高じん性化エポキシ系接着剤のモードⅠ荷重下における 疲労き裂進展特性* (き裂進展挙動に及ぼすガラスビーズ混入/ゴム変性, 接着剤層厚さの影響)

内 藤 公 喜*¹, 藤 井 透*²

Fatigue Crack Propagation Properties of Toughened Epoxy Adhesives under Mode I Loading (Effects of Glass-Bead Reinforcement/Rubber Modification and Adhesive Thickness on Crack Growth)

Kimiyoshi NAITO*¹ and Toru FUJII*²

Fatigue crack growth resistance was greatly increased due to inclusion of glass beads, CTBN and CNBR modifications at the second stage of the crack growth ($da/dN = 10^{-4} - 10^{-3}$ mm/cycle), although an increase in the observed toughness depended on the inclusions. The resistance of the CNBR-modified adhesive was higher than that of the glass-bead-reinforced and the CTBN-modified adhesives at this range. However, the energy release rate at threshold for both CNBR- and CTBN-modified adhesives was lower than that for the unmodified adhesive. In particular, the threshold reduction for the CNBR-modified adhesive was remarked while the threshold reduction for the glass-bead-reinforced adhesive was slight. The effect of adhesive thickness on fatigue crack growth decreases due to CTBN and CNBR modifications. Fracture surface observation revealed that the fatigue crack growth mechanisms in all toughened epoxy adhesives involved some crack path deflections. Adding glass beads to CNBR modified adhesives improved the threshold reduction.

Key Words: Fatigue Crack Growth, Epoxy Adhesives, Glass-Bead Reinforcement, CTBN/CNBR Modification, Threshold, Adhesive Thickness, Hybrid

1. 緒言

エポキシ樹脂および接着剤にガラスビーズ混入/ゴム変性を行うことにより, 破壊じん性値が向上することは既によく知られているところである(1)~(3)。しかし, このように高じん性化されたエポキシ樹脂および接着剤の繰返し荷重下におけるき裂進展特性については必ずしも十分に明らかにされてはいない。

Pearsonらはガラスビーズ混入/ゴム変性エポキシ樹脂の疲労き裂進展抵抗は全てのき裂進展速度域で向上することを明らかにした。ガラスビーズ混入ではピンニング/ブリッジング効果, ゴム変性では塑性変形領域の拡大が高じん性化メカニズムとして働くことがわかった(4)。しかし, 彼らの研究は樹脂単体中における疲労き裂進展挙動を対象としており, 被着体により拘束を受けた接着剤層中の疲労き裂進展挙動に彼らの結果が必ずしも当てはまるとは限らない。一方, Mallらはゴム変性エポキシ系接着剤のモードⅠ荷重下における疲労き裂進展特性について, 疲労き裂進展挙動に及ぼす接着剤層厚さの影響

が小さいことを明らかにしている(5)。しかし, 彼らの研究では, 専らParis則が適用できる領域(第Ⅱ領域)に焦点が当てられており, threshold近傍領域(第Ⅰ領域)におけるデータが不足している。著者らの一人もCNBR (Cross-linked acrylonitrile Butadiene Rubber) 変性接着剤のモードⅠ荷重下における疲労試験を行い, 疲労き裂進展抵抗がゴム含有率の増加に伴い向上することを明らかにした。また, 疲労き裂進展挙動に及ぼす接着剤層厚さの影響についてMallらと同様の結果を得ている(6)。しかし, この研究では, CNBR変性による疲労き裂進展挙動の違いに焦点を当てており, 従来の変性法(ガラスビーズ混入あるいはCTBN変性等)との比較は行われていない。

高じん性化された接着剤の疲労き裂進展特性はいまだ不明な点が多い。より適切に高じん性化を図るためには, 同一のエポキシ樹脂(未変性)に対してガラスビーズ混入/ゴム変性を施した高じん性化接着剤の疲労き裂進展特性および変性法によるき裂進展挙動の違いを明らかにする必要がある。そこで, 本研究では, ガラスビーズ混入/CTBN変性/CNBR変性を含む高じん性化接着剤のモードⅠ荷重下における疲労き裂進展特性をParis則が適用できる領域(第Ⅱ領域)および下限界近傍領域

