混合モード荷重下における高じん性化エポキシ系接着剤の 静的および疲労き裂進展特性*

大窪 和也^{*1}, 吉光 寛晃^{*2}, 藤井 透^{*1}

Static and Fatigue Crack Propagation of Toughened Epoxy Adhesives under Mixed Mode Loading

Kazuya OKUBO^{*3}, Hiroaki YOSHIMITSU and Toru FUJII

^{*3} Department of Mechanical Engineering, Doshisha University,
1-3 Tataramiyakotani, Kyotanabe-shi, Kyoto, 610-0321 Japan

Static and fatigue crack propagation properties of epoxy adhesives under Mode I, Mode II and their Mixed Mode loading were investigated. Three types of specimens were used to examine the effect of the mixed mode ratio on the static and fatigue criteria; Double cantilever beam (DCB) for Mode I, Tapered End Notched Flexure (TENF) for Mode II and Mixed Mode Bending (MMB) specimens. Two types of epoxy adhesives (unmodified and toughened with sub-micron rubber particles) were tested. The static test results revealed that the fracture toughness of unmodified and toughened epoxy adhesives (evaluated by the total energy release ratio $G_I = G_I + G_{II}$) changed with respect to a mixed mode ratio (Mode I / Mode II). The fatigue test also revealed that the crack grows characteristics in the epoxy adhesives (such as a $da/dN - \Delta G_I$ relation) also changed with respect to a mixed mode ratio.

Key Words: Mode I, Mode II, Mixed Mode, Fracture Toughness, Fatigue Crack

1. 緒 言

機械構造用接着剤として幅広く使用されているエポキシ系接着剤は優れた機械的性質を有する一方で、堅くて脆いことが欠点に挙げられる。すなわち、一般にエポキシ系接着剤の強度は高いものの耐衝撃性やじん性が低く、そのためこのエポキシ系接着剤の欠点を改善し高じん性化する方法として、あらかじめ架橋したサブミクロンオーダーのゴム粒子をエポキシ樹脂に均一に混合・分散させたゴム変性が有効である^{1)~3)}。

このような高じん性化された変性接着剤を接着構造物として実際のアプリケーションに用いる場合、それらが受ける荷重状態は、き裂面に対してモード I (き裂開口型) となるだけでなく、モード II (面内せん断型)、あるいはその混合モードとなるのが一般である。純粋なモード I あるいはモード II 荷重に対する

エポキシ系接着剤の静的あるいは疲労き裂進展挙動に関しては多くの報告例^{4)~11)}があり、諸特性が明らかにされている。しかしモード I あるいはモード II 荷重下で得た知見が全ての混合モード条件にまで当てはまるのかは不明であり、上述のゴム変性の効果が疲労荷重を含めた任意の混合モード荷重下において一定比率に得られるかは疑問である。しかしながら、そのような混合モードの条件がエポキシ系接着剤のじん性向上の効果をどのように左右するかを詳細に調べた研究例は著者の知る限り見られない。

本研究ではモード I / モード II の混合モード荷重下において、ゴム変性されたエポキシ系接着剤の静的および疲労き裂進展特性を明らかにし、高じん性化が混合モード荷重下においてどのようなメカニズムで接着構造物の破壊じん性に影響を及ぼしているかを明らかにする。

2. 試 験 片 材 料

接着剤には、エポキシ樹脂 (Shell Epikote 828) をベースとするエポキシ系接着剤を用い、硬化剤には

* 原稿受付 2000 年 10 月 10 日。

^{*1} 正員、同志社大学工学部(〒610-0321 京都府京田辺市多々羅 都谷 1-3)。

^{*2} 同志社大学大学院(現：新来島どつく)。
E-mail: kokubo@mail.doshisha.ac.jp

ポリアミドアミンを主成分とし脂肪族ポリアミン硬化促進剤および無機フィラーとしてタルクが配合されているポリアミドアミン系硬化剤を用いた。ベースとなった接着剤をここでは未変性接着剤と呼ぶ。サブミクロンオーダーの CNBR ゴム (Cross-linked acrylonitrile Butadiene Rubber) 粒子を混入し接着剤のじん性を向上させた接着剤も用いた。これをここでは変性接着剤と呼ぶ。変性接着剤に用いたゴム粒子の平均粒子径は 70nm, 重量含有率は 5.5wt% である。

