

接着継ぎ手の破壊に対する被着材の拘束効果*

(第1報, き裂先端損傷域の顕微鏡観察)

李 徳 甫^{*1}, 池 田 徹^{*2}
宮 崎 則 幸^{*2}, 崔 洛 三^{*3}

Constraint Effect of Adherends on the Fracture of Adhesive Joint (1st Report, Microscopic Observation of the Damage Zone around a Crack Tip)

Deok bo LEE^{*4}, Toru IKEDA,
Noriyuki MIYAZAKI and Nak-Sam CHOI

^{*4} The BK21 Division for Research and Education in Mechanical Engineering, Hanyang University,
17 Haengdang-dong, Sungdong-ku, Seoul, 133-791 Korea

The failure behavior around a crack tip in an adhesive joint is important in relation to the integrity of adhesive structures. The bond thickness is one of the important design parameters in adhesive structures. It has been reported that the fracture toughness of a crack in an adhesive joint depends on the bond thickness. However, the mechanism of the dependence has not yet been elucidated. In this study, we investigate the bond thickness effect on the fracture toughness of adhesive joints using a microscope. The damage zones around crack tips in adhesive layers with several bond thickness are observed. The distributions of damage zones and the shapes of rubber particles in adhesive layers are observed by an optical microscope. Additional damage zones are observed along the interfaces between an adhesive layer and two adherends. As the result, the combination of the damage zone around a crack tip and the additional damage zones is related to the variation of the fracture toughness of an adhesive joint with bond thickness.

Key Words: Fracture Mechanics, Fracture Toughness, Adhesive Joint, Damage Mechanics, High Polymer Materials

1. 緒 言

接着継ぎ手は航空機や工業的な構造物などに幅広く使われている。接着剤を用いて接合した構造物は、接着剤中に存在するき裂の破壊強度が構造物の信頼性に大きい影響を及ぼす。接着剤層の厚みは、接着構造物の重要な設計パラメータの一つであるため、接着剤の破壊靱性に及ぼす影響について様々な研究が行われ、提案されていることも様々である。例えば、Gardon⁽¹⁾は、接着剤の引きはがし試験(Peel test)において、破壊荷重(Peel testでは、破壊エネルギーと比例関係にある)が接着剤層の厚さの減少とともに低下することを報告している。(接着継ぎ手中のき裂に対する破壊の臨界エネルギー解法率は、いわゆる材料固有の性質としての破壊靱性値とは異なるため、ここでは、単に破壊エネルギーと呼ぶこととする。)Mostovoy and Ripling⁽²⁾は、Tapered

Double Cantiliver Beam (TDCB) 接着継ぎ手を用いて、エポキシ樹脂の破壊エネルギーが接着剤層厚みの減少に伴って低下することを示した。また、Bascomら⁽³⁾と Bascom and Cottingham⁽⁴⁾はゴム変性エポキシ樹脂を接着剤として、TDCB 接着継ぎ手を用いて実験を行い、接着剤中のき裂の破壊エネルギーは、接着剤層の厚みが塑性域(以下ダメージゾーンと呼ぶ)直径と一致する時に一旦最大となり、それより薄くなると急速に破壊エネルギーが低下することを報告している。また、Kinloch and Shaw⁽⁵⁾は、Bascomらと同じ実験を行い、図1に示すような接着剤層厚み t と破壊エネルギー G_c の同様な関係を確認した。彼らは、接着継ぎ手の破壊エネルギーはダメージゾーン寸法に依存すると考え、図1に示すようなメカニズムを考えた。まず、接着剤層厚みがダメージゾーン直径 $2r_p$ より大きい時($t_p:t \gg 2r_p$)、ダメージゾーンの大きさと破壊エネルギーはバルク接着剤中のき裂の場合と等しい。接着剤層が減少して厚みが $2r_p$ に近づくと($t_p:t > 2r_p$)、接着剤層厚みが被着材によって拘束を受け始め、ダメージゾーンが発達することで破壊エネルギーが増加する。次いで、接着剤層厚みが $2r_p$ に等しいとき($t_p:t = 2r_p$)、ダメージゾーンの大きさと破壊エネルギーが最大となる。さらに、接着剤層厚みが減少してダメージゾーン寸法より小さくなると($t_p:t < 2r_p$)、被着材によってダメージゾーンの十分な発達を妨げられ破壊エネルギーが減