* 原稿受付 1996年9月30日。

*¹ 正員, 同志社大学大学院 (〒610 03 京田辺市多々羅都谷13)。

*² 正員, 同志社大学工学部。

(第I領域)に焦点を当てて明らかにする。また、静的破壊じん性値との関連および破面観察により疲労き裂進展挙動および疲労き裂進展に及ぼす高じん性化法の効果および接着剤層厚さの影響を明らかにする。

2. 試験片および実験方法

2.1 試験片

本研究ではエポキシ樹脂:Shell Epikote 828をベースとする接着剤を用いた^{*1}。実験には、この接着剤をベースに5種類の接着剤を使用した。ここで、ベースとなった接着剤を未変性接着剤と呼ぶ。

ガラスビーズ混入接着剤(ガラスビーズ体積含有率:8.0 vol%, 平均粒子径:6 μm)

CTBN変性接着剤(CTBN体積含有率:8.0 vol%)

CNBR変性接着剤(CNBR体積含有率:8.0 vol%)

ハイブリッド変性接着剤(CNBR体積含有率:4.0 vol%, ガラスビーズ体積含有率:4.0 vol%)

モードI荷重下における疲労き裂進展挙動を調べるためにDouble Cantilever Beam (DCB)試験片を用いた。試験片形状を図1に示す。被着体には機械構造用炭素鋼S55Cを用いた。被着体の接着面は、#800の耐水紙やすりで長手方向に研磨した後、洗浄し、アセトンで脱脂した。接着の際、試験片の両端部にテフロンシートをはさみ接着剤層厚さを0.1, 0.3, 0.5 mmに制御するとともに、荷重点から長さ35~40 mm程度の未接着部を残した。接着後、試験片は恒温恒湿槽(23±3℃, 65±5%)に3日間保持して硬化させた後、電気炉中で80℃, 1時間のアフターキュアを行った。DCB試験片側面にはみ出した接着剤はカッターおよび紙やすりで注意深く除去した。

Fig.1 Dimensions of a double cantilever beam specimen

2.2 実験方法

DCB試験片の一端に引張り-引張り繰り返し荷重を負荷した。疲労試験には電気式油圧サーボ試験機(定格:±50 kN)を用いた。はじめに、小さい繰り返し荷重で長さ約10 mmの疲労予き裂を導入した後、変位制御による疲労試験を行った。荷重波形は三角波、周波数は2 Hzとした。変位比R(=最小変位/最大変位)は0.1と

*1 接着性を向上させるため、接着剤供給メーカーではこの樹脂に複数の添加剤を混入している。しかし、その詳細は公表されていない。

した。き裂の長さはコンプライアンス法により見積もったが、倍率×200倍のCCDカメラとVTRによりき裂長さを適宜確認した。ひずみエネルギー解放率 G_I (以下、単にエネルギー解放率と記す)はコンプライアンス法により求めた。全ての実験は実験室雰囲気中、室温下で行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 高じん性化接着剤の疲労き裂進展特性(da/dN — ΔG_I 関係)

図2に4種類の高じん性化接着剤(ガラスビーズ混入, CTBN変性, CNBR変性, ハイブリッド変性)および未変性接着剤の接着剤層厚さ0.3 mmにおける疲労き裂進展速度 da/dN とエネルギー解放率範囲 ΔG_I 関係を示す^{*1}。また、同一形状のDCB試験片を用いて得られた破壊じん性値 G_{IC} ^{*2}を図中に示す⁽⁷⁾。

Fig.2 Relation between fatigue crack growth rate, da/dN and energy release rate range, ΔG_I (adhesive thickness=0.3 mm)

その他の条件についても同様に調べたところ、すべての接着剤について以下のことが認められた。

いずれの接着剤も明瞭な疲労き裂進展の下限界値 $\Delta G_{I,th}$ が認められる。それぞれの接着剤の下限界値 $\Delta G_{I,th}$ は異なる。また、疲労き裂進展速度の低い領域を除いて、高じん性化により、幅広い ΔG_I 範囲で疲労き裂進展抵抗が増加する。

