

ゴム強化エポキシ樹脂 2 相接着継手におけるき裂損傷域分布*

李 徳 甫^{*1}, 池 田 徹^{*1}, 宮 崎 則 幸^{*1}Damage Zone around Crack Tip for Two-Phase Adhesive Joint
with Rubber-Modified Epoxy ResinDeok-bo LEE, Toru IKEDA and Noriyuki MIYAZAKI^{*2}^{*2} Kyushu University, Dept. of Chemical Engineering,
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka, Fukuoka, 812-8581 Japan

Rubber-modified epoxy resin is used in engineering components as adhesive. The failure behaviour of an interface crack in an adhesive joint is important from the viewpoint of the structural integrity of the adhesive joint. In the present study, the damage zones around crack tips in two-phase adhesive joints consisting of aluminum and rubber-modified epoxy resin are compared with those around crack tips in the rubber-modified epoxy resin alone which are called bulk specimens hereafter. Damage zones around crack tips are observed by a polarization microscope and an atomic force microscope (AFM). As a result, damage zones generated by cavitation in rubber particles in the bulk specimen are not observed around crack tips in the two-phase adhesive joints.

Key Words: Fracture Mechanics, Fracture Toughness, Adhesive Joint, Damage Zone, Rubber-Modified Epoxy Resin

1 緒 言

接着継手は航空機や工業的な構造物などの幅広い用途に用いられ, 接着構造物の接着剤としてはゴム強化エポキシ樹脂がよく使われる. 接着剤を用いて接合した構造物では, 界面欠陥や接合状態などの界面上の情報が接合構造物の安全性に重要である.

接着継手の研究には Bscorns⁽¹⁾, Hamid⁽²⁾ や Hunston⁽³⁾ などの報告がある. 彼らは 3 相接着継手の接着層に中央き裂を導入し, 接着層の厚みによるダメージゾーンの変化と破壊じん性値の関係および破面におけるゴム粒子の微視的な構造についての研究を行った. これらの研究をき裂先端付近のダメージゾーンの変化の観点からみると, バルク材の場合や接着層に中央き裂を導入した接着継手の場合とはほぼ類似な挙動を示している. しかし, 実際の接合構造物では, 接着層の中にある欠陥より異種材を接合した界面上の欠陥の方が破壊が起こりやすいと考えられる. しかしながら, この界面上の情報について報告した例はまだ見られない.

そこで, 本研究では, アルミニウムとゴム強化エポキシ樹脂の 2 相接着継手に界面き裂を導入した End Notched

Circle (ENC) 試験片とゴム強化エポキシ樹脂のバルク材に中央き裂を導入した ENC 試験片を作成し, それらの破壊靱性値の測定を行うとともに, 偏光顕微鏡により各試験片のき裂先端での損傷域および損傷域内部を観察した. また, 原子間力顕微鏡 (AFM) により各試験片のゴム粒子の変化に関する微視的な観察を行った. それらの実験データと漸近解により得られた静水圧や最大せん断応力などの結果を比較した. さらに, バルク材と 2 相接着継手の樹脂側におけるき裂損傷域分布を比較した.

2 実 験 方 法

2.1 材料 本研究に用いたバルク材はゴム強化エポキシ樹脂⁽⁴⁾で, マトリクスはビスフェノール A 型 (DGBA) 液体エポキシ樹脂 (AER250, 長瀬チバ (株)) である. 添加物としては, 末端にカルボキシル基を持つアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN; CTBN1300×8, 宇部興産 (株)), 硬化剤としてはピペリジン (HY956, 長瀬チバ (株)) を使用した. CTBN およびピペリジンの添加量はそれぞれ 15wt% および 5wt% である. 硬化条件は 120°C で 16 時間である. また, 試験片は厚さ 8mm, 直径 68mm の ENC 試験片である.

2 相接着継手はアルミニウム (A6061) とゴム強化エポキシ樹脂の接合試験片である. 試験片は, 図 1 に示すように, バルク材と同様に厚さ 8mm, 直径 68mm の ENC 試験片を作成した. アルミニウムとゴム強化エポキシ樹脂との接着

* 原稿受付 1999 年 5 月 25 日.

^{*1} 正員, 九州大学大学院工学研究院 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1).

