

展望

放射光の鉄鋼研究への応用-9

高分子系複合材料界面の接着性評価法としての残留応力測定と塗装鋼板の密着性評価への試み

Studies on the Adhesion at Interface of Polymer Composites by X-ray Diffraction and its Application to the Paint Films on the Steel Sheets

中前勝彦

Katsuhiko Nakamae

(財) 高輝度光科学研究センター
産業利用推進室 客員主席研究員

1 はじめに

科学技術の進歩に伴って材料に要求される性能、機能は益々厳しくなり、単一素材ではこれらの要求を満たすことが非常に困難となってきた。この問題を解決する一つの方法として、複合材料の開発が挙げられる。すなわち、従来の単一素材の特徴を生かしつつ、二種以上の素材を組み合わせ接合することにより、新しい機能・特性を有する新しい複合材料を創成することである。複合材料の機能発現と高性能化には2種類の材料からなる界面の構造制御と界面における接着剤の働きが最も重要である。今日では、強靱な接着剤は航空・宇宙・自動車その他多くの産業で広く利用され、金属、非金属、有機、無機、プラスチック、ゴム等々の多種多様の材料の複合化に使用されている。しかしながら、接着剤は、既に、紀元前何千年も前から使用されている¹⁾。

接着剤利用のメリットは単に、溶接、リベット、ボルト接合等に比べて、重量軽減のみならず、両者が面接合することに基づく応力分散等の複合効果²⁾等にある。近年の表面分析装置の開発にもかかわらず、界面を直接見ることが困難であるために、複合材料³⁾、LSI封止材の寿命と接着界面における残留応力の問題⁴⁾、プラスチックメタライジング・フレキシブルプリント基板の接着性⁵⁾、エポキシ樹脂の化学構造と硬化に基づき発生する残留応力に関する研究⁶⁾等々多くの問題を抱えている。

筆者らはこれまで、アルミニウム (Al) /エポキシ樹脂接着剤界面のX線回折法による界面残留応力測定法を工夫し、複合材料の界面評価法として接着性・複合効果・疲労特性評価等への有用性を明らかにしてきた⁷⁾。

ここでは、Al/エポキシ樹脂界面の残留応力の測定法とAl微粒子充填複合材料・繊維補強複合材料の界面接着性、補強効果、疲労特性評価への応用について述べる。

2 複合材料の界面と残留応力

2.1 構造用複合材料の接着界面における残留応力の測定

例えば、航空機の組み立てにおいてはAlに代表される金属とエポキシ系構造接着剤の界面における残留応力は航空機の性能を決定上での重要な因子の一つである。X線応力測定法は古くから開発されている⁸⁾。

ここでは、新しい手法としてX線回折法を利用した接着界面の残留応力測定法について述べる^{7,9)}。

図1には、Alを被着体とした場合の測定原理を示す。金属の表面に存在する加工歪み、残留応力等を測定する手法としてX線回折法は、古くから用いられていた。X線は金属の様な重い材料では表面から深く侵入できないが、高分子等軽い元素でできている材料は十分厚くても侵入できる。この特徴を利用し、図のように、接着剤層を通して被着体金属であるAl表面の結晶歪を測定し、Alの弾性率、ポアソン比を用いて応力を算出する事ができる ($\sin^2 \psi$ 法)。

Al表面を研磨した後、JIS K6848法に従い、化学処理を施した後代表的なエポキシ系接着剤であるEpikote828を硬化剤4,4-diaminodiphenyl methane (DDM) で硬化接着させた場合の結果について述べる。測定試料は図1のごとく、被着体であるAl板の上に樹脂を塗布、硬化させた後に、エポキシ樹脂側を通してAl表面の結晶格子の歪みをX線回折法により測定し、 $\sin^2 \psi$ と格子歪み ϵ の関係をプロットしたものが、図2 (a) である。