* 原稿受付 2001年8月30日。

^{*1} 正員, 漢陽大学機械工学部(☎133-791 韓国ソウル城東区杏堂洞17)。

^{*2} 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)。

^{*3} 正員, 漢陽大学機械工学部(☎133-791 韓国京畿道安山市砂1洞1271)。

E-mail: leetokbo@hanyang.ac.kr

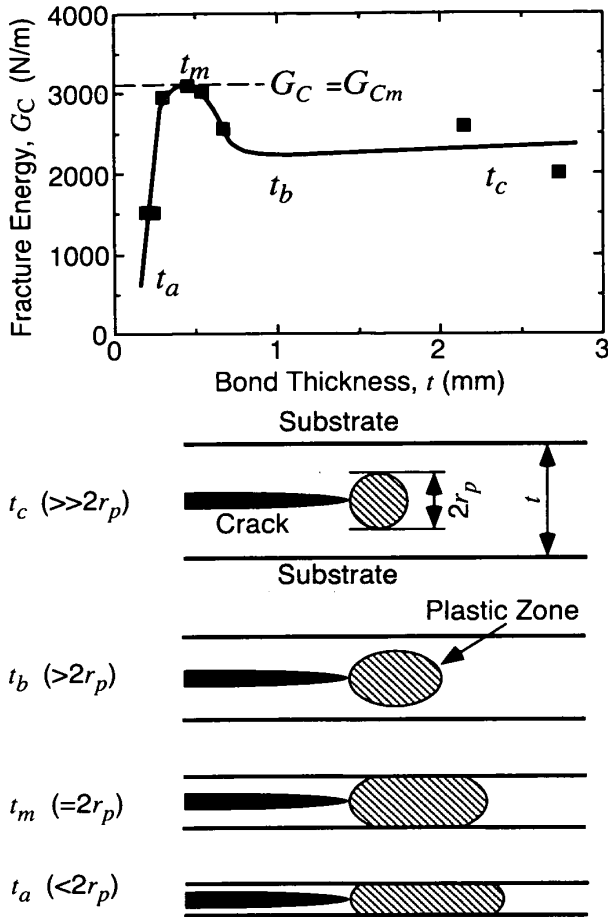


Fig.1 Concept of the bond thickness dependence of fracture energy of adhesive joints⁽⁵⁾.

少すると説明している。

しかし、池田ら⁽⁶⁾は、接着剤層が極めて薄い場合の破壊エネルギーの低下は、接着剤層が減少するとともにき裂先端近傍の応力が増加するためであり、ダメージゾーンの体積と直接には関連づけられないと考えた。Daghyaniら⁽⁷⁾も、ゴム変成エポキシ樹脂を用いたCT試験片による破壊試験と数値解析を用いた定性的な考察を行っている。彼らは、接着剤層が非常に薄くなると、破壊形態が接着剤層中央をき裂が進む完全な凝集破壊から、界面に沿って、極めて薄い接着剤層のみを界面に残してき裂が進展する擬似界面破壊に移行することを観察し、そのことが接着剤層が薄くなった場合の破壊エネルギーの低下の原因であると推測している。

また、Variasら⁽⁸⁾、Hsiaら⁽⁹⁾、Tvenggaard and Hutchinson⁽¹⁰⁾は、樹脂接着剤では無いが、セラミックスに挟まれた薄い金属層中のき裂からの破壊についての数値解析を行い、やはり金属層が非常に薄くなった場合に生じるき裂先端近傍の応力場の上昇がき裂の破壊エネルギーを低下させる原因であると結論づけている。

このように接着剤層の厚みが接着剤の破壊エネルギーに

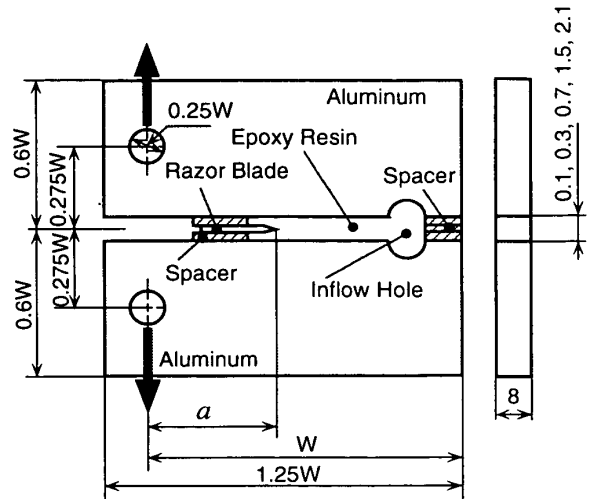


Fig.2 Compact tension (CT) adhesive joint specimen (W = 48mm, a/W ≐ 0.5)

及ぼす影響の原因はまだ明確ではない。また、接着剤層中のき裂先端近傍のメゾ構造について、実際に観察した例はない。著者は、前報において、ゴム変成エポキシ樹脂中のき裂先端周囲の損傷域の形状・大きさと破壊エネルギーの関連やゴム粒子の変形状態を調べた⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。また、き裂がアルミニウムとゴム変成樹脂の界面に存在する場合のき裂先端の損傷状態の観察結果についても報告した⁽¹³⁾。

