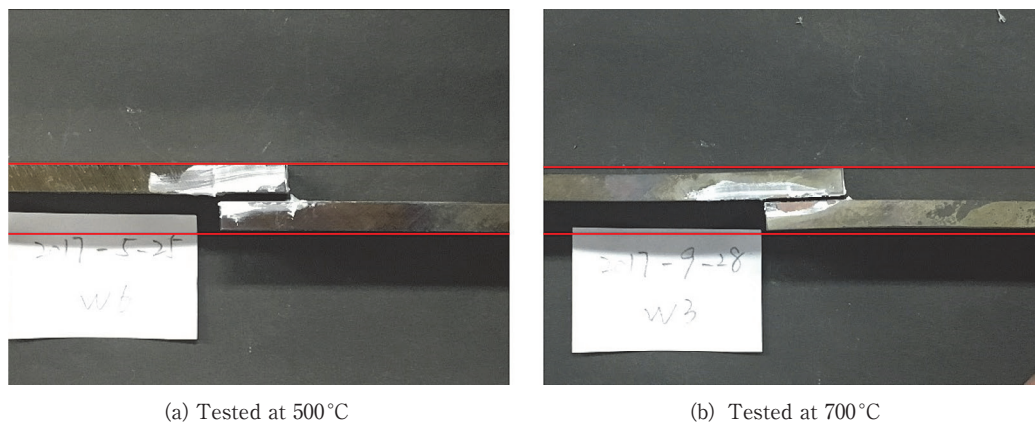


Fig. 9 Deformation of an adherend of single lap joint after the test at elevated temperature (SUS430)

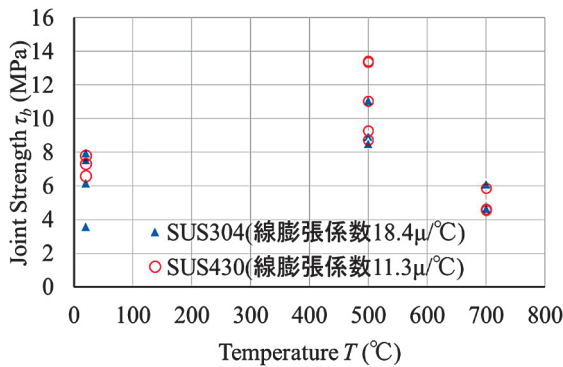


Fig. 10 Comparison of joint strength between joints with SUS430 and joints with SUS304

たステンレス鋼SUS430とSUS304を用いた。接着剤を塗布後に重ね合せ部を適当な加圧力で $t=0.1\text{mm}$ となるようにダブルクリップにより固定した。そのまま室温で24h乾燥した後、さらに80℃で30minおよび120℃で30min乾燥した。最後に300℃で30minの熱硬化処理を行った。

実験方法は荷重制御で接着面に対して $\dot{\epsilon}=0.064\text{MPa/s}$ の引張せん断応力速度で実験を行った。高温下における実験では設定温度に到達してから15min間維持した後、負荷実験を行った。継手強度 τ_b は試験片が破断した際の荷重 F_b を接着面積 $A(=l \times w)$ で除した公称せん断応力で表す。

3.2 シングルラップ継手の強度

SUS430を用いた試験片の実験結果をFig. 7に○印で示す。まず、200℃における継手強度は室温よりわずかに低下した。室温と200℃で実験を行った破断面の写真をFig. 8 (a) と (b) に示す。試験片の硬化温度は300℃であるため、300℃以下の温度では、硬化反応が進まない。従って、室温と200℃では接着剤自体の強度はほとんど変わらないが、界面近傍に熱応力が生じ、継手強度が少し低下したと考えられる。実験を行った試験片の破断面は界面破壊の様相をしている。次に、500℃における実験では、Fig. 10より、継手強度が200℃以下の温度での強度よりも高くなった。Fig. 8 (c) に500℃における破断面の写真を示す。界面破壊に凝集破壊が混在する破断面となっている。先行研究により、本研究で使用したものと同一リン酸アルミニウム系の無機接着剤では、300℃で硬化させた後、500℃までの加熱過程でヤング率が変化することが確認されており⁷⁾、このことから500℃までの加熱によりさらに硬化反応が進み、被着体との接着強度が高くなったことによると考えられる。最後に、700℃の実験において、継手強度は500℃の時より大きく低下した。Fig. 8 (d) の破断面写真より破断面は凝集破壊が支配的に見えるが、熱応力の影響により強度が低下したと考えられる。また、破断後の試験片を横方向から撮影した Fig. 9より、700℃で実験を行った

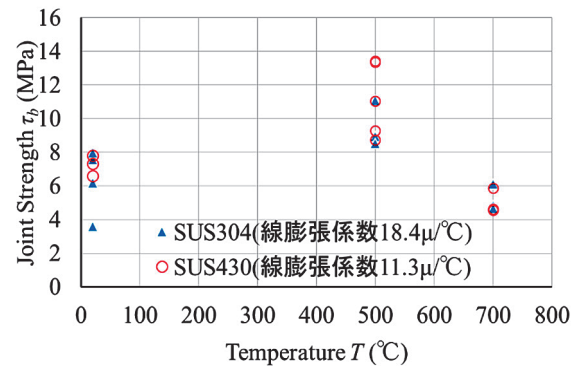


Fig. 11 Effect of heat-treatment on the joint strength

SUS430の試験片は、被着体角部の応力集中部から塑性変形をして曲がっていることが確認でき、被着体にも大きな応力が生じると同時に、フェライト系のSUS430の降伏強度が700℃で低下したことも、継手の強度低下の原因と考えられる。

