

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656090

研究課題名(和文) 微視的その場観察による接着接合材の苛酷湿潤環境下における疲労劣化損傷機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of fatigue damage mechanism of adhesive bonding material in severe wet environment by in-situ microscopy

研究代表者

菅田 淳 (Sugeta, Atsushi)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60162913

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：実機の樹脂接着部材を用いて強度試験を行い実働水環境での長期使用により強度低下が生じることを明らかとした。フーリエ変換赤外分光光度計測により樹脂の加水分解率を測定した。最低強度保持率と加水分解率の間には良い相関があることがわかった。実機の強度低下は走行距離により定量評価できることも明らかにし、10万kmの走行距離で強度保持率は約0.5であった。実機を模擬できる吸水劣化試験条件を明確にするため、新品樹脂試験片の促進試験を実施した。結果として60～30日間の浸漬が実機の10万kmに対応することを明らかとした。また、実機と模擬試験の強度低下率と加水分解率の関係は良く一致し、促進試験の有効性が確認できた。

研究成果の概要(英文)：Strength tests were conducted using the actual resin adhesive under water environments in service. The strength decreased by degradation of resin. The hydrolysis of the resin was measured by a Fourier transform infrared spectrophotometric measurements. Good correlation between the minimum ration of strength reduction and the rate of hydrolysis was obtained. That the actual reduction in strength can be quantitatively evaluated by the traveling distance. And also, the strength reduction was found to be 0.5 in the distance of 100 000 km. In order to clarify the water absorption degradation test conditions that can simulate the actual, it was performed an accelerated test of the new resin test specimen. Test result under f 60 in 30 days was found to correspond to 100 000 km of actual as. In addition, the relationship between actual and strength reduction ratio of the practice test and the rate of hydrolysis is in good agreement, the effectiveness of the simulation test was confirmed.

研究分野：材料強度学

キーワード：疲労 接着接合 き裂進展 微視的観察 損傷機構 劣化現象 寿命評価 硬度

## 1. 研究開始当初の背景

原子力発電所の事故を契機にエネルギー問題がクローズアップされる現代において、航空機や自動車等の輸送機器の軽量化は益々重要性を増している。航空機に関しては、炭素繊維複合材料を大量に使用した B787 が就航し、自動車にもプロトタイプとして複合材料使用車が提案されている。しかしながら、強度特性や衝撃特性の観点から主要構造材は高強度鋼や高強度アルミニウム合金の使用が必要となるため、構造物として組み立てるには異種材料の接合技術の革新が必要となる。その一つの候補が樹脂接着材料であり、現在も多く利用されている。しかしながら、樹脂接着剤の欠点は湿潤環境下において吸水劣化現象が生じるという点である。この劣化現象は自動車の足回り部品や外板など苛酷湿潤環境に曝される部材への適用が困難であることを示している。対策としては完全に密閉することが考えられるが、高級車に限られ低コスト化が必要な普通車での適用は困難である。現在、自動車技術会では自動車メーカー、素材メーカー、樹脂メーカーによる樹脂劣化問題の共同研究がなされており、その解決は近々の課題である。連続的な吸水劣化過程の解明とそれに付随して発達する疲労損傷メカニズムを解明することで、耐環境性の高い樹脂接着技術が開発されることが期待される。

## 2. 研究の目的

多種多様な材料の機器・構造物への適用により、従来の溶接等の接合技術が適用できない場合が増え、樹脂接着技術が着目されている。使用範囲は広がっているものの、自動車のような苛酷湿潤環境に曝される部材へ適用した場合には顕著な接着樹脂の吸水劣化が生じ、疲労強度が極端に低下する。しかしながら、吸水劣化過程のメカニズムや劣化状態での疲労損傷発達メカニズムに関しては全く知見が得られていないのが現状である。そこで本研究では湿潤環境下における薄膜接着剤の吸水劣化状態に応じた静的ならびに疲労強度特性の遷移を評価することを目的とする。

また、研究開始時には計画していなかったが、模擬的環境による樹脂劣化がどの程度実環境を模擬できているのかを把握するために自動車技術会疲労信頼性部門委員会との合同研究テーマとして実機の樹脂部材の劣化度合いについての調査を行うことを目的として追加した、

## 3. 研究の方法

実験室レベルの試験は、水の温度を 40℃、60℃、80℃の3種類とし、浸水時間を1日、3日、7日、14日、30日、45日、60日に設定して浸漬した試験片を用いて強度特性の劣化状態を把握した。また、当初計測を予定していた硬度は劣化状態により変化があまり顕著でなかったため、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) により加水分解量を測定し、強度劣化との対応を考察した。

