エポキシ系接着剤の疲労き裂進展中における破壊形態の変化と
二次き裂進展*平方寛之^{*1}, 藤井 透^{*2}Failure Transition in Fatigue Crack Propagation of Epoxy Adhesives
and Their Secondary Crack Growth below ThresholdHiroyuki HIRAKATA^{*3} and Toru FUJII^{*3} Kyoto University, Graduate School of Engineering,
Yoshidahonmachi, Sakyo-ku Kyoto-shi, Kyoto, 606-8501 Japan

Fatigue crack propagation behaviors of epoxy adhesives under mode I loading were investigated. Unmodified and rubber modified epoxy adhesives (Shell Epikote 828) were used while high strength carbon steel was used as adherends. In order to know the relationship between crack growth and surface conditions of adherends, adherends were treated by three different methods: acetone cleaning only, sulfuric acid and chromic-sulfuric acid treatments. Experimental results revealed that the fatigue crack growth resistance of epoxy adhesives greatly increased due to acid surface treatment of adherends. In all cases of surface treatments, a mixed failure mode was observed. The failure mode transfers from cohesive failure to adhesive failure with decreasing ΔG_I . It must be noted that very interesting phenomena for crack propagation were observed in both cases of sulfuric acid and chromic-sulfuric acid treatments. When the test was conducted at a constant amplitude of cyclic displacements, the fatigue crack velocity decreased and the crack was arrested once with decreasing ΔG_I ($\Delta G_I = 70 \sim 80 \text{ J/m}^2$). However, the crack began to propagate again. Then, the crack finally met the threshold which was appreciably higher than that for acetone cleaning. This phenomenon does not appear under the dry environment as well as in case of acetone cleaning.

Key Words: Fatigue, Crack Propagation, Adhesive Joints, Epoxy Adhesives, Surface Treatment, Sulfuric Acid, Chromic-Sulfuric Acid, Secondary Crack Growth, Cohesive Failure, Adhesive Failure

1. 緒言

接着剤層の疲労き裂は接着剤層中または接着剤と被着体の接着界面を進展する。き裂が接着剤層中を進展する(凝集き裂)ことによりもたらされる破壊は凝集破壊、き裂が界面を進展して破壊する(界面き裂)場合は界面破壊と呼ばれる。実際の接着継手/構造物の疲労破壊ではこれら2つのき裂進展モードが混在する場合が多い(1), (2)。疲労き裂が接着剤層中を進展するか、界面を進むかは種々の条件(界面の接着性、接着剤のバルク特性、周囲環境、負荷状態等)によって影響される(3)~(7)。

先に著者らは、金属被着体を用いた DCB 試験片によるエポキシ系接着剤のモード I 荷重下での疲労き裂

進展試験を行った(被着体の表面はアセトンにより洗浄、脱脂した)。その結果、エネルギー解放率範囲 ΔG_I が高い場合は凝集破壊、低い場合は界面破壊することがわかった(8), (9)。この時、 ΔG_I が $70 \sim 130 \text{ J/m}^2$ 近傍において破壊形態が変化(界面⇄凝集)した。低いエネルギー解放率範囲でき裂が界面を進む理由について必ずしも明らかではないが、界面の接着性が不十分であることが強く関わっていると考えられる。界面の接着性を高め、凝集破壊させるためには適切な表面処理が必要である。一般に鋼に対する表面処理には酸洗処理が用いられている(10), (11)。しかし、著者らの知る限り、疲労き裂進展中の破壊形態の変化と被着体表面処理の関係は明らかにされていない。そこで本研究では、き裂進展挙動に及ぼす被着体表面処理の影響に焦点を

* 原稿受付 2000年3月27日。

^{*1} 正員, 京都大学大学院(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。^{*2} 正員, 同志社大学工学部(〒610-0321 京田辺市多々羅都谷1-3)。

E-mail: hirakata@kues.kyoto-u.ac.jp

当て、モード I 荷重下での疲労き裂進展特性を調べた。被着体には鋼を用い、その接着面は酸洗浄を中心とする異なる三つの方法により処理した。接着剤には構造用エポキシ系接着剤を用いた。

2. 試験片および実験方法

2.1 試験片 実験には図 1 に示す Double Cantilever Beam (DCB) 試験片を用いた。接着剤には Shell Epikote 828 をベースとする未変性およびゴム変性 (CNBR: 平均粒子径 70 nm, 体積含有率 8.0 vol%) エポキシ系接着剤 (主剤) を用いた。硬化剤はポリアミドアミン系硬化剤である。被着体には機械構造用炭素鋼 S55C を使用した。

Fig. 1 Configuration and dimensions of DCB specimen.