これらの研究を踏まえ、本研究においては、接着剤層の厚みが接着剤の破壊エネルギーに及ぼす影響の原因を解明するために、接着剤層中のき裂先端損傷域のメゾ構造の観察を行った。そのために、ゴム変性エポキシ樹脂を接着剤として、厚みを変えた接着剤層中に片側き裂を導入した試験片を作成し、破壊試験を行って、破壊エネルギーを調べると共に、荷重を加える前のき裂先端部と荷重を加えた後のき裂先端部の材料の薄片を作成し、光学顕微鏡による観察を行った。

2. 実験方法

2.1 接着継ぎ手破壊試験片 本研究に接着剤として用いたゴム変性エポキシ樹脂のマトリクス材は、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, (株)) およびピペリジン (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、12.5wt% および 4.2wt% とし、硬化条件は、120°C で16時間とした。

ゴム変性エポキシ樹脂を接着剤として、アルミニウム (A6061) を接合し、図2に示すようなCT(Compact Tension) 接合試験片を製作した。この際、アルミニウムとゴム変成エポキシ樹脂との接着力を高めるため、アルミニウムの表

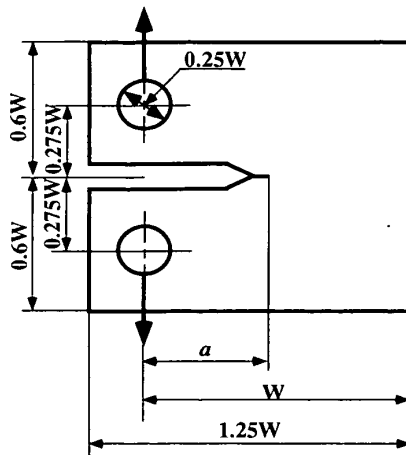


Fig. 3 Compact tension (CT) specimen of bulk epoxy resin.
($W = 24\text{mm}$, $a/W \cong 0.5$, Thickness = 8mm)

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

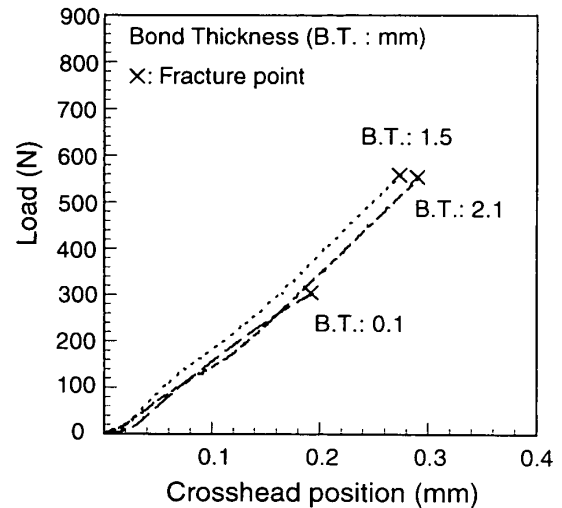
	Young's Modulus (GPa)	Poisson's Ratio
Aluminum	73.1	0.32
Rubber Modified Epoxy	2.58	0.37

Table 2 Fracture energy of cracked adhesive joints and bulk rubber-modified epoxy resin.

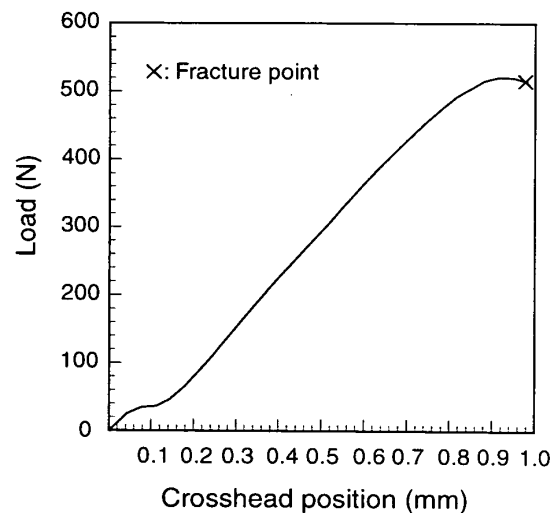
Bond Thickness (mm)	G_c (KJ/m ²)	K_c (MPa $\sqrt{\text{m}}$)
0.1	0.04	0.33
0.3	0.35	1.02
0.7	0.28	0.91
1.5	0.24	0.85
2.1	0.25	0.86
Bulk Epoxy Resin	0.25	0.87

面にサンドペーパー (# 240) をかけ、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⁽¹³⁾。また、乾燥させたアルミニウムの接着部分にシラン($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$)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。

