

ゴム変性エポキシ樹脂の混合モード荷重下での き裂先端損傷域と破壊じん性値†

李 徳甫* 池田 徹** 宮崎 則幸**

Damage Zone around Crack Tip and Fracture Toughness of Rubber-Modified Epoxy Resin under Mixed Mode Condition

by

Deok-bo LEE*, Toru IKEDA** and Noriyuki MIYAZAKI**

Rubber-modified epoxy resin is widely employed as a base for adhesive compositions and as a matrix material for glass and carbon-fiber composites. A damage zone is generated around a crack tip before fracture. This damage zone is caused by the deformation of rubber particles dispersed in the matrix resin. Its size is closely correlated with the fracture toughness of the resin. In this study, we investigate the deformation of rubber particles inside a damage zone and the relation between the fracture toughness and the size of a damage zone around a crack tip, that is, the length, width, and area under mixed mode condition. The fracture toughness (K_{IC}) and the fracture energy (G_C) are measured using an end notched circle type (ENC) specimens. The damage zones around crack tips of damaged specimens are observed by a polarization microscope. As a result, the fracture energy (G_C) of rubber-modified epoxy resin has close relationship with the area of damage zone. The rubber particles are deformed elliptically due to the difference of the components of principal stress in the specimen whose load angle is 30 degree.

Key words: Failure behavior, Rubber-modified Epoxy resin, Fracture toughness, Damage zone, Rubber particle

1 緒 言

航空機や自動車などの工業構造物は、軽量化・小型化するため、高分子材料を用いた複合材料や接着剤の使用が増えている。ゴム変性エポキシ樹脂は、その複合材料のマトリックス材や接着剤としてよく使われる。ゴム変性エポキシ樹脂をベース材として使用した構造物の信頼性を高めるためには、様々な荷重におけるゴム変性エポキシ樹脂のき裂先端部の破壊挙動を定量的に検討する必要がある。

混合モードにおけるき裂先端での破壊挙動については岸本ら^{1), 2)}の研究がある。彼らはポリカーボネート(PC)樹脂とABS樹脂について、組成比が異なる6種類のPC/ABS樹脂に対するモードIとモードIIの混合モード破壊試験を行ない、その破壊挙動について検討した。また、AS樹脂とブタジエンゴムの直径が200nmで一定に分散したABS樹脂および200nmと500nmの2相性のゴム粒子を分散したABS樹脂のき裂先端付近の損傷域、き裂の伝ぱ、き裂開始点をvideo microscopeで観察し、臨界応力拡大係数と破壊角度について検討した。しかしながら、き裂先端での損傷域と破壊じん性値との相関関係、ゴム粒子の形状の変化といった微視的な観察・分析は行なっていない。また、これらの研究で対象とした樹脂はいずれも熱可塑性樹脂であり、熱硬化性樹脂であるゴム

変性エポキシ樹脂の混合モード破壊について検討した例はない。

そこで、本研究ではゴム変性エポキシ樹脂の混合モード破壊試験を行ない、それらの破壊じん性値を測定するとともに、偏光顕微鏡より各試験片のき裂先端での損傷域の形状、形成方向と損傷域内部のゴム粒子の形状の変化を微視的に観察・分析した。また、画像処理プログラムにより損傷域の長さ、幅および面積を求め、破壊じん性値との相関関係について検討した。

2 実 験

2・1 材料

本研究に用いたゴム変性エポキシ樹脂のマトリックス材は、ビスフェノールA型(DGBA)液状エポキシ樹脂(AER250, 長瀬チバ(株))である。添加物および硬化剤としては、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))およびピペリジン(HY956, 長瀬チバ(株))を使用した。液状ゴム(CTBN)の添加量は15wt%, ピペリジンは5wt%である。CTBNと硬化剤の重量含有率(wt%)は、基準となるエポキシ樹脂の重量を100wt%とした相対重量含有率を用いている。

混合モード破壊試験片としては、Fig. 1に示すような厚さ5mm、直径68mmの円形試験片(ENC: End

† 原稿受理 平成12年2月8日 Received Feb. 8, 2000

* 学生会員 九州大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻 〒812-8581 福岡市東区箱崎, Graduate Student, Kyushu Univ., Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581

** 正会員 九州大学大学院工学研究科 〒812-8581 福岡市東区箱崎, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Kyushu Univ., Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581

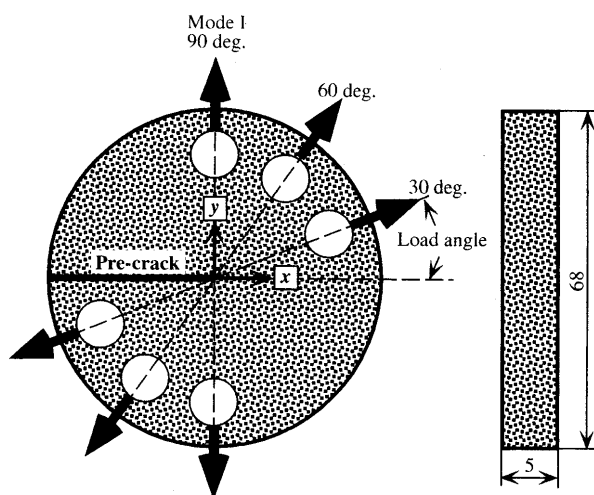


Fig. 1. End notched circle (ENC) specimen. (Unit : mm)