E-mail: tokbo@apex.chem-eng.kyushu-u.ac.jp

力を高めるため、アルミニウムの表面にサンドペーパー（＃240）をかけた。さらに、硫酸鉄($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)125g、硫酸(H_2SO_4)200mlを蒸留水1000ml中に溶解させて、60°Cに加熱した溶液中にアルミニウムの被着材を10分間保持した後、取り出して洗浄・乾燥させた⁽⁵⁾。また、乾燥させたアルミニウムの接着部分にシラン($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$)と蒸留水の混合溶液をブラシで塗ることにより表面処理した。

2. 2 破壊試験 各材料についてENC試験片を作成し、モードI荷重による破壊試験を行った。2相接着継手には、図1に示すように接合面の一部に離型剤(Release Agent)を塗ることで界面き裂(34mm)を導入した。表1にアルミニウムとゴム強化エポキシ樹脂の材料定数を示す。

パルク材のENC試験片は2相接着継手と同様に、試験片の中央部分に厚さ1mmのメタルソーでノッチを機械加工した。初期き裂はノッチの先端でカッターナイフの刃を一回だけすべらせることにより導入した⁽⁴⁾。

2. 3 顕微鏡観察 ENC試験片に引張荷重を加えると、荷重の増加とともにき裂先端部で微視的な損傷域(以後ダメージゾーンと呼ぶ)が形成される。そのダメージゾーンの形状を観察するため、ENC試験片に破壊直前まで荷重をかけた後、除荷し、き裂先端部分を低速切断機で切り出して薄片化⁽⁴⁾(厚さ約100 μm)した。この薄片により、き裂先端部のダメージゾーンとダメージゾーンの内部に形成されているキャビテーションを偏光顕微鏡を用いて観察した。また、各試験片のゴム粒子の粒径と変形状態は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて薄片の表面を観察することにより測定した。

3 結果および考察

3. 1 荷重－変位線図 2相接着継手とパルク材について荷重と変位の関係を図2に示す。この図をみると、各試験片の破壊荷重はほぼ同じ値を示すが、2相接着継手の場合は、線形部分で破壊が起こり、パルク材の場合は、若干の非線形変形を生じた後に破壊が起こることがわかる。このように2相接着継手はパルク材よりも脆性的な破壊を生じている。

3. 2 破壊靱性値 図3は、荷重を受けない各試験片のノッチ先端部と界面き裂先端部のゴム粒子を偏光顕微鏡で観察した写真である。図3をみると、パルク試験片の場合(図3(a))、ゴム粒子はほぼ円形であるのに対して、2相接着継手の場合(図3(b))に、ゴム粒子は楕円状に変形していることがわかる。このようなゴム粒子の変形は、2相接着継手の場合には材料間の線膨張係数の差や樹脂の硬化収縮により界面付近に残留応力が生じていることを示唆している。この残留応力は、樹脂の硬化収縮率が不明であることや、ガラス転移点付近で非線形な粘弾性特性を示すために、線膨張係数が定義できなくなることなどにより、推算が非常に困難である。

そこで、図4に示すように、ENF(End Notched Flexure)接合試験片にひずみゲージを貼り付けて接合界面が剥離するときのひずみ ε を測定した。これより初等梁理論を用いて

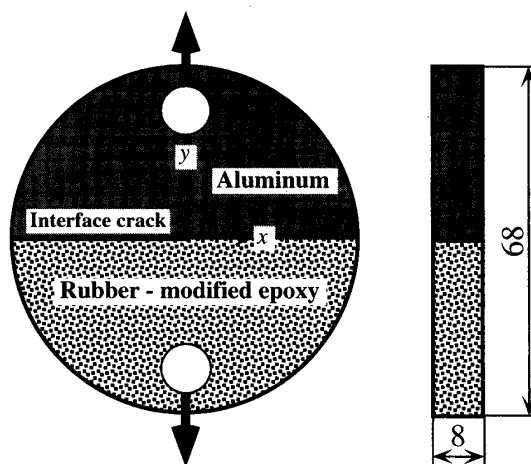


Fig.1 End notched circle (ENC) specimen (Unit : mm).

Table 1 Material properties of aluminum and rubber-modified epoxy.

	Young's modulus[GPa]	Poisson's ratio
Aluminum	73.1	0.32
Rubber-modified epoxy resin	2.58	0.37