接着継手へのき裂の導入は、図2に示すように厚さ0.1mmのカミソリ刃を使用し、0.1mmのステンレス板と0.3、0.7mmおよび1mmの銅板をスペーサーに用いて、接着層厚さ0.1、0.3、0.7、1.5、2.1mmの5種類の試験片を作成した(厚さ0.1mmの場合には、き裂側にカミソリ刃のみを挿入した)。き裂は、カミソリ刃をゆっくりと抜き取ることにより導入した。また、比較のために、図3に示すような、ゴム変性エポキシ単体のCT試験片を作成した。表1にゴム変性エポキシ樹脂とアルミニウムの材料定数を示す。



(a) Adhesive joints.



(b) Bulk adhesive.

Fig. 4 Load - displacement relationship of specimens.

2.2 破壊試験 図2に示すCT接着継手試験片と図3のバルクエポキシ樹脂のCT試験片を用いて、万能引張り試験機(Autograph:鳥津製作所製)により、モードI荷重による破壊試験を行った。試験は、室温(23°C)下で、クロスヘッド速度は、 $1\text{mm}/\text{min}$ とした。

2.3 顕微鏡観察 CT接着継手試験片に荷重を加えると、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するため、CT接着継手試験片に破壊直前(平均最大荷重の95%)まで負荷した後、除荷し、その試験片のき裂先端部分を低速切断機で切り出して薄片化(厚さ約 $100\mu\text{m}$)した。この薄片により、ダメージゾーンを光学顕微鏡を用いて観察した。また、比較のために負荷していない試験片のき裂先端部のメゾ構造(ゴム粒子の分散状態)についても同様に薄

片化して観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 破壊エネルギー 図4の(a)(b)にCT接着継手試験片とゴム変成エポキシ樹脂のバルク材CT試験片を用いた破壊試験時の代表的な荷重-変位線図を示す。ただし、ここで示した変位は、クロスヘッドの位置であり、正確な荷重点の変位ではない。これらを見ると、バルク接着剤のCT試験片では、破壊直前に若干非線形部分を示すが、接着継手は、破壊直前まで線形的に変形していることがわかる。そこで、本試験においては、最大荷重をもって破壊荷重とした。バルク材CT試験片では、最大荷重の1/3以下の荷重レベルから微小なき裂が進展し、1.1mm程度き裂が進展した後、脆性的に破壊した。このため、バルク材CT試験片で示した破壊エネルギーは、厳密な意味では、平面ひずみ破壊靱性とは呼べない。しかしながら、脆性破壊にいたるま