図2 (a) のマイナス勾配から29.6 MPaの圧縮応力がAl/樹脂接着界面のAl表面に発生している事が分かる。一方、エポキシ樹脂の中にAl微粒子、又は、結晶性シリカ微粒子を応力センサーとして分散させ、この微粒子の結晶格子歪み同様に測定すれば、樹脂中に発生する応力を算出する事ができる。Al微粒子を15重量%充填した場合の結果を図2 (b) に示す。図2 (b) の勾配がプラスである事から、エポキシ樹

脂中にはAl表面とは逆の35.4 MPaの引っ張り応力が発生している事になる¹⁰⁾。エポキシ樹脂接着剤とAl表面の間で残留応力が発生する機構としては、エポキシ樹脂はAlに比べて、その熱膨張係数が一桁以上大きく、その結果、金属側に

は樹脂の収縮に基づく圧縮応力が発生し、逆に、樹脂側は十分な収縮をする事ができず引っ張り応力が発現する。この関係をAl基板とエポキシ樹脂界面での圧縮と引っ張りの歪みの関係を図示すると図3の如くなる。

接着界面では圧縮と引っ張りの応力はほぼバランスし、 ψ 角に応じて、圧縮から引っ張りに、或いは引っ張りから圧縮に変化している。応力発生の主原因は熱膨張係数の違いであり、一般に、封止材では樹脂の膨張係数を小さくするために、熱膨張係数の小さいシリカ微粒子を充填する事はよく知られている。これまで述べてきた結果から、被着体と接着剤の間で両者の弾性率が変わらなければ、接着性が良好であれば有る程、残留応力は大きくなる。シリカ、Al微粒子等の弾性率等の大きい充填材微粒子を充填して樹脂の熱膨張率を被着体(この場合Al)に近づければ残留応力は小さくなる。

