

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

利用分子動力學模擬

探討黏著接合強度及其破壞模式

Using Molecular Dynamics Simulation to

Investigate the Adhesive Joint Strength and Failure Mechanism

研究生：高菁穗

指導教授：蔡佳霖 博士

中華民國一〇〇年七月

利用分子動力學模擬探討黏著接合強度及其破壞模式  
Using Molecular Dynamics Simulation to Investigate the Adhesive  
Joint Strength and Failure Mechanism


研究生：高菁穗

Student : Jing-Suei Gao

指導教授：蔡佳霖

Advisor : Jia-Lin Tsai

國立交通大學  
機械工程學系  
碩士論文



A Thesis  
Submitted to Department of Mechanical Engineering  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Mechanical Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇〇年七月

# 利用分子動力學模擬探討黏著接合強度及其破壞模式

學生：高菁穗

指導教授：蔡佳霖 博士

國立交通大學機械工程學系碩士班

## 摘要

本研究主要目的為探討接合面粗糙度及黏著劑厚度，對黏著接合強度及破壞模式的影響。本文選用聚乙烯做為黏著劑(adhesive)，金屬板為黏著物(adherend)當例子，透過分子動力學(molecular dynamics, MD)模擬，分別施加拉伸及剪力負載於黏著接合上，而其中剪力負載又可依粗糙表面的方向分為縱向及橫向兩種。結果發現當黏著接合承受拉伸負載時，由於粗糙接合面會導致介面應力集中，使得黏著接合拉伸強度降低，並且發生接合面破壞。而提升黏著接合的接著強度，破壞模式會轉變為黏著劑破壞，此時若接合面為平滑表面或低粗糙度表面，其拉伸強度並無太大的差異，但是當粗糙度較高時，則會影響黏著劑的內部分子密度排列，使其黏著接合拉伸強度降低。基本上黏著劑厚度對以接合面破壞為主的黏著接合強度沒有影響；而當破壞模式為黏著劑破壞時，因為不同厚度的黏著劑，其分子

密度分佈有明顯的不同，導致當黏著劑較厚時，黏著接合拉伸強度有下降的趨勢。

當黏著接合承受橫向剪力負載時，由於黏著物的粗糙表面與黏著劑之間的互鎖效應(interlocking effect)，粗糙接合面可大幅提升黏著接合橫向剪力強度。當接合面為平滑表面或低粗糙度表面時，其破壞模式均為接合面破壞，因此黏著劑厚度對其橫向剪力強度無明顯的影響；但是當接合面粗糙度較高時，其破壞模式轉變為黏著劑破壞，且受到接合面粗糙度的影響，其黏著劑分子密度分佈較為均勻，並未隨厚度的影響而有所改變，使得不同厚度的橫向剪力強度幾乎一致。當黏著接合承受縱向剪力負載時，增加接合面粗糙度會提升介面的接觸面積，使得縱向剪力強度亦會隨之上升；此外，由於破壞模式為接合面破壞，因此黏著劑厚度與縱向剪力強度之間無明顯的趨勢。

# **Using Molecular Dynamics Simulation to Investigate the Adhesive Joint Strength and Failure Mechanism**

Student : Jing-Suei Gao

Advisor : Dr. Jia-Lin Tsai

Department of Mechanical Engineering

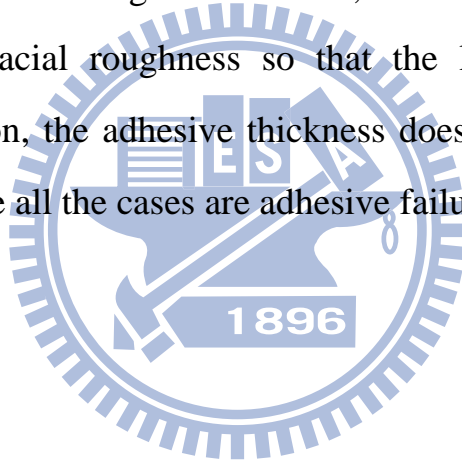
National Chiao Tung University

## **Abstract**

This research aims to investigate the effect of interfacial roughness and adhesive thickness on adhesive joint strength as well as failure mechanism by using molecular dynamics simulation. The polyethylene (PE) is adhesive and metal plates are adherend. The strength of adhesive joints is determined by applying tensile and shear loading on adhesive joint. In addition, the shear loading includes transverse and longitudinal according to the rough interface direction. When joints are loaded in tension and adhesive failure, because rough interface would cause the stress concentration on the interface, the adhesive joint strength would decrease accordingly. When the failure mode is cohesive failure, the tensile strength has no significant difference between smooth interface and low rough interface joint. The high rough interfacial surface would affect the density distribution of PE polymer resulting in the reduction of adhesive joint strength. In addition, the adhesive thickness basically does not influence the strength when the failure mode is adhesive failure. For cohesive failure, because the adhesive density distributions are

influenced by the adhesive thickness, the thicker adhesive exhibits the lower adhesive joint strength.

When joints are loaded in transverse shear, the rough interface increases the transverse shear strength because of the interlocking effect between adherend and adhesive. When the interface are smooth and low roughness, the adhesive thickness does not effect on transverse shear strength since the failure mode are adhesive failure. High roughness lead to the adhesive density distribution more uniform so that the failure mode becomes cohesive failure and the transverse shear strength are almost same although the adhesive thicknesses are different. When joints are loaded in longitudinal shear, the contact area can be increased by raising the interfacial roughness so that the longitudinal shear strength increases. In addition, the adhesive thickness does not affect the longitudinal shear strength because all the cases are adhesive failure.



## 致 謝

感謝指導教授 蔡佳霖博士兩年來細心的教誨，並且在研究的過程中不斷的給予建議以及指導，使得論文能夠順利完成，在此致上由衷的感謝。同時感謝清華大學動機系葉孟考教授、逢甲大學航太與系統工程學系郭文雄教授撥冗擔任學生口試委員，並且給予寶貴的建議，使得此篇論文更加完善。

感謝學長曾世華、王泰元及謝孟哲，對於課業及研究給予我許多的協助與指導，也感謝實驗室所有的夥伴們，一直以來的幫忙與協助，因為有你們，讓我的研究生活增添了許多色彩。

感謝所有好朋友的陪伴與支持，讓我的生活充滿的歡笑。最後要感謝的是我的家人，一路以來的支持鼓勵以及栽培，讓我能夠無憂無慮的全心投入於研究之中。感謝所有曾經幫助過我的人，謝謝你們。

# 目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vi
圖表目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
1.1 研究動機與文獻回顧.....	1
1.2 研究目標及方法.....	6
第二章 研究方法與步驟.....	8
2.1 分子動力學模擬.....	8
2.1.1 勢能函數與截斷半徑.....	8
2.1.2 運動方程式.....	11
2.1.3 週期性邊界條件.....	12
2.1.4 系綜(Ensemble)之選擇.....	13
2.2 黏著接合分子動力學模擬.....	14
2.2.1 勢能函數.....	14
2.2.2 分子模型之建構.....	18
2.2.3 黏著接合強度模擬.....	20
2.2.4 破壞模式.....	23



第三章 黏著接合拉伸強度及其破壞模式.....	24
3.1 接合面粗糙度對拉伸強度及破壞模式的影響 .....	24
3.2 接著強度 $u_{mp}$ 對拉伸強度及破壞模式的影響.....	29
3.3 黏著劑厚度對拉伸強度及破壞模式的影響 .....	32
第四章 黏著接合剪力強度及其破壞模式.....	35
4.1 橫向剪力負載.....	35
4.1.1 接合面粗糙度對橫向剪力強度及破壞模式的影響 .....	35
4.1.2 黏著劑厚度對橫向剪力強度及破壞模式的影響 .....	37
4.2 縱向剪力負載.....	37
4.2.1 接合面粗糙度對縱向剪力強度及破壞模式的影響 .....	38
4.2.2 黏著劑厚度對縱向剪力強度及破壞模式的影響 .....	38
第五章 結論 .....	40
參考文獻.....	42
附表 .....	46
附圖 .....	50

## 圖表目錄

表 2.1 平衡後模擬室的 z 方向邊長 .....	46
表 3.1 黏著劑厚度為 4nm 且金屬與 PE 間接著強度 $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$ 之拉伸強度 .....	47
表 3.2 黏著物(Al)及黏著劑(PE)材料性質 .....	47
表 3.3 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合拉伸強度 .....	47
表 3.4 金屬與 PE 接合面為平滑表面(R=0)的拉伸強度 .....	48
表 3.5 金屬與 PE 接合面粗糙度 R=0.2 的拉伸強度 .....	48
表 3.6 金屬與 PE 接合面粗糙度 R=0.4 的拉伸強度 .....	48
表 4.1 金屬與 PE 接著強度 $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$ 的橫向剪力強度 .....	49
表 4.2 金屬與 PE 接著強度 $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$ 的縱向剪力強度 .....	49
圖 2.1 二體勢能函數其能量與兩顆原子間距離關係圖 .....	50
圖 2.2 截斷半徑示意圖 .....	50
圖 2.3 Verlet 表列法示意圖 .....	51
圖 2.4 Cell link 表列法示意圖 .....	51
圖 2.5 主胞室與映像胞室示意圖 .....	52
圖 2.6 黏著接合結構單位晶胞(unit cell) .....	52
圖 2.7 聚乙烯單體 .....	53
圖 2.8 鍵結能示意圖：(a)延展鍵結勢能(stretch bond)、(b)角度鍵結勢能 (angle bond)及(c)扭轉鍵結勢能(torsion bond) .....	53

圖 2.9 不同粗糙度之金屬接合面：(a)平滑接合面 (b)粗糙接合面 .....	54
圖 2.10 建立黏著接合結構的模擬流程圖 .....	54
圖 2.11 黏著接合壓縮前之初始結構.....	55
圖 2.12 黏著接合結構之拉伸負載.....	55
圖 2.13 黏著接合結構之剪力負載.....	56
圖 2.14 黏著接合結構之橫向剪力負載.....	56
圖 2.15 黏著接合結構之縱向剪力負載.....	57
圖 2.16 黏著接合破壞模式示意圖：(a)黏著劑破壞、(b)接合面破壞、(c) 黏著物破壞.....	57
圖 3.1 平滑接合面，黏著劑厚度為 4nm 之應力-應變關係圖( $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$ ) .....	58
圖 3.2 黏著劑厚度 4nm 之接合面粗糙度與拉伸強度關係圖 ( $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$ ).....	58
圖 3.3 黏著劑厚度 4nm，不同接合面粗糙度之應力-應變圖 .....	59
圖 3.4 黏著劑厚度為 4nm 之平滑接合面(R=0)黏著接合受拉伸負載之變 形圖，其應變分別為(a)0%、(b)10.1%、(c)12%及(d)40% .....	59
圖 3.5 黏著劑厚度為 4nm 之粗糙接合面(R=0.2)黏著接合受拉伸負載之 變形圖，其應變分別為(a)0%、(b)8.6%、(c)12%及(d)40% .....	60
圖 3.6 黏著劑厚度為 4nm 之粗糙接合面(R=0.4)黏著接合受拉伸負載之 變形圖，其應變分別為(a)0%、(b)10.4%、(c)14%及(d)40% .....	60
圖 3.7 黏著劑厚度為 4nm 之金屬與 PE 分離起始位置示意圖.....	61
圖 3.8 有限元素模型的幾何及邊界條件.....	61

