

エポキシ樹脂接着剤の引張りクリープ特性におよぼす中空微粒子添加の影響

Effect of adding a microballoon on uniaxial tensile creep characteristics of epoxy resin adhesives

知能機械工学コース

材料強度学研究室 上野 天

1. 緒言

近年、自動車や航空機産業分野では CO₂ 削減を目的とした軽量化のため、異種材料を組み合わせるマルチマテリアル化が盛んに行われるようになった。そこでの接合手法として接着接合が多用されている。しかし、使用される接着剤の多くは高分子材料であり粘弾性を有する。このため持続的な負荷に対して変形が増大するクリープ現象を示す。この挙動は時間・温度依存性を持ち複雑であるため、長時間使用される高信頼性設計にはその正確な評価が不可欠である。

従来、高分子材料に剛体粒子を添加させてクリープを抑制させる研究は多くなされてきたが、さらなる軽量化と応力集中緩和を両立する手法として、内部に空洞を持つ「中空微粒子」の添加が注目されている。中空微粒子は極めて低密度であるため大幅な重量削減が可能であり、さらにその低い弾性率によって接着層端部の応力集中を緩和させ、静的強度を向上させることが報告されている。しかし、この中空構造の導入が接着剤の引張りクリープ特性に及ぼす影響については未解明な点が多い。

既に、中空微粒子を添加した接着剤の静的引張強度については研究されており、添加は単なる軽量化にとどまらない利点を有している。中空微粒子は軽量化効果が高い反面、粒子内部が空洞であるため、剛体粒子とは異なり剛性の低下や応力集中による変形の増大を招く懸念がある。しかしながら、このような中空構造を持つ粒子の添加が、接着剤の長期的な粘弾性挙動や時間-温度換算則の適用性にどのような影響を及ぼすかについて、体系的な知見は未だ十分ではない。そこで本研究では、中空微粒子を添加したエポキシ樹脂接着剤を用いた引張りクリープ試験を行い、微粒子の添加量および試験温度がクリープ特性に与える影響を評価するとともに、時間-温度換算則の成立性について検討を行う。

2. 試験片および実験方法

2.1 試験片と試験機

本研究に使用した接着剤は 2 液型エポキシ樹脂接着剤の Araldite2015 である。添加した中空微粒子(MB)は平均粒径 60 μm の松本油脂製 MHL-HD60CA である。接着剤に MB を添加する方法は、まず主剤に所定の重量比で添加し、攪拌機で予備混合する。その後、硬化剤を重量比 1:1 で混合し、攪拌機を用いて 5 分間 300 min^{-1} で攪拌する。なお、本研究では MB の添加割合を 2.5 wt% および 5 wt% と変えた。添加、混合後、真空中で 15 分間脱泡し、試験片形状に切り抜かれたテフロン型に流し込んだ。70°C、1h 保持の条件で硬化させた。作製したバルク試験片は耐水研磨紙を用いて研磨し規定の寸法形状に仕上げた。試験機への固定時にチャック部との滑りを防止するために、試験片の両端の掴み部に溝加工を施した。試験片の形状および寸法を図 1 に示す。

クリープ試験には自作の試験機を用いた。作製した試験機の模式図を図 2 に示す。試験片におもりを吊して静的引張り

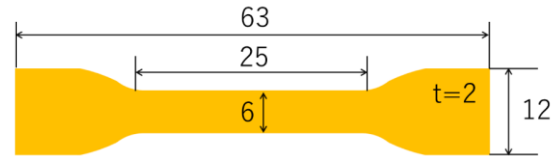


Fig. 1 Configuration of the bulk specimen (in mm)

荷重を負荷する機構となっている。試験片に曲げ荷重がかからないようにボールジョイントを使用した。荷重測定はロードセル (TEAC TU-BR N/KN-G : 容量 400 kN) を用いた。試験中の試験片の伸びを測定するためにクリップゲージ (共和電業 DTC-A-5) を取り付けた。また試験中の環境温度を制御するためにマントルヒーター (東京技術研究所 P-71) と温度指示調節計 (アズワン TC-2000A) を用いた。