図4には、エポキシ樹脂中にシリカ微粒子を充填した場合

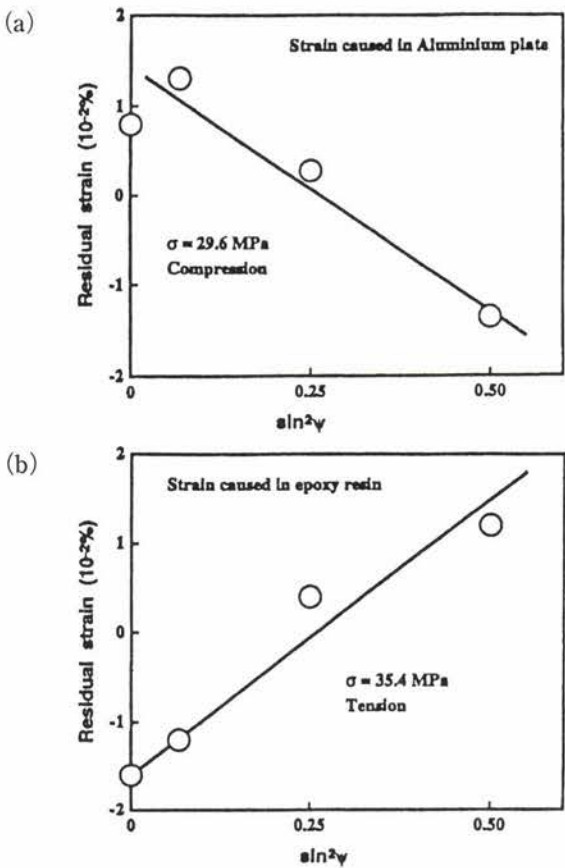


図2 Al／エポキシ樹脂系のAl表面上での圧縮圧力とエポキシ樹脂側の引っ張り応力の測定結果

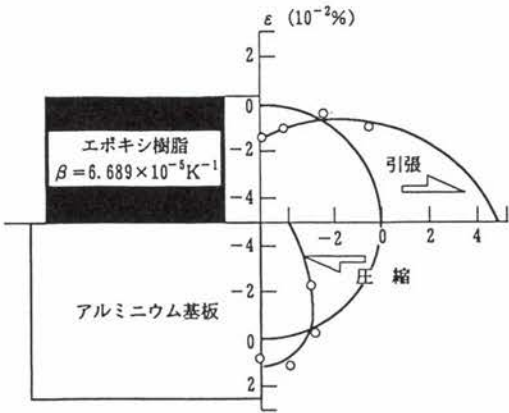
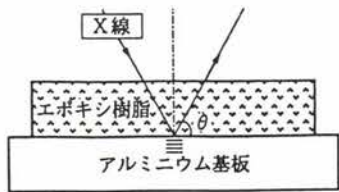
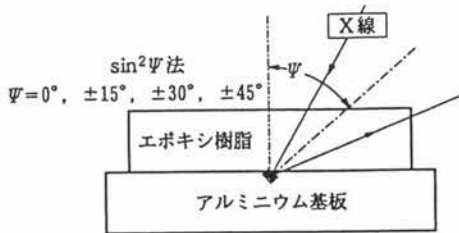


図3 Al／エポキシ系接着剤硬化系の残留ひずみの三次元異方性



Al／エポキシ系接着剤中の残留応力の X 線の測定原理

ブラッグ式
 $2 d \sin \theta = \lambda$ d ; Al (422) λ ; Cu $K\alpha_1$
微小変形
$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0}$$



$$\epsilon = \frac{(1 + \nu) \sigma}{E} \sin^2 \psi \dots \dots \dots (1)$$

E ; Young's modulus of Al crystal (75.5 GPa)
 ν ; Poisson's ratio of Al crystal (0.33)

残留応力 σ

残留応力測定における $\sin^2 \psi$ 法

図1 X線回折法による残留応力測定と $\sin^2 \psi$ 法

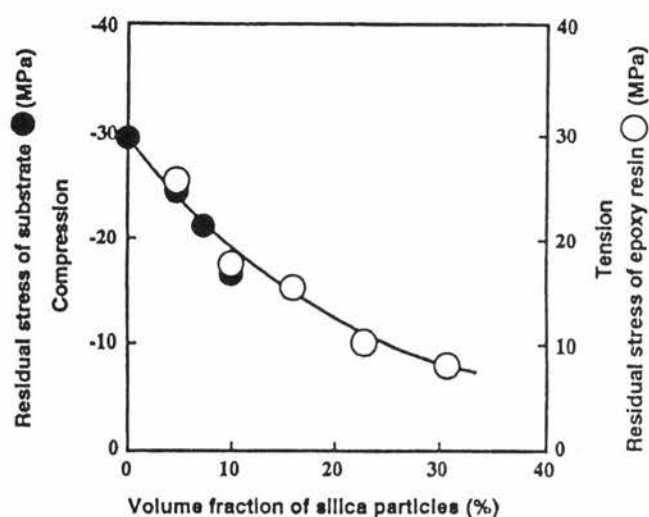


図4 被着体Al側の残留応力とエポキシ樹脂に分散させたSiO₂をセンサーとして求めた樹脂側の残留応力

のAl基板表面の圧縮方向残留応力と樹脂側の引っ張り応力の充填材量依存性を示した。

図から明らかな様に、充填量が多くなるにつれて界面における残留応力は小さくなり、また、接着界面においても両者の応力はバランスしている事がわかる¹⁰⁾。界面における残留応力が小さい程接着破壊、塗膜の剥離が起こり難いとされており、LSI封止剤にシリカ微粒子を充填する理由が残留応力から明らかにされた^{4,6)}。充填粒子の特性を変える事により界面を制御することができる。

2.2 微粒子充填系複合材料の充填微粒子への応力集中状態のX線回折法による評価

エポキシ樹脂中にAl微粒子を充填した粒子充填複合材料をモデルとした場合、この試料に外力を加えた場合、マトリックス樹脂から接着界面を通して結晶性微粒子に応力が伝えられて結晶が歪む事になる。マトリックス樹脂と微粒子の弾性率に応じて微粒子に応力が加わることになる。この微粒子上の応力と外力との比が応力集中係数である。