圖 3.9 有限元素分析之接合面粗糙度 $R=0.2$ 的 $y$ 方向應力( $\sigma_{yy}$ ).....	62
圖 3.10 有限元素分析之接合面粗糙度 $R=0.4$ 的 $y$ 方向應力( $\sigma_{yy}$ ).....	62
圖 3.11 含裂紋之黏著接合模型 (a)裂紋位於平滑接合面的上層金屬與 PE 之間(b)裂紋位於粗糙接合面的上層金屬波峰與 PE 之間 (c) 裂紋位於粗糙接合面的上層金屬波谷與 PE 之間.....	63
圖 3.12 裂紋位於上層金屬波谷與 PE 間之黏著接合有限元素模型網格...	63
圖 3.13 以八節點元素進行應變能釋放率計算.....	64
圖 3.14 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合拉伸強度 .....	64
圖 3.15 黏著劑厚度為 4nm 且 $u_{mp} = 0.25u_{mp}^0$ 之黏著接合受拉伸負載之變 形圖，(a) $R=0$ 、(b) $R=0.2$ 及(c) $R=0.4$ .....	65
圖 3.16 黏著劑厚度為 4nm 且 $u_{mp} = 4.0u_{mp}^0$ 之黏著接合受拉伸負載之變形 圖，(a) $R=0$ 、(b) $R=0.2$ 及(c) $R=0.4$ .....	66
圖 3.17 黏著劑密度之子體積示意圖.....	67
圖 3.18 黏著劑厚度為 4nm 之分子密度分佈，其接合面粗糙度為 (a) $R=0$ 、(b) $R=0.2$ 及(c) $R=0.4$ .....	68
圖 3.19 平滑接合表面之黏著劑厚度與拉伸強度關係圖.....	69
圖 3.20 平滑接合表面之黏著劑分子密度分佈圖，其黏著劑厚度分別為 (a)3nm、(b)4nm 及(c)6nm.....	70
圖 3.21 黏著劑厚度與拉伸強度關係圖 ( $R=0.2$ ).....	71
圖 3.22 黏著劑厚度與拉伸強度關係圖 ( $R=0.4$ ).....	71
圖 4.1 黏著劑厚度 4nm，其接合面粗糙度與橫向剪力強度關係圖 .....	72
圖 4.2 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合受橫向剪力負載，在不同應變下的	

變形圖，其接合面粗糙度為(a)R=0、(b)R=0.2 及(c)R=0.4.....	73
圖 4.3 黏著劑厚度為 4nm 之分子密度分佈 (a)R=0.2、(b)R=0.4 .....	74
圖 4.4 不同接合面粗糙度，其黏著劑厚度與橫向剪力強度關係圖 .....	74
圖 4.5 接合面粗糙度 R=0.4 之密度分佈，黏著劑厚度分別為(a)3nm、 (b)4nm 及(c)6nm .....	75
圖 4.6 黏著劑厚度 4nm，其接合面粗糙度與縱向剪力強度關係圖 .....	76
圖 4.7 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合受縱向剪力負載，在不同應變下的 變形圖，其接合面粗糙度為(a)R=0.2 及(b)R=0.4 .....	76
圖 4.8 不同接合面粗糙度，其黏著劑厚度與縱向剪力強度關係圖 .....	77



# 第一章 緒論

## 1.1 研究動機與文獻回顧

黏著接合(adhesive joint)長久以來被廣泛的應用在航空、汽車、電子封裝等領域之中，因此探討黏著接合強度至今仍是一項熱門的研究課題，而黏著接合強度可藉由改變黏著物(adherend)表面的形態[1-7]、黏著劑(adhesive)厚度[8-18]等方式加以改善。近年來，由於奈米科技的蓬勃發展，各種材料皆以奈米化為目標，黏著接合的尺寸亦縮小至奈米等級，而目前以實驗的方式進行奈米尺度的黏著接合研究仍有困難。為了能夠了解黏著接合結構微觀的物理現象，我們藉由分子動力學(molecular dynamics, MD)模擬，探討不同變因對其結構強度及破壞模式的影響。

Uehara與Sakurai[1]以五種不同的黏著劑，搭配碳鋼製成黏著接合試片，探討接合面粗糙度對其結構拉伸強度的影響，結果顯示，接合面粗糙度介於 $3\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ ，其黏著接合有最大的拉伸強度。Şekercioğlu等人[2]的研究結果顯示接合面粗糙度為 $1.5\mu\text{m}$ - $2.5\mu\text{m}$ 有最佳的剪力強度，當粗糙度小於 $1.5\mu\text{m}$ ，由於黏著物表面與黏著劑的互鎖效應(interlocking)較差，使得強度下降；當粗糙度大於 $2.5\mu\text{m}$ ，由於接合表面過於粗糙，導致黏著劑無法完全擴散至黏著物表面，使得剪力強度隨粗糙度增加而降低。Prolongo等人[3]利用環氧樹脂黏著劑接合鋁片製成搭接試片，以不同粗糙度的金鋼砂紙研

磨鋁片表面，探討不同表面粗糙度對其黏著剪力強度的影響，結果顯示，粗糙度為 $3\mu\text{m}$ 時，有最大的剪力強度；當粗糙度大於 $3\mu\text{m}$ ，其剪力強度幾乎保持一個定值，強度並未隨粗糙度提升而增強，此現象是由於金屬表面的尖峰密度(density of summits)在粗糙度大於 $3\mu\text{m}$ 後有明顯的上升，尖峰與尖峰之間的距離縮小，因此在製作試片的過程中，氣泡容易殘留在黏著劑與鋁片之間，影響結構的強度。Jiang等人[4]探討矽玻璃與PAA樹脂接合面粗糙度對其剪力強度的影響，研究發現當矽玻璃之表面粗糙度範圍在 $40\text{nm}$ - $60\text{nm}$ ，有最高的剪力強度，相較於平滑接合面，其剪力強度提升了369%。除此之外，Jiang等人的研究亦發現接觸面積的多寡對於剪力強度並無明顯的影響，影響較劇的是黏著物與黏著劑之間的互鎖效應，黏著物表面尖峰的坡度越陡峭，其黏著接合強度越高。Borsellino等人[5]以鋁搭配四種不同黏著劑，包含兩種不同的聚酯樹脂(polyester resin)、乙烯酯樹脂(vinylester resin)以及環氧樹脂(epoxy)製成單邊搭接試片，探討不同黏著劑其接合面粗糙度對結構剪力強度的影響，結果顯示，不同黏著劑其粗糙度對剪力強度的影響不盡相同，但是皆存在一個最佳的表面粗糙度，使得結構有最佳的剪力強度。由以上的文獻可以發現，藉由改變接合面粗糙度可有效的改善黏著接合的強度，但是其最佳的粗糙度會隨所選用的材料不同而有所差異。除了利用實驗的方式探討接合面粗糙度對黏著接合強度的影響外，Rottler與Robbins[6]利用分子動力學模擬，將接合面分為平滑及粗糙

表面兩種，探討接合面幾何形態對黏著接合強度的影響，研究結果顯示，若破壞模式為接合面破壞，受力模式為拉力時，粗糙接合面的強度會略低於平滑接合面的強度；受力模式為剪力時，在粗糙接合面會有較佳的強度，並且能夠有效避免接合面滑動的產生。

黏著接合結構接合面的形態除了以黏著物的表面粗糙度分類外，Silva 等人[7]在黏著物的接合表面刻上不同角度的刻痕，比較其刻痕角度對強度的影響。若以脆性材料做為黏著劑，除刻痕角度為  $0^\circ$  的試片強度無增加外，其餘不同刻痕角度皆可增加結構的強度，其中又以  $45^\circ$  交叉刻痕及  $90^\circ$  交叉刻痕強度提升最為明顯。由於無刻痕的接合面其破壞模式為接合面破壞，而有刻痕的接合面會使得其破壞模式轉為混合破壞，因此能夠提升黏著接合強度。而以延性材料做為黏著劑，由於其破壞模式接近黏著劑破壞，因此刻痕方向對強度較無明顯的影響。

由研究發現黏著劑的厚度對於黏著接合強度亦有所影響[8-18]，Objois 等人[8]以環氧樹脂黏著低碳鋼製成斜接(scarf joint)試片，探討黏著劑厚度對黏著接合強度的影響，結果顯示，當厚度介於 0.1mm 至 1mm 之間，黏著接合強度會隨厚度降低而增加。Silva 等人[9,10]以搭接試片進行黏著接合強度試驗，結果顯示黏著劑的厚度越小，其黏著接合剪力強度越高。

Arenas 等人[11]以丙烯酸黏著劑接合鋁片製成單邊搭接試片，探討黏著劑厚度對結構剪力強度的影響，研究結果顯示，當黏著劑厚度在



0.4mm-0.8mm之間，結構的破壞模式為黏著劑破壞，當黏著劑厚度增加其剪力強度會隨之下降；當黏著劑厚度小於0.4mm，其破壞模式會轉為接合面破壞，厚度對其強度影響則較不明顯。Banea與Silva[12]藉由單邊搭接試驗探討聚胺甲酸酯(PU)及矽氧橡膠(silicone rubber)兩種不同黏著劑對強度的影響，其研究結果顯示，以聚胺甲酸酯作為黏著劑，無論厚度為何，破壞模式皆為黏著劑破壞，增加黏著劑厚度其黏著強度會隨之下降；但是在矽氧橡膠作為黏著劑的試驗中，黏著劑厚度為1mm的強度卻高於0.5mm，黏著劑厚度為0.5mm的試片，其破壞模式以接合面破壞為主，而厚度為1mm的試片破壞模式則是以黏著劑破壞為主。Taib等人[13]的研究發現黏著劑厚度較薄時，其破壞模式為混合破壞，因此結構的破壞強度較高，反之當黏著劑厚度較厚，其破壞模式為單純的接合面破壞，破壞強度較低。由文獻[11-13]可以發現，黏著劑厚度會影響黏著接合的破壞模式，造成黏著接合強度亦會有所不同。

除了以實驗的方式探討黏著劑厚度對黏著接合強度的影響外，Gleich等人[14]以有限元素法分析黏著接合結構中黏著劑與黏著物介面間的應力分佈，借此探討黏著劑厚度對結構破壞負荷的影響。結果顯示，當黏著劑厚度大於0.3mm時，黏著劑與黏著物介面間的最大應力會隨黏著劑厚度增加而隨之上升，作者認為此介面應力分佈為影響結構破壞負荷的重要因素。Kahraman等人[15]以環氧樹脂黏著劑接合鋁片製成搭接試片，結合了實驗與