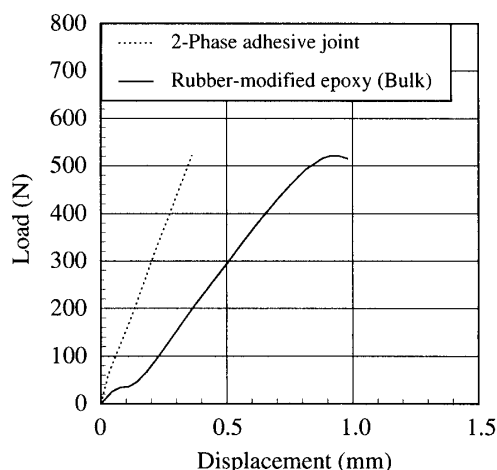


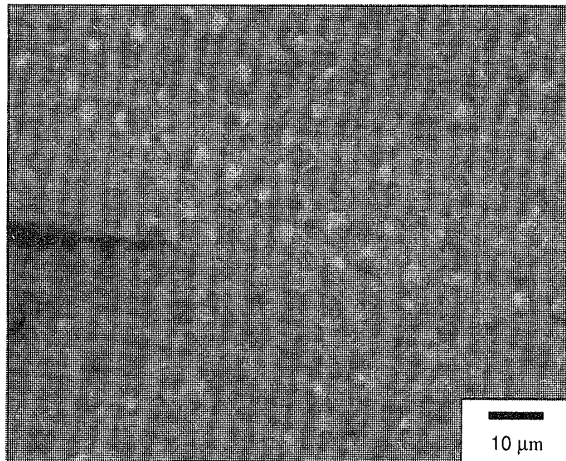
Fig. 2 Load-displacement curves

Table 2 Measured released strain and stress intensity factors caused by residual stress for ENC specimen of 2-phase adhesive joint.

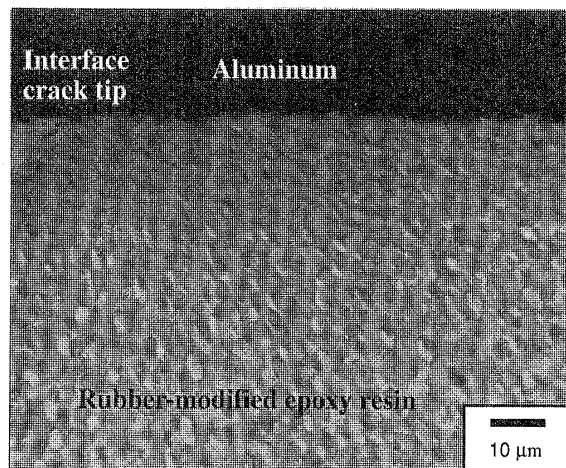
2-phase adhesive joint (aluminum/rubber-modified epoxy resin)			
ε (μ strain)	$\Delta\beta$ (%)	K_I ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	K_{II} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
390.5	-0.0418	0.08	-0.12

樹脂と金属との膨張率差 $\Delta\beta$ を求め、この膨張率差から残留応力による異種材界面き裂の応力拡大係数(K_I , K_{II})を求めた⁽⁶⁾。

異種材界面の応力拡大係数の定義にはErdogan⁽⁷⁾のもの



(a) Bulk specimen.



(b) 2-phase adhesive joint specimen.

Fig. 3 Rubber particles around a crack tip for virgin specimens observed by a polarization microscope.

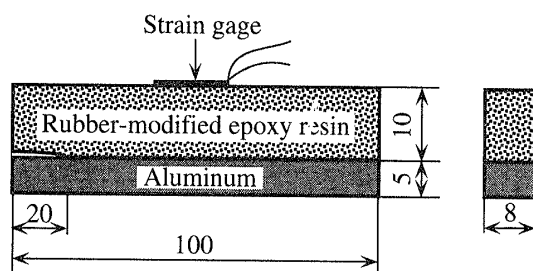


Fig.4 End notched flexure(ENF) specimen (Unit : mm).

Table 3 Fracture toughness

	K_I (MPa·m ^{1/2})	K_{II} (MPa·m ^{1/2})	G_c (KJ·m ⁻²)
2-Phase adhesive joint	0.91	0.09	0.14
Rubber-modified epoxy resin	0.87	-	0.30

を用いている. この定義によれば, 図1中のき裂先端に配置した座標の x 軸上の応力は次式で示される.

$$\sigma_{yy} + i\tau_{xy} = \frac{K_I + iK_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{r}{l} \right)^{ie} \quad (1)$$

ここで, r はき裂先端からの距離, i は複素定数 ($i^2 = -1$), l は, 代表長さである. l の長さは, 任意であるが, 固定した値を用いる必要がある. 本研究では, $l = 10\mu\text{m}$ を用いた. また, ε は次式のような異種材の材料定数である.

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln \left[\frac{\frac{\kappa_1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}}{\frac{\kappa_2}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_1}} \right] \quad (2)$$

$$\begin{cases} \kappa_i = 3 - 4\nu_i & (\text{Plane strain}) \\ \kappa_i = \frac{(3 - \nu_i)}{(1 + \nu_i)} & (\text{Plane stress}) \end{cases} \quad (3)$$

ここで $\mu_1, \mu_2, \nu_1, \nu_2$ はそれぞれ材料1, 2における横弾性係数とポアソン比を示す.