図5には、試料中の外力 σ_0 と粒子上の応力 σ を $\sin^2 \psi$ 法

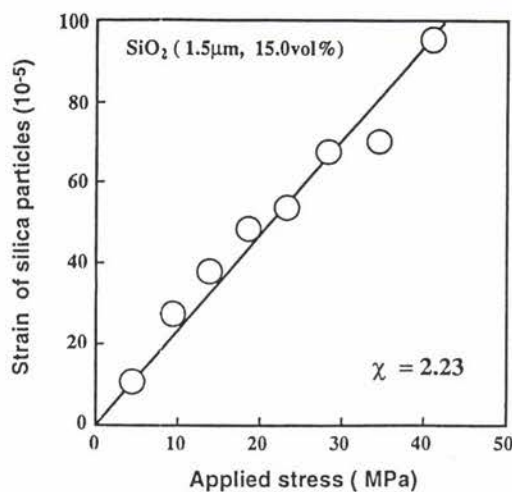
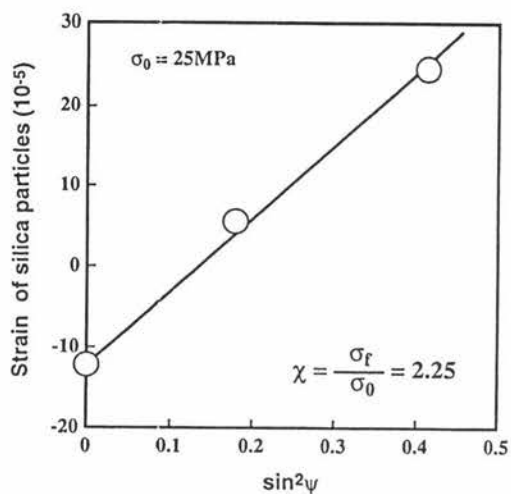
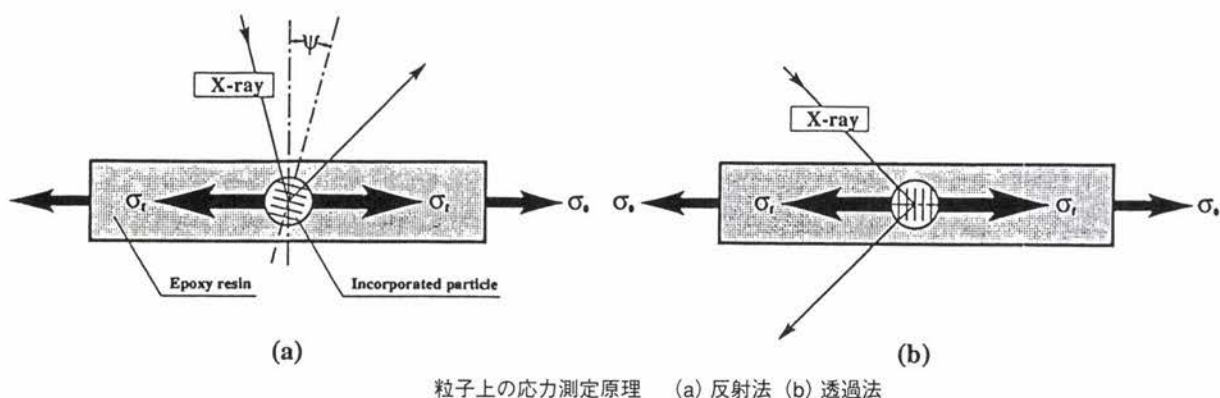