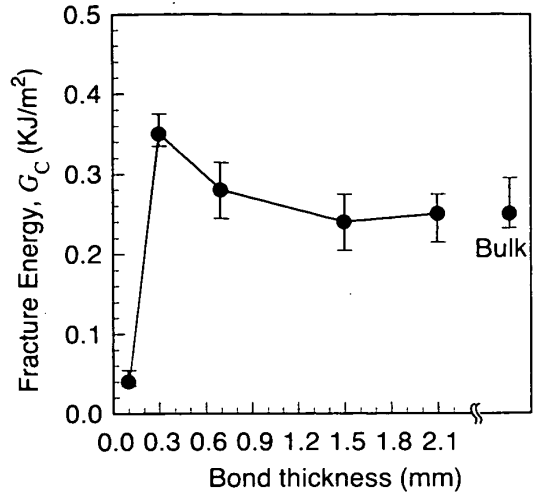
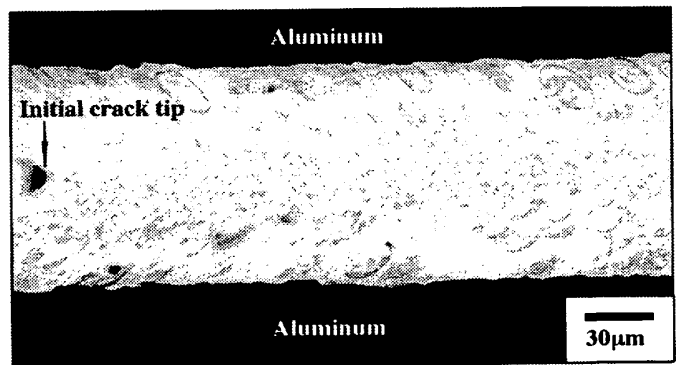
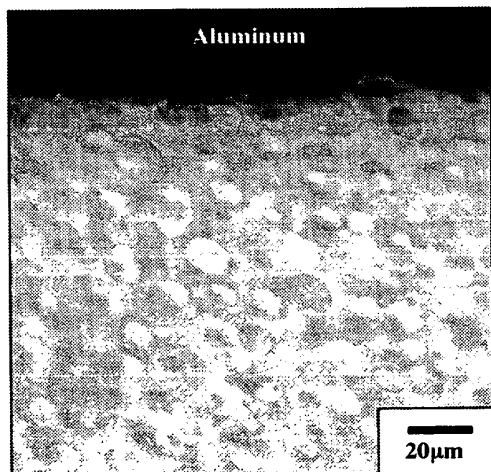
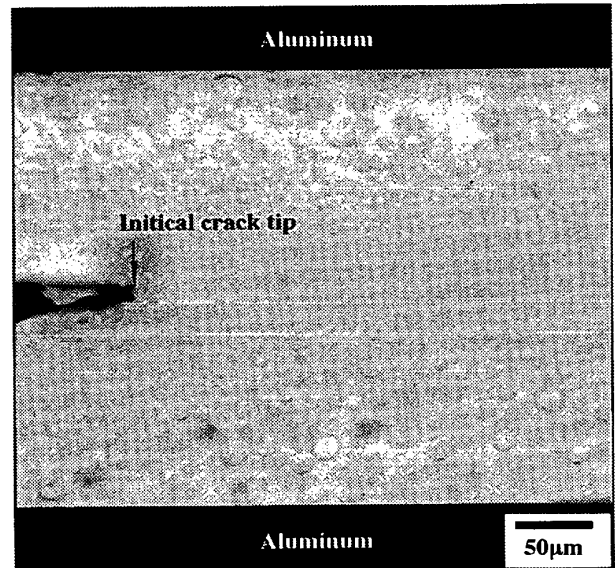
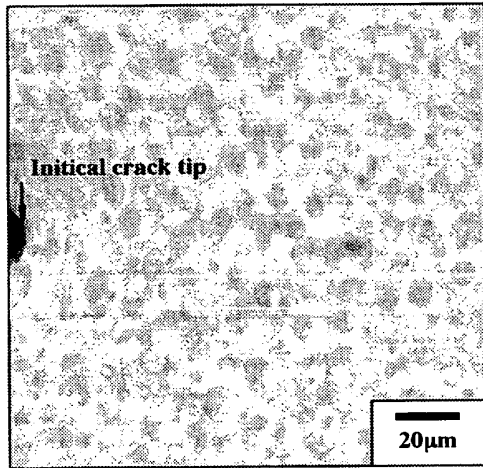


Fig. 5 Fracture energy of adhesive joints and bulk adhesive. (Each point indicates the average of ten times measurements)



(a) In the case of an adhesive layer with 1.5 mm thickness.

(c) In the case of an adhesive layer with 0.1 mm thickness.

Fig. 6 Morphology of rubber modified epoxy resin around pre-cracks and along interfaces between adhesive layers and adherends in versin specimens.

でのき裂進展量が短いことと、荷重-変位関係の非線形部分が小さいことから、接着継手同様に最大荷重をもって破壊荷重とした。破壊エネルギー G_c は、各条件において10本のCT試験片の最大荷重 (P_c) を求め、その平均値より仮想き裂進展法を組み込んだ有限要素解析プログラム⁽¹⁴⁾を用いて、平面ひずみを仮定して算出した。また、ゴム変成エポキシ樹脂のヤング率を用いて、 G_c から破壊時の応力拡大係数 K_c を算出した。破壊エネルギーを表2と図5に示す。これらを見ると破壊エネルギーは、接着剤層1.5mm以上では、バルク接着剤中のき裂とほぼ同じであるが、0.7mmではやや大きくなり、0.3mmで最大値を示した後、0.1mmでは、急に低下した。これはKinlochら⁽¹⁵⁾の結果と同様の現象である。

3.2 未負荷試験片中のき裂先端部のメゾ構造 未負荷試験片中のき裂先端部近傍のメゾ構造を光学顕微鏡を用いて観察した。その結果を図6に示す。接着剤層の厚みが2.1, 1.5mm および0.7mm の場合は、ほぼ同じ構造なので、代表的な1.5mmの場合(図6(a))を示す。また、図7に図6(c)におけるゴム粒子の分散状態を概念的に表した。すなわち、図7に示すように、ゴム変性エポキシ樹脂のゴム粒子の分散状態は、回転楕円形の大きいゴム粒子がある領域と、き裂先端部付近のほぼ球形の小さいゴム粒子がある領域に分けられる。この巨大粒子はシラン処理や表面張力の影響によるものか、硬化中の何らかの影響によるものか、その原因についてはまだわからない。ゴム粒子が回転楕円形に変形するのは、材料間の線膨張係数の差や樹脂の硬化収縮によって接着面付近に残留応力が生じ、この残留応力により第一主応力と第二主応力の差が生じる⁽¹⁶⁾ためと考えられる。接着剤層0.1, 0.3, 1.5mm(≒0.7, 2.1mm)のき裂先端部の球形のゴム粒子の大きさはそれぞれ平均8.2, 7.0, 5.4 μm で、バルク材は平均4.2 μm である。これにより接着剤層が0.7mm以下になるとき裂先端付近のゴム粒子は、大きく傾向があることがわかる。析出したゴム粒子の径は、被着材であるアルミニウムとの界面付近で特に大きくなっていることから、界面からの影響で相分離のスピードに違いが生まれたものと考えられるが、詳しいメカニズムは、不明である。