異種材界面き裂の応力拡大係数 (K_I, K_{II}) の算出には我々の研究グループが開発した熱ひずみを考慮した仮想き裂進展法⁽⁸⁾を用いた. 剥離試験の測定結果と残留応力によるENC試験片の応力拡大係数値を表2に示す. 各ENC試験片の破壊荷重に対応する応力拡大係数(残留応力がなければこの値が破壊靱性値になる)の計算にも同じ手法を用いた. このようにして求めた破壊荷重に対応する応力拡大係数と前述の残留応力に対応する応力拡大係数より, 応力拡大係数で表した混合モードの破壊靱性値, K_I と K_{II} を求めた. また, 次式よりエネルギー解放率で表した破壊靱性値 G_c を求めた.

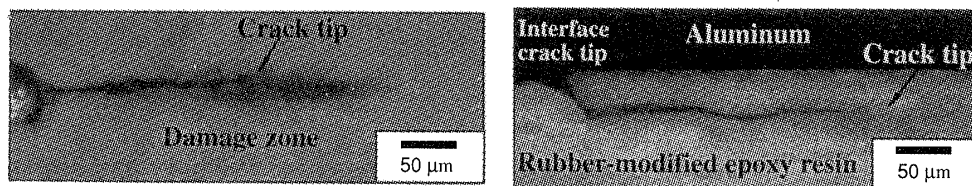
$$G = \beta [K_I^2 + K_{II}^2] \quad (4)$$

$$\beta = \frac{1}{16 \cosh^2(\varepsilon \pi)} \left[\frac{\kappa_1 + 1}{\mu_1} + \frac{\kappa_2 + 1}{\mu_2} \right] \quad (5)$$

表3に, K_I, K_{II} および G_c の値を2相接着継手とバルク試験片の場合について示す.

3. 3 き裂先端部のダメージゾーン

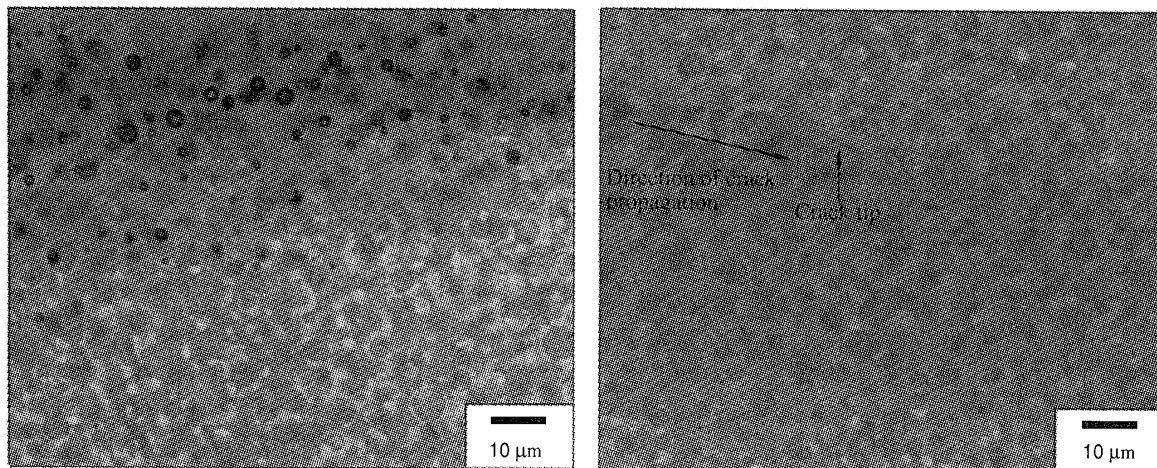
図5は偏光顕微鏡を用いて各試験片のき裂先端付近を観察した写真であるが, 図5 (a) からわかるように, バルク材のき裂先端付近ではダメージゾーンが形成されている. しかし, 2相接着継手 (図5 (b)) の場合, 初期界面き裂先端付近および微小き裂先端にはダメージゾーンがみられない. そこ



(a) Bulk specimen.

(b) 2-phase adhesive joint specimen.