図5 粒子充填系複合材料中での粒子への応力集中の挙動

で解析した結果を示した。Al微粒子15体積%含有の場合、粒子上には2.3倍の応力が集中していることがX線回折法で明らかにされた¹¹⁾。塗装鋼板における塗膜の弾性率はエポキシ樹脂よりも更に小さく、塗装鋼板では残留応力は更に小さくなるので、実験室系のX線回折装置では測定制度上から細かな議論は苦しいが、放射光を利用すれば、測定制度上から、更に小さな残留応力が測定できるであろう。この測定については後ほど述べる。

2.3 繊維強化型複合材料の接着性と疲労特性のX線回折法による評価

繊維強化型複合材料においては繊維とマトリックス樹脂界面の接着性が複合材料の機能、性能を決定する最も重要な因子である。ここでは、これまで述べてきたX線回折法を界面の接着性と疲労特性を評価する方法について述べる。

図6には、繊維強化型複合材料の繊維に対して垂直方向に外力 σ_0 を加えた時に生じる繊維の結晶構造の歪みを測定する原理を示す¹²⁾。

図6 (b) に示す補強繊維の赤道反射の移動から結晶歪みを求め、結晶弾性率と積をとることにより、繊維に加わっている応力が算出できる。図7には、高強度ポリエチレン繊維を補強繊維としたエポキシ樹脂複合材料において、繊維の表面処理の有無によるポリエチレン繊維にかかる応力 σ と外力 σ_0 との関係を示した。

未表面処理繊維の場合には外力 σ_0 の増加に従い、繊維にかかる応力は増加するが、階段上に不連続となっている。これは、繊維表面と樹脂界面の接着性が十分でなく、外部応力が12 MPaで局所的な界面破壊を生じている事を意味している¹²⁾。一方、クロム酸による表面処理繊維の場合は繊維にかかる応力は大きくなり、かつ、局所的な界面破壊を起こす

事なく最終的な破壊に至る。この測定例からも明らかな様に、補強繊維が結晶性である限り、補強材とマトリックス間の接着性を評価する事ができる。

疲労特性評価、接着性評価と応力分布に関しては多くの手法が考案されている^{13, 14)}。図8には応力伝達挙動からの解析例を示した。

図8には、炭素繊維を補強材としたエポキシ樹脂複合材料を沸騰水中に浸漬した場合の浸漬前後の応力—歪み挙動を示した。同一外部応力に対して浸漬後は炭素繊維にかかる応力は明らかに低下している。これは水分子の接着界面への侵入とそれによる接着破壊を生じさせている事を意味している。しかも、単なる乾燥では元に戻す事はできない事を示している¹⁵⁾。

さらに、外部応力を繰り返し負荷した場合にも、応力伝達

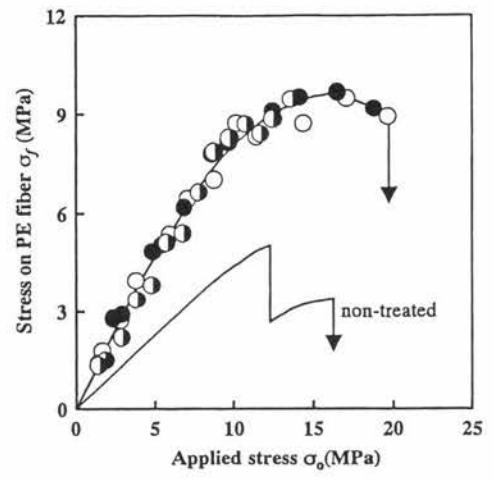


図7 接着性評価としてのX線回折法による外力(σ_0)と繊維にかかる応力(σ)
非表面処理ポリエチレン繊維とクロム酸処理
○：1分、●：8分、●：15分のポリエチレン繊維