3.3 き裂先端付近のダメージゾーン き裂先端部のダメージゾーンを観察するため、10本の破壊試験から求めた平均破壊荷重値の約95%の荷重を各試験片に負荷し、き裂先端部分を薄片化し、ダメージゾーンを光学顕微鏡を用いて観察した。その結果を図8に示す。図中の白い矢印は微小安定き裂先端を示す。接着剤層厚み2.1と1.5mm(図8(a), (b))は、界面の損傷状態がほぼ上下対称なので、一部を省略して示している。図8をみると、いずれもき裂先端部には、ゴム粒子のキャピテーションによるダメージゾーンが生じていることがわかる。また、接着剤層厚みが1.5mm(図8(b))以下の場合では、界面付近にダメージゾーンが生じることが判る(以下界面ダメージゾーンと呼ぶ)。このように、界面ダメージゾーンは、接着剤層1.5mm(図8(b))以下の場合に生じ、接着剤層が薄くなるとともに接着剤層全体に広がる。この界面ダメージゾーンの存在が破壊

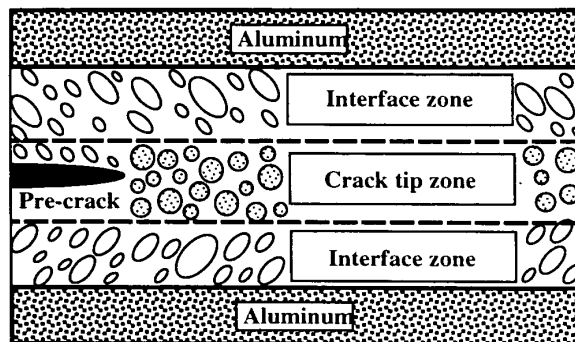


Fig. 7 Schematic pattern of the distribution of rubber particles in an adhesive layer.

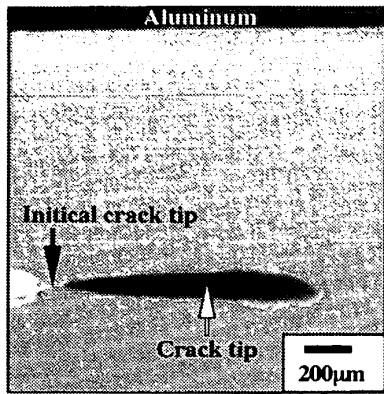
エネルギーの接着剤層厚さによる変化に大きく影響していると考えられる。

観察結果により、破壊エネルギーへの接着剤層厚みの影響のメカニズムを以下のように推測する。まず、接着剤層厚さが2.1mmのときは、き裂先端近傍と界面がかなり離れているため、界面での応力はあまり高くなく、界面ダメージゾーンは発生しない(図8(a))。

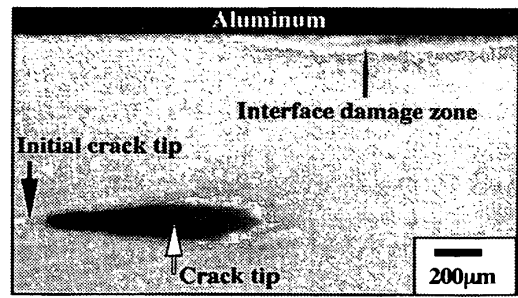
接着剤層厚さが1.5mmになると、界面付近の応力が、き裂先端に接近する影響で上昇し、界面ダメージゾーンが発生する(図8(b))。接着剤層全体にダメージゾーンが広がる前に、界面付近で先にダメージゾーンが発生する理由としては、被着材の弾性定数が接着剤に対して非常に大きいため、界面付近では三軸拘束度が高く、引張り静水圧が高くなることや、界面付近に負荷前から樹脂の熱収縮に伴う残留応力が存在していること、界面付近のゴム粒子が内部に比べて大きいことなどが考えられる。