Notched Circle type) を用いた。ゴム変性エポキシ樹脂の ENC 試験片は、円形の鋳型を120℃、1時間予熱した後、液状のゴム変性エポキシ樹脂の混合物をシリンジを用いて注入し、これを120℃、16時間硬化させて製作した。³⁾ ゴム変性エポキシ樹脂の材料定数を Table I に示す。

2・2 破壊試験

ENC 試験片を用いてモード I および混合モード破壊試験を行なった。混合モード破壊試験としては Fig. 1 に示すようにき裂先端からの中心線を基準として負荷ピンの中心線までの角度が30°と60°の2種類について行なった。

試験は、室温下で、クロスヘッド速度1mm/minで行なった。ENC 試験片の予き裂は、中央部分に厚さ2mmのメタルソーでスリットを機械加工し、そ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。

2・3 顕微鏡観察

各 ENC 試験片にモード I および混合モードの荷重を加えると、荷重の変化とともにき裂先端部で微視的な損傷域（以下ダメージゾーンと呼ぶ）が形成される。

モード比と荷重レベルによるダメージゾーンの変化を観察するため、ENC 試験片にある範囲までの荷重を加えた後、除荷し、その試験片のき裂先端部を低速切断機で切り出して薄片化（厚さ約100μm）した。この薄片よりき裂先端部のダメージゾーン形状とダメージゾーン内部に形成されているキャビテーションやゴム粒子の変形状態を偏光顕微鏡で観察した。

3 実験結果および考察

3・1 荷重-変位線図

各 ENC 試験片における代表的な荷重と変位の関係を Fig. 2 に示す。この図をみると、各 ENC 試験片の破壊荷重は、負荷角度30°が一番高く、60°、モード I の順で

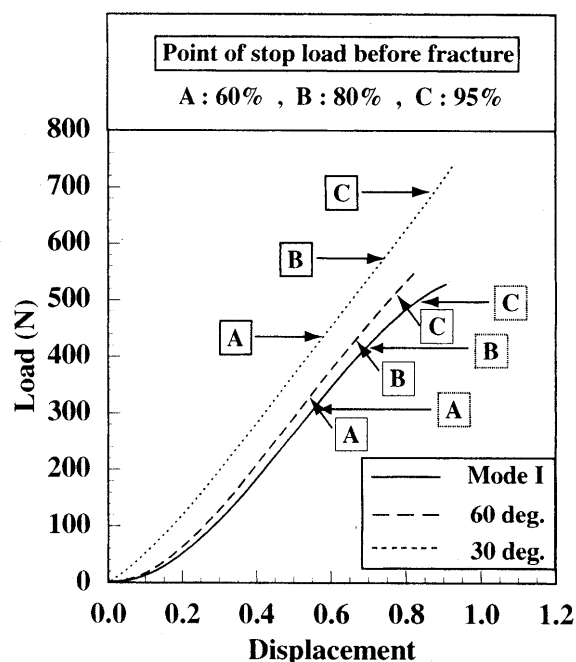


Fig. 2. Load-displacement diagram.

低くなる。このことより負荷角度が低下するとともに破壊荷重が増加することがわかる。また、モード I (90°) の場合は若干の非線形変形を生じた後に破壊が起こるが、30°、60°の場合は破壊直前にほとんど非線形部分は認められないことがわかる。

図中の A, B, C はき裂先端ダメージゾーンの観察のために、平均破壊荷重を100%としたときの60%, 80%, 95%の荷重点を示しており、一部の試験片では、これらの荷重で除荷した。

3・2 破壊じん性値の測定

モード I および混合モードにおける各 ENC 試験片のき裂のエネルギー解放率 (G) と応力拡大係数 (K_I , K_{II}) の算出には、我々の研究グループが開発した仮想き裂進展法を組み込んだ有限要素解析プログラム⁴⁾を用いた。この手法は仮想き裂進展法に重ね合わせの方法を適用して、精度よく界面き裂の応力拡大係数のモード分離を行なえるようにした Matos⁵⁾ らの手法を残留応力の影響が考慮できるよう改良したものである。これらの計算においては、平面ひずみを仮定した。

破壊じん性値は、Fig. 3 に示す各条件における20本の試験片の最大荷重 (P_C) の平均値より求めた。破壊荷重に対応するエネルギー解放率と応力拡大係数を混合モード破壊じん性値と定義し、それぞれ G_C および K_{IC} , K_{IIC} と表記する。混合モードの破壊じん性値、 K_I , K_{II} およびエネルギー解放率で表した破壊じん性値、 G_C と Fig. 2 に示した各荷重点での応力拡大係数とエネルギー解放率を Table II に示す。Fig. 3 と Table II をみると、負荷角度が低下するとともに最大荷重と K_{II} は増加するが、 G_C の場合は負荷角度30°で一番低い値を示すことがわかる。

3・3 き裂先端のダメージゾーンの形成角度

各 ENC 試験片に荷重を負荷すると、き裂先端ではダメージゾーンが形成される。このダメージゾーンを観察

Table I. Material properties of rubber-modified epoxy resin.