有限元素分析，探討黏著劑厚度對結構強度的影響，結果顯示黏著劑厚度增加，其結構的剪力強度會隨之下降。Davies等人[16]分別給定黏著接合三種不同方向的負載，包含拉伸負載、剪力負載及拉伸/剪力負載，研究結果發現，無論何種方向的負載，其強度皆會隨黏著劑的厚度減少而增加，此外，由有限元素分析的結果可以發現，黏著劑厚度越厚，其邊界的應力越高，使得強度降低。而Burst等人[17]亦利用實驗與有限元素分析探討黏著接合強度，實驗部份的結果顯示，當黏著劑厚度增加，其拉伸強度會隨之降低，而有限元素分析的結果顯示，當黏著劑厚度增加，其沿厚度方向的拉伸應力分佈越不均勻，使得黏著接合強度亦隨之下降。另外，Burst等人的研究亦探討了黏著劑厚度對剪力強度的影響，結果顯示厚度對於剪力強度的影響較不明顯。除此之外，Adnan及Sun[18]藉由分子動力學模擬發現隨著黏著劑的厚度增加，其破壞強度會隨之下降，主要原因為密度的影響。由於黏著劑與黏著物之間凡得瓦力的作用，使得靠近黏著物表面的黏著劑密度相較於核心區域來的高，密度較高的區域為「凡得瓦力影響區」，而高密度區域可以阻止黏著劑孔洞的擴張，當黏著劑厚度增加時，其凡得瓦力影響區占整體黏著劑的比例會降低，使得黏著接合強度亦隨之下降。Awasthi等人[19]利用分子動力學探討碳板與PE分子介面間的現象，藉由移動碳板得知結構的強度，結果發現破壞的位置皆位在PE分子中，且PE的厚度越厚，結構的強度會下降，但是當PE的厚度大於某一個臨界值，結構的強度就與

PE的厚度無關，不會隨厚度增加而下降。

除了黏著接合強度外，黏著接合的破壞模式也是許多學者研究的重點。Adnan 及 Sun[18]以分子動力學模擬，藉由改變黏著物與黏著劑兩者間的凡得瓦勢能參數，模擬不同介面接著強度對破壞模式的影響。當黏著物與黏著劑之間的接著強度較弱時，破壞的位置大多位在接合面上，屬於接合面破壞；反之，當兩者接著強度較高時，破壞的位置大多在黏著劑上，屬黏著劑破壞。Kulmi 及 Basu[20]的研究發現黏著劑分子鏈的長度也會對於黏著接合破壞模式有所影響，當黏著劑分子鏈較長時，由於不同分子鏈之間的糾結程度較高，黏著劑本身不容易發生破壞，因此破壞模式為接合面破壞；當分子鏈較短時，破壞的模式則轉為混合型破壞，在結構完全破壞前，靠近接合面的黏著劑會有纖維化的現象。

## 1.2 研究目標及方法

本研究主要目的為藉由分子動力學模擬，探討奈米尺度下黏著接合(adhesive joint)其接合面表面粗糙度、黏著劑與黏著物的接著強度及黏著劑厚度對黏著接合強度的影響，模擬所使用的黏著物為金屬板，黏著劑則為聚乙烯(polyethylene, PE)。

研究方法與步驟將在第二章詳述，第二章分為兩個部份，第一部分將介紹分子動力學的基本理論，對分子動力學的計算方法做一個簡單的說明，包含勢能函數、截斷半徑、運動方程式、周期性邊界條件及系綜等；

第二部份為黏著接合的分子動力學模擬，介紹本研究分子動力學模擬所選用的勢能函數、建構模型方式、計算結構強度的方法以及定義破壞模式。第三章討論黏著接合受拉伸負載，其接合面粗糙度、接著強度及黏著劑厚度對黏著接合拉伸強度及破壞模式的影響。第四章討論黏著接合受剪力負載，其接合面粗糙度及黏著劑厚度對黏著接合剪力強度及破壞模式的影響。第五章將歸納出本論文模擬分析的結論。



## 第二章 研究方法與步驟

### 2.1 分子動力學模擬

分子動力學(Molecular dynamics, MD)理論於 1950 年由 Irving 與 Kirkwood[21]提出，其主要目的是建立一個系統，以微觀的角度來模擬分子間的物理現象，利用統計力學的方式計算分子間的作用力，接著藉由運動方程式即可得到分子的位置、速度，求得相對應的物理性質及其動態的特性。

#### 2.1.1 勢能函數與截斷半徑

分子動力學模擬主要是藉由勢能函數(potential function)來計算分子間的作用力，一旦勢能函數決定後，便可透過計算得到各種力學性質，正因如此，勢能函數的選取對於模擬的結果有顯著的影響。勢能函數一般分為二體勢能與多體勢能兩種，二體勢能函數僅考慮兩原子之間的交互作用，並且符合疊加原理，計算方式較為簡易，舉例來說，當我們計算 A 原子與 B 原子之間的交互作用時，僅需依據兩顆原子之間的距離進行計算，與周圍其他原子的分佈無關；而多體勢能函數除了考慮兩原子間的交互作用外，亦考慮了兩原子與其餘原子間的交互作用。

常見的二體勢能函數有兩種型式，其一為 Lennard-Jones 勢能函數[22]，包含排斥力及吸引力兩項，形式如(2.1.1)式所示，

$$U(r_{ij}) = 4 \cdot \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.1.1)$$

其中， $\epsilon$ 與 $\sigma$ 分別為結合能量和平衡距離， $r_{ij}$ 為*i*原子與*j*原子之間的距離。

第二種常見的二體勢能為 Morse 勢能函數[23,24]，其形式如下：

$$U(r_{ij}) = D \left[ e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right] \quad (2.1.2)$$

其中， $D$ 為內聚能(cohesion energy)， $r_0$ 與 $\alpha$ 分別為平衡距離和彈性模數，而 $r_{ij}$ 為*i*原子與*j*原子之間的距離。

一般來說，選定適當的勢能函數及給定初始條件後，即可進行分子動力模擬，但若不引進截斷半徑(cutoff distance)的概念，其整體系統的運算量會相當可觀。舉例來說，若一個包含  $N$  顆原子的系統，選定二體勢能進行模擬，每一個時間步階其原子間的勢能計算次數為  $\frac{N(N-1)}{2}$  次。圖 2.1 為一個二體勢能函數其能量與兩顆原子間距離的關係圖，由圖可知，當兩原子間的距離大於某一個特定距離，其分子之間的能量趨近於零，因此在分子動力學模擬中，通常會定義一個截斷半徑  $r_c$ ，如圖 2.2。當兩顆原子之間的

距離大於截斷半徑時，其分子間的作用力可視為零，不去做任何的計算，如此一來不但可以大幅減少計算量且對於模擬結果並不會有影響，藉此提高模擬效率，達到節省計算時間的目的。

而在分子動力模擬中，常見的截斷半徑方法有以下三種：(1) Verlet 表列法[25]，(2) Cell link 表列法[25]，(3) Verlet 表列法結合 Cell link 表列法[26]。

### (1) Verlet 表列法

Verlet 表列法是在特定的時間步階更新每一顆原子與系統內其他原子之間的距離關係，以原子  $i$  為圓心，將截斷半徑  $r_c$  額外加上一個  $\Delta r_c$  做為表列半徑 ( $r_c + \Delta r_c$ )，如圖 2.3 所示，在特定的時間步階內僅需針對原子  $i$  與表列半徑內的原子進行距離計算，判斷其原子距離是否在截斷半徑之內。因此使用 Verlet 表列法並不需要在每一個時間步階對整個系統內的原子距離進行計算，僅需針對在表列半徑 ( $r_c + \Delta r_c$ ) 內的原子進行運算，如此一來便可大幅減少計算量。值得注意的是， $\Delta r_c$  的選取不可過小，否則在特定的時間步階內可能會有原本不在表列半徑內原子進入截斷半徑  $r_c$  的區域，影響計算的結果；若選取的  $\Delta r_c$  過大，會使得表列半徑內的原子數增加，不但對結果無任何幫助，更大幅提高計算量。

### (2) Cell link 表列法

Cell link 表列法與 Verlet 表列法雷同，亦是在特定的時間步階更新每一顆原子與系統內其他原子之間的關係，只是其表列的方式不同，Cell link

表列法是將模擬室分割為  $M$  個區塊(cell)，以各原子所屬的區塊做為判斷依據，判斷其鄰近區塊為何，並對區塊內的原子進行計算。圖 2.4 為一個二維的 Cell link 表列法示意圖，如欲計算編號 5 區塊內  $i$  原子的作用力時，僅需對其本身所屬的區塊 5 及其周圍鄰近八個區塊內的原子進行計算。

### (3) Verlet 表列法結合 Cell link 表列法

由以上的敘述可知，Verlet 表列法僅需對其表列半徑內的原子進行計算，判斷其是否在截斷半徑內；而 Cell link 表列法可用較少的計算量，得知原子所在位置，因此結合兩種方法的優點，能夠有最佳的計算效率。

### 2.1.2 運動方程式

選定分子動力學模擬中的勢能函數後，首先將勢能函數進行微分求得分子間的作用力，如(2.1.3)式所示，

$$F(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \quad (2.1.3)$$

其中  $U(r)$  為勢能函數， $F(r)$  為分子間作用力。接著利用牛頓運動方程式計算出原子的位置、速度等物理量，接著利用 Verlet leapfrog scheme[27]，求得下一個時間步階原子的速度及位置，再由新的原子位置求得分子間的作用力，如此不斷循環直到模擬結束。



Verlet leapfrog scheme 是以時間為  $(t - \frac{\Delta t}{2})$  的速度求得一個時間步階  $\Delta t$  後  $(t + \frac{\Delta t}{2})$  時的速度，如(2.1.4)式所示，接著藉由新速度求得原子的新位置，如(2.1.5)式所示。

$$\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \frac{\vec{f}(t)}{m} \quad (2.1.4)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \cdot \vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) \quad (2.1.5)$$

其中  $v$  為速度， $t$  為時間， $\Delta t$  為時間步階， $m$  為原子質量， $f$  為原子所受的力。為了減少計算時所產生的誤差，所以採用  $(t - \frac{\Delta t}{2})$  及  $(t + \frac{\Delta t}{2})$  進行計算，最後將上述兩個時間點的速度進行平均，即可求得時間  $t$  下的原子速度，如(2.1.6)式所示。

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \left[ \vec{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) \right] \quad (2.1.6)$$

### 2.1.3 週期性邊界條件

由於分子動力學模擬是探討原子尺度下各種微觀的物理現象，若要模擬系統的真实尺寸，其所包含的原子數量是相當可觀的，如欲模擬真实尺寸的所有原子，對於現今的電腦來說是十分困難的。因此在分子動力學模

擬中通常僅選取具代表性的單位晶胞(unit cell)來進行模擬，藉由單位晶胞周期性的重複排列，達到與真實系統相近的結果，此方法稱為周期性邊界條件(periodic boundary condition)[28]。