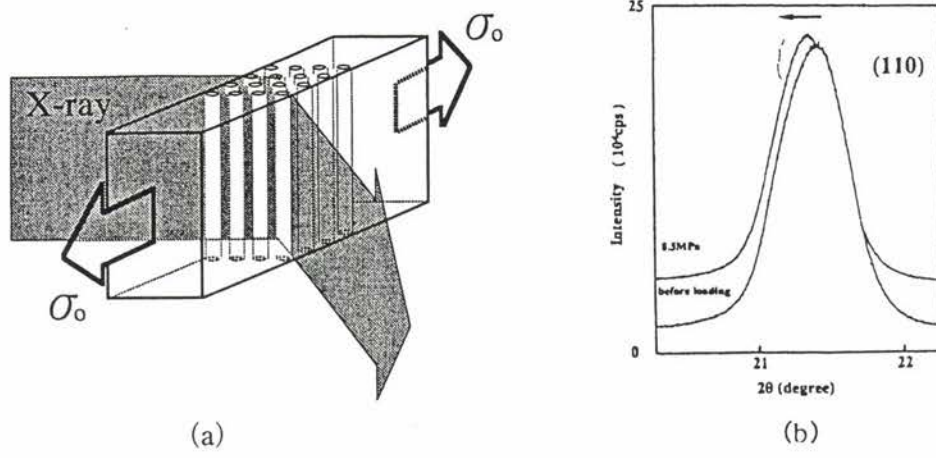


図6 繊維強化複合材料中での繊維とマトリックス界面の接着性評価の方法
(a) エポキシ樹脂中の繊維配向と外力 σ_0 の関係
(b) ポリエチレン繊維の(110)面反射の測定例

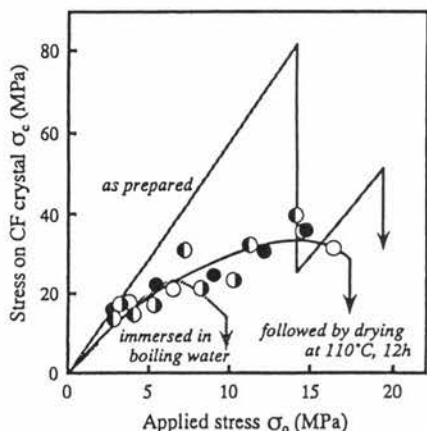


図8 炭素繊維/エポキシ樹脂界面の疲労特性

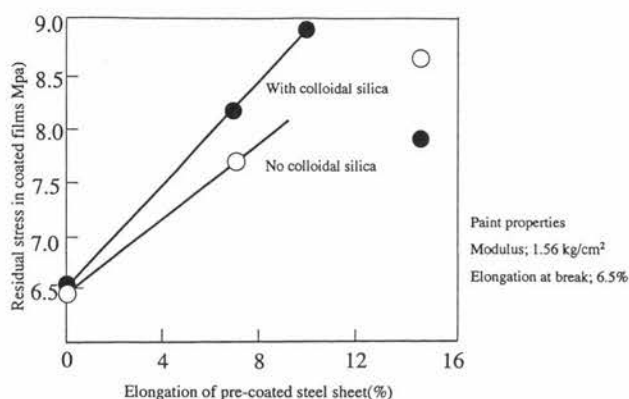


図9 塗膜の密着性と外力による塗膜中の応力の測定例

挙動から疲労状態が評価できることを明らかにしている。

また、破断応力の6割弱でも1000回の繰り返し応力下では、接着界面は明らかに疲労し、部分的に破壊されている事が明らかにされている¹⁶⁾。

このように応力伝達の様子をX線回折法で解析する事により接着性を評価する事ができる。

2.4 塗装鋼板における塗膜の密着性の放射光による評価の試み

Al/エポキシ樹脂界面の接着性評価として、残留応力の大小は接着性に対応している事を既に述べた。塗装鋼板に使われる塗料は大きな加工歪みに追従し、剥離する事が有ってはならないために、エポキシ樹脂に比べ弾性率が小さく破断伸びは大きい樹脂が使用されている。そのために、接着性が良好でも、発生する歪みは小さくなり、実験系装置では非常に測定が困難である。筆者らは鉄鋼協会の“表面処理鋼板の塗膜密着性機構解明および評価方法の確立”に関する研究会において多くの鉄鋼メーカー、大学、官の研究者との共同研究を行い、SPring-8の放射光を利用した残留応力測定から塗膜の密着機構と評価法の確立を現在試みている。測定結果は近く論文として発表されるはずであるが、測定結果の1例を図9に示す¹⁷⁾。