	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio
Rubber-Modified Epoxy (AER250-15wt%)	2.58	0.37

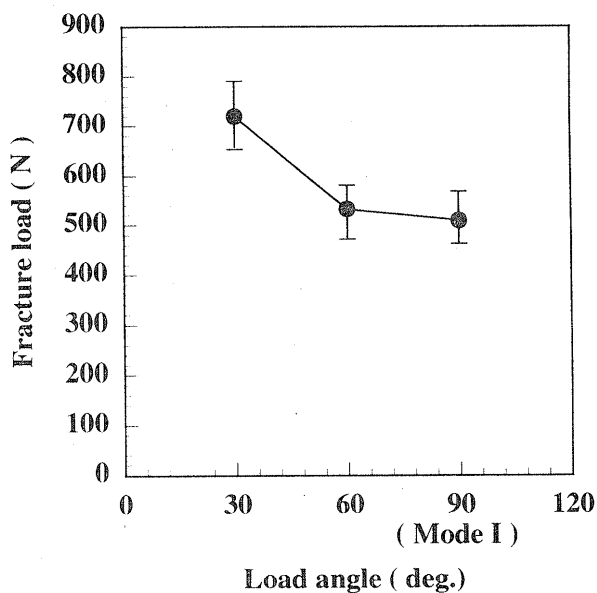


Fig. 3. Fracture load versus load angle.

Table II. Stress intensity factor, energy release rate and fracture toughness.

Load (%)	Load angle (deg.)	K_I ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	K_{II} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	G ($\text{KJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
60	90 (Mode I)	0.79	0	0.24
	60	0.76	0.28	0.25
	30	0.38	0.43	0.13
80	90 (Mode I)	1.06	0	0.44
	60	1.01	0.38	0.45
	30	0.50	0.57	0.22
95	90 (Mode I)	1.25	0	0.61
	60	1.20	0.45	0.64
	30	0.59	0.67	0.31
100	90 (Mode I)	1.32	0	0.68
	60	1.26	0.47	0.70
	30	0.63	0.71	0.35

するため、各試験片に荷重を负荷した後、除荷し、その試験片のき裂先端を切り出して薄片化した。除荷条件は、Fig. 2 に示したように 60% (図中の A 点)、80% (図中の B 点)、95% (図中の C 点) である。これらの薄片について偏光顕微鏡を用いて各試験片のき裂先端部のダメージゾーンを観察した。それを Fig. 4 ~ Fig. 6 に示す。これらを見ると、いずれもき裂先端ではダメージゾーンが形成されている。これはゴム粒子の中に生じたキャビテーションによる光の散乱^{3), 6)}により、その部分が黒く見えるためである。また、混合モードのき裂先端のダメージゾーンの形状は、モード I のそれより細長くなることがわかる。図中の矢印は微小安定き裂先端を示す。

ゴム変性エポキシ樹脂をモード I および混合モードで负荷すると、Fig. 4 ~ Fig. 6 からわかるように、き裂先端にダメージゾーンが形成され、その中央部を微小安定き裂が進展している。このことは微小安定き裂進展方向と同じ方向にダメージゾーンが成長することを意味する。

均質材中のき裂の進展方向を決定する代表的な理論に周方向応力 $\sigma_{\theta\theta}$ が最大となる方向にき裂が進むとする周方向応力最大説がある。Fig. 1 に示したように、き裂の

座標系を定義すると、き裂先端近傍の応力の漸近解⁷⁾は、次式のように示される。

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{3}{4} \cos \frac{\theta}{2} + \frac{1}{4} \cos \frac{3\theta}{2} \right) + \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \left(-\frac{3}{4} \sin \frac{\theta}{2} - \frac{1}{4} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (1)$$

ここで、 K_I 、 K_{II} は、応力拡大係数である。

$$K_I = \sin \theta_0 + K_{II} (3 \cos \theta_0 - 1) = 0 \quad (2)$$

ここで、 θ_0 はき裂先端近傍で、 $\sigma_{\theta\theta \max}$ になる角度である。

式 (2) の根は

$$\tan \frac{\theta_0}{2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 8\gamma^2}}{4\gamma} \quad (3)$$

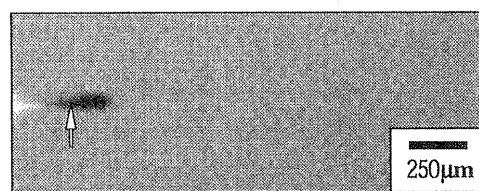
$$\gamma = \frac{K_{II}}{K_I} \quad (4)$$

となり、2 根のうち $\sigma_{\theta\theta}$ の大きい方が θ_0 の角度である。式 (3)、(4) と Table II の各 ENC 試験片の各负荷角度に対応する応力拡大係数より、负荷角度 90°、60° と 30° の θ_0 を計算すると、それぞれ 0°、-33.7°、-54.7° となる。