また、実験結果と疲労破面を比較することにより以下のことがわかった(図3参照)。

*1 ハイブリッド変性についての詳しい考察は後述する。また、著者らの先の論文において得られた da/dN — ΔG_I 関係と比較すると、threshold近傍で両者相対的な傾向は同じであるが定量的に違いが認められる。これは、先の研究が荷重制御による疲労試験のため、予き裂形状の影響を受け、き裂進展抵抗が高めに測定されたためと考えられる。threshold近傍領域については本研究の da/dN — ΔG_I 関係の方が正確である。threshold近傍以外の領域では両者はほぼ一致する。

*2 R曲線特性を有する接着剤では、 $G_{I,max}$ を G_{IC} とする。

Fig. 3 Schematic representation of fatigue fractured surface and crack growth

高じん性化接着剤の場合、き裂進展速度の低下に伴い接着剤層中を進展してきたき裂は第Ⅱ領域途中から接着剤と被着体の界面を進展し、やがて停止する。これに対し、未変性接着剤の場合、被着体と接着剤層の界面で生じた疲労き裂は第Ⅱ領域全域で界面を進展し、やがて停止する^{*1}。高じん性化接着剤の場合、凝集破壊から界面破壊へとき裂進展様相が変化しても $da/dN-\Delta G_I$ 関係は図中の直線から外れることはない。しかし、この直線から外れ始める点とき裂進展様相が変化する点とは一致しない。CNBR 変性接着剤でも、き裂が界面を進展し始める点は Paris 則の成立する第Ⅱ領域の中程にある。この結果をまとめると、次のようになる。

- ① ΔG_I が約 100 J/m^2 以上の範囲では試験片（横幅）全域にわたって凝集破壊している。
- ② ΔG_I が $70 \sim 100 \text{ J/m}^2$ の間では界面破壊と凝集破壊が混在している。
- ③ ΔG_I が約 70 J/m^2 以下の範囲では界面破壊している。

特に、 ΔG_I が約 $70 \sim 100 \text{ J/m}^2$ の間では、 ΔG_I の減少に伴い、界面破壊の領域が試験片両側面から徐々に広がる。凝集破壊の領域は減少し、試験片中央部のみとなる。試験片幅方向へのき裂進展状態を調べるため、試験を中断し、破断させて破面観察したところ、界面あるいは凝集破壊によるき裂の先行は見られず、き裂先端は図3に示す形状となっていた。この現象は本研究で用いた全ての高じん性化接着剤で見られ、試験片（横幅）全域が界面あるいは凝集破壊するときの限界の ΔG_I の値には高じん性化方法による差はほとんど見られなかった（図4参照）。

*1 未変性接着剤で、荷重速度あるいは変位速度が速い場合、静的荷重下ではき裂は大抵接着剤層中を進展する（凝集破壊）。しかし、荷重速度あるいは変位速度が低いと、静的破壊においてもき裂は界面を進展する場合がある。また、未変性接着剤ではゴム変性接着剤と比較して試験片毎のバラツキが大きく、荷重速度あるいは変位速度が速いときでも、き裂が界面を進展する場合もある。

接着剤層厚さを変化させた未変性およびCNBR 変性接着剤の $da/dN-\Delta G_I$ 関係を図5、6に示す^{*1}。

Fig. 4 Transition energy release rate range for toughened adhesives

Fig. 5 Relation between da/dN and ΔG_I for unmodified adhesive

Fig. 6 Relation between da/dN and ΔG_I for CNBR modified adhesive

未変性接着剤の場合、 $da/dN-\Delta G_I$ 関係に及ぼす接着剤層厚さの影響は大きい。一方、高じん性化接着剤の場合、 $da/dN-\Delta G_I$ 関係に及ぼす接着剤層厚さの影響は小さい。高じん化により、疲労き裂進展挙動に及ぼす接着剤層厚