実機における樹脂劣化調査は、自動車技術会疲労信頼性部門委員会の協力を得て、代表的な3車種について、経過年数を2水準、使用地域を2箇所選定し、ドアヘミング部の樹脂接着部から試験片を切り出して、強度特性を調べるとともに FT-IR により加水分解量を測定し、強度劣化との対応を考察するとともに、実験データとの比較を行った。

## 4. 研究成果

### (1)実車体樹脂接合部の強度劣化調査結果

メーカーによって使用する接着樹脂が異なることを考慮して代表的な3車種について樹脂の劣化調査を行った。使用地域としては、温度、雨量や融雪剤の有無を考慮して九州地区と北海道地区とした。また、使用年数は7年程度(走行距離で6万 km 程度)、10年程度(走行距離で10万 km 程度)の2水準についてドアのヘミング部を回収し、そこから切り出した試験片により強度試験を行った。作成した試験形状を図1に示す。また、比較のため、それぞれの車種に用いられている接着剤により同一形状のラップシエ試験片を作製し強度試験を行った。

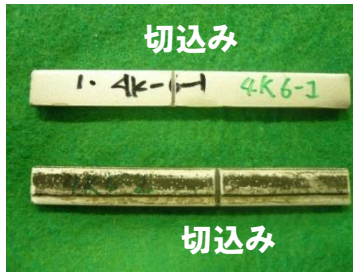


図1 実機接着部材ラップシエア試験片

強度試験結果について車種間の差異は少なかった  
ので、代表的な1車種について結果を示す。図2は  
新品比較材の引張-荷重変位曲線と破断面写真であ  
る。延性的な破壊挙動を示していることが分かる。  
また、破面には接着剤が全面に観察され凝集破壊で  
あることが分かった。

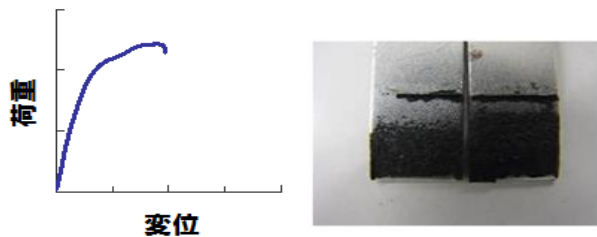


図2 新品の強度試験結果

B車	北海道	九州
F-S 線図		
破断面		
破壊状態	CF30% AF70%	CF20% TCF~AF80%

図3 実機試験片の強度試験結果

図3に実機試験片の引張-荷重変位曲線と破断面  
写真示す。新品に比べて強度低下が行っていること  
が分かる。また、凝集破壊の割合は20~30%に低下  
し、接着剤と母材との界面で破壊が生じ割合が増え  
ていることがわかる。フランジ内部及び破壊面にさ

びが認められている。北海道地区と九州地区での差  
異は顕著ではないことが分かった。

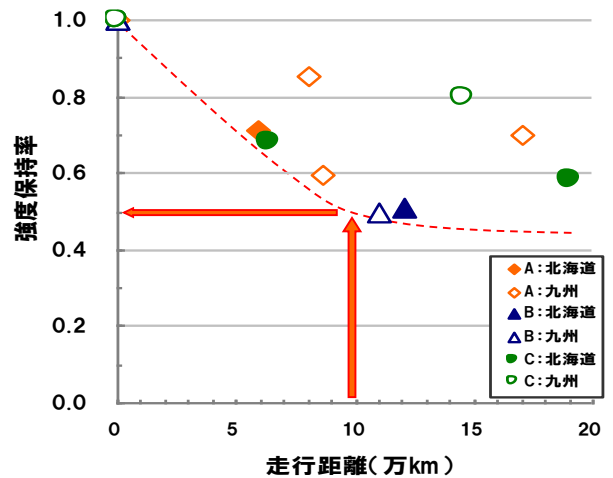


図4 強度保持率と走行距離の関係

図4に全調査対象の強度保持率と走行距離の関係  
を示す。強度保持率と経過年数の関係も求めたが、  
バラツキが大きく、走行距離の方がある程度の相関  
が得られた。全体的な傾向としては、回収地域や接  
着剤による違いは認められていない。図中の破線は  
最低強度となるデータを包絡した曲線であり、最低  
保障強度を示している。走行距離10万kmで強度保  
持率0.5程度であることが明らかとなった。