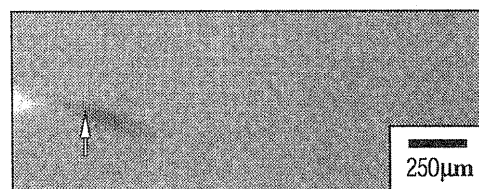
Fig. 7 は、漸近解より求めた θ_0 とダメージゾーンの形成角度を比較した結果である。これを見ると、ゴム変性エポキシ樹脂のダメージゾーン発達方向は、周方向応力最大方向であることがわかる。

3・4 き裂先端のダメージゾーンの長さ、幅および面積と破壊じん性値

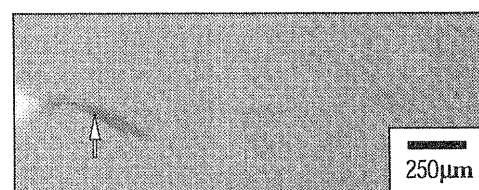
ダメージゾーンの大きさを特徴づける寸法として長さ、幅および面積をとりあげ、これらの測定には画像処理プログラムを用いた。Fig. 4 ~ 6 からわかるように、初期き裂により成長したダメージゾーンの内部にはいずれも微小安定き裂が進展している、この微小安定き裂が進展する前の十分に発達した状態のダメージゾーンの観



(a) Mode I (load angle ; 90 deg.)

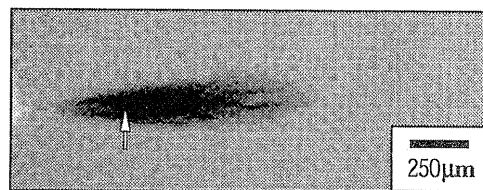


(b) Mixed mode (load angle ; 60 deg.)

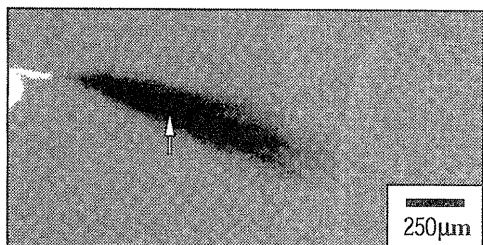


(c) Mixed mode (load angle ; 30 deg.)

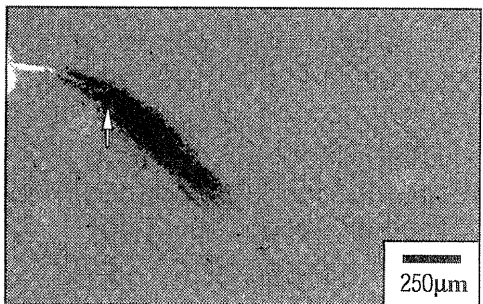
Fig. 4. Damage zones around crack tips observed by a polarization microscope at 60% load.



(a) Mode I (load angle ; 90 deg.)



(b) Mixed mode (load angle ; 60 deg.)



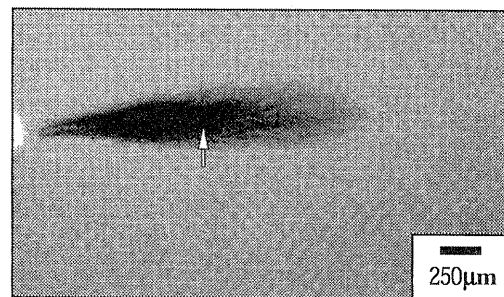
(c) Mixed mode (load angle ; 30 deg.)

Fig. 5. Damage zones around crack tips observed by a polarization microscope at 80% load.

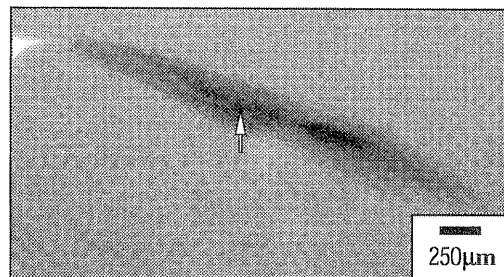
察は大変難しい。そこで、Fig. 8 に示すように微小安定き裂先端を基準として上下に垂直線を引いたダメージゾーンの端までの領域をダメージゾーン面積と定義する。また、微小安定き裂先端からその前方のダメージゾーンの端までの距離をダメージゾーン長さ (Length)、垂直な方向の幅の最大値をダメージゾーン幅 (Width) と定義する。Fig. 9 は、負荷荷重に対するダメージゾーンの長さ、幅および面積を画像処理プログラムにより求めた結果である。Fig. 9 をみると、負荷角度 90° と 60° の場合、ダメージゾーンの長さ (Fig. 9 (a), (b)) は、負荷荷重 80% まではほぼ同じ値を示すが、負荷荷重 95% になると、その差が大きくなることがわかる。また、いずれも負荷荷重が増加するとともにダメージゾーンの長さ、幅および面積は増加していることがわかる。

ダメージゾーンの面積は、Fig. 9 (c) に示すように同じ負荷荷重では負荷角度 60° の場合が一番高い値を示し、次はモード I、30° の順で低くなることがわかる。ただし、60° とモード I の差は小さい。