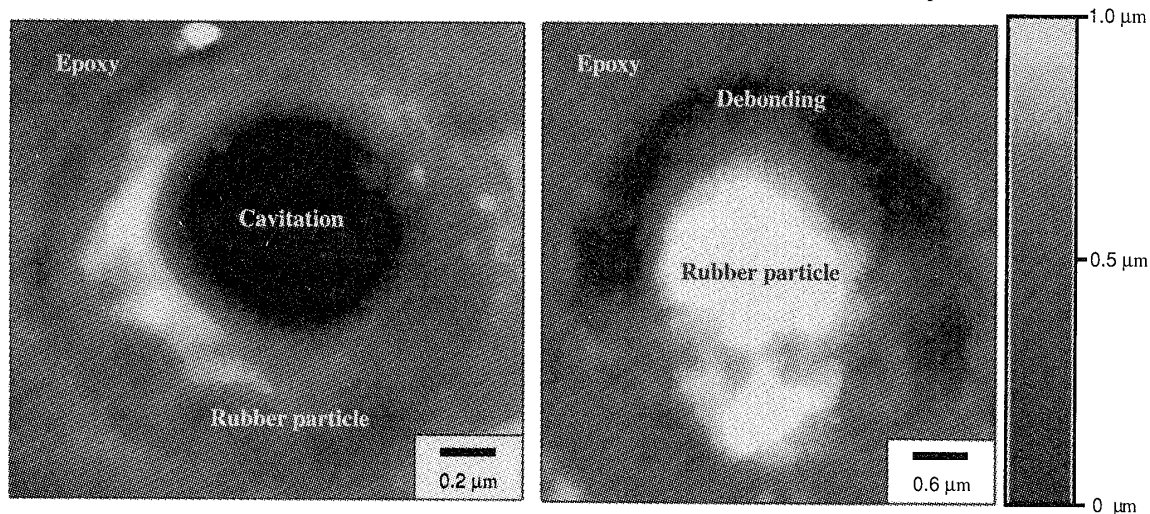
Fig. 5 Damage zones around crack tips observed by a polarization microscope.



(a) Bulk specimen.

(b) 2-phase adhesive joint specimen.

Fig. 6 Rubber particles around crack tips observed by a polarization microscope.



(a) Cavity rubber particle in the damage zone of bulk specimen.

(b) Debonded rubber particle around crack tip in 2-phase adhesive joint.

Fig. 7 Rubber particles observed by an atomic force microscope (AFM).

で、各試験片のき裂先端部分の微視構造を観察するため、微小き裂進展後のき裂先端部分を偏光顕微鏡で観察した。その写真を図6に示す。

この図をみると、バルク材の場合はゴム粒子の内部に黒い点が見られるが、2相接着継手の場合にはそれがなく、巨大粒子が見られる。そこで、このき裂先端部のゴム粒子の変化をAFMを用いて観察した。その写真を図7に示す。図7(a)はバルク材のダメージゾーン内部の変形したゴム粒子、

図7(b)は2相接着継手のき裂先端部のゴム粒子をそれぞれAFMを用いて撮影した写真である。これらを見ると、バルク材と2相接着継手のゴム粒子の変形の違いがわかる。まず、バルク材の場合はゴム粒子の内部にくぼみ（キャビテーション）が見られる。これは、Pearsonら⁽⁹⁾がゴム粒子の内部に生じたキャビテーションをSEMで観察したものと同様の形状である。しかし、図7(b)より2相接着継手の場合は、エポキシ樹脂（マトリクス）とゴム粒子の境

界面の分離（界面剥離）がみられる。したがって、図 6(a) に示したバルク材のき裂先端部とダメージゾーン内部にゴム粒子の内部の黒い点はキャビテーションであることがわかる。しかし、2 相接着継手の場合（図 6 (b)）は、き裂先端部とその周りにキャビテーションが見られず、マトリクス材とゴム粒子の間には、界面剥離が生じていることがわかった。

ゴム粒子の内部に生じるキャビテーション生成のメカニズムについての明確な報告はまだない。エポキシ樹脂にゴム成分（CTBN）を混ぜると、ゴム成分がエポキシ樹脂の中に溶解した状態になり、その混合物に硬化剤を入れて硬化すると、ゴム成分がエポキシ樹脂の海の中に球形の泡の状態状態で相分離によって析出する。その析出物の内部に生じるキャビテーションの生成メカニズムは観察が大変難しい。我々は、キャビテーション生成メカニズムを分散ゴム粒子中に引張静水圧の影響により空孔が発生・拡大するものと考えた⁽⁴⁾。しかし、2 相接着継手では、キャビテーションは発生せず、マトリクス材とゴム粒子の間には界面剥離が発生している。これは、均質材中のき裂先端付近と 2 相接着継手中の界面き裂の先端付近の応力場の違いにあるものと考え、両者のき裂先端付近の弾性応力場を比較した。