被着体には機械構造用炭素鋼 S55C を用いた。接着の際、試験片の両端部にテフロンシートを挟み、接着剤層厚さを 0.3mm に制御した。変形する接着剤層の厚さが有限である以上、負荷が純モード II の条件下でも厳密には変形モードにモード I 成分を幾分含むが、ここでは無視する。接着後、試験片を恒温恒湿槽 (23±3℃, 65±5% RH) 中に 3 日間保持して硬化させた後、電気炉中で 80℃, 2 時間のアフターキュアを行った。その後、電気炉中で室温まで除冷した。

Fig.1 Mixed mode testing system

3. 実験方法

(1) 試験片及びモード比の定義

図 1 に、モード I / モード II の混合モードを作用させる際に使用した MMB (Mixed Mode Bending) 試験片¹¹⁾を示す。本 MMB 試験片では、負荷が作用するとき裂の開口と試験片中央部のたわみを同時に生じさせることができ、荷重点の位置 c を変化させることによりモード比を任意に変化させることができる。すなわち c が大きいとモード I が、 c が小さいとモード II が支配的となる。

それぞれの混合モードの割合を決定するパラメータとして次式に示すように、モード比 α を定義する。ただし、 G_I , G_{II} および C_I , C_{II} はそれぞれモード I,

II のひずみエネルギー解放率およびコンプライアンスであり、 L はスパン、 B は試験片幅、 P は試験片に与える荷重である。 P_I 及び P_{II} は式 (3) を用いて P から計算される値である。また C_I , C_{II} とき裂長さ a との関係は、コンプライアンス法により求めた¹¹⁾。

$$\alpha = G_I / G_{II} = \frac{4}{3} \left[\frac{3c - L}{c + L} \right]^2 \quad (1)$$

$$G_I = \frac{P_I^2}{2B} \frac{\partial C_I}{\partial a} \quad G_{II} = \frac{P_{II}^2}{2B} \frac{\partial C_{II}}{\partial a} \quad (2)$$

$$P_I = \frac{3c - L}{4L} P \quad P_{II} = \frac{c + L}{L} P \quad (3)$$

なお、純モード I の試験を行う際には DCB (Double Cantilever Beams) 試験片、純モード II の試験を行う際には ENF (End Notched Flexure) 試験片を使用した。図 2 に 2 種類の試験片形状 ((a) DCB および MMB, (b) ENF 試験片) の形状を示す。

DCB 試験片の被着体部の形状は MMB 試験片のそれと同一である。ENF 試験片の上下被着体の長さが異なるのは、き裂せん断変位を測定するための変位計を取り付けるためである。

(a) DCB (Mode I), MMB (Mixed Mode)

(b) Tapered ENF (Mode II)

Fig.2 Test specimens.

(2) 試験機

試験機にはインストロン万能試験機 4206 および電気油圧式サーボ試験機を用いた。モード比 α は 1/0, 3/2, 1/1, 1/4, 0/1 となるようにした。静的荷重は

変位制御で負荷し、荷重点変位速度はすべて 1mm/min とした。疲労荷重は変位制御で負荷し、変位の繰り返しにおける変位比(荷重比) R は 0.1 とした。荷重波形は三角波、繰返し周波数は 2Hz とした。試験荷重下でのき裂長さはコンプライアンス法により求めた。全ての試験は実験室雰囲気中室温下 ($23^{\circ}\text{C} \pm 3$, $65\% \pm 5\%$ RH) で行った。

試験片には変位計を取り付け、荷重、荷重点変位、開口変位 (COD: Crack Opening Displacement) またはせん断変位 (CSD: Crack Shear Displacement) を、パソコンを用いて測定した。

(3) 全エネルギー解放率 G_T の定義

任意の混合モードを与えた場合の全エネルギー解放率 G_T は、モード I 荷重に対する成分と、モード II 荷重に対する成分の和として、次式のように計算する。

$$G_T = G_I + G_{II} \quad (4)$$

Fig.3 Example of crack length vs. crack extension resistance.