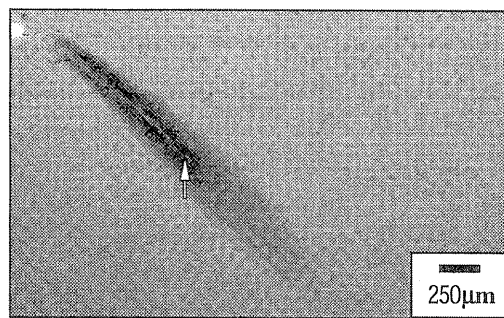
ダメージゾーンの長さ、幅および面積と破壊じん性値 (G_c) の相関関係の検討においては、Fig. 10 に示すように各負荷条件におけるエネルギー解放率 (G) とダメージゾーンの長さ、幅および面積を負荷荷重 95% のそれらで無次元化したものの増加割合の比較により判断した。



(a) Mode I (load angle ; 90 deg.)

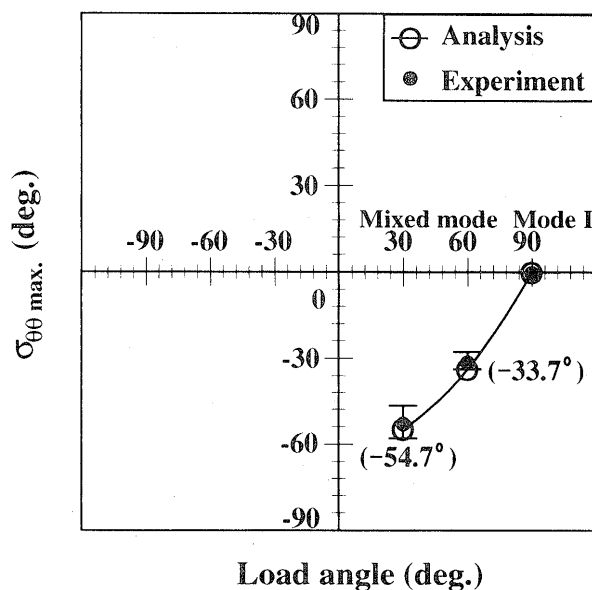


(b) Mixed mode (load angle ; 60 deg.)



(c) Mixed mode (load angle ; 30 deg.)

Fig. 6. Damage zones around crack tips observed by a polarization microscope at 95% load.

Fig. 7. Relation between analysis of $\sigma_{\theta\theta max}$ and experimental data.

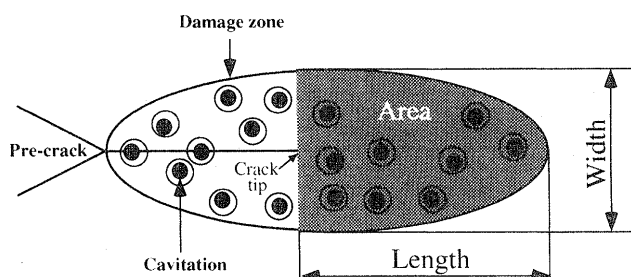
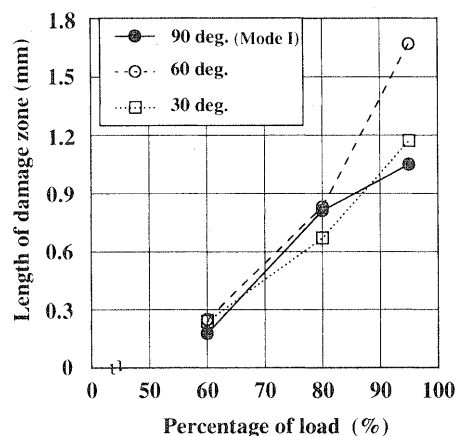
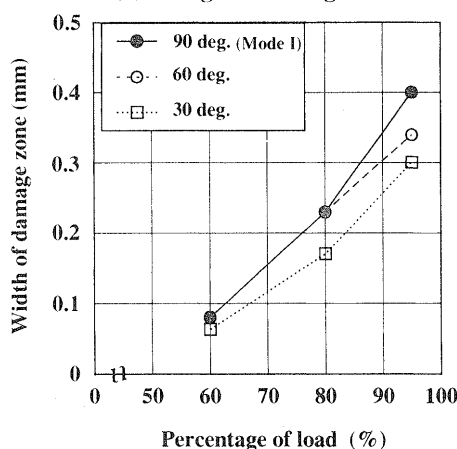


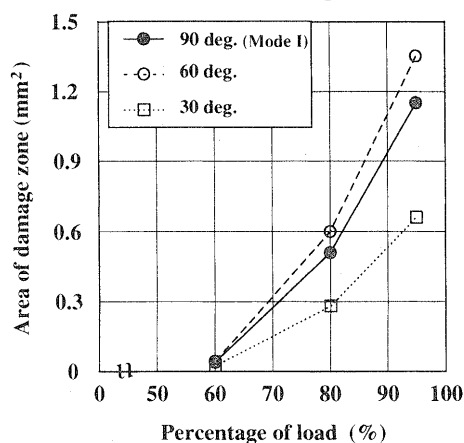
Fig. 8. Definitions of length, width and area of damage zone.