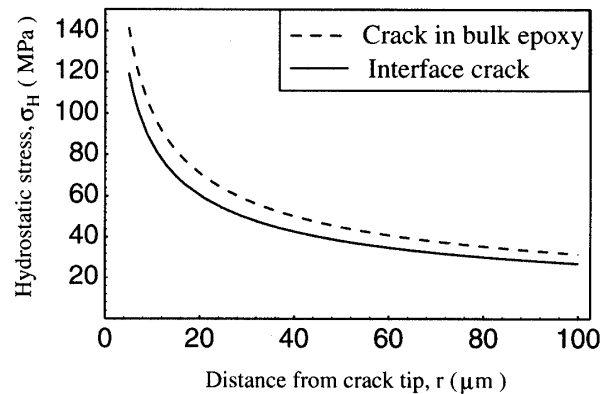
まず、界面き裂先端近傍の x 軸上の応力 σ_{xx} と τ_{xy} の漸近解は、式(1)によって示される。 σ_{xx} については、界面上での応力は定義できないが、アルミニウム側(1 材)とエポキシ樹脂側(2 材)から、界面に限りなく近づいたときの極限值 σ_{xx} は、次式によって表される⁽⁷⁾。

$$(\sigma_{xx})_{2,1} = \frac{1 \pm 2 \tanh(\epsilon \pi)}{\sqrt{2\pi r}} (K_I \cos Q - K_{II} \sin Q) \quad (6)$$

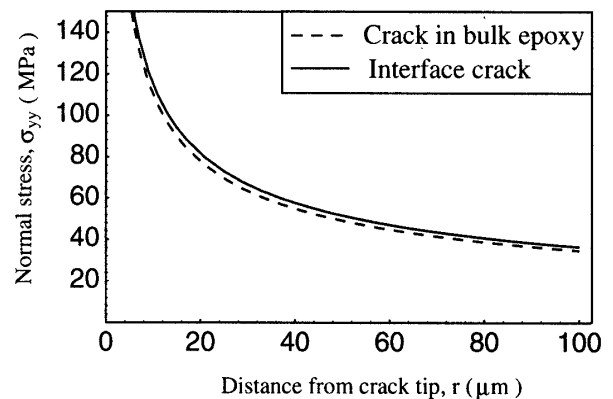
$$Q = \epsilon \log \left(\frac{r}{l} \right) \quad (7)$$

ここで、 $\pm$ は、材料 2, 1 それぞれからの極限值であることを示す。式(1),(6),(7)と表 3 の破壊靱性値より、2 相接着継手中の界面き裂先端での、破壊直前における樹脂中の静水圧応力 σ_H の x 軸上(界面)での極限值を求め、図 8(a) に示した。図中に破線で示すのは、バルク樹脂中のき裂先端近傍での、同じく破壊直前の静水圧応力である。また、式(1)の σ_{yy} と τ_{xy} についても同様に、図 8(b),(c) にしめた。いずれの場合も、平面ひずみを仮定した。

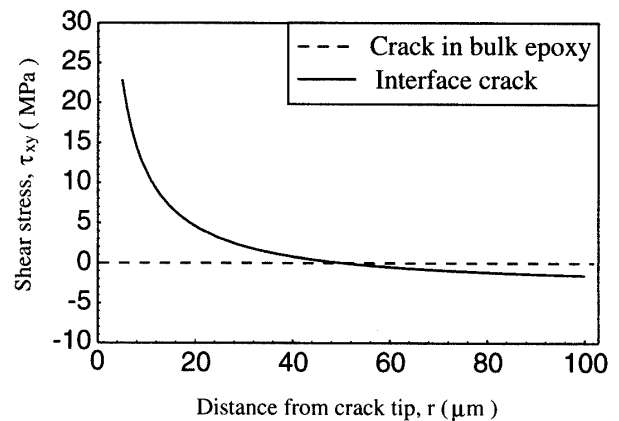
これを見ると、破壊直前のき裂先端近傍の静水圧応力と y 方向の垂直応力については、2 相接着継手中の界面き裂とバルク材中のき裂の間には、顕著な違いはない。しかし、バルク材中のき裂先端前方のせん断応力が 0 となるのとは異なり、2 相接着継手のせん断応力は、残留応力と二つの材料間の弾性率差によって、無視できない大きさとなる。また、せん断応力が大きいほど第一主応力と第二主応力の差が大きくなる。そこで、2 相接着継手の樹脂側の主応力分布を調べた。その結果を図 9 に示す。図 9 からわかるよう



(a) Hydrostatic stress, σ_H .



(b) Normal stress, σ_{yy} .



(c) Shear stress, τ_{xy} .

Fig. 8 Stress distributions obtained by the asymptotic solutions for a crack in an homogeneous media and an interface crack.