*1 巨視的に見れば、ガラスビーズ混入およびCTBN 変性接着剤の $da/dN-\Delta G_I$ 関係はCNBR 変性接着剤の $da/dN-\Delta G_I$ 関係に似ており、ここでは省略する。詳細な考察については、各領域ごとに行う。

さの影響は軽減される。

高じん性化方法の違いおよび接着剤層厚さの違いが疲労き裂進展挙動に及ぼす影響を以下、各領域ごとに検討する。

3. 2 第Ⅱ領域 (Paris 則の成立する領域)

いずれの接着剤についても、第Ⅱ領域では、き裂進展挙動に対して次式で与えられる Paris 則⁽⁵⁾が適用できる。

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta G_I)^m \quad (1)$$

ここで、 C 、 m は実験により求まる定数である。本研究では、いずれの試験片においても概ね $da/dN = 10^{-4} \sim 10^{-3}$ mm/cycle の範囲で Paris 則が適用できると考えられる。図2の破壊じん性値を除いた範囲を拡大した $da/dN - \Delta G_I$ 関係を図7に示す。

Fig.7 Relation between da/dN and ΔG_I (adhesive thickness=0.3 mm)

図より、高じん性化方法の違いにより第Ⅱ領域における $da/dN - \Delta G_I$ 関係は変化することがわかる。未変性、ガラスビーズ混入、CTBN変性、CNBR変性、ハイブリッド変性接着剤の m はそれぞれ 4.5, 1.7, 1.7, 0.66, 1.4 となる。一般に、異なる材料に対して m の大小だけでき裂進展に対する材料の抵抗を評価することはできない。しかし、本研究の場合のように、基材の樹脂が同じで、き裂進展に対する変性の効果を判断する場合には m はき裂進展に対する材料の抵抗の優劣を評価する指標となり得る。 m が大きくなればき裂進展速度は ΔG_I の変化に敏感に反応することになるから、一般的には m は小さい方がよいと思われる。図からCNBR変性が m を低下させるのに一番効果的であることがわかる。しかし、CNBR変性接着剤は、 da/dN が 10^{-3} mm/cycle 付近で、未変性および他の方法により高じん性化された接着剤と比較してより高い疲労き裂進展抵抗を示すが、 da/dN が 10^{-4} mm/cycle 付近では低くなる。また、 ΔG_I の減少に伴い、他の接着剤より早い段階 ($da/dN = 10^{-4}$ mm/cycle) から

$da/dN - \Delta G_I$ 関係が直線から外れ始める。

接着剤層厚さ 0.3 mm におけるモードⅠ破壊じん性値 G_{IC} と $1/m$ および $\log C$ の関係を図8, 9にそれぞれ示す。図より接着剤層厚さが同じ時、 G_{IC} と $1/m$ および $\log C$ の間には直線関係のあることがわかる。高じん性化された接着剤では、第Ⅱ領域で凝集き裂から界面き裂へとき裂の進展様相に変化が認められるにも関わらず Paris 則が成立するとともに、 G_{IC} と $1/m$ および $\log C$ の間には相関関係がある。ベースとなる接着剤が同じ場合、第Ⅱ領域の疲労き裂進展挙動は破壊じん性値によって支配されるため、疲労き裂進展抵抗の絶対的向上には接着剤の破壊じん性値を高めるように変性あるいは改質することが重要である。

Fig.8 Relation between m and fracture toughness, G_{IC} at stage II (adhesive thickness=0.3 mm)

Fig.9 Relation between $\log C$ and fracture toughness, G_{IC} at stage II (adhesive thickness=0.3 mm)

異なる高じん性化方法を用いた接着剤における接着剤層厚さの $da/dN - \Delta G_I$ 関係に及ぼす影響を検討するために、図10, 11に接着剤層厚さと m および $\log C$ の関係をそれぞれプロットした。未変性接着剤の場合、 m および $\log C$ は接着剤層厚さの影響を強く受けることがわかる。一方、ガラスビーズを混入すると、 m に及ぼす接着剤層厚さの影響は小さくなり、CTBN変性およびCNBR変性では、 m および $\log C$ に対する接着剤層厚さの影響は非常に小さい。接着剤をゴム変性することにより、