分子動力學模擬中，真實模擬的單位晶胞稱為主胞室(primary cell)，在二維的情形下，周圍包含了八個映像胞室(image cell)，圖 2.5 中編號為 5 的即為主胞室，其餘八個則是映像胞室；而在三維的情形下則包含了二十六個映像胞室。當考慮周期性邊界條件時，在計算原子間的作用力時，除了計算主胞室內原子間的作用力外，主胞室與映像胞室內的原子間的作用力必須一併計算，為了避免在計算作用力時產生錯誤，必須找到主胞室與映像胞室內原子之間的最小作用距離進行計算，此即最小映像法則(minimum image criterion)[22]。以圖 2.5 中的系統來說，主胞室內的  $j$  原子與  $k$  原子之間的距離已大於截斷半徑，依據截斷半徑的原則，兩者間的作用力應不需計算，但由於周期性邊界條件，主胞室內的  $j$  原子與其中一個映像胞室內的  $k$  原子距離小於截斷半徑，因此兩者間的作用力必須納入計算。

#### 2.1.4 系綜(Ensemble)之選擇

分子動力學模擬中，可做為控制條件的包含原子數目、體積、能量、溫度及壓力，依據控制條件的不同，可分為三種系綜，分別為 NVE、NVT 及 NPT 三種[29]。在 NVE 系綜中，系統內的原子數目、體積為定值，藉由

能量守恆調節系統總能量，使能量維持定值。NVT 為固定系統內的原子數目、體積並進行溫度的調節，使系統溫度達到給定的初始值。NPT 為固定系統內的原子數目，並進行壓力及溫度的調節，使其三方向之平均壓力及溫度接近設定的初始值。不同的系綜其代表的物理意義亦不同，因此系綜的選擇在分子動力模擬中扮演了很重要的角色。

## 2.2 黏著接合分子動力學模擬

考慮兩片金屬板以聚乙烯(PE)膠合而成的黏著接合，單位晶胞(unit cell)的幾何結構如圖 2.6 所示，黏著物為金屬板，而黏著劑為聚乙烯。其中，聚乙烯的單體結構為  $-\text{CH}_2-$ ，如圖 2.7 所示，本文使用聯合原子(united atom)[30]來進行模擬，將一個聚乙烯單體視為一顆聯合原子，如此一來可減少模擬室中的總原子數，並大幅降低分子動力學模擬所需的計算時間。此外，每一條聚乙烯分子鏈是由 100 個聚乙烯單體組成。

### 2.2.1 勢能函數

在分子動力學模擬中，分子間的作用力是藉由勢能函數來描述，而勢能函數主要可分為鍵結能(bonded potential)及非鍵結能(non-bonded potential)，如(2.2.1)式

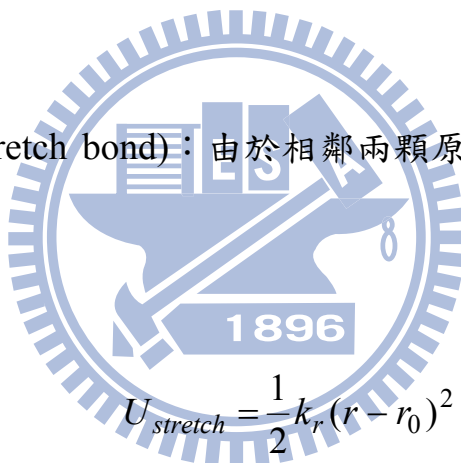
$$U_{total} = U_{bonded} + U_{non-bonded} \quad (2.2.1)$$

本文選用 Dreiding 勢能函數[31]來描述 PE 分子間的作用力，PE 總能可表示為

$$U_{PE} = U_{stretch} + U_{angle} + U_{torsion} + U_{vdW} \quad (2.2.2)$$

其中  $U_{stretch}$  表示延展鍵結勢能， $U_{angle}$  表示角度鍵結勢能， $U_{torsion}$  表示扭轉鍵結勢能， $U_{vdW}$  表示凡得瓦勢能，而 PE 分子的鍵結能如圖 2.8 所示，包含以下三種：

(1) 延展鍵結勢能(stretch bond)：由於相鄰兩顆原子距離的變化所產生的能量，可表示為



$$U_{stretch} = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 \quad (2.2.3)$$

其中  $k_r=700\text{kcal/mol}$  為能量參數， $r_0=1.53\text{\AA}$  為兩顆原子的平衡距離[31]。

(2) 角度鍵結勢能(angle bond)：由於相鄰三顆原子的角度變化所產生的能量，可表示為

$$U_{angle} = \frac{1}{2} k_\theta (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (2.2.4)$$

其中  $k_\theta=112.5\text{kcal/mol}$  為能量參數， $\theta_0=109.471^\circ$  為三顆原子的平衡角度

[31]。

(3) 扭轉鍵結勢能(torsion bond)：相鄰四顆原子所形成的兩個平面，由於兩平面夾角變化所產生的能量，可表示為

$$U_{torsion} = k_{\phi}[1 + \cos(m\phi)] \quad (2.2.5)$$

其中  $k_{\phi}=1.0\text{kcal/mol}$  為能量參數， $m=3$ [31]。

除了鍵結能之外，PE 分子間的非鍵結能則是屬於凡得瓦力(van der Waals force)，採用的是 Lannard-Jones(L-J)勢能[22]


$$U_{vdW} = 4u_{PE}^0 \left[ \left( \frac{\sigma_{PE}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{PE}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2.6)$$

(2.2.6)式中， $r_{ij}$  為兩顆非鍵結原子之間的距離， $u_{PE}^0$  與  $\sigma_{PE}$  分別為 PE 分子與 PE 分子間的結合能量與平衡距離。在 PE 的聯合原子( $-\text{CH}_2-$ )間， $u_{PE}^0$ 、 $\sigma_{PE}$  分別為  $0.113\text{kcal/mol}$  與  $4.280\text{\AA}$ [31]。另外，在本文中的凡得瓦勢能截斷半徑均為  $10\text{\AA}$ ，當兩原子的距離大於截斷半徑，凡得瓦勢能視為零。

本文所使用的金屬板為一面心立方堆積(FCC)的結構，而金屬間的凡得瓦力亦是由 L-J 勢能來表示，如(2.2.7)式，

$$U_{vdW} = 4u_{metal}^0 \left[ \left( \frac{\sigma_{metal}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{metal}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2.7)$$

其中  $u_{metal}^0$  與  $\sigma_{metal}$  分別為金屬原子與金屬原子之間的結合能量與平衡距離，其值為 0.167kcal/mol 與 2.315Å[18]。一般來說，在黏著接合中，黏著物強度往往比黏著劑高出許多，因此在本分子動力學模擬中，假設黏著物本身不會產生破壞，將金屬視為一個「凍結」(Frozen) [32]的狀態，不考慮金屬原子之間的作用力，僅計算金屬與 PE 間的凡得瓦力，以達到簡化模型的目的，其凡得瓦勢能函數為

$$U_{vdW} = 4u_{mp}^0 \left[ \left( \frac{\sigma_{mp}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{mp}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2.8)$$

其中  $u_{mp}^0$  與  $\sigma_{mp}$  分別為金屬原子與 PE 分子之間的結合能量與平衡距離，其值則可利用結合法則(combination rule)[25]計算得之，計算方法如(2.2.9)與(2.2.10)所示，

$$u_{mp}^0 = \sqrt{u_{metal}^0 \times u_{PE}^0} \quad (2.2.9)$$

$$\sigma_{mp} = \frac{(\sigma_{metal} + \sigma_{PE})}{2} \quad (2.2.10)$$

$u_{metal}^0$  與  $\sigma_{metal}$  分別為金屬原子間的結合能量與平衡距離， $u_{PE}^0$  與  $\sigma_{PE}$  分別為 PE 分子間的結合能量與平衡距離。藉由結合法則可計算出金屬與 PE 分子間的結合能量及平衡距離分別為  $u_{mp}^0=0.137\text{kcal/mol}$  與  $\sigma_{mp}=3.298\text{\AA}$ 。

## 2.2.2 分子模型之建構

本研究使用 DL-POLY[32]軟體來進行黏著接合強度的模擬分析。在模擬的過程中，考慮 x、y 方向周期性邊界，將此黏著接合視為一個無限大的平板。為了探討不同粗糙度的金屬接合面對於黏著接合強度的影響，故將金屬接合面分為兩大類，其一為平滑接合面，其二為粗糙接合面，如圖 2.9 所示。假設接合面的粗糙度為一個正弦函數的形式，任意一個黏著接合的 x-z 截面，其金屬與 PE 之間接合面沿 x 軸的變化可表示為  $w$  函數，如方程式(2.2.11)

$$w = A_0 \sin\left(\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (2.2.11)$$

其中  $A_0$  與  $\lambda$  分別為振幅及半波長，當  $\lambda$  為無窮大時，金屬接合面為一個平滑表面。考慮三種不同粗糙度的金屬接合面，其粗糙度  $R$  的定義如(2.2.12)式，

$$R = \frac{A_0}{\lambda} \quad (2.2.12)$$

其中  $A_0$  及  $\lambda$  為(2.2.11)式中的振幅及半波長，本論文中  $A_0$  皆等於  $4.86\text{\AA}$ ，而

$\lambda$  分別為 $\infty$ 、24.3Å 及 12.15Å，因此接合面粗糙度 R 可分為 0、0.2 及 0.4 三種，R 值越大即代表其金屬表面越粗糙。

除了三種不同的粗糙度之外，本研究亦探討黏著劑厚度對黏著接合強度的影響。在分子動力模型中，只要維持模擬室的 x、y 方向邊長一致，其黏著劑的厚度即與黏著劑的分子鏈數量成比例關係，因此，我們放置了不同數量的 PE 分子鏈至模型中，分別為 25、33 及 50 條，其相對應的黏著劑厚度約為 3nm、4nm 及 6nm。

圖 2.10 為建立一個平衡狀態的黏著接合模擬流程圖，為了得到一個 PE 分子均勻分布在兩片金屬板之間的黏著接合結構，首先建立一個 x、y、z 三邊長為 48.6Å、48.6Å 與 1000Å 的模擬室，將兩片金屬板分別放置在模擬室 z 軸的上下兩端，並將所有的 PE 分子置於兩片金屬板之間，如圖 2.11 所示。接著在高溫 1000K 下移動兩金屬板，使得兩片金屬逐漸靠近，藉由金屬與 PE 分子之間的凡得瓦作用力，將直鏈狀的 PE 分子鏈壓縮混合至適當的密度，得到一個初步的結構。

由於前一個步驟為了能夠將直鏈狀的 PE 分子放入模擬室中，我們給定模擬室的 z 軸邊長為 1000Å，但在經過壓縮後，其 PE 分子已被壓縮至一個適當的大小，因此在得到了一個初步的黏著接合結構後，我們先將 z 方向的模擬室邊長調整至一個適當的大小。另外，為了避免結構內的 PE 分子出現層狀排列的情形，而非均勻分布在兩片金屬板之間，我們在 NVT 系綜下，