被着体の接着面は平面研削盤で研削した後、#800 の耐水紙やすりで長手方向に均一に研磨した。その後、被着体は以下の 3 つの方法で表面処理した。

- 水道水で洗浄後、アセトンで脱脂し、実験室環境下、室温 (湿度 $65 \pm 10\%$ 、温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$) にて乾燥させる。
- 水道水で洗浄後、アセトンで脱脂する。続いて、純水で希釈された硫酸 (濃硫酸/純水 = 100 部/100 部: 重量比) に 10 分間浸漬後 (室温)、水洗し、実験室環境下、室温にて乾燥させる。
- 水道水で洗浄後、アセトンで脱脂する。続いて、 $71 \sim 77^\circ\text{C}$ に加温された重クロム酸ソーダ/濃硫酸/純水混合液 (20 部/50 部/150 部: 重量比) に 10 分間浸漬後、水洗し、実験室環境下、室温にて乾燥させる。

以下、(a) 法をアセトン洗浄処理、(b) 法を硫酸処理、(c) 法を重クロム酸処理と呼ぶ。

予め室温で主剤と硬化剤を攪拌、混合した接着剤をそれぞれの方法で表面処理された被着体の接着面に塗布^{*)}、実験室環境下、室温で接着し 3 日間放置した。その後、 80°C の電気オープン中に 2 時間放置し、後

硬化させた。スペーサを用い、接着剤層厚さは 0.3 mm に制御した。

2.2 実験 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。疲労試験には電気油圧式サーボ試験機 (定格 $\pm 5.0\text{ kN}$) を用いた。試験は繰り返し振幅一定 (変位制御) および繰り返し荷重一定 (荷重制御) で行った。荷重波形は三角波で、繰り返し周波数を 2 Hz とした。変位比 (または荷重比) R は 0.1 とした。き裂長さはコンプライアンス法により見積もった。顕微鏡付ビデオカメラと VTR により、適宜試験片側面からき裂長さを測定し、コンプライアンス法により見積もられるき裂長さをチェックした。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⁽¹²⁾。試験は実験室環境下、室温で行った。

2.3 被着体表面および破断面の観察 表面処理後の被着体表面の様子を走査型レーザー顕微鏡 (レーザーテック 1LM21) および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また X 線光電子分光装置 (XPS) (島津 ESCA1000) を用いて表面処理後の被着体表面および試験後の破断面の成分分析を行った。XPS において深さ方向の分析を行うために、 Ar^+ イオンエッチングを行った。エッチングタイムの増加に伴い表面層が浸食され、表面からより深い部分の分析が可能となる。 Ar^+ イオンエッチングは、加速電圧 2 kV、イオン電流 30 mA の条件下で行った。

3. 結果および考察

図 2 に被着体表面処理と接着剤の異なる 5 種類の DCB 試験片の疲労き裂進展挙動を示す。横軸はエネルギー解放率範囲 $\Delta G_I (= \Delta G_{I,max} - \Delta G_{I,min})$ である。荷重制御の試験では、比較的 ΔG_I の高い領域 ($\Delta G_I: 100 \sim \text{J/m}^2$) の疲労き裂進展特性が、変位制御では threshold を含む ΔG_I の低い領域 ($\Delta G_I: \sim 100 \text{ J/m}^2$) での疲労き裂進展特性が得られる。図 2 には荷重制御および変位制御による試験から得られたデータを合わせてプロットしてある。同じ試験片では、両制御法による試験から得られたデータが重なり合う領域 ($\Delta G_I \approx 100 \text{ J/m}^2$) において疲労き裂進展特性に違いは認められない。