Fig.4 Effect of mixed mode ratio on fracture toughness.

4. 試験結果

(1) 静的破壊じん性値 G_{TC} の定義

図 3 に、き裂進展距離 Δa とエネルギー解放率との関係の測定結果の実際例として、 $\alpha = 1/4$ の時の測定結果を示す。図よりわかるように、本試験で用いた材料の場合、き裂進展開始時点でエネルギー解放率が比較的大きく増加し、その後、き裂進展量に依存せずエネルギー解放率が一定となる。いずれの試験条件でもほぼ同様な傾向が見られた。本研究ではき裂進展量に対して一定となるエネルギー解放率を破壊じん性値 G_{TC} と定義する。

(2) 静的破壊じん性値に及ぼすモード比の影響

図 4 に破壊じん性値 G_{TC} と負荷した荷重のモード比 α との関係を示す。ここで、図の縦軸は式 (2) で計算される値であり、横軸はモード比を表すパラメータであり、次式に示す公称位相角 Ψ を表す。

$$\tan(\psi) = \sqrt{\frac{G_I}{G_{II}}} \quad (5)$$

このパラメータを用いると、 $\Psi = 0^{\circ}$ が純モード II に、 $\Psi = 90^{\circ}$ が純モード I に相当する。図中の●は CNBR 変性材、□は未変性接着剤の試験結果を示す。図よりわかるように、 Ψ によらず全てのモード比で CNBR 変性接着剤の G_{TC} は未変性よりも高い値を示した。このことから CNBR 変性による静的き裂進展抵抗の向上が確認できる。また、CNBR 変性材と未変性接着剤との G_{TC} の違いは、 Ψ が小さいほど大きい事がわかる。この事より、CNBR 変性の静的破壊じん性値に対する効果は、荷重にモード II の成分が大きいほど得られる事がわかる。

Fig.5 Toughness component of Mode I, II.

さらに、CNBR 変性、未変性接着剤とも、 G_{Tc} は $\Psi = 0^\circ$ (純モード II) で最大となり、 $\Psi = 90^\circ$ (純モード I) で最小となる。この事は、ある任意の荷重状態に対してモード I の状態で最も破壊が起こりやすく、モード II の状態となると破壊が起こりにくくなる事を示す。

ここで図 5 に G_{Tc} 中のモード I 成分とモード II 成分との関係を示す。図の両軸は、 G_{Tc} を G_I と G_{II} にそれぞれ分解した値である。図よりわかるように、未変性接着剤の場合、混合モード荷重中のモード II 成分が増えると G_{Tc} 中のモード I 成分は低下し、 $\alpha = 1/4$ 付近で純モード I の破壊じん性値の約 70% 程度になる。一方 CNBR 変性接着剤では、 $\alpha = 0/1$ を除き、混合モード荷重下でのモード I 成分 G_I は純モード I での破壊じん性値と概ね一致した。

Fig.6 da/dN vs. ΔG

Fig.7. Threshold of total energy release rate range.

(3) 疲労き裂進展挙動に及ぼすモード比の影響

図 6 に疲労き裂進展速度とエネルギー解放率範囲との関係を示す。図の縦軸はクラックの進展速度 da/dN を示し、横軸は次式で計算できるエネルギー解放率範囲 ΔG_T を示す。 G_{Tmax} , G_{Tmin} は 1 サイクルにおけるエネルギー解放率の最大及び最小値である。

$$\Delta G_T = G_{Tmax} - G_{Tmin} \quad (3)$$

また、図 7 に $da/dN - \Delta G_T$ 線図における ΔG_T の下限値 (いわゆる threshold 値) と、混合モードとの関係を示す。