樹脂の劣化状態を定量的に評価する方法としてフ  
ーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) により加水分解  
度合いの測定を行った。図5中の上側に新品の結果  
を、下側の吸水劣化した樹脂の測定結果を示す。

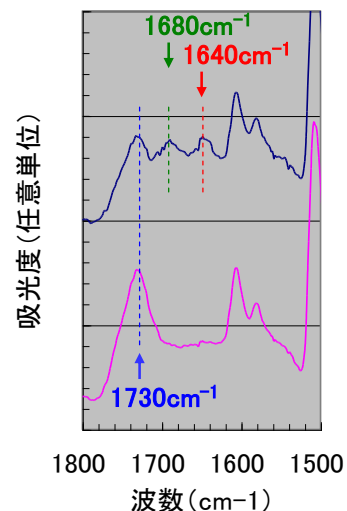


図5 フーリエ変換赤外分光光度計測結果

上側の新品では1680cm<sup>-1</sup>付近にピークが認められ、  
これは尿素結合もしくはアミド結合の C=O 伸縮

ピークに対応している。一方、吸水劣化樹脂では  $1730\text{ cm}^{-1}$  付近にピークが認められ、これはカルボキシル基の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮ピークに対応している。すなわち、吸水により尿素結合もしくはアミド結合が加水分解されていることを意味している。

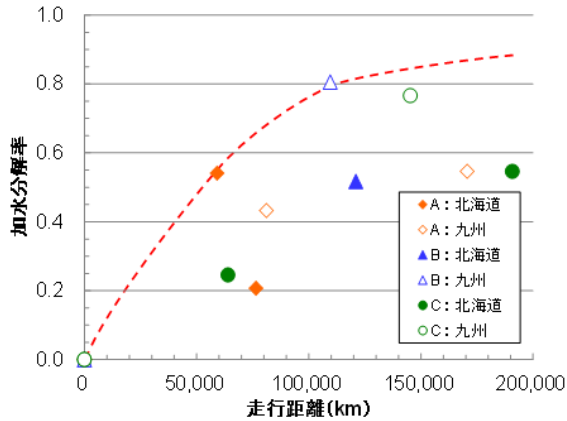


図 6 加水分解率と走行距離の関係

図 6 は FT-IR のピーク値強度の比により加水分解度合いを求めそれを正規化した加水分解率と走行距離の関係を示したものである。走行距離に応じて加水分解率が上昇している傾向が認められる。

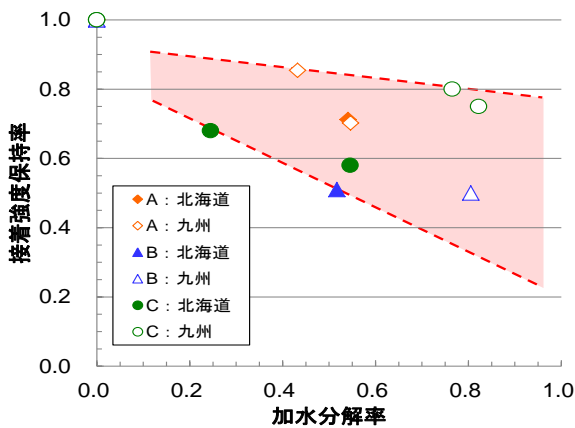


図 7 加水分解率と強度保持率の関係

図 7 は強度試験より得られた強度保持率と FT-IR 計測から求められた加水分解率の関係を示したものである。バラツキは大きいものの加水分解率の増加につれて強度保持率が低下していく傾向が認められ、接着剤の劣化状態の定量的評価法として加水分解量は一つの指標となることが明らかとなった。