將溫度定為 1000K 持續 400ps，接著將溫度降至 600K 持續 400ps。在高溫下進行平衡是為了提供 PE 分子足夠的動能，使得 PE 分子能夠均勻分布在兩片金屬板之間。最後在 NPT 系綜下，我們將壓力設定為 0，並同時進行一連串降溫的動作，其溫度依序設定為 300K、100K、50K 及 0K，分別持續 400ps 進行平衡。完成以上步驟後，即可得到一個溫度為 0K 的平衡結構，且結構有最小的初始應力。由於最終的模擬室尺寸會隨粗糙度、黏著劑厚度及金屬與 PE 之間的接著強度等的影響而有所不同，其 x 及 y 方向邊長介於 47Å 與 50Å 之間，而 z 方向邊長則因所含的黏著劑分子鏈數量不同而有所改變，其 z 方向邊長約如表 2.1 所示。值得注意的是，表中所列的邊長並非實際黏著接合中金屬與 PE 的總長，由於在模擬的過程中，z 方向並未使用周期性邊界條件，為了避面 z 方向出現周期性邊界條件的效應，在模擬過程中均會在模擬室的上下兩端加上一段真空的區域，使其上下兩端的原子不會產生任何的交互作用，表中所列的 z 方向模擬室邊長即為包含此真空區域的邊長。若單純只計算黏著劑的厚度，含 25 條 PE 分子鏈，其厚度約為 3nm；含 33 條 PE 分子鏈，其厚度約為 4nm；含 50 條 PE 分子鏈，其厚度約為 6nm。

### 2.2.3 黏著接合強度模擬

為了瞭解黏著接合強度及其破壞模式，黏著接合皆會給定兩種不同模

式的負載，包含拉伸負載及剪力負載，如圖 2.12 及 2.13 所示。當金屬與 PE 之間為平滑接合面時，其橫向(x 方向)及縱向(y 方向)剪力負載的物理意義相同，因此本論文僅針對橫向的剪力負載進行模擬。而當接合面為粗糙表面時，其橫向及縱向剪力負載的物理意義即有所不同，因此當接合面為粗糙表面時，將分別針對橫向及縱向兩個方向的剪力負載進行模擬，如圖 2.14 及 2.15 所示。負載給定的方式是在 NVT 系綜下設定溫度為 0K，每 10000 個步階中的第一步藉由移動兩片金屬板，達到目標應變 0.1%，而其餘的 9999 個步階進行平衡，使得 PE 分子能夠有足夠的時間進行位置的調整，達到結構最穩定的狀態。每一個時間步階為 0.0005ps，總應變為 40%，而應變僅由黏著劑的長度變化進行計算，其定義方式如下，

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2.2.13)$$

$$\gamma = \frac{\Delta w}{L_0} \quad (2.2.14)$$

其中， $\varepsilon$ 、 $\gamma$  分別為正向應變及剪應變， $L_0$  為未給定負載時 z 方向 PE 的原始長度， $L$  為變形後 z 方向 PE 長度，若接合面為粗糙表面，其 z 方向 PE 長度即為上下兩片金屬板內側，z 方向的垂直距離， $\Delta w$  為給定橫向或縱向負載後 x 或 y 方向金屬之位移量，如圖 2.12 及 2.13 所示。另外，在本文中的

應力-應變圖皆為記錄每 10000 個時間步階中最後一步穩定平衡後的結果。

至於應力則是採用 virial stress [18]，計算模擬室內所有分子的平均應力，其應力的計算方式如下：

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left( M^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right) \quad (2.2.15)$$

其中  $\alpha$ 、 $\beta$  包含系統內的所有分子， $\sigma_{ij}$  為系統模擬室的應力張量， $V$  為系統模擬室體積， $M^{\alpha}$  為第  $\alpha$  顆原子質量， $v_i^{\alpha}$  為第  $\alpha$  顆原子  $i$  方向原子速度， $v_j^{\alpha}$  為第  $\alpha$  顆原子  $j$  方向原子速度， $F_i^{\alpha\beta}$  為  $\alpha$  與  $\beta$  原子間  $i$  方向的作用力， $r_j^{\alpha\beta}$  為  $\alpha$  與  $\beta$  原子間  $j$  方向的距離。(2.2.15) 式括號中的第一項為動能項，第二項為原子間距離改變所造成的能量，若模擬的溫度為 0K，則可將 (2.2.15) 式中的動能項忽略，改寫為 (2.2.16) 式，

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right) \quad (2.2.16)$$

另外，在本文中體積  $V$  的定義如下

$$V = L_x L_y t \quad (2.2.17)$$

其中  $L_x$  及  $L_y$  分別為模擬室  $x$  與  $y$  方向的邊長， $t$  為黏著劑 PE 在  $z$  方向的厚

度，若接合面為粗糙表面，其厚度即為上下兩片金屬板內側， $z$  方向的垂直距離。值得注意的是，在拉伸負載的情形下， $t$  是會隨應變不同而有所變化，因此體積  $V$  必須隨時間做比例的調整；而在剪力負載下，其黏著劑的體積並不會隨應變而有所變化，黏著劑的體積為一個定值。

## 2.2.4 破壞模式

黏著接合破壞模式主要可分為四類[33]：第一類為黏著劑破壞(cohesive failure)，此模式破壞的位置在黏著劑中心，當黏著物分離時，兩片黏著物表面皆完全被黏著劑覆蓋，如圖 2.16(a)所示。第二類為接合面破壞(adhesive failure)，主要破壞的位置為黏著物與黏著劑兩者之間的介面，黏著劑完全從黏著物上剝離，如圖 2.16(b)所示。第三類為黏著物破壞(adherend failure)，其破壞位置為黏著物本身的破壞，如圖 2.16(c)所示。破壞模式除了單純的以上三種破壞之外，混合型的破壞亦常發生，第四類破壞模式即為混合破壞，當結構發生破壞時，部份黏著劑仍殘留在黏著物的表面。

### 第三章 黏著接合拉伸強度及其破壞模式

本章將以分子動力學模擬的方法，探討不同接合面的粗糙度、黏著劑與黏著物之間的接著強度及黏著劑厚度對黏著接合拉伸強度的影響，並觀察黏著接合在不同應變下的變形圖，探討其破壞的機制及破壞模式。在拉伸負載下，本文將應力-應變關係圖中的最大應力值視為黏著接合拉伸強度，如圖 3.1 中標示的位置，並且觀察黏著接合的破壞模式。在 3.1 節中，將針對黏著劑厚度為 4nm 的黏著接合，探討不同接合面粗糙度對黏著接合拉伸強度及破壞模式的影響。在 3.2 節中，將藉由改變黏著劑與黏著物之間的凡得瓦作用力強度  $u_{mp}$ ，探討黏著劑與黏著物間的接著強度對黏著接合拉伸強度及破壞模式的影響。而在 3.3 節中，將探討不同粗糙度，其黏著劑厚度對黏著接合拉伸強度的影響。

#### 3.1 接合面粗糙度對拉伸強度及破壞模式的影響

本節將探討黏著劑厚度為 4nm 且黏著劑與黏著物之間的接著強度  $u_{mp}$  為  $1.0u_{mp}^0$ ，其接合面粗糙度對黏著接合拉伸強度的影響。結果如表 3.1 及圖 3.2 所示，平滑接合面( $R=0$ )有最大的拉伸強度，而粗糙接合面會降低黏著接合拉伸強度，此結果與 Rottler 及 Robbins[6]的結果相同，即當受力模式為拉力時，粗糙接合面的強度會低於平滑接合面的強度。

為了探討黏著接合在不同接合面粗糙度的破壞機制及破壞模式，我們將觀察在拉伸過程中不同應變下 x-z 平面的變形圖，而其相對應的應力-應變關係如圖 3.3 所示。圖 3.4 為平滑接合面在不同應變下的變形圖，其中圖 3.4(a)為應變等於零的初始結構；圖 3.4(b)應變為 10.1%，此時應力出現最大值且結構尚未出現任何的破壞；圖 3.4(c)應變為 12%，此應變已超過應力出現最大值時的應變，由圖可以觀察到，部分的 PE 分子已與上層金屬板分離；當應變到達 40%時，上層金屬板已經與黏著劑完全分離，如圖 3.4(d) 所示。

而圖 3.5(a)至(d)為接合面粗糙度  $R=0.2$  的黏著接合受拉伸負載後，應變分別為 0%、8.6%、12%及 40%的變形圖，其中圖 3.5(b)為應力出現最大值時相對應的變形圖，此時結構並未出現任何的破壞；由圖 3.5(c)可以發現部份 PE 分子已與下層金屬板的波峰分離，此時的應變值略高於最大應力值相對應之應變；當應變到達 40%時，下層金屬已經幾乎脫離黏著劑，如圖 3.5(d) 所示。

圖 3.6 為接合面粗糙度  $R=0.4$  的黏著接合在不同應變下的變形圖，其中應變 10.4%為應力最大值相對應的應變；而由圖 3.6(c)可以發現，在應變為 14%時，上層金屬波峰周圍的 PE 分子已經與金屬分離，兩者間間隙有顯著的增加，但是金屬波谷凹槽中的 PE 分子仍與金屬有良好的接合；當應變持續增加，金屬與 PE 之間間隙會持續擴張，最後應變到達 40%時，如圖

3.6(d)所示，上層金屬與 PE 分子已經幾乎完全分離，僅在金屬波谷的周圍有些許的 PE 分子殘留。由圖 3.4 至 3.6 的變形圖顯示，平滑金屬表面及低粗糙度接合面( $R=0.2$ )，其破壞模式均屬於接合面破壞；而當接合面粗糙度  $R=0.4$  時，即使應變到達 40%，仍有部分 PE 分子殘留在金屬表面，因此將其歸類為混合破壞模式，但是接合面破壞佔絕大部分。

觀察黏著接合在拉伸過程的變形圖，可以發現當金屬為粗糙表面時，其金屬與 PE 最先產生分離的位置皆在靠近金屬波峰的區域，即為圖 3.7 中圈起之部分，隨著應變的增加，破壞面才逐漸由金屬波峰周圍向外擴散。為了探討粗糙表面對其破壞機制的影響，我們利用有限元素軟體 ANSYS 進行有限元素模擬分析，選用八節點的平面元素 PLANE82 建立有限元素網格，該元素每個節點有 x、y 兩個方向的自由度，其模型的幾何及邊界條件如圖 3.8 所示。首先，將結構上下兩側線上的節點進行連節，使其在同一條線上的節點 y 方向位移一致，並且設定結構 x 方向周期性邊界條件，使得邊界條件能夠與分子動力學模型相符。接著在結構的上下兩邊施加一個 y 方向的正向拉應力 P，以平面應變(Plane strain)進行模擬分析，選用鋁做為黏著物，PE 做為黏著劑，相關材料性質列於表 3.2[34]。