(a) Length of damage zone



(b) Width of damage zone



(c) Area of damage zone

Fig. 9. Size of damage zone versus percentage of load.

Fig. 10 (a), (b) からわかるようにダメージゾーンの長さ
と幅の増加割合とエネルギー解放率 (G) の割合は、負荷
角度が変化するとともにかなりばらついている。一方、
Fig. 11(c) よりダメージゾーンの面積は、負荷角度によ
らずほぼ同じであることがわかる。したがって、ダメ
ージゾーンの面積は、エネルギー解放率 (G) と強い相関関
係があることが推測される。

3・5 き裂先端のダメージゾーン内部のゴム粒子の変化

ダメージゾーン内部のゴム粒子の変化を観察するため、
各試験片のダメージゾーンに対応する破面の白化部分を
薄片化し、偏光顕微鏡を用いて各試験片のゴム粒子の変
化を観察した。その結果を Fig. 11 と Fig. 12 に示す。
Fig. 11 はモード I (負荷角度 90°) と混合モード (負荷
角度 60°, 30°) のゴム粒子の写真で、Fig. 12 は負荷角
度 30° のゴム粒子を拡大した写真とダメージゾーンの外
部のゴム粒子の写真である。これらより、ダメージゾ
ーン内部では、どの負荷角度においてもゴム粒子の中に写
真中で黒く見えるキャビテーションが生じていることがわ
かる。Fig. 11(a), (b) に示す負荷角度 90° (モード I)
と 60° の場合、ゴム粒子は円形だが、Fig. 11 (c) と Fig.
12 (a) に示す負荷角度 30° の場合は、ゴム粒子が楕円形
に変形している。そこで、Fig. 1 に示した座標系で次式⁷⁾
のき裂先端近傍の応力の漸近解を用いてモード I と II が
混在する (混合モード 60° と 30°) ときのき裂先端近傍
の各極座標成分の応力を求め、第一主応力と第二主応力
の差を調べた。

$$\sigma_{rr} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{5}{4} \cos \frac{\theta}{2} - \frac{1}{4} \cos \frac{3\theta}{2} \right) + \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \left(-\frac{5}{4} \sin \frac{\theta}{2} + \frac{3}{4} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (5)$$

$$\tau_{r\theta} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{1}{4} \sin \frac{\theta}{2} + \frac{1}{4} \sin \frac{3\theta}{2} \right) + \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{1}{4} \cos \frac{\theta}{2} + \frac{3}{4} \cos \frac{3\theta}{2} \right) \quad (6)$$

ここで、 K_I , K_{II} は応力拡大係数、 r はき裂先端からの距
離、 θ_0 は $\sigma_{\theta\theta}$ が最大値になる角度である。これより、 θ_0
軸方での主応力を次式により求めた。

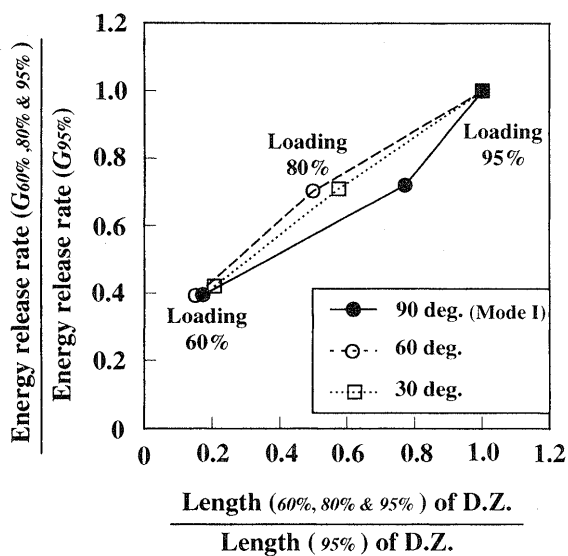
$$\sigma_1, \sigma_2 = \frac{(\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{rr}) \pm \sqrt{(\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{rr})^2 + 4(\tau_{r\theta})^2}}{2} \quad (7)$$

ここで、 σ_1 と σ_2 はそれぞれ第一主応力と第二主応力、
 $\sigma_{\theta\theta}$, σ_{rr} および $\tau_{r\theta}$ はき裂先端近傍の各極座標成分の応
力を示す。

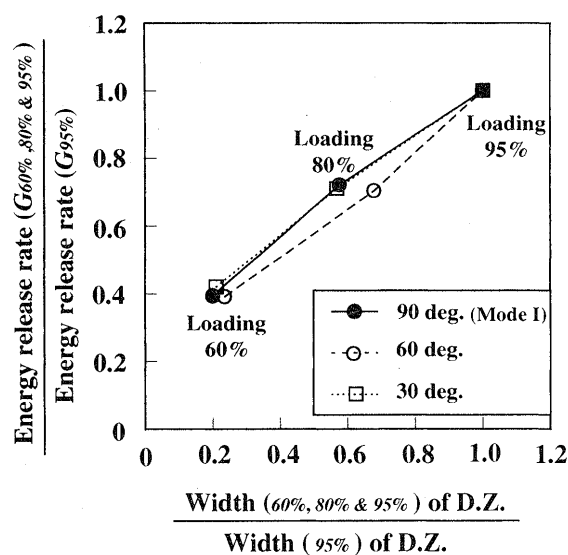
Table II と式 (1) および式 (5), (6), (7) を用いて求め
た θ_0 軸に沿った主応力の分布を Fig. 13 に示す。Fig. 13
(a) より負荷角度 60° の場合の主応力の差は 1.2 倍である
が、Fig. 13 (b) より負荷角度 30° のそれは 2.1 倍である
ことがわかる。いずれも主応力差は存在するが、負荷角
度 60° の場合は、主応力の差は小さく、そのため Fig.
11 (b) に示すようにゴム粒子の楕円形への変形は生じな
いと考えられる。