各試験片のき裂進展の下限界値 threshold を図 3 に示す。アセトン洗浄処理のとき、未変性、ゴム変性接着剤の threshold はそれぞれおおよそ $\Delta G_{I,th} \approx 14 \text{ J/m}^2$ 、 $\Delta G_{I,th} \approx 11 \text{ J/m}^2$ であり、ゴム変性接着剤の方が $\Delta G_{I,th}$

^{*)} 表面処理後、10 分以内に接着剤を接着面に塗布した。

はわずかに低い。しかし、threshold 近傍を除く広範囲な領域にわたって、ゴム変性接着剤の疲労き裂進展抵抗は未変性のそれよりも高く、ゴム変性による高じん性化の効果が確認できる。

Fig.2 Effect of surface treatment for adherend on the fatigue crack growth behavior.

Fig.3 Effect of surface treatment for threshold of energy release rate range.

一方、図から明らかなように、いずれの酸処理でも疲労き裂進展抵抗は大幅に向上する。しかし、極めて特異なき裂進展挙動も認められる。荷重端の変位振幅を一定に保った疲労試験では、 ΔG_I の低下（すなわち、き裂進展量の増加）とともにいったんき裂進展速度が

停滞する¹²。未変性接着剤では、硫酸、重クロム酸処理とも、このときの $\Delta G_I (= \Delta G_{I,p-th})$ は 70 ~ 80 J/m² である。ここで、このき裂の一時的な停滞を pseudo-threshold と呼ぶことにする。そのまま疲労試験を 1 週間ほど続けると、き裂進展速度は再び増加し始めた。ここで、接着剤層中のき裂に対するこの挙動を二次進展と呼ぶことにする。これは金属などでよく観察される微小き裂発生の一時的な停滞と似ている¹³。その後、変位の繰り返しとともに、しばらくき裂は進展する。しかし、やがて真の threshold に達し、き裂は進展しなくなる。このときの ΔG_I 、すなわち $\Delta G_{I,th}$ は硫酸処理と重クロム酸処理で異なる。未変性接着剤のとき、前者は $\Delta G_{I,th} \approx 33$ J/m²、後者は $\Delta G_{I,th} \approx 48$ J/m² である。一方、ゴム変性接着剤の硫酸処理では、 $\Delta G_{I,p-th} \approx 70$ J/m² であり、pseudo-threshold 以前の疲労き裂進展特性は未変性接着剤とほとんど変わらない。また $\Delta G_{I,th}$ は約 30 J/m² であり、アセトン洗浄処理のときと同様ゴム変性による threshold のわずかな低下が見られる。

破断面の目視観察から、変性の如何に関わらず、 ΔG_I の高い範囲では凝集破壊を、低い範囲では界面破壊を呈する¹³。しかし、単純に凝集破壊から界面破壊に変化するのではなく、途中、 $\Delta G_I = 70 \sim 130$ J/m² 近傍では二つの破壊形態が混在する領域がある（図 4）。変位制御の試験では界面破壊は DCB 試験片の幅方向両側端から生じる。 ΔG_I の低下とともに、界面破壊領域は試験片の中央に向かって広がり、やがて、全面界

Fig.4 Failure transition in fatigue crack growth.

面破壊によりき裂は進展する。アセトン洗浄処理の場合、き裂進展様相が変化（凝集⇔界面破壊）しても、 $da/dN - \Delta G_I$ 曲線に急激な変化は認められない。

¹² 荷重制御の疲労試験では、この現象は観察されない。

¹³ 未変性接着剤でアセトン洗浄処理の場合、見かけのき裂進展抵抗が低いようで、完全凝集疲労き裂破面を得ることは難しかった。 $\Delta G_I = 100$ J/m² 以上では、3 本に 2 本の試験片は安定したき裂進展挙動は示さない。