に、第一主応力が第二主応力より約 2 倍大きい。このことより、2 相接着継手の界面き裂近傍でのゴム粒子の変形状態を推測し、図 10 に示した。図 10 (b) に示すように、ゴム粒子のまわりの主応力を見ると、第一主応力と第二主応力の差により、図 10 (c) のように円形のゴム粒子は楕

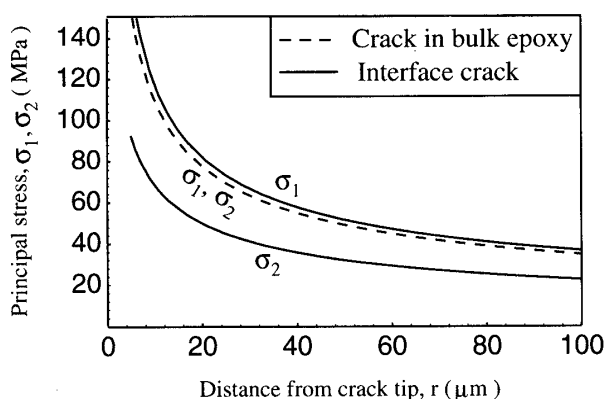


Fig. 9 Principal stresses σ_1 and σ_2 , obtained by the asymptotic solutions for a crack in an homogeneous media an interface crack.

円形に変形する。

また、ゴム粒子の中心（図 10 (c) の②部分）の静水圧が、キャビテーションを発生する限界に達する前に、ゴム粒子とエポキシ樹脂の境界部分（図 10 (c) の①部分）の剥離応力が剥離の限界に達し、ゴム粒子とエポキシ樹脂が剥離するものと予測される。このように、あるゴム粒子の内部にキャビテーションが発生するかどうかは界面剥離とキャビテーションのどちらが先に起こるかに依存すると考えられる。

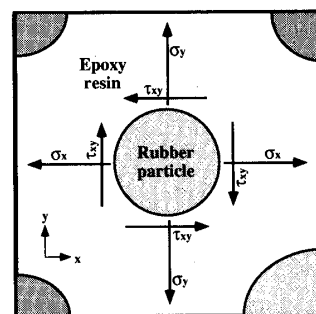
3.4 2相接着継手の微小き裂進展におけるゴム粒子の形状の変化 図 11 に 2 相接着継手中のき裂が微小進展した後の、初期界面き裂の前方付近と微小進展後のき裂先端の後方におけるゴム粒子の偏光顕微鏡写真を示す。

図 11 (b) は、き裂が微小進展した後の初期界面き裂先端部のゴム粒子の写真である。これと図 2 (b) の荷重を受けない試験片の界面き裂先端部のゴム粒子と比べてみると、残留応力（せん断応力）により楕円形に変形したゴム粒子がき裂の進展とともにほぼ円形に戻ることがわかる。このことは前述したように、材料間の線膨張係数の差によって生じる残留応力（せん断応力）を受けた楕円形のゴム粒子が、き裂の進展とともに応力から解放されるためであると考えられる。また、図 11 (c) をみると、界面き裂先端から $50 \mu\text{m}$ 離れたところでき裂の進展とともに、剥離した粒子の連結・合体により生じたとされる巨大粒子が観察された。

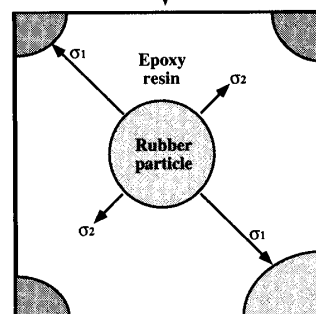
4. 結 論

アルミニウムとゴム強化エポキシ樹脂の 2 相接着継手とバルク材のき裂先端でのダメージゾーン分布を調べた結果、以下のような結論が得られた。

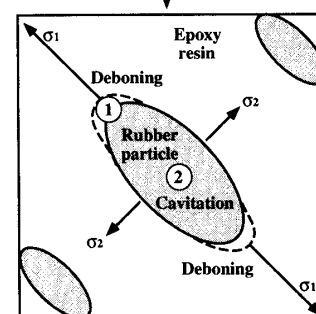
- (1) バルク材においては、荷重-荷重点変位関係に少し非線形部分が現れた後に破壊が起こるが、2 相接着継手では線形部分で破壊が起こる。
- (2) 2 相接着継手の界面き裂先端付近でのゴム粒子は残留



(a) Original rubber particle.



(b) Loading principal stress.



(c) Deformation of rubber particle.

Fig. 10 Deformation process of rubber particles around a crack tip in a 2-phase adhesive joint.