しかし、接着剤層が1.5mmの段階では、き裂先端部のダメージゾーンと界面ダメージゾーンの距離はまだ離れているため、き裂先端の応力場にはほとんど影響しない。ところが、接着剤層が0.7mm程度になると、界面ダメージゾーンの応力遮蔽効果(シールド効果)によって、き裂先端のダメージゾーン周辺の応力が若干低下し、ダメージゾーン周辺の応力を破壊の敷居値まで上昇させる荷重は大きくなるので、結果的に破壊エネルギーが高くなる(図8(c))。

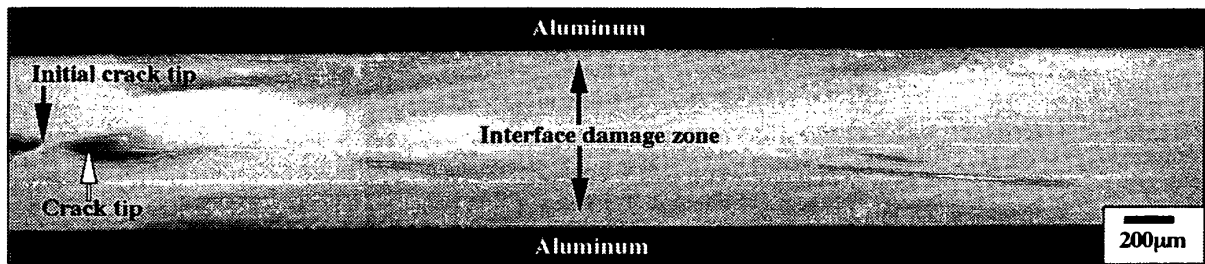
このシールド効果は、接着剤層厚さが0.3mmで最大となる(図8(d))が、これより接着剤層厚さが薄くなると、低い荷重でダメージゾーンが接着剤層全体に広がる。この際、き裂先端のダメージゾーンと界面ダメージゾーンが接近しすぎ、き裂は界面ダメージゾーンの中に直ちに進展する(図8(e))。このため、破壊エネルギーは急に低下し、き裂は界面に沿って進展する。き裂が界面に沿って進展することは、Bascomら⁽¹⁷⁾、Daghyaniら⁽¹⁸⁾をはじめとして、多くの研究者が、接着剤層厚さが非常に薄くなった場合に観察している結果とも一致する。



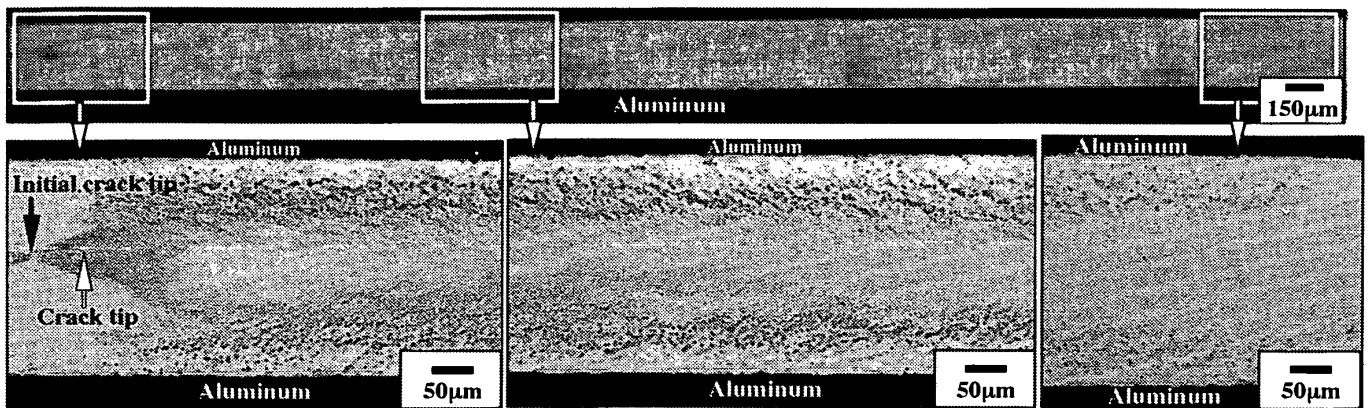
(a) In the case of an adhesive layer with 2.1 mm thickness.