アセトン洗浄処理の場合と同様、硫酸処理および重クロム酸処理を行った場合においても、 ΔG_I の高い範囲では凝集破壊、低い範囲では界面破壊であった。pseudo-threshold の生じる領域では、凝集破壊が支配的であるが、界面破壊も幾分存在する（目視観察から、pseudo-threshold 近傍において凝集破壊の領域が占める割合はおおよそ 80 %である）。pseudo-threshold を越え、再びき裂が進展し始める領域では界面破壊の領域

が増す。しかし、threshold 近辺でも、完全に界面破壊することはない。アセトン洗浄処理の場合と異なり、酸処理した場合には接着剤のゴム変性の有無に関わらず凝集破壊の痕跡が点在する

被着体表面の酸処理により、幅広いき裂進展速度域で疲労き裂進展抵抗の増加が見られた。この酸処理効果の理由を明らかにするために、酸処理後の被着体の表面を走査型レーザ顕微鏡、走査型電子顕微鏡

Fig.5 Laser traces of the adherend surfaces.

Fig.6 SEM micrographs of the adherend surfaces.

Fig.7 Mass concentration for adherend surfaces as a function of etching time by XPS.

(SEM) および X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。レーザ顕微鏡で測定した表面トレースおよび SEM 写真を図 5, 図 6 に示す。アセトン洗浄処理では平面研削痕 (研削方向に平行な多数の溝) が見られる。一方、硫酸および重クロム酸処理では研削痕がほとんど識別できない。酸による浸食のため表面は複雑な凹凸性状を呈する。XPS によって測定した被着体表面の深さ方向にわたる酸素 O, 炭素 C, 鉄 Fe の割合 (質量比) の変化を図 7 に示す。

酸処理の有無に関わらず、いずれの被着体についても、表面より深くなるほど酸素は減少し、鉄は増加する傾向を示した。アセトン洗浄処理の場合、酸素の減少は急激で、エッチングタイム 60 s 以上ではほとんど存在しなくなる。これに比べ、酸処理を行った場合は、酸素は緩やかに減少し、かなり深い所まで存在する¹⁴。これは、複雑な凹凸のために酸素が深いところまで進入し、厚い酸化物層を形成しているためと考えられる。また、酸処理ではこの O, C, Fe 以外の元素を示すピークがほとんど存在しなかったことから、アセトンのみの洗浄では除去し切れない不純物も、酸処理を行うことにより取り除くことができたと考えられる。被着体表面の複雑な凹凸性状により被着体表面の接着面積が増す。また、機械的アンカー効果も促進され、清浄表面の生成 (不純物の除去) と相まって見かけの界面の接着強度は向上することが期待される。酸処理による疲労き裂進展抵抗の効果はこれらにより持たされたと考えられる。重クロム酸処理の場合の $\Delta G_{l.th}$ が硫酸処理のそれより高いのは、硫酸処理に比べて一層複雑な被着体接着面の形成によると考えられる。

アセトン洗浄と硫酸処理を行った試験片 (未変性接着剤) の破断面 (threshold 近傍: 目視レベルでは界面破壊の部分) を XPS により成分分析した結果を図 8 に示す。アセトン洗浄、硫酸処理とも接着剤側には鉄は検出されず、エポキシの存在を示すと思われる炭素が支配的である。このことから鉄の破断をとともなう被着体破壊は起きていないことがわかる。しかし、アセトン洗浄の場合は表面付近で、硫酸処理の場合は表面からかなりの深さまで酸素が存在する。エポキシの接着力により接着剤側にじゅっかんの酸化被膜が付着している可能性もある。一方、被着体側ではアセトン洗浄ではごく表面付近にしか炭素が存在しないのに対して、硫酸処理ではかなりの深さまで炭素が存在する。この

ことから硫酸処理を施し多孔質になった被着体表面では、酸化物層にエポキシが進入し目視観察では界面破壊に見える領域においても微視的に見た場合凝集破壊が起きている可能性がある。

Fig.8 Mass concentration for failure surfaces as a function of etching time by XPS.