第Ⅱ領域でのき裂進展挙動に及ぼす接着剤層厚さの影響は大幅に軽減されることがわかる。

Fig.10 Relation between m and adhesive thickness at stage II

Fig.11 Relation between $\log C$ and adhesive thickness at stage II

金属材料では、第Ⅱ領域は第Ⅰ領域（下限界近傍）と第Ⅲ領域（上限界近傍）のある限られたエネルギー解放率範囲に存在するとして、 m と C の間に次の関係のあることが見い出されている⁽⁸⁾。

$$C = A \cdot B^m \quad (2)$$

ここで、 A および B は実験により求まる定数であり、 A は普通鋼で約1/20000、 B は約1/55である。北川らは添加元素量、含有量が異なる軟鋼と各種高張力鋼の場合でも式(2)が成り立つとしている⁽⁸⁾。また、式(2)は応力比の影響も受けないようである。鋼で添加元素量、含有量を変えたことと同様に本研究でもエポキシ樹脂に添加する素材および含有率を変化させている。金属材料と高分子系材料では破壊機構およびき裂進展機構は異なる。しかし、このように混入／変性された接着剤中のき裂に対しても金属材料の場合と同様な関係があるのではないかと考え、本研究で用いた全ての接着剤の m と C に対して同様の評価を試みた。図12に m と C の関係を示す。全ての接着剤の m と C に対して式(2)の関係が成り立つことがわかる。ここで、 A は約1/7100、 B は約1/20となっ

た。

Fig.12 Relation between m and $\log C$ at stage II

高じん性化による破面性状の変化を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて調べた。以下、界面破壊では接着剤側破面を測定した。各接着剤の第Ⅱ領域（ $da/dN \approx 10^{-3}$ mm/cycle）での試験片中央部における破面のSEM写真を図13(a)～(e)に示す。写真において、き裂はすべて左から右に進展する。試験片中央部において、未変性接着剤では界面に沿う破壊（界面破壊）を呈しているのに対して、高じん性化接着剤ではいずれも接着剤層内の破壊（凝集破壊）である。また、ガラスビーズ混入およびCTBN変性接着剤ではガラスビーズあるいはゴム粒子によるとと思われる微小空洞が見られる。しかし、CNBR変性接着剤ではゴム粒子による微小空洞は認められない。CNBR変性接着剤のゴム粒子径は約70 nmとガラスビーズおよびCTBN粒子に比べて極めて小さい。そのため、本研究で使用した倍率のSEM観察では破面にCNBR粒子を直接確認することはできなかった可能性がある。また、CNBR粒子の表面にはCOOH基があり、硬化したエポキシ樹脂と化学的に強く結合していることが予想される⁽⁹⁾。このことから、CTBN粒子のように破壊時、粒子が樹脂中から剥離せず、破面に微小空洞が形成されないばかりか、丸い形でCNBR粒子も露出しなかった可能性も考えられる。

高じん性化による破面様相の違いを定量的に評価するために、レーザ走査顕微鏡を用いて破面の凹凸性状を調べた。各接着剤の第Ⅱ領域における破面の凹凸を図14(a)～(e)に示す（ $da/dN \approx 10^{-3}$ mm/cycle）。未変性、ガラスビーズ混入、CTBN変性、CNBR変性接着剤の順に形成される破面はより複雑であることが確認できる。繰り返し荷重が比較的小さくともき裂先端付近の接着剤に塑性変形が生じる。この塑性変形はエネルギー吸収機構として働き、エポキシ接着剤の見かけのき裂進展抵抗に大きく影響する^{(10),(11)}。ガラスビーズ混入／ゴム変性した接着剤では、粒子回りで樹脂の降伏が誘導され^{(11),(12)}、き裂進展に先立ち、き裂前方のみならず接着剤層厚さ方向にも大きな塑性域が形成されと考えられる。粒子のブリッジング効果⁽¹²⁾によりき裂の進展が押し止