両図よりわかるように、CNBR 変性及び未変性接着剤の場合とも、モード II 成分が増加するほど $da/dN - \Delta G_T$ 曲線は高 ΔG_T 域に存在するようになる。この事は、モード II 成分が増加すると疲労き裂進展抵抗が向上する事を意味する。またモード I 成分が同じ時点で見た時、負荷中のモード II 成分が増加すると疲労き裂進展抵抗は向上した。

また、モード II 成分の大きい $\alpha = 0/1$ (純モード II) や $\alpha = 1/1$ の場合、CNBR 変性により $da/dN - \Delta G_T$ 曲線は比較的大きく高 ΔG_T 側に移行しており、CNBR 変性の効果が確認できる。しかし、モード I 成分が大きくなると、両者に大きな相違は見られなかった。静的荷重下でも CNBR 変性の効果はモード II 成分が大きいほど顕著に見られており、疲労荷重に対しても同じ傾向が見られた。

Fig.8 Schematic view of static crack growth.

5. 考 察

(1) 静的破壊における破面とその破壊機構

図 8 に静的試験後の破断面の様相を模式的に示す。なお、静的荷重下では、全てのモード比において破断面は接着剤層中をき裂が進展する凝集破壊であった。

まずモード比の違いについて比べると、負荷にモードⅡの成分が多くなるほど、き裂進展方向に対して垂直な方向のマイクロクラックの発生・成長による痕跡、いわゆるハックル模様が生じ、白化領域が多く見られた。この白化領域は未変性接着剤より変性接着剤の方が多く見られた。

納富ら¹²⁾、Husaini et. al.¹³⁾ はABS樹脂/PC (ポリカーボネイト) ポリマーアロイについて破壊じん性が内部の相状態により変化する事を調べ、高じん性化のメカニズムがクレーズやボイド、せん断帯の形成による事を説明している。また李ら¹⁴⁾ は本研究で使用した接着剤と同様、ゴム粒子を分散したエポキシ樹脂中のき裂先端近傍の応力と損傷の空間的分布を説明した上で、ゴム変性エポキシ材単体のじん性向上 (エネルギー散逸) の理由はゴム粒子付近のキャビテーション等である事を明らかにしている。同じく李ら¹⁵⁾ が測定した混合モード下のゴム変性エポキシ材単体の破壊荷重のモード比に対する傾向は本研究のそれと同様であった。来海ら¹³⁾ の報告を考えると、本研究で対象とした接着継ぎ手のように、層の上下面が異種材料である場合は材料中を進むき裂はその進展経路を層中で変化させるので、破壊じん性値の評価の際にはき裂経路の変化を考慮する事が必要であるが、本研究結果のように接着剤層中をき裂が進展する凝集破壊の場合、基本的にはモード比に対する傾向は、樹脂単体のき裂進展抵抗の違いで説明できると言える。

以上の事から、CNBR 変性材がモードⅡ成分の大きい静的荷重を受ける場合、損傷を伴いながら最終破断に至る事が最終の G_{IC} を未変性材のそれよりも大きく増加させると言える。また 4. (2) 節で示したように、CNBR 変性材では、荷重がモードⅡ成分を含む混合モードとなると変性の効果が比較的大きく現れ、破壊じん性値のモードⅠ成分は低下せずに純モードⅠ下でのそれと概ね一致、または幾分上昇すると言える。

(2) 疲労破壊における破面とそのき裂進展機構

図 9 に、 $\alpha = 1/1$ の場合の疲労き裂進展速度とエネルギー解放率範囲との関係と、それに対応した試験片の破断面の写真を示す。破断面は ΔG_I が下限界値を示した以降、試験片を強制的に分離する事により得た。

プロットデータは 6 の再出であり、白プロットが未変性材の、黒プロットが変性材のデータを示す。矢印が写真中における破面位置とデータとの対応を示す。図に示すように、未変性、CNBR 変性のいずれの接着剤ともに、高 ΔG_I 領域では凝集破壊を呈するのに対して、低 ΔG_I の領域ではき裂進展の幅に対する凝集破壊の割合は減少し、目視で判別できるような接着剤と被着材との間の界面破壊が観察された。また図 10 にモードⅠおよびモードⅡの疲労破面の拡大図を示す。図は ΔG_I 下限値付近の CNBR 変性接着剤を用いた場合のき裂面の拡大図である。図に示すように、荷重にモードⅡ成分が多いほど凹凸のある凝集破壊の割合が多く観察された。