有限元素的分析結果如圖 3.9 及圖 3.10 所示，圖中顯示的是 y 方向的應力( $\sigma_{yy}$ )分佈，由圖可以發現黏著劑在黏著物的波峰周圍會有一個明顯的應力集中區域，即為圖中標示 A 之區域。而在黏著物波谷的周圍，其黏著

劑的應力相對較低，如圖中標示 B 之位置。此應力集中的現象使得粗糙接合面的拉伸強度低於平滑接合面的拉伸強度。為了比較不同接合面粗糙度，其應力集中的程度，我們將應力最大值除以施加的外力  $P$ ，以此比值做為判斷其應力集中程度的標準。當黏著物與黏著劑的接合面為平滑接合面時，其比值為 1；當接合面粗糙度  $R=0.2$  時，其比值為 1.15；而當接合面粗糙度  $R=0.4$  時，比值為 1.36。因此，當黏著物與黏著劑之間為平滑接合面時，並不會有應力集中的現象；而黏著物與黏著劑之間的接合表面越粗糙，其應力集中的現象越明顯，應會連帶降低接合面的拉伸破壞強度。但是，在圖 3.2 分子動力學模擬的結果中，粗糙度  $R=0.4$  的拉伸強度卻略高於  $R=0.2$  的拉伸強度，此結果是由於在  $R=0.4$  的模型中，其金屬表面波峰與波峰的距離較短，約等於兩倍的截斷半徑，若以金屬波峰的原子為圓心，截斷半徑  $r_c$  為半徑畫一個圓，可以發現在金屬波谷凹槽內的 PE 分子幾乎都在金屬凡得瓦作用力的影響範圍內。雖然其金屬波峰周圍的 PE 分子應力集中程度較高，但是當金屬波峰與其周圍的 PE 分子逐漸開始分離時，由於在金屬波谷凹槽內的 PE 分子與金屬間的凡得瓦作用力，使得部分 PE 分子能夠留在金屬的波谷之中，由圖 3.6 可以發現，即使應變到達 40%，仍然有些許的 PE 分子殘留在金屬的波谷之中，並非單純的接合面破壞。反之在接合面粗糙度  $R=0.2$  分子結構中，其金屬波峰與波峰的距離較大，並非所有金屬波谷凹槽內的 PE 分子皆在金屬凡得瓦力的影響範圍內，因此，接合面粗糙度



R=0.4 的拉伸強度反而略高於 R=0.2 的黏著接合拉伸強度。

除了利用有限元素模擬，以應力集中的觀點來探討接合面粗糙度對黏著接合破壞機制的影響外，我們亦利用有限元素模型以破壞力學應變能釋放率的觀點，探討粗糙接合面破壞的機制。我們建立了三個裂紋位置不同的有限元素模型，第一個模型的裂紋位於平滑接合面的上層金屬與黏著劑之間，如圖 3.11(a)所示。另外兩種模型是以接合面粗糙度 R=0.2 的幾何為基礎，其中一個裂紋位於上層金屬波峰與 PE 之間，另外一個模型的裂紋則位於上層金屬波谷與 PE 之間，如圖 3.11(b)、(c)所示，三者的裂紋長度均相同，約為 2.43Å。而其元素的選擇、材料性質、幾何尺寸及邊界條件均與前述之有限元素模型相同，結構上下兩邊施加的 y 方向正向拉應力為 100MPa，網格如圖 3.12 所示，以平面應變進行模擬分析。接著利用節點力與節點位移即可求得總應變能釋放率  $G_T$ ，以節點元素總應變能釋放率計算的方法如下[35]

$$G_T = G_I + G_{II} \quad (3.1.1)$$

其中

$$G_I = \lim_{\delta a \rightarrow 0} \frac{1}{2\delta a} [f_y^{p3}(u_y^{p1} - u_y^{p1'}) + f_y^{p4}(u_y^{p2} - u_y^{p2'})] \quad (3.1.2)$$

$$G_{II} = \lim_{\delta a \rightarrow 0} \frac{1}{2\delta a} [f_x^{p3}(u_x^{p1} - u_x^{p1'}) + f_x^{p4}(u_x^{p2} - u_x^{p2'})] \quad (3.1.3)$$

方程式(3.1.2)及(3.1.3)中， $\delta a$  為元素邊長， $p1\sim p4$  為節點編號，而  $p1$  及  $p1'$  分別表示裂紋之上下表面節點，如圖 3.13 所示。 $f_x$  與  $f_y$  分別為  $x$  與  $y$  方向的節點力， $u_x$  與  $u_y$  分別為  $x$  與  $y$  方向的節點位移。雖然在雙材料介面  $G_I$ 、 $G_{II}$  並無一個定值，但是其總應變能釋放率  $G_T$  為一個定值[36]。當裂紋位於平滑接合面的上層金屬與 PE 之間，總應變能釋放率  $G_T$  為  $5.60 \times 10^{-4} \text{J/m}^2$ ；當裂紋位於粗糙接合面的上層金屬波峰與 PE 之間，總應變能釋放率  $G_T$  為  $7.14 \times 10^{-4} \text{J/m}^2$ ；而當裂紋位於粗糙接合面的上層金屬波谷與 PE 之間，總應變能釋放率  $G_T$  為  $3.89 \times 10^{-4} \text{J/m}^2$ 。由此結果可以發現，裂紋位在金屬波峰與 PE 之間，其總應變能釋放率較高，裂紋較容易成長。

### 3.2 接著強度 $u_{mp}$ 對拉伸強度及破壞模式的影響

為了瞭解黏著劑與黏著物之間的接著強度對黏著接合拉伸強度及破壞模式的影響，我們藉由改變黏著劑與黏著物之間的凡得瓦作用力強度  $u_{mp}$  來達到改變兩者間接著強度的目的。本節將以 2.2.1 節中，利用結合法則所計算出的  $u_{mp}^0$  為基礎，給定  $0.25u_{mp}^0$ 、 $1.0u_{mp}^0$  及  $4.0u_{mp}^0$  三種不同倍率，分別針對三種不同接著強度  $u_{mp}$  進行討論。

圖 3.14 為不同接著強度下，黏著劑厚度 4nm 之黏著接合拉伸強度，由圖可以發現，當金屬與 PE 之間的接著強度為  $0.25u_{mp}^0$  時，其結構的拉伸強度最低； $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$  次之；而  $u_{mp} = 4.0u_{mp}^0$  有最佳的拉伸強度，其相對應的

拉伸強度列於表 3.3。結果顯示，黏著接合拉伸強度會隨金屬與 PE 之間的接著強度增加而隨之增加。

除了黏著接合拉伸強度以外，破壞模式亦是本節所要探討的重點，黏著接合破壞模式可以藉由不同應變下的變形圖來進行判斷。圖 3.15 與圖 3.16 分別為金屬與 PE 之間接著強度  $u_{mp}$  等於  $0.25u_{mp}^0$  及  $4.0u_{mp}^0$  在不同應變下的變形圖，而接著強度  $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$  的變形圖如圖 3.4 至 3.6 所示。由應變為 40% 的變形圖可以發現，接著強度為  $0.25u_{mp}^0$  與  $1.0u_{mp}^0$ ，其結構破壞的位置均在金屬與 PE 的接合面，以接合面破壞為主。而當接著強度為  $4.0u_{mp}^0$  時，其破壞模式轉為黏著劑破壞。此結果顯示，當接合面接著強度為  $4.0u_{mp}^0$  時，其接合面強度高於黏著劑本身的破壞強度，因此破壞模式才會由接合面破壞轉為黏著劑破壞。

除了單純探討不同接著強度對黏著接合拉伸強度的影響外，我們亦將針對不同的接著強度  $u_{mp}$ ，其表面粗糙度對拉伸強度的影響進行討論。首先我們先對破壞模式以接合面破壞為主的兩種接著強度進行討論，其接著強度分別為  $0.25u_{mp}^0$  及  $1.0u_{mp}^0$ 。觀察圖 3.14 可以發現當接著強度為  $0.25u_{mp}^0$  及  $1.0u_{mp}^0$  時，其粗糙度對拉伸強度的影響有些許的不同。圖 3.14 中  $u_{mp} = 0.25u_{mp}^0$  的曲線顯示，接合面越粗糙，其黏著接合拉伸強度越低，而在  $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$  的曲線中，反而粗糙度  $R=0.4$  的拉伸強度略高於  $R=0.2$ 。造成此現象的原因是由於在  $u_{mp} = 0.25u_{mp}^0$  的模擬中，金屬與 PE 之間的接著強

度較弱，一旦金屬與 PE 之間的凡得瓦作用力無法承受施加的外力，接合面便會迅速分離，且分離的金屬表面無任何的 PE 分子殘留，如圖 3.15 所示，因此接合面越粗糙，拉伸強度越低。而在  $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$  的模擬中，由於粗糙度  $R=0.4$  的破壞模式為混合破壞，並非單純的接合面破壞，即使應變到達 40%，仍有部分 PE 分子殘留在金屬表面，如圖 3.6(d)所示，因此粗糙度  $R=0.4$  的拉伸強度大於  $R=0.2$ 。

除了接合面破壞模式之外，金屬與 PE 之間的接著強度  $u_{mp} = 4.0u_{mp}^0$ ，其黏著接合破壞模式會由接合面破壞轉為黏著劑破壞。由圖 3.14 接著強度  $u_{mp} = 4.0u_{mp}^0$  的曲線可以發現，當金屬與 PE 的接合面為平滑表面( $R=0$ )或低粗糙度表面( $R=0.2$ )時，其拉伸強度並無太大的差異，但是當粗糙度  $R=0.4$  時，其拉伸強度便有明顯的下降，造成此現象的原因為黏著劑的分子密度分佈產生變化。分子密度的計算方法為將黏著劑沿著厚度方向每  $1\text{\AA}$  切割為一個子體積，如圖 3.17 所示，接著分別計算每一個子體積內 PE 分子的質量密度，即可得到如圖 3.18 沿著黏著劑厚度方向( $z$  方向)的黏著劑分子密度分佈圖，而圖中的(a)、(b)與(c)分別為三種不同接合面粗糙度的結果。由於金屬與 PE 之間存在的凡得瓦作用力，會使得 PE 分子在金屬表面附近出現高密度的區域，圖 3.18(a)及 3.18(b)中，可以明顯的看到接合面粗糙度  $R=0$  及  $R=0.2$ ，其黏著劑分子密度分佈是由多個高密度區所組成的。但是接合面粗糙度為 0.4 的分子密度分佈，如圖 3.18(c)所示，除了黏著劑的上下兩端有

一個密度較高的區域外，並沒有其他的高密度區域。當黏著劑無法承受外在的拉力時，會先在黏著劑內部產生孔洞，此時黏著劑的高密度區域可以阻止黏著劑孔洞的擴張[18]，使得黏著接合強度較高。由圖 3.18 可以看出，當接合面粗糙度  $R=0.4$ ，其高密度區域僅出現在黏著劑的上下兩端，相較於平滑接合面與粗糙度  $R=0.2$  的另外兩種接合面，其餘部份的黏著劑密度分佈較為均勻，因此當黏著劑內部產生孔洞時，其結構阻止孔洞擴張的能力較差，連帶降低黏著接合拉伸強度。