酸処理により、アンカー効果が一層増し、界面破壊が押さえられ、結果として微視的な凝集破壊が増した。 $\Delta G_{l.th}$ も接着剤バルク材のそれ (未変性: $\Delta G_{l.th} \approx 60 \text{ J/m}^2$, ゴム変性: $\Delta G_{l.th} \approx 65 \text{ J/m}^2$ ¹⁵) に近づいたと考えられる。

4. Dry 環境下での試験

我々の実験で二次進展挙動が観察されるまでには、疲労試験開始から 1 週間以上が経過していた。そのため、凝集から界面き裂への変化には何らかの環境的要因も影響している可能性がある。接着界面強度は種々の環境因子により劣化する。水は接着界面強度に最も大きく影響する⁽¹⁴⁾。相対湿度が $65 \pm 10\%$ の実験室環境下では、多少なりとも水分の影響が避けられない。長期間の疲労試験では、拡散によって接着界面にも水

¹⁴ 各表面処理毎に被着体の表面性状、化学組成が異なるためエッチングタイムと深さの相関が必ずしも同じとは言えないが、ここではその影響は小さいものとして議論する。

¹⁵ 厚さ 10 mm の CT 試験片を用いて測定した。

が到達する。その結果、界面強度を低下させる^{(4), (15)}。

Fig.9 Illustration for fatigue test procedure at dry environment using N₂ gas.

完全 dry 状態を達成するため、窒素ガス環境下（dry 環境）での疲労試験を行った。図 9 に試験の概要を模式的に示す。試験機の一部を窒素ガスで充填させたバッグで被い窒素ガスボンベから絶えず窒素ガスを流入すると同時に、排出口から窒素の排出を確認し完全無水状態を実現した。ここで用いた試験片は硬化中の水分の浸入を防ぐためデシケータ中（湿度 $30 \pm 5\%$ ）にて硬化させたものである。その他の条件は 2. 1 節と同じである。窒素ガス環境下の疲労試験により得られた硫酸処理およびアセトン洗浄処理の場合の疲労き裂進展挙動（ $da/dN - \Delta G_I$ 曲線）を図 10、図 11 にそれぞれ示す。また各 threshold を図 12 に示す。まず硫酸処理について考察する。未変性接着剤の場合、窒素ガス

Fig.10 Relation between da/dN and ΔG_I for Sulfuric acid treated specimens.

環境下では $\Delta G_I \approx 68 \text{ J/m}^2$ （先の pseudo-threshold）近傍において threshold に達する。ゴム変性接着剤のとき

は、窒素ガス環境下での threshold は $\Delta G_{I,th} \approx 80 \text{ J/m}^2$ であり、pseudo-threshold よりわずかに高い。いずれの場合も二次進展挙動は見られない。

Fig.11 Relation between da/dN and ΔG_I for Acetone cleaned specimens.

Fig.12 Threshold of energy release rate range (laboratory and dry environment).

この場合、破断面の目視観察では、界面破壊は全く認められず、全てのき裂進展速度域で凝集破壊を呈する。このことから、実験室環境下での二次進展挙動は次のように説明できる。

まず pseudo-threshold 近傍で凝集（パルク）の threshold に達し疲労き裂進展速度が低下する。その後

疲労試験を続けていると、時間の経過とともに接着界面に水分が浸入する。水分が十分拡散、浸透した界面では、界面強度が低下し、新たな界面き裂が発生する。その結果、いったん threshold を迎え、き裂が停留しても、き裂は再び進展し始める。変位制御の疲労試験では、き裂長さの増加とともに、エネルギー解放率範囲は減少する。しかし、それでも接着界面への水分の浸透により、き裂は徐々にではあるが進展する。詳細はよくわかっていないが、現時点では、2次進展領域で、 ΔG_I が減少しても da/dN が一定 ($da/dN - \Delta G_I$ 曲線が ΔG_I 軸に平行)なのは、き裂進展にともない必然的に生じる da/dN の減少と接着界面への水分の拡散による da/dN の増加がちょうど同じ程度であるためではないかと推論している。