従って本研究で使用した CNBR 変性接着剤の変性による疲労き裂進展の抑制効果については以下のように言える。高 ΔG_I の領域でかつ疲労荷重にモードⅡ成分が多いほど、破壊形態は凝集破壊を呈し、さらにこれに CNBR 変性を行うと $da/dN \sim \Delta G_I$ 曲線は高 ΔG_I 側に移行する。き裂進展が凝集破壊を伴う場合、特に CNBR 変性接着剤では白化損傷領域を伴いながらき裂は進展し、納富ら¹²⁾、Husaini et. al.¹³⁾、李ら¹⁴⁾、¹⁵⁾ が示すようなメカニズムによりき裂進展抵抗は大きくなる。その結果、高モードⅡ負荷でかつ高 ΔG_I 条件では、大きな変性効果が得られると言える。

Fig.9 Variation of fracture surface in fatigue.

なお、 ΔG_T 中のモード I 成分が同じ値で見たとき、負荷にモード II 成分が多いほど、同様な凹凸のある凝集破壊が比較的多く観察された。このことから、モード I 成分が同じであっても負荷中のモード II 成分が増加すると疲労き裂進展抵抗が向上する事が説明できる。

Fig.10 Fatigue fracture surface of toughened specimen for mode I and mode II.

6. 結 論

(1) 接着剤の変性、未変性に関わらず、静的荷重下における G_{TC} は純モード I で最小となり、純モード II で最大となる。

(2) 静的荷重下での G_{TC} で見ると、接着剤の CNBR 変性によるき裂進展抵抗の向上の効果は全てのモード I / モード II 比の範囲で得られるが、負荷荷重にモード II の成分が多いほど大きく得られる。

(3) 疲労荷重下においては、接着剤の変性、未変性に関わらず、モード II 成分が多くなるほど $da/dN - \Delta G_T$ 曲線は高 ΔG_T 域に存在する。

(4) 疲労荷重にモード II 成分が多いほど、CNBR 変性により $da/dN - \Delta G_T$ 曲線は高 ΔG_T 側に移行する。また高 ΔG_T の領域でかつ荷重にモード II 成分が多いほど、破壊形態は凝集破壊を呈し、さらにこれに CNBR 変性を行うと、き裂は微細な損傷を伴いながら進展し、き裂進展抵抗の増加を生む事により、大きな変性効果が得られる。

本研究は、文部省の補助による同志社大学大学院 R C A S T の支援を受けた。

参考文献

- (1) HUNG JUE SUE, *J. Materials Science*, 27, (1992), 3098-3107
- (2) F. J. GUILD, et. al., *J. Materials Science*, 30, (1995), 1689-1697
- (3) W. D. BASCOMET, et. al., *J. Applied Polymer Science*, 19, (1975), 2545-2562

- (4) 鄭南龍, 他, 機論 54-506, A (1988), 1895-1902
- (5) 鄭南龍, 他, 機論, 55-517, A (1989), 1984-1991
- (6) H. R. DAGHYANI et. al., *J. Materials Science*, 31, (1996), 2523-2529
- (7) H. Chai et. al., *International J. Fracture* 36 (1988) 3-8
- (8) G. Fernlund et. al., *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 11, (1991), 213-220
- (9) G. Fernlund et. al., *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 11-4(1991), 221-227
- (10) G. Fernlund et. al., *Composites Science and Technology*, 50, (1994), 441-449
- (11) G. Fernlund et. al., *Composites Science and Technology*, 51, (1994), 587-60
- (12) 納富充雄, 他, 機論, 66-646, A (2000), pp. 1151-1156
- (13) Husaini, et. al., *Material Science Research International*, 3-3 (1997), 158-165
- (14) 李德甫, 機論, 65-631A (1999), 439-446
- (15) 李德甫, 他, 材料, 50-1, (2001), 55-61