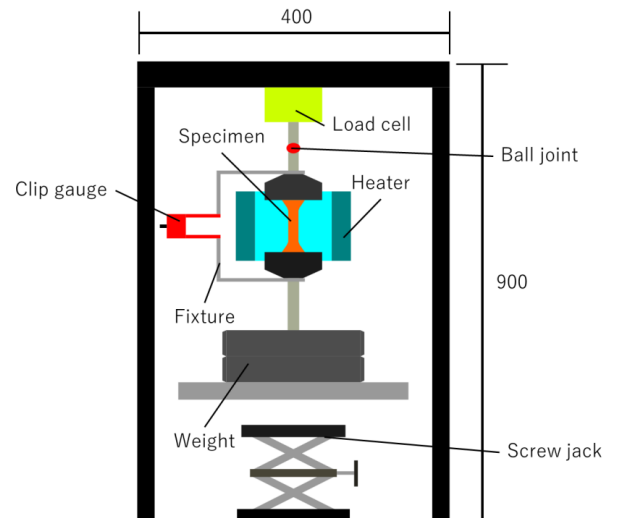


Fig. 2 Schematic illustration of the creep testing machine (in mm)

2.2 引張試験

精密万能試験機 AG100kNG (島津製作所) を用いて引張試験を行った。試験温度を 35°C、45°C、55°C および 65°C で、各 MB 添加割合 (0 wt%、2.5 wt%、5.0 wt%) につき各 2 本の試験片で試験を行った。試験片の表面にひずみゲージを貼付し、引張中のひずみを測定した。0.2 mm/min の一定速度で引張変位を与え、試験片が破断するまでの荷重とひずみのデータを取得した。試験はそれぞれの条件で 2 本ずつ行った。

2.3 クリープ試験

クリープ試験では所定の負荷荷重となるようにおもりを調整した後、図 2 に示すジャッキをゆっくり降ろして負荷した。試験温度は 35、45、55 および 65°C の 4 種類として破断

までの時間および変形量を計測した。本接着剤のガラス転移温度 T_g は 87°C であり、本研究では、全て T_g 以下での実験であった。20 h (72000 s) 経過後も破断しなかった場合はそこで試験を打ち切った。試験はそれぞれの条件で2本以上行った。

3. 結果および考察

3・1 ヤング率の温度依存性

図4に各温度でのヤング率をMBの添加量毎に示す。ヤング率はMB増加と環境温度の上昇に伴い低下した。

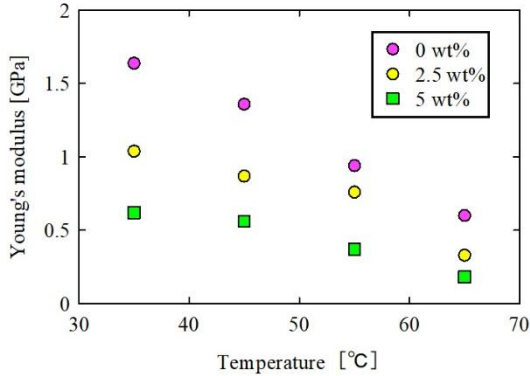


Fig. 4 Young's modulus under each temperature

3・2 温度別の負荷応力と破断時間の関係

図4に試験温度 65°C における引張応力と破断時間 t_r の関係を示す。図中0 wt%材は、MBを添加していない材料を表している。MBを添加することで、クリーブ破断が生じる応力レベルは著しく低下した。また、MBの量を増すに従い、クリーブ破断が生じる応力範囲が狭くなる傾向が見られた。20h後も破断に至らない応力の最大値をクリーブ破断強度 σ_{cf} と定義し、各条件で得られえた σ_{cf} を表1にまとめて示した。MBを添加しない場合、 65°C まで温度を上げると 35°C と比較して σ_{cf} は88%以上低下した。