められ、き裂の両側幅広い範囲で塑性降伏が進むことも想像される。このようなき裂先端での塑性変形を伴うき裂成長の結果として生じる破面（すなわち、き裂前方で大きな塑性域が形成され、その中をき裂が成長する）では、粒子のき裂偏向効果と併せて塑性変形の程度、塑性域の大きさに応じて破面の凹凸が複雑になるものと考えられる。

(a) Unmodified

(b) Glass beads

(c) CTBN modified

(d) CNBR modified

(e) Hybrid modified

Fig.13 SEM micrographs of the fatigue fractured surfaces at stage II

(a) Unmodified

(b) Glass beads

(c) CTBN modified

(d) CNBR modified

(e) Hybrid modified

Fig.14 Fatigue fractured surface traces at stage II

3. 3 第Ⅰ領域 ($\Delta G_{I,th}$ 近傍領域)

高じん性化によって第Ⅱ領域でのき裂進展特性の改善がなされても、下限界値が低下するなど、実用的な観点から都合の悪い特性も生じる可能性がある。図7より、下限界近傍の速度域では、各接着剤のき裂進展挙動が顕著に異なる。ゴム変性により高じん化された接着剤（CTBN変性、CNBR変性接着剤）では、第Ⅱ領域から第Ⅰ領域にかけての遷移領域で同じ ΔG_I に対して未変性接着剤より低いき裂進展速度を示すことがわかる。しかし、第Ⅰ領域に入った時点ではそれらのき裂進展速度は未変性接着剤のそれより高くなり、高じん性化することにより下限界値 $\Delta G_{I,th}$ も低下する。その低下はCNBR変性接着剤が一番大きく未変性接着剤の $\Delta G_{I,th}$ の約25%にもなる。

第Ⅱ領域において m および $\log C$ は破壊じん性値によって定量的に支配されていることが確認された。第Ⅰ領域においても $\Delta G_{I,th}$ が破壊じん性値によって評価されるのではないかと考えられる。北条らは一方向強化CFRPの下限界等価応力拡大係数範囲 $\Delta K_{I,th}$ と破壊じん性値 K_{IC} の比： $\Delta K_{I,th}/K_{IC}$ と K_{IC} の関係を求め、それらの相関について述べている⁽¹³⁾。そこで、本研究でも同様の評価方法で、 $\Delta G_{I,th}$ の破壊じん性値依存性を検討する。

図15にモードⅠ破壊じん性値 G_{IC} と $\Delta G_{I,th}/G_{IC}$ の関係を示す。図より、 G_{IC} と $\Delta G_{I,th}/G_{IC}$ の間には直線関係のあることがわかる。 G_{IC} が増加するにつれて $\Delta G_{I,th}/G_{IC}$ は低下している。すなわち、本研究に用いた接着剤では、高じん性化するほど G_{IC} の $\Delta G_{I,th}$ に対する寄与割合が減少する傾向にある。

図16に $\Delta G_{I,th}$ に及ぼす接着剤層厚さの影響を示す。未変性およびガラスビーズ混入接着剤では、接着剤層厚さの増加に伴い、下限界値 $\Delta G_{I,th}$ が大きく増加している

ことがわかる。一方、CTBN 変性、CNBR 変性接着剤は、接着剤層厚さによらず $\Delta G_{I,th}$ に対して安定した挙動を示す。しかし、接着剤層厚さが厚くなると、ゴム変性接着剤では $\Delta G_{I,th}$ が未変性接着剤に比べて大きく低下することになる。参考のため、図 17 に接着剤層厚さを変化させた場合の各接着剤の破壊じん性値を示す。この図から高じん性化接着剤では、接着剤層厚さの増加に伴い、破壊じん性値も顕著に増すことがわかる。しかし、図 16 より接着剤層厚さの増加は高じん性化接着剤の下限界値 $\Delta G_{I,th}$ の向上には有効でないことがわかる。

Fig.15 Relation between threshold parameter, $\Delta G_{I,th}/G_{IC}$ and fracture toughness, G_{IC} at stage I (adhesive thickness=0.3 mm)

Fig.16 Relation between energy release rate at threshold, $\Delta G_{I,th}$ and adhesive thickness at stage I