4 結 論

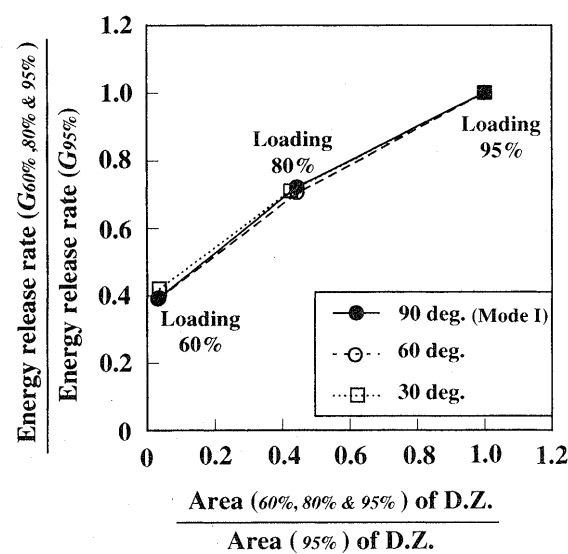
混合モードにおけるゴム変性エポキシ樹脂のき裂先端
でのダメージゾーンの大きさ (長さ) と幅、面積と破壊じん
性値との相関関係およびダメージゾーン内部のゴム粒
子の変化を調べた結果、以下のような結論が得られた。



(a) Length of damage zone

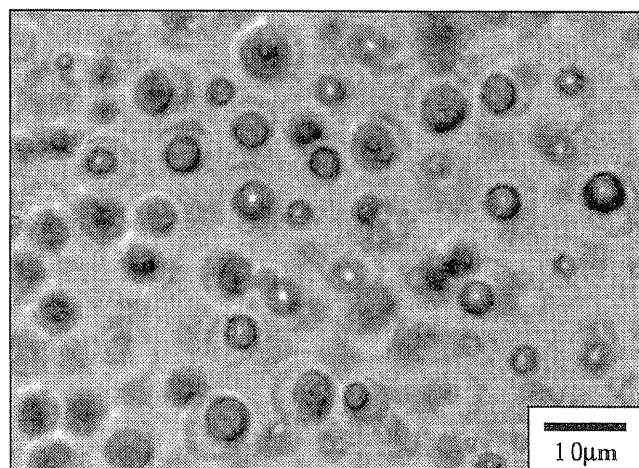


(b) Width of damage zone

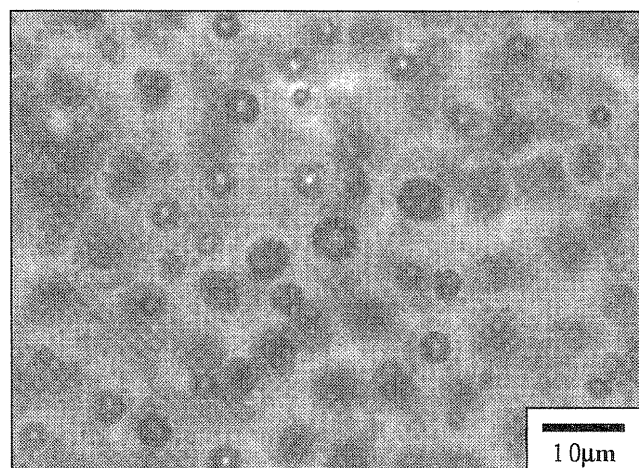


(c) Area of damage zone

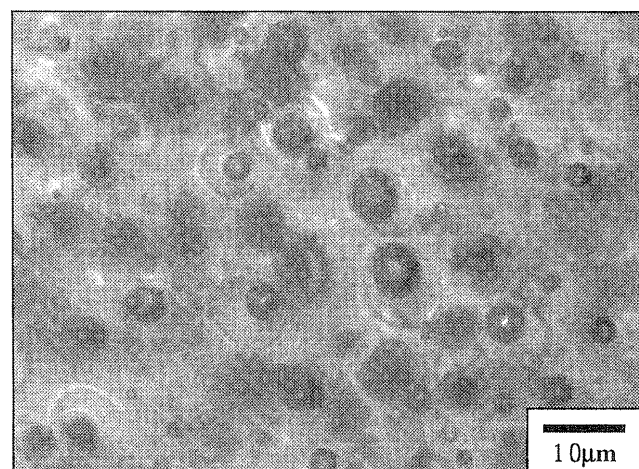
Fig. 10. Relation between energy release rate (G) and size of damage zone.