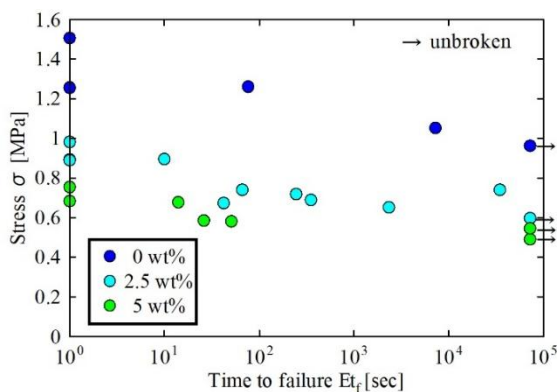


Fig. 4 Relationship between creep compliance and time in 65°C

Table. 1 Summary of creep rupture strength under various conditions

		σ_{cf} [MPa]			
		35°C	45°C	55°C	65°C
MB weight ratio (wt%)	0	8.51	6.73	2.42	0.96
	2.5	4.23	1.50	1.03	0.74
	5	3.24	2.29	1.29	0.54

3・3 時間-温度換算則

図5にMBを5 wt%添加した材料のクリーブコンプライ

アンス D_c の各温度条件下での時間変化を示す。試験開始直後の35, 45および 55°C の D_c の差は僅かであるが、10 s以降は 35°C と他2条件との差が拡大した。

図6はMB添加量5 wt%における各温度条件下での D_c を時間-温度換算則(TTSP)を用いて重ね合わせた。TTSPは高分子材料などの粘弾性挙動において、温度の影響を時間軸上のシフトで表せるものである。すなわち温度の違いによる D_c の違いを、時間軸をずらすことで一本の曲線とすることができる。

温度 $T=35, 45, 55$ および 65°C での D_c を任意の基準温度 $T_R=55^\circ\text{C}$ で測定した一本の曲線となるように、時間を対数時間軸上で平行移動した。対数時間軸上の平行移動量は $\log(a_T)$ とすると、基準温度 T から $a_T = t/t'$ 倍の水平移動させる。ここで a_T はシフト因子と呼ばれ、温度と時間の関係を決める重要なパラメータである。 35°C はクリーブが起きていないため a_T は定められないが、 a_T は 45°C から 55°C で2.0, 65°C から 55°C で0.025となった。各温度で得られたシフト因子 a_T の温度依存性を評価することで任意の温度における D_c - T 関係を予測することが出来る。

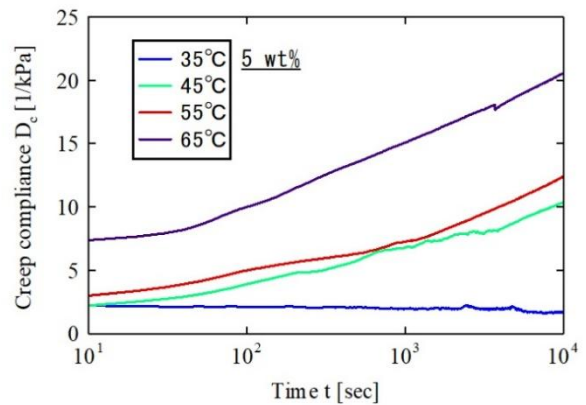


Fig. 5 Relationship between creep compliance and time in 5 wt%

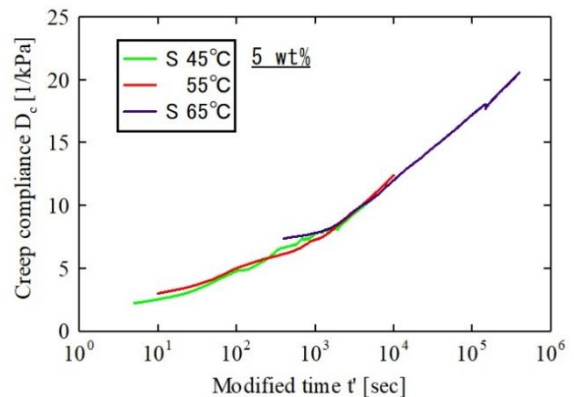


Fig. 6 Relationship between creep compliance and shifted time in 5 wt%

4. まとめ

- (1) MBを添加しない場合、 65°C まで温度を上げると 35°C と比較して、エポキシ樹脂接着剤の20 h クリーブ破断強度が88%程度低下した。
- (2) 5 wt%で試験開始直後の35, 45および 55°C の D_c の差は僅かであるが、10 s以降は 35°C と他2条件との差が拡大した。時間-温度換算則を用いて水平移動させた際の、 a_T は 45°C から 55°C で2.0, 65°C から 55°C で0.025となった。

参考文献省略