## (2) 吸水劣化促進試験結果

吸水劣化促進試験は、水温度と浸漬時間を種々変化させ劣化状態を変化させることで浸漬条件と強度低下の関係調べた。

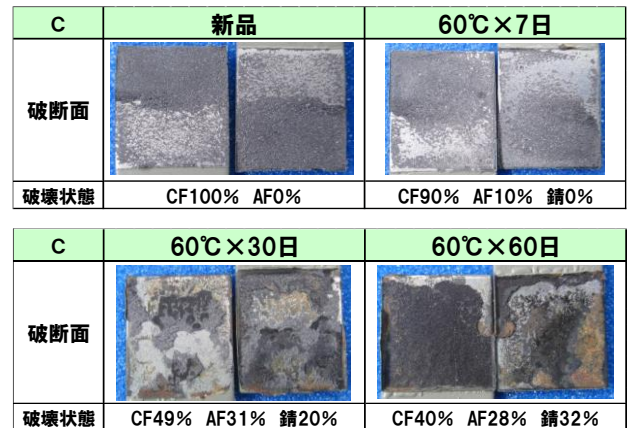


図 8 吸水劣化促進試験片の破断面写真

図 8 は代表的な破断面写真を示したものである。新品は全面的に凝集破壊により破壊が生じているのに対して、劣化度合いが進行するにつれて界面破壊の割合が増加しており、実機と近い破壊様相を呈することが分かる。

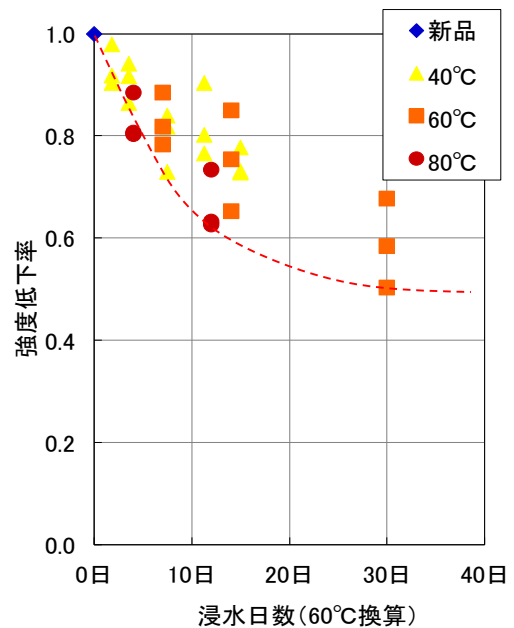


図 9 強度低下率と浸水日数の関係

図 9 に示す浸水日数による強度低下は、図に見られるように日数が増加するとともに顕著になり、温度が高いほど低下量が多いことが認められる。前述した 10 万 km に対応する強度低下率 0.5 は、促進試験の条件としては温度 60°C 環境に 30 日間の浸漬に対応することがわかった。このことより、接着剤の

劣化状態の保証試験としては、この条件が適切であると判断される。

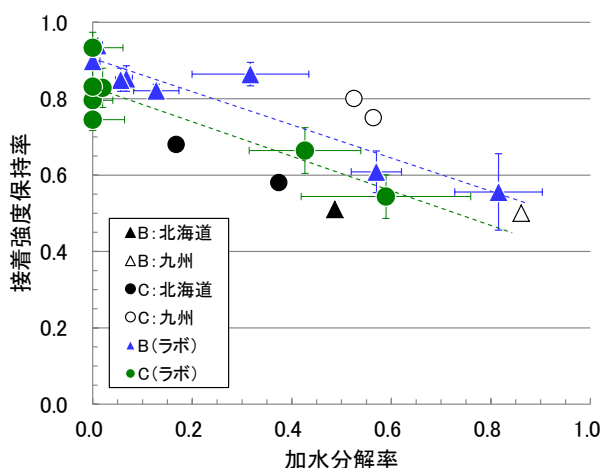


図 10 加水分解率と強度保持率の関係

図 10 は実機試験片と吸水劣化促進試験の結果を、強度保持率と加水分解率の関係で整理したものである。バラツキはあるものの実験結果は実機試験片の結果に良く一致しており、妥当な促進試験法であることが確認された。また、疲労試験結果も同程度の強度劣化を示した。今後は、加水分解等の劣化メカニズムを詳細観察により明らかにする必要がある。

## 5. 主な発表論文

[学会発表] (計 2 件)

1. 小林敏雄, 井口博行, 梅村俊文, 曾 敏, 花井洋志, 山本研一, 江口達也, 菅田 淳, 車体における接着接合部の経年劣化による影響調査, 自動車技術会シンポジウム, 25-30, 2013 年 11 月 20 日, 東京
2. 小林敏雄, 井口博行, 梅村俊文, 曾 敏, 清水寛文, 山本研一, 江口達也, 菅田 淳, 車体における接着接合部の経年劣化による影響調査(第 2 報), 自動車技術会 2014 年春季大会講演会, 1-4, 2014 年 5 月 18 日, 横浜

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅田 淳 (SUGETA ATSUSHI)

広島大学 大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60162913