(a) Mode I (load angle ; 90 deg.)

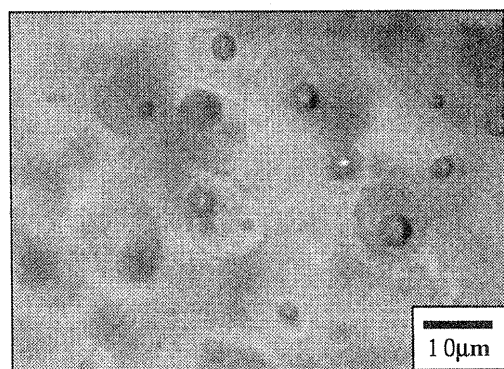


(b) Mixed mode (load angle ; 60 deg.)

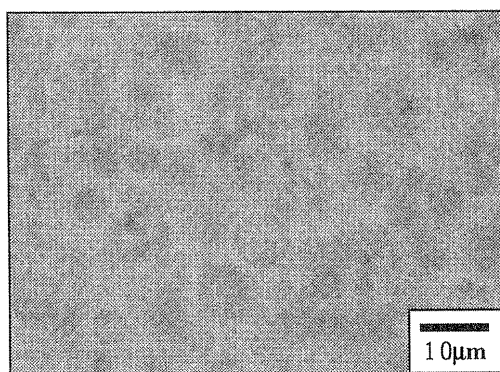


(c) Mixed mode (load angle ; 30 deg.)

Fig. 11. Rubber particles of the inside of a damage zone observed by a polarization microscope.



(a) Inside of damage zone



(b) Outside of damage zone

Fig. 12. Rubber particles of the inside and the outside of a damage zone for mixed mode 30deg.

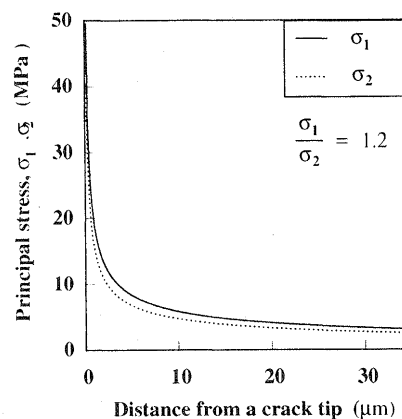
(1) ゴム変性エポキシ樹脂のき裂先端のダメージゾーンの形状は、モードⅡ成分の増加とともにモードⅠのそれより細長くなる。

(2) 混合モードにおけるゴム変性エポキシ樹脂のき裂先端でのダメージゾーンの形成角度は、 $\sigma_{\theta\theta}$ が最大値になる角度と一致する。

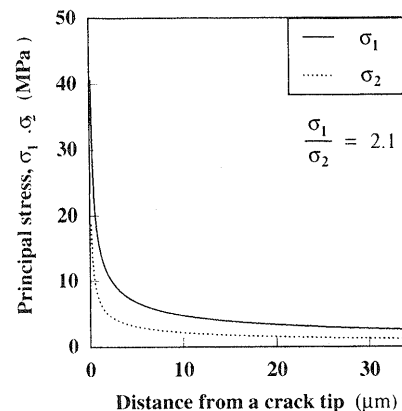
(3) 混合モードにおけるゴム変性エポキシ樹脂の各荷重条件でのダメージゾーンの面積は、そのときの破壊じん性値（エネルギー解放率基準）と強い相関関係があることが推測された。

(4) 混合モードにおけるゴム変性エポキシ樹脂のゴム粒子の形状は、負荷角度 60° では円形であるが、主応力の差が大きくなる負荷角度 30° では、楕円形に変形していた。また、モードⅠ負荷、混合モード負荷いずれの場合でもゴム粒子内部のキャビテーションが観察された。

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



(a) Load angle 60 deg.

Fig. 13. Distributions of principal stresses, σ_1 and σ_2 along θ_0 for mixed mode 60 and 30deg.

参考文献

- 1) 岸本喜久雄, 納富充雄, Husaini, 佐藤隆夫, 渋谷壽一, 日本機械学会材料力学部門講演会講演 論文集, **B**, 209 (1998).
- 2) Husaini, M. Notomi, K. Kishimoto and T. Shibuya, *Mat. Sci. Res. Int.*, **3**, 158 (1997).
- 3) 李 徳甫, 池田 徹, 東藤 貢, 宮崎則幸, 高橋 清, 日本機械学会論文集, **A-65**, 439 (1999).
- 4) 池田 徹, 菰原裕二, 宮崎則幸, 日本機械学会論文集, **A-63**, 1377 (1997).
- 5) Matos, P. P. L., McMeeking, R. M., Charalambides, P. G. and Drory, M. D., *Int. J. Frac.*, **40**, 235 (1989).
- 6) R. A. Person and A. F. Yee, *J. Mat. Sci.*, **21**, 2475 (1986)
- 7) 村上敬宜, “弾性力学”, p.63 (1997) 養賢堂.
- 8) F. Erdogan and G. C. Sih, *J. Basic Eng.*, **85**, 519 (1963).