### 3.3 黏著劑厚度對拉伸強度及破壞模式的影響

本節將探討黏著劑厚度在不同接合面粗糙度對黏著接合拉伸強度的影響。表 3.4 為金屬與 PE 接合面為平滑表面( $R=0$ )的拉伸強度，圖 3.19 為其黏著劑厚度對黏著接合強度的影響，圖 3.19 中的三條曲線分別代表金屬與 PE 之間不同的接著強度。由圖 3.19 可以發現當兩者的接著強度為  $0.25u_{mp}^0$  及  $1.0u_{mp}^0$  時，其黏著劑厚度對拉伸強度並無明顯的趨勢，在此接著強度下，破壞模式為接合面破壞，由 3.1 節的結果顯示，接合面破壞的拉伸強度主要是由接合面的幾何主導，因此黏著劑厚度對其接合強度並無明顯的影響。

而當接合面接著強度為  $4.0u_{mp}^0$  時，其破壞模式轉為黏著劑破壞。由圖 3.19 可以發現，在接著強度為  $4.0u_{mp}^0$  的黏著劑厚度與拉伸強度關係曲線中，增加黏著劑厚度，會降低黏著接合拉伸強度，Adnan 及 Sun[18]亦觀察到相同結果。此現象可以藉由黏著劑的密度分佈進行討論，圖 3.20(a)至(c)分別

為平滑接合面其黏著劑厚度分別為 3nm、4nm 及 6nm 的分子密度分佈圖。由圖 3.20(a)可以發現，厚度為 3nm 的分子密度分佈是由多個高密度區域組成，由於黏著劑厚度較小，幾乎所有黏著劑皆屬於高密度區域，當黏著劑厚度增加，其高密度區域占整體黏著劑的比例即隨之下降。在黏著劑厚度為 6nm 的密度分佈圖中，可以明顯的看到黏著劑的中心有一段密度分佈較為平緩均勻的區域。由於高密度區域可以阻止黏著劑孔洞的形成，因此黏著劑厚度越小，其黏著拉伸強度會越高。

表 3.5 為金屬與 PE 接合面粗糙度  $R=0.2$  的拉伸強度，其黏著劑厚度對黏著接合拉伸強度的影響如圖 3.21 所示，其結果與平滑接合面的結果雷同。接著強度為  $0.25u_{mp}^0$  及  $1.0u_{mp}^0$  時，由於其破壞模式為接合面破壞，因此三種不同黏著劑厚度的拉伸強度並無明顯差異。而在接著強度為  $4.0u_{mp}^0$  的模擬中，可以看到不同厚度對黏著接合拉伸強度有明顯的影響，隨著黏著劑厚度增加，其黏著拉伸強度隨之下降。其造成的原因與平滑接合面的原因相同，均是由於黏著劑分子密度分佈的影響，黏著劑厚度越小，高密度區域占整體黏著劑的比例越高，隨著黏著劑厚度增加，其高密度比例隨之下降，連帶使得拉伸強度下降。

圖 3.22 為接合面粗糙度  $R=0.4$ ，不同金屬與 PE 的接著強度，其黏著劑厚度與拉伸強度的關係，詳細數值如表 3.6 所示。當破壞模式為接合面破壞時，黏著劑厚度對結構拉伸強度無明顯的影響，但破壞模式為黏著劑破壞

時( $u_{mp} = 4.0u_{mp}^0$ )，黏著劑厚度增加，會使結構的拉伸強度下降。但是相較於前述另外兩種不同粗糙度的接合面( $R=0、0.2$ )，其厚度對拉伸強度的影響較不明顯，由圖 3.18(c)可以發現，由於在接合面粗糙度  $R=0.4$  下，其黏著劑的分子密度分佈受到粗糙度的影響，密度分佈較為平均，高密度區域無論在何種厚度，佔整體黏著劑的比例皆很低，因此高密度區域的影響對接合面粗糙度  $R=0.4$  較不明顯，使得黏著劑厚度與拉伸強度的趨勢較不明顯。

由以上的討論可以得知，平滑接合面有最佳的拉伸強度，而粗糙接合面會降低黏著接合拉伸強度，在 Rottler 與 Robbins[6]的研究中，也有相同的結果，當破壞模式為接合面破壞時，粗糙接合面的強度會略低於平滑接合面。而增加黏著物與黏著劑之間的接著強度  $u_{mp}$ ，可以大幅提升黏著接合拉伸強度，並且破壞模式會由接合面破壞轉為黏著劑破壞，此現象與 Adnan 及 Sun[18]的模擬結果相符。此外，當破壞模式為接合面破壞時，黏著劑的厚度對於結構的拉伸強度並無明顯的影響；但是當破壞模式轉變為黏著劑破壞時，其黏著劑厚度對結構的拉伸強度便會有明顯的影響，黏著劑厚度越小，其拉伸強度越高。

## 第四章 黏著接合剪力強度及其破壞模式

本章將探討接著強度為 $1.0u_{mp}^0$ 的黏著接合受剪力負載後，不同接合面粗糙度及厚度對黏著接合剪力強度的影響，並且觀察負載過程中，不同應變下的變形圖，藉此探討其破壞模式。在剪力負載下，將應力-應變關係圖中的最大應力值視為黏著接合剪力強度，由於粗糙接合面，其橫向與縱向剪力負載所代表的意義不同，因此在 4.1 節中將針對橫向剪力負載進行討論；而 4.2 節將探討縱向剪力負載。

### 4.1 橫向剪力負載

#### 4.1.1 接合面粗糙度對橫向剪力強度及破壞模式的影響

本節將探討黏著劑厚度為 4nm 其接合面粗糙度對橫向剪力強度的影響。圖 4.1 為接合面粗糙度與黏著接合橫向剪力強度的關係圖，接合面粗糙度包含  $R=0$ 、0.2 及 0.4 三種，其橫向剪力強度分別為 32.02MPa、171.89MPa 及 169.81MPa，可以發現平滑接合面的剪力強度最低，而粗糙接合面可以大幅提升結構的橫向剪力強度。其原因是由於粗糙金屬表面可以與 PE 分子產生互鎖效應，當結構承受橫向剪力負載時，PE 分子與金屬較不容易產生相對滑動，此現象可以藉由觀察不同應變下的變形圖得知。圖 4.2 為不同接合面粗糙度在不同應變下，其 x-z 平面的變形圖，由圖 4.2(a)可以發現，平滑



接合面在應變為 10%時，金屬與 PE 之間就已經有些許的滑動，當應變到達 20%，兩者之間即有明顯的相對位移，屬接合面破壞。但是在粗糙度  $R=0.2$  的變形圖中，即使應變到達 40%仍無明顯的破壞，僅上層金屬有些許的滑動，即圖 4.2(b)中箭頭所指的位置，我們亦將其歸類為接合面破壞。而在接合面粗糙度  $R=0.4$  的結構中，金屬與 PE 之間並沒有出現任何的相對滑動，反而是在中心區域的 PE 分子，有一個比較明顯的斷層，如圖 4.2(c)中箭頭所指的位置，此即為黏著劑破壞。

此外，由圖 4.1 可以發現，黏著接合橫向剪力強度並沒有隨接合面的粗糙度增加而提升，反而接合面粗糙度  $R=0.4$  的橫向剪力強度略低於  $R=0.2$  的橫向剪力強度，造成此現象的原因與其黏著劑的分子密度分佈有關。圖 4.3 為黏著劑沿厚度方向的分子密度分佈圖，由圖 4.3 可以發現，接合面粗糙度  $R=0.2$  的密度分佈是由多個高密度區所組成，但是粗糙度為 0.4 的密度分佈圖並無此現象，其分子密度分佈較為均勻，僅有最靠近金屬的上下兩端有一個密度略高的區域，因此當結構承受橫向的剪力負載時，在接合面粗糙度  $R=0.2$  的結構中，黏著劑的高密度區可以阻止黏著劑孔洞的形成及擴張，其黏著劑的剪力強度大於接合面的強度，破壞模式為接合面破壞。反之，在接合面粗糙度  $R=0.4$  的結構中，由於在黏著劑中心區域並無明顯的高密度區，且黏著劑與金屬接合面較粗糙，兩者之間的互鎖效應較好，使得在此粗糙度下，黏著劑本身的剪力強度低於接合面的強度，破壞模式



#### 4.2.1 接合面粗糙度對縱向剪力強度及破壞模式的影響

本節將探討黏著劑厚度為 4nm，其接合面粗糙度對縱向剪力強度的影響。圖 4.6 為接合面粗糙度與黏著接合縱向剪力強度的關係圖，由圖可知接合面越粗糙，其縱向剪力強度越高，當接合面為平滑表面時，其剪力強度為 32.02MPa；而接合面粗糙度  $R=0.2$  及  $0.4$ ，其縱向剪力強度分別為 57.33MPa 及 82.90MPa。此外，圖 4.7 為接合面粗糙度為 0.2 及 0.4，其結構受縱向剪力負載後，不同應變下 y-z 平面的變形圖，由圖可以發現，無論接合面的粗糙度為何，其破壞模式均為接合面破壞，因此其強度與接合面幾何有關，由於接合面越粗糙其黏著劑與黏著物之間的接觸面積亦隨之增加，連帶使得縱向剪力強度有所提升。

#### 4.2.2 黏著劑厚度對縱向剪力強度及破壞模式的影響

表 4.2 為黏著接合縱向剪力強度，而黏著劑厚度與縱向剪力強度的關係曲線如圖 4.8 所示，由圖 4.8 並無法得到一個明確的趨勢，此現象應是由於其破壞模式為接合面破壞，因此強度與黏著劑厚度並無明顯的關連性。

由以上討論可以得知，當黏著接合承受一個橫向剪力負載時，由於黏著劑與黏著物之間的互鎖效應，粗糙接合面可以大幅提升結構的橫向剪力強度，而黏著劑厚度對於結構的橫向剪力強度則無明顯的趨勢；當黏著接合承受一個縱向的剪力負載時，粗糙接合面可提升黏著接合縱向剪力強

度，但黏著劑厚度對其則無明顯的趨勢。



## 第五章 結論

本研究利用分子動力學模擬，探討接合面粗糙度、黏著劑與黏著物之間的接著強度與黏著劑厚度等，對於黏著接合強度及破壞模式之影響。經由模擬分析的結果，可以歸納出以下幾點結論：