3.3 継手強度に及ぼす影響因子

高温下における実験では、接着剤と被着体の熱膨張差による熱応力の影響は無視できない。そこで、線膨張係数 α の異なる2種類のステンレス鋼を被着体とする実験結果を比較してFig. 10に示す。接着剤の α は $8.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ で、それに比較的近い $11.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のSUS430と、 α が接着剤の2倍以上の値 $18.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のSUS304の継手強度の結果は、ばらつきの範囲内で有意差は見られない。そこで、被着体のSUS430ステンレス鋼の降伏応力低下の影響を除外するために、高温下において負荷を加えない場合の熱応力（熱ひずみ）が強度に及ぼす影響について検討した。

接着剤バルクの結果からも、700℃以上の高温に加熱すると無機接着剤は焼結反応によりヤング率と強度が向上することがわかっている^{6),7)}。しかし、図10の結果では、500℃の実験結果よりも700℃の継手強度が低下している。そこで、2種類のステンレス被着体をそれぞれ用いた継手に対して、負荷をかけずに700℃で30minの熱処理を行い、室温まで冷ましたのちに引張せん断実験を行った。その結果を熱処理なしの試験片の結果と比較し、Fig. 11に示す。横軸は、熱処理条件1と3が熱処理なし、2と4が700℃で熱処理を施した試験片の結果である。また、条件1と2は $\alpha=11.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のSUS430、3と4は $\alpha=18.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のSUS304の結果である。図11より α の値が大きいSUS304の結果では、4の条件、つまり700℃30minの熱処理後の室温強度がほぼ0に低下している。この原因としては、700℃に加熱後に室温に戻しているため、高温に曝されている時間が図10の実験よりも長かったこと、さらに室温に戻る際に金属が先に冷えて熱収縮したことにより接着層内の熱ひずみが急激に変化し、繰り返し負荷と同様の影

響を受けて強度が低下したのではないかと考えられる。700℃で30minの加熱をしたことで焼結反応は進んで接着剤自体の強度は向上したが、接着剤との熱膨張係数差の大きいSUS304の被着体を用いた場合には、焼結による硬化の影響よりも熱応力の影響が大きく、継手の強度が低下した可能性が考えられる。

4. 結言

リン酸アルミニウムバインダーにアルミナ粒子を充填した無機接着剤を用いて、まず、有限要素法を用いて引張せん断負荷および熱応力が作用する場合についてシングルラップ継手内部の応力分布を調べた。次に、室温、200℃、500℃および700℃において、ステンレス鋼を被着体とする接着継手試験片の強度を測定した。さらに、熱膨張係数が異なる2種類の被着体を用いて、熱応力および接着剤の焼結が継手強度に及ぼす影響について検討し、以下の結論を得た。

- (1) 応力解析の結果、高温下で接着層の界面近傍に生じる熱応力により引張り方向の応力が接着層と被着体角部の両方で大きくなり、継手の強度が低下すると予測された。
- (2) 500℃の高温下の実験の結果、接着剤の硬化反応が進み継手の破壊は界面破壊から凝集破壊になり強度が高くなった。
- (3) 700℃での引張せん断実験の結果は、被着体が角部の応力集中により塑性変形が生じて曲がり、ステンレス鋼 SUS430を用いた継手は強度が低下したと思われる。
- (4) 負荷を掛けずに700℃で30minの熱処理をした継手の室温における実験の結果、熱膨張係数が接着剤に近い値のSUS430を用いた継手強度は、300℃硬化した後に室温で実験を行った継手の強度より高くなった。しかし、SUS304を用いた継手の強度は著しく低下した。
- (5) 以上の結果から、700℃の加熱により接着剤の焼結が進むことで接着強度は向上するが、接着剤と被着体との熱膨張率の差が大きい場合には、熱応力により急激に強度低下をする場合があり、継手強度の評価には熱応力解析は重要であることが確認できた。また、シングルラップ継手の場合には、被着体の重ね合せ部端部にも応力集中が生じるため、特に高温下においては被着体の応力と耐熱性にも注意する必要があることが確認できた。

最後に、本研究を進めるにあたり、応力解析と実験に協力していただいた、2017年度工学研究科院生の呉杉氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Mori, K., Azimin, M., Tanaka, M. and Ikeda, T.: Mechanical characterization of adhesive bonded sheet metal joints at elevated temperature, J of solid

mechanics and materials engineering, Vol.2, No.6 (2008), 792-.

- 2) Yamada, K., Hashimoto, T. and Furumi, Y.: Inorganic adhesive -SUMICERAM-, *shinkuu*, 19-4 (1976), 129-135.
- 3) Chai, H.: The effect of bond thickness, rate and temperature on the deformation and fracture of structural adhesive under shear loading, *I. J. Fracture*, 130 (2004), 497-515.
- 4) Hwang, H. Y. and Lee, D. G.: Temperature effects on the torsional fatigue characteristics of adhesively bonded tubular single-lap joints, *J. Adhesion Science Technology*, 18 (2004), 413-425.
- 5) Kimura, K.: Inorganic adhesive, *Journal of the Japan Welding Society*, 53-2 (1984), 86-93.
- 6) 呉杉, 中根久志, 森きよみ: バインダーの異なる3種類の無機接着剤に関する縦弾性係数の温度依存性, 15-4 (2015), 289-295.
- 7) 呉杉, 中根久志, 森きよみ: リン酸アルミニウム系無機接着剤の高温ヤング率に及ぼす熱処理の影響, 日本接着学会誌, 53-2 (2017), 49-55.