Fig.17 Fracture toughness, G_{IC} for all adhesives

第Ⅰ領域ではすべての試験片で界面破壊を呈しているため、未変性、高じん性化接着剤ともに破面に顕著な違いは見られない。図 18, 19 (a)~(b) に第Ⅰ領域における未変性および CNBR 変性接着剤の SEM 写真およびレーザー顕微鏡による破面観察結果をそれぞれ示す。第Ⅱ領域における破面の凹凸と比較して第Ⅰ領域における破面の凹凸は極めて小さい。高じん性化により下限界値が低下していることから破面の凹凸の程度は下限界値に大きくは影響していないと判断される。高じん性化接着剤において下限界値 $\Delta G_{I,th}$ が未変性接着剤に比べて低下する理由の一つとして、ガラスビーズおよびゴム粒子による応力分担および応力集中に関連があるのではないかと考えられる。しかし、界面破壊した場合には接着剤のき裂進展挙動は界面の強度、界面の組織、微視構造、接合プロセスに依存する。それゆえ、下限界値 $\Delta G_{I,th}$ は界面固有の因子に強く影響を受けていると思われるが、その詳細は今のところよくわからない。

Fig.18 SEM micrographs of the fatigue fractured surfaces at stage I

Fig.19 Fatigue fractured surface traces at stage I

3. 4 ハイブリッド変性の効果

上述のように、高じん化することにより、第Ⅱ領域での疲労き裂進展抵抗を向上させることができた (図 7 参照)。特に、CNBR による疲労き裂進展抵抗の向上は他の高じん性化方法に比べて著しい。しかし、いずれの高じん性化によっても下限界値 $\Delta G_{I,th}$ が未変性接着剤に比べて低下する。その低下は CNBR 変性接着剤が一番大きい。CNBR 変性により第Ⅱ領域でのき裂進展特性は改善されたが、下限界値が著しく低下し、長期耐久性

の観点からは都合が悪い。一方、ガラスビーズを混入した場合にはCNBR変性法ほど疲労き裂進展抵抗を向上させないが、下限界値 $\Delta G_{I,th}$ の低下は他の高じん性化法に比べて小さい。そこで、CNBR変性による第Ⅱ領域での疲労き裂進展抵抗の向上効果とガラスビーズ混入による下限界値 $\Delta G_{I,th}$ の低下抑制効果を併せ持つハイブリッド変性を検討する。ハイブリッド変性接着剤は第Ⅱ領域でのき裂進展抵抗の向上と下限界値の低下を抑えたより実用的接着剤であることが期待できる。図7～12に第Ⅱ領域でのハイブリッド変性接着剤のき裂進展特性を示した。ハイブリッド変性接着剤はCNBR変性接着剤と同様に、第Ⅱ領域の疲労き裂進展抵抗を向上させた（ただし、CNBR変性接着剤よりわずかに向上の度合いは低くなっている）。また、未変性および高じん性化接着剤（ハイブリッド変性接着剤を除く）について成立した m と C の関係の図中の直線上にハイブリッド変性接着剤の m と C も存在していることがわかる。図13、14に第Ⅱ領域での破面性状を示す。破面の複雑さはガラスビーズ混入とCNBR変性接着剤の間にあり、未変性、ガラスビーズ混入、CTBN変性、ハイブリッド変性、CNBR変性接着剤の順になることがわかる。図15、16に第Ⅰ領域でのハイブリッド変性接着剤のき裂進展特性を示し、CNBR変性による $\Delta G_{I,th}$ の低下を抑える効果があることを示した。

ガラスビーズ混入によるハイブリッド化によりCNBR変性の第Ⅱ領域での疲労き裂進展抵抗の向上を犠牲にすることなく、CNBR変性における $\Delta G_{I,th}$ の低下を改善することができたと考えられる。

4. 結言

高じん性化エポキシ系接着剤のモードⅠ荷重下における疲労試験を行い、ガラスビーズ混入、CTBN変性、CNBR変性ならびに接着剤層厚さの疲労き裂進展挙動に与える影響を調べた。その結果、次のことがわかった。