しかし、アセトン洗浄のみの処理では窒素ガス環境下、実験室環境下のいずれの場合でも破壊形態の変化が起きた。threshold は未変性では $\Delta G_{I,th} \doteq 22 \text{ J/m}^2$ 、CNBR 変性では $\Delta G_{I,th} \doteq 17 \text{ J/m}^2$ となり実験室環境下のとき (未変性: 14 J/m^2 , CNBR 変性: 11 J/m^2) に比べて向上している。これは大気中の水分の接着界面への浸入が抑えられたためと考えられるが、threshold を除く幅広い領域で疲労き裂進展特性は実験室環境下と同じである。破壊形態の変化も実験室環境下と同じエネルギー解放率範囲 ($\Delta G_I = 70 \sim 130 \text{ J/m}^2$) で起こる。これらのことから界面への水分浸入の如何に関わらず界面の接着性が十分でなければ破壊形態の変化が起こることがわかる。つまり、破壊形態の変化には接着剤の時間依存性⁽⁷⁾などの力学的特性も関与していると考えられる。

5. 結論

エポキシ系接着剤を用いた接着継手のモード I 荷重下における疲労き裂進展特性と被着体表面処理の関係を調べた。その結果以下のことがわかった。

- (1) 酸処理を行うことにより界面の接着性が向上し、疲労き裂進展抵抗は増す。
- (2) 凝集から界面 (あるいは界面から凝集) 破壊へとき裂進展形態が変化するエネルギー解放率範囲は表面処理の如何によらず、おおよそ同じである。本研究で用いた接着剤の場合 $\Delta G_I = 70 \sim 130 \text{ J/m}^2$ 近傍で破壊形態の変化が起きる。
- (3) 被着体表面を酸処理した場合、実験室環境下の試験ではき裂がいったん停滞する pseudo-threshold ($\Delta G_I = 70 \sim 80 \text{ J/m}^2$) が出現する。しかし、これは窒素ガス環境下では出現せず、破壊形態の変化も起こらない。

- (4) アセトンのみの洗浄では、き裂の一時停留は起こらない。また、窒素ガス環境下では threshold がわずかに向上するものの、その他の領域では疲労き裂進展特性が実験室環境下と変わらない。破壊形態の変化も同様に起きる。

本研究は、平成 11 年度文部省科学研究費補助金 (基礎研究 (C) (2) 一般 (No.11650105)) および平成 10 年度同志社大学学術研究奨励金の補助を受けて行った。このことを記し、謝意を表す。

参考文献

- (1) 中村吉伸, 今中誠, 日本接着学会誌, **34**, 282 (1998) .
- (2) 竹本喜一, 三刀基郷, 接着の科学, 講談社 (1997) .
- (3) R. P. Digby, D. E. Packham, International Journal of Adhesion and Adhesive, **15**, 61 (1995) .
- (4) J. Comyu, C. L. Groves, R. W. Saville, International Journal of Adhesion and Adhesive, **14**, 15 (1994) .
- (5) H. R. Daghyani, L. Ye, Y. W. Mai, Journal of Materials Science, **31**, 2523 (1996) .
- (6) C. Blanchard, A. Chateauminois, L. Vincent, International Journal of Adhesion and Adhesive, **16**, 289 (1996) .
- (7) M. D. Rakestraw, M. W. Taylor, D. A. Dillard, Journal of Adhesion, **55**, 123 (1995) .
- (8) 内藤公喜, 藤井透, 日本機械学会論文集, **A-63**, 612 (1997) .
- (9) K. Naito, H. Hirakata, T. Fujii, Composite Interfaces, **5**, 345 (1998) .
- (10) 芝崎一郎, 接着百科 (下) (1976) 高分子刊行会.
- (11) H. M. Clearfield, T. J. Warson, D. K. McNamara, G. D. Davis, in: Surface Preparation of Metals, Engineered Materials Handbook, **3**, Adhesives and Sealants, pp. 259-275. ASM International, Cleveland (1990) .
- (12) 岡村弘之, 線形破壊力学入門 (1976) 培風館.
- (13) J. Lankford, Fatigue of Engineering Materials and Structures, **5**, 233 (1982) .
- (14) 宮入裕夫, 接着応用技術 (1991) 日経技術図書.
- (15) J. K. Jethwa, A. J. Kinloch, Journal of Adhesion, **61**, 71 (1997) .