応力の影響により楕円形状になる。

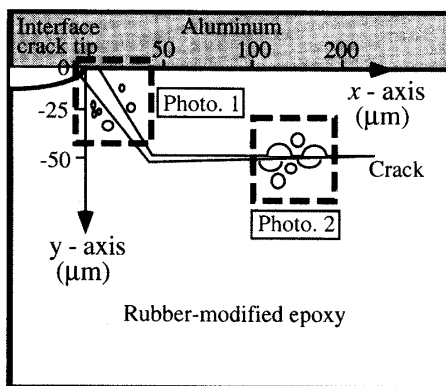
(3) バルク材のき裂先端ではキャビテーション発生によるダメージゾーンが形成されるが、2 相接着継手のき裂先端ではキャビテーションの発生は認められず、ダメージゾーンが形成されない。

(4) 2 相接着継手中の界面き裂先端近傍では、ゴム粒子とマトリクス材の剥離が観察された。これはき裂先端近傍の主応力差によって、ゴム粒子が楕円形に変形するためと考えられる。

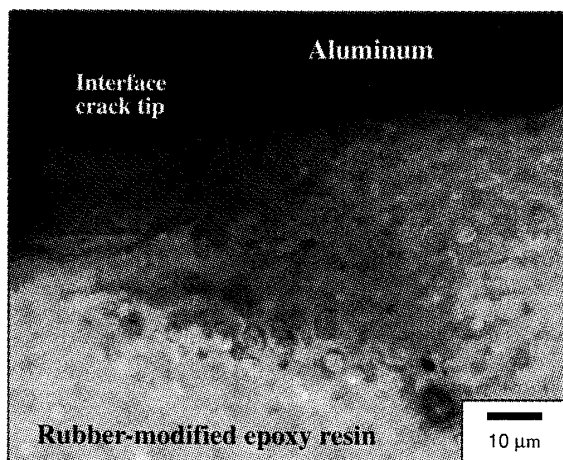
本研究を行うにあたって、CTBN を提供していただいた宇部興産（株）に記して感謝する。

文 献

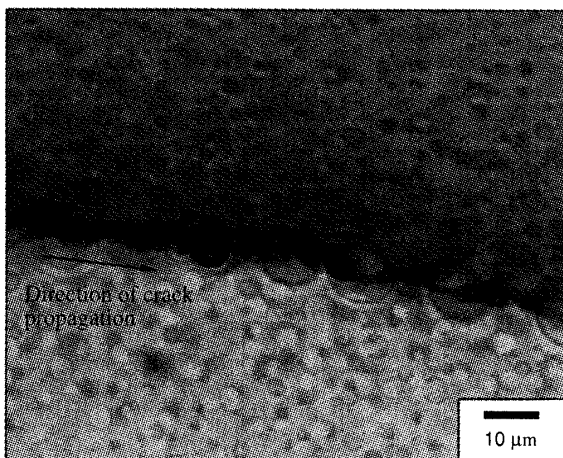
- (1) Bascom, W. D., ほか 3 名, *J. Appl. Polym. Sci.* **19** (1975), 2545-



(a) Observed area of photograph 1 and photograph 2.



(b) Photomicrograph 1 (from $y = 0$ to $y = -45 \mu\text{m}$).



(c) Photomicrograph 2 ($x = 100 \mu\text{m}$, $y = -50 \mu\text{m}$).

Fig. 11 Definition of distance for resin area and photomicrographs observed by a polarization microscope.

2562

- (2) Hamid, R. D., ほか 2 名, *J. Adhesion*, **53** (1995), 149-162
- (3) Hunston, D. L., ほか 2 名, *J. Adhesion*, **28** (1989), 103-114
- (4) 李・ほか 4 名, 機論, **65**-631, A (1999), 439-446
- (5) R. F. Wegman, "Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding", pp269-283 (1989) Noyes, U.S.A
- (6) Ikeda, T., ほか 2 名, *ASME EEP-vol.* 19-2(1997), 1437-1444
- (7) F. Erdogan, *J. Appl. Mech.*, **32**(1965), 418-423
- (8) 池田・ほか 2 名, 機論, **63**-611, A (1997), 1377-1384
- (9) Pearson, R. A. and Yee, A. F., *J. Mater. Sci.*, **21** (1986), 2475-2488.
- (10) Reza, B. and Raymond, A. P., *Polym.*, **37** (1996), 4529-4538.
- (11) Kinloch, A. J. and Hunston, D. L., *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** (1987), 131-139.
- (12) Garg, A. C. and Mai, Y. W., *Comp. Sci. & Tech.*, **31** (1988), 179-223.
- (13) Sue, H. J., *Polym. Eng. & Sci.*, **26** (1991), 275-288.
- (14) Reza, B. and Raymond, A. P., *Polym.*, **37** (1996), 4529-4538.
- (15) Manzione, L. T. and Gillham, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26** (1981), 889-905.
- (16) Kinloch, A. J., ほか 3 名, *Polym.*, **24** (1983), 1341-1354.