- (1) 高じん性化に伴い第Ⅱ領域の疲労き裂進展抵抗が向上する。特にCNBR変性の疲労き裂進展抵抗の向上は著しい。
- (2) 下限界エネルギー解放率範囲 $\Delta G_{I,th}$ はゴム変性を行うことにより低下する。
- (3) 第Ⅱ領域および第Ⅰ領域の疲労き裂進展挙動は破壊じん性値を用いて評価することができる。
- (4) 未変性およびガラスビーズ混入接着剤の場合、疲労き裂進展挙動は接着剤層厚さの影響を強く受ける。一方、ゴム変性接着剤の場合、疲労き裂進展挙動に及ぼす接着剤層厚さの影響は軽減される。
- (5) ガラスビーズ混入によるハイブリッド化によりCNBR変性の第Ⅱ領域での疲労き裂進展抵抗の向上を犠牲にすることなく、 $\Delta G_{I,th}$ の低下を改善することができる。
- (6) 未変性および高じん性化（ハイブリッドを含む）接着剤の第Ⅱ領域のParis則の定数 m と C の間には次

の関係がある。

$$C = A \cdot B^m \quad (2)$$

ここで、 A および B は実験により求まる定数である。

実験を実施するにあたり、接着剤を提供して頂いた日本合成ゴム株式会社に対して深く感謝いたします。また、本研究の一部は、平成8年度文部省科学研究費補助金（基盤研究(c)(2)：#08650125）によって行われました。

参考文献

- (1) D. J. Green, P. S. Nicholson and J. D. Embury, "Fracture of a Brittle Particulate Composite, Part.1 Experimental Aspects", *Journal of Materials Science*, Vol.14, 1979, 1413-1420
- (2) A. F. Yee and R. A. Pearson, "Toughening Mechanisms in Elastomer-Modified Epoxies, Part.1 Mechanical Studies", *Journal of Materials Science*, Vol.21, 1986, 2462-2474
- (3) W. D. Bascom, R. L. Cottingham, R. L. Jones and P. Peyser, "The Fracture of Epoxy- and Elastomer-Modified Epoxy Polymers in Bulk and as Adhesives", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.19, 1975, 2545-2562
- (4) Azimi, H.R., Pearson, R.A. and Hertzberg, R.W., "Role of crack tip shielding mechanisms in fatigue of hybrid epoxy composites containing rubber and solid glass spheres", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.58, No.2, 1995, 449-463
- (5) S. Mall and G. Ramamurthy, "Effect of bond thickness on fracture and fatigue strength of adhesively bonded composite joints", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.9, No.1, 1989, 33-37
- (6) 宮崎克雅, 藤井透, ゴム変性エポキシ系接着剤のモードⅠ荷重下における疲労き裂進展特性について（疲労き裂進展特性に及ぼすゴム変性、接着剤層厚さの影響）、日本機械学会論文集（A編）、61巻、586号（1995）、68-73
- (7) 土田真弘, 藤井透, 宮崎克雅, エポキシ系接着剤のモードⅠ静的破壊特性に及ぼす架橋ゴム変性の影響、日本機械学会論文集（A編）、61巻、585号（1995）、78-84
- (8) 北川英夫, 疲労き裂進展の破壊力学的解析（Ⅰ）、材料、26巻、284号（1977）、482-493
- (9) 植野富和, 架橋ゴムによるエポキシ樹脂の強靱化、日本接着学会誌、Vol.31, No.11（1995）、471-478
- (10) 成澤郁夫, プラスチックの破壊靱性、シグマ出版、（1994）、53-79
- (11) 成澤郁夫, プラスチックの耐衝撃性、シグマ出版、（1994）、117-179
- (12) A. J. Kinloch, "STRUCTURAL ADHESIVES, Developments in Resins and Primers", ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, (1986), 127-161
- (13) 北条正樹, CFRPのモードⅠおよびモードⅡ疲労き裂伝播における破壊機構のメゾ的検討、第3回メゾ材料シンポジウム、（1995）、19-31