図から、非常に低い塗膜の弾性率にも関わらず、塗膜中の残留応力が測定できることが明らかである。塗膜片に一定歪みを加えた場合には塗膜の破断伸びまでは、接着性が良好な塗膜では鋼板に加えられた歪みが接着層を介して塗膜中へ伝達される結果、塗膜には引っ張り応力が発生する。塗膜の破断伸び以上の歪みを塗装鋼板に与えれば、部分的な塗膜のはく離が起こるために、逆に、塗膜中の応力が低下する。放射光の精密構造解析法を利用すれば、残留応力の測定から塗膜の密着性を評価することができるであろう。

3 おわりに

複合材料の界面に発生する残留応力のX線回折法による精密測定が複合界面の接着性、疲労特性等の評価に有用であることを筆者らの測定結果を中心に説明した。

複合材料の機能化、特性発揮には既に述べた如く、数多くの表面、界面分析装置が開発され、多種多様な面から分析・解析がなされているが、ここに述べたX線回折法の応用例が複合材料の機能・性能発揮の参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) 井本 稔：接着の化学，岩波新書，(1967)
- 2) 牧島象二：複合材料シンポジウム特別講演資料 I，(1968)
- 3) Hong. c. s.： Experiments for composite materials using optical fiber sensors，第24回複合材料シンポジウム，(1999)，9.
- 4) 例えば，中村吉伸，北山彰子，山口美穂，大久保政芳，松本恒隆：日本接着協会誌，24 (1988)，186，227，272.
- 5) K. Nakamae, S. Tanigawa and T. Matsumoto：Metallized Plastics 1, Ed. K. L. Mittal, Plenum Publishing Co., (1989)
- 6) 例えば，越智光一：日本接着協会誌，25 (1989)，372，越智光一：Polymer Preprints, Japan, 42 (1993)，105.
- 7) K. Nakamae, T. Nishino, X. Airu and S. Asaoka：J. Adhesion and Adhesives, 15 (1995)，15.
- 8) 改著X線応力測定法，日本材料学会編，養賢堂，(1981)，日本材料学会X線材料強度部門委員会編，X線応力測定法標準，(1997)
- 9) K. Nakamae, T. Nishino, X. Airu and T. Miyamo-

- to : J. Appl. Poly. Sci., 40 (1990), 2231.
- 10) K. Nishino, X. Airu, T. Matsumoto, K. Matsumoto and K. Nakamae : J. Appl. Polym. Sci., 45 (1992), 1239.
- 11) X. Airu, T. Nishino and K. Nakamae : Polymer, 33 (1992), 5167.
- 12) 西野 孝, 田中康夫, 中前勝彦 : 材料, 47 (1998), 293.
- 13) M. C. Andrews, R. J. Young, J. Mathy, A. A. Schaap and O. Grabandt : J. Compos. Mater., 32 (1998), 893.
- 14) Van Den Heuvel, P. W., T. Peijs and R. J. Young : J. Mater. Sci., Lett., 15 (1996), 1908.
- 15) T. Nishino, D. Hirokane and K. Nakamae : Composite Science and Technology, 21 (2001), 2455.
- 16) D. Hirokane, T. Nishino and K. Nakamae : ICCS, (1998)
- 17) K. Nakamae, K. Ishizuka, K. Izumi, N. Makino, Y. Iwamizu, M. Takahashi, Y. Kawamura, Y. Okumura, K. Maehara, M. Yoshikawa, K. Yoshida and S. Ando : 19th International Adhesion and Bonding Congress Swiss Bonding 05., May, 23-25, (2005)

(2005年10月25日受付)