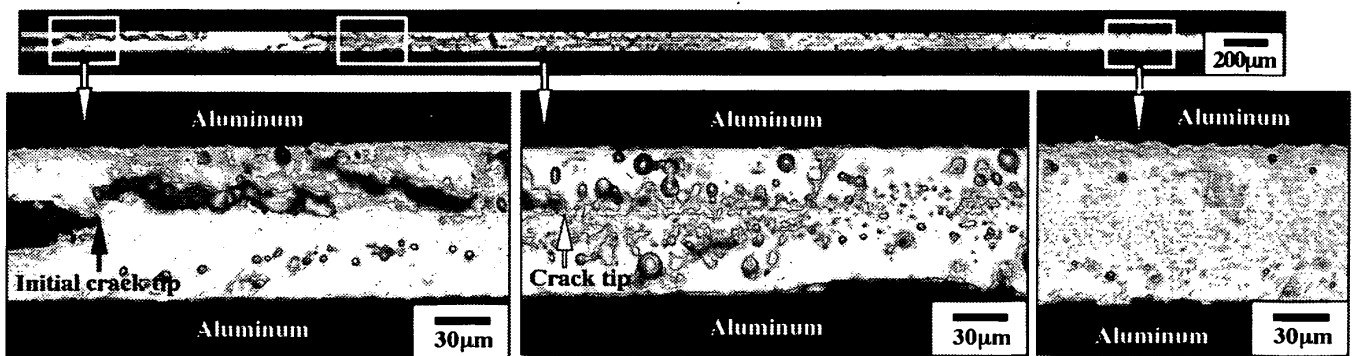
(b) In the case of an adhesive layer with 1.5 mm thickness.



(c) In the case of an adhesive layer with 0.7 mm thickness.



(d) In the case of an adhesive layer with 0.3 mm thickness.



(e) In the case of an adhesive layer with 0.1 mm thickness.

Fig. 8 Damage of rubber modified epoxy resin around pre-cracks and along interfaces between adhesive layers and adherends in damaged specimens.

4. 結論

これまで、接着剤層厚みが延性接着剤の破壊靱性に与える影響については、き裂先端のダメージゾーンの体積の変化や、そのダメージゾーン内部の応力の変化からのみ論じられてきた。ところが、本研究により、被着材との界面に発生する界面ダメージゾーンの存在が、破壊エネルギーの変化に大きく関係している可能性を見いだした。以下に結論を述べる。

1. ゴム変性エポキシ樹脂を用いた、接着継手の接着層が1.5mm以下になると、被着材と接着剤層の界面にダメージゾーンが発生する。これは、硬い被着材との界面付近の高い三軸応力度や接着剤の収縮による残留応力、界面付近に析出した巨大化したゴム粒子の存在によるものと考えられる。
2. 接着継手の接着層がある程度薄くなると、界面付近のダメージゾーンにおける応力遮蔽効果により、き裂先端付近のダメージゾーン内の応力の上昇が抑制されるものと考えられる。このため、結果的に破壊エネルギーは、一旦増加する。
3. しかし、接着剤層がさらに薄くなると、き裂先端付近のダメージゾーンと界面付近のダメージゾーンは結合し、低い荷重で接着剤層中全体にダメージゾーンが広がる。き裂は、屈曲して界面付近のダメージゾーン中を進展する傾向がある。このため、破壊エネルギーは大幅に低下し、き裂が界面に沿って進展する現象が観察される。

本研究を行うにあたって、韓国漢陽大学機械工学部

BK21事業団の支援を受けた。記して謝意を示す。また、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) Gardon, J. L., *J. of Applied Polymer Science*, **7** (1963), 625-641.
- (2) Mostovoy, S. and Ripling, E. J., *J. of Applied Polymer Science*, **15** (1971), 661-673.
- (3) Bascom, W. D., Cottingham, R. L., Jones, R. L. and Peyser, P., *J. of Applied Polymer Science*, **19** (1975), 2545-2562.
- (4) Bascom, W. D. and Cottingham, R. L., *J. of Adhesion*, **7** (1976), 333-346.
- (5) Kinloch, A. J. and Shaw, S. J., *J. of Adhesion*, **12** (1981), 59-77.
- (6) 池田 徹・山下 章・宮崎 則幸, 機論, **62**, A(1996), 2200 - 2206.
- (7) Daghyani, H. R., Ye, L. and Mai, Y. W., *J. of Adhesion*, **53** (1995), 163-172.
- (8) Varias, A. G., Suo, Z., Shih, C. F., *J. of the Mechanics and Physics of Solids*, **39-7** (1991), 963-986.
- (9) Hsia, K. J., Suo, Z. and Yang, W., *J. of the Mechanics and Physics of Solids*, **42-6** (1994), 877-896.
- (10) Tvergaard, V. and Hutchinson, J., *J. of the Mechanics and Physics of Solids*, **44-5** (1996), 789-800.
- (11) 李 徳甫・池田 徹・東藤 貢・宮崎 則幸・高橋 清, 機論, **65-631**, A (1999), 439 - 446.
- (12) 李 徳甫・池田 徹・宮崎 則幸, 材料, **50-1** (2001), 55-61.
- (13) 李 徳甫・池田 徹・宮崎 則幸, 機論, **66-645**, A(2000), 939 - 945.
- (14) 池田 徹・菰原 裕二・宮崎 則幸, 機論, **63-611**, A(1997), 1377 - 1384.