1. 當承受拉伸負載時，增加黏著物與黏著劑之間的接著強度  $u_{mp}$ ，可以使黏著接合破壞模式由接合面破壞轉為黏著劑破壞，並且可以大幅提升拉伸強度。
2. 當承受拉伸負載且破壞模式為接合面破壞時，因為粗糙表面會對黏著劑產生應力集中的現象，使得拉伸強度下降。相對地，黏著劑厚度則與拉伸強度無明顯關聯。
3. 當承受拉伸負載且破壞模式為黏著劑破壞時，在接合面為平滑表面( $R=0$ )或低粗糙度表面( $R=0.2$ )的情況下，其拉伸強度並無太大的差異。但是當粗糙度  $R=0.4$  時，其拉伸強度便有明顯的下降，此現象與黏著劑的分子密度分佈有關。當粗糙度較高時，黏著劑無明顯的高密度區域，因此當黏著劑內部產生孔洞時，其結構阻止孔洞擴張的能力較差，連帶降低黏著接合拉伸強度。
4. 當承受拉伸負載且破壞模式為黏著劑破壞時，黏著接合拉伸強度會隨黏著劑厚度增加而下降，其原因是由於黏著劑分子密度分佈的影響，黏著

劑厚度越小，高密度區域占整體黏著劑的比例越高，隨著黏著劑厚度增加，其高密度比例隨之下降，連帶使得拉伸強度下降。

5. 當承受橫向剪力負載時，由於黏著物的粗糙表面與黏著劑之間的互鎖效應，粗糙接合面可大幅提升橫向黏著接合剪力強度。當接合面為平滑表面( $R=0$ )或低粗糙度表面( $R=0.2$ )時，其破壞模式皆為接合面破壞，因此黏著劑厚度對其橫向剪力強度無明顯的影響。當接合面粗糙度  $R=0.4$  時，由於金屬與 PE 之間的互鎖效應較佳，且黏著劑分子密度分佈較為均勻，並無多個高密度區，使得破壞模式轉變為黏著劑破壞，且不同厚度的橫向剪力強度幾乎一致。
6. 當承受縱向剪力負載時，其破壞模式皆為接合面破壞。由於增加接合面粗糙度，其接觸面積亦隨之增加，因此接合面越粗糙，黏著接合縱向剪力強度越高。但由於破壞模式均為接合面破壞，因此黏著劑厚度與縱向剪力強度之間無明顯的趨勢。

## 參考文獻

- [1] Uehara K, Sakurai M. Bonding strength of adhesives and surface roughness of joined parts. *J Mater Process Tech* 2002; 127:178-181.
- [2] Şekercioğlu T, Rende H, Gülsöz A, Meran C. The effects of surface roughness on the strength of adhesively bonded cylindrical components. *J Mater Process Tech* 2003; 142:82-86.
- [3] Prolongo SG, Rosario G, Ureña A. Study of the effect of substrate roughness on adhesive joints by SEM image analysis. *J Adhes Sci Technol* 2006; 20:457-470.
- [4] Jiang ZX, Huang YD, Liu L, Long J. Effects of roughness on interfacial performances of silica glass and non-polar polyarylacetylene resin composites. *Appl Surf Sci* 2007; 253:9357-9364.
- [5] Borsellino C, Di Bella G, Ruisi VF. Adhesive joining of aluminium AA6082: The effects of resin and surface treatment. *Int J Adhes Adhes* 2009; 29:36-44.
- [6] Rottler J, Robbins MO. Molecular simulations of deformation and failure in bonds formed by glassy polymer adhesives. *J Adhes Sci Technol* 2003; 17:369-381.
- [7] da Silva LFM, Ferreira NMAJ, Richter-Trummer V, Marques EAS. Effect of grooves on the strength of adhesively bonded joints. *Int J Adhes Adhes* 2010; 30:735-743.
- [8] Objois A, Gilibert Y, Fargette B. Theoretical and experimental analysis of the scarf joint bonded structure: Influence of the adhesive thickness on the micro-mechanical behavior. *J Adhesion* 1999; 70:13-32.
- [9] da Silva LFM, Rodrigues TNSS, Figueiredo MAV, de Moura MFSF, Chousal JAG. Effect of adhesive type and thickness on the lap shear strength. *J Adhesion* 2006; 82:1091-1115.

- [10] da Silva LFM, Carbas RJC, Critchlow GW, Figueiredo MAV, Brown K. Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints. *Int J Adhes Adhes* 2009; 29:621-632.
- [11] Arenas JM, Narbón JJ, Alía C. Optimum adhesive thickness in structural adhesives joints using statistical techniques based on Weibull distribution. *Int J Adhes Adhes* 2010; 30:160-165.
- [12] Banea MD, da Silva LFM. Mechanical characterization of flexible adhesives. *J Adhesion* 2009; 85:261-285.
- [13] Taib AA, Boukhili R, Achiou S, Gordon S, Boukehili H. Bonded joints with composite adherends. Part I. Effect of specimen configuration, adhesive thickness, spew fillet and adherend stiffness on fracture. *Int J Adhes Adhes* 2006; 26:226-236.
- [14] Gleich DM, Van Tooren MJL, Beukers A. Analysis and evaluation of bondline thickness effects on failure load in adhesively bonded structures. *J Adhes Sci Technol* 2001; 15:1091-1101.
- [15] Kahraman R, Sunar M, Yilbas B. Influence of adhesive thickness and filler content on the mechanical performance of aluminum single-lap joints bonded with aluminum powder filled epoxy adhesive. *J Mater Process Tech* 2008; 205:183-189.
- [16] Davies P, Sohier L, Cognard JY, Bourmaud A, Choqueuse D, Rinnert E, Créac'hcadec R. Influence of adhesive bond line thickness on joint strength. *Int J Adhes Adhes* 2009; 29:724-736.
- [17] Burst N, Adams DO, Gascoigne HE. Investigating the thin-film versus bulk material properties of structural adhesives. *J Adhesion* 2011; 87:72-92.
- [18] Adnan A, Sun CT. Effect of adhesive thickness on joint strength: A molecular dynamics perspective. *J Adhesion* 2008; 84:401-420.
- [19] Awasthi AP, Lagoudas DC, Hammerand DC. Modeling of graphene-polymer interfacial mechanical behavior using molecular



dynamics. *Model Simul Mater Sc* 2009; 17:015002.

- [20] Kulmi U, Basu S. A molecular dynamics study of the failure modes of a glassy polymer confined between rigid walls. *Model Simul Mater Sc* 2006; 14:1071-1093.
- [21] Irving JH, Kirkwood JG. The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics. *J Chem Phys* 1950; 18:817-829.
- [22] Haile JM. *Molecular dynamics simulation: Elementary methods*. New York: John Wiley & Sons; 1992.
- [23] Girifalco LA, Weizer VG. Application of the Morse potential function to cubic metals. *Phys Rev* 1959; 114:687-690.
- [24] Milstein F. Applicability of exponentially attractive and repulsive interatomic potential functions in the description of cubic crystals. *J Appl Phys* 1973; 44:3825-3832.
- [25] Allen MP, Tildesley DJ. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press; 1989.
- [26] Frenkel D, Smit B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press; 1996.
- [27] Potter D. *Computational physics*. London: Wiley; 1973.
- [28] Rapaport DC. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge: Cambridge University Press; 2004.
- [29] Berendsen HJC, Postma JPM, van Gunsteren WF, Dinola A, Haak JR. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J Chem Phys* 1984; 81:3684-3690.
- [30] Brown D, Clarke JHR. Molecular dynamics simulation of an amorphous polymer under tension. 1. Phenomenology. *Macromolecules* 1991; 24: 2075-2082.

- [31] Mayo SL, Olafson BD, Goddard III WA. DREIDING: A generic force field for molecular simulations. *J Phys Chem* 1990; 94:8897-8909.
- [32] Smith W, Forester TR. DLPOLY-2.13 user manual. 2001.
- [33] Ebnesajjad S. Adhesives technology handbook. New York: William Andrew; 2008.
- [34] Shi DL. Introduction to biomaterials. China: Beijing Tsinghua University Press; 2006.
- [35] Ikeda T, Sun CT. Stress intensity factor analysis for an interface crack between dissimilar isotropic materials under thermal stress. *Int J Fracture* 2001; 111:229-249.
- [36] Sun CT, Jih CJ. On strain energy release rates for interfacial cracks in bi-material media. *Eng Fract Mech* 1987; 28:13-20.



## 附 表

表 2.1 平衡後模擬室的 z 方向邊長

PE 分子鏈數目	R=0	R=0.2	R=0.4
25	80	90	90
33	90	100	100
50	110	120	120

(單位: Å)

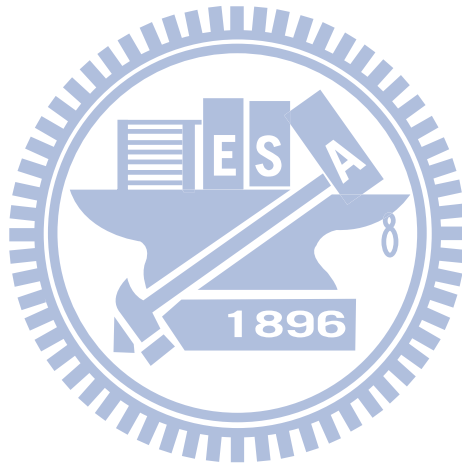


表 3.1 黏著劑厚度為 4nm 且金屬與 PE 間接著強度  $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$  之拉伸強度

Roughness	0	0.2	0.4
Tensile strength(MPa)	375.74	327.91	342.91

表 3.2 黏著物(Al)及黏著劑(PE)材料性質

	Al	PE
Young's modulus (GPa)	68.9	3
Poisson's ratio	0.33	0.4

表 3.3 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合拉伸強度

	$0.25u_{mp}^0$	$1.0u_{mp}^0$	$4.0u_{mp}^0$
R=0	95.52	375.74	516.11
R=0.2	77.30	327.91	540.58
R=0.4	65.71	342.91	474.70

(單位:MPa)

表 3.4 金屬與 PE 接合面為平滑表面(R=0)的拉伸強度

Adhesive thickness	$0.25u_{mp}^0$	$1.0u_{mp}^0$	$4.0u_{mp}^0$
3nm	85.92	358.58	559.57
4nm	95.52	375.74	516.11
6nm	100.38	370.45	480.88

(單位:MPa)

表 3.5 金屬與 PE 接合面粗糙度 R=0.2 的拉伸強度

Adhesive thickness	$0.25u_{mp}^0$	$1.0u_{mp}^0$	$4.0u_{mp}^0$
3nm	72.85	335.32	575.83
4nm	77.30	327.91	540.58
6nm	88.84	332.70	489.66

(單位:MPa)

表 3.6 金屬與 PE 接合面粗糙度 R=0.4 的拉伸強度

Adhesive thickness	$0.25u_{mp}^0$	$1.0u_{mp}^0$	$4.0u_{mp}^0$
3nm	65.35	341.10	497.18
4nm	65.71	342.91	474.70
6nm	77.14	335.20	458.70

(單位:MPa)

表 4.1 金屬與 PE 接著強度  $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$  的橫向剪力強度

	3nm	4nm	6nm
R=0	20.77	32.02	35.60
R=0.2	189.10	171.89	182.88
R=0.4	169.31	169.81	165.57

(單位:MPa)

表 4.2 金屬與 PE 接著強度  $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$  的縱向剪力強度

	3nm	4nm	6nm
R=0	20.77	32.02	35.60
R=0.2	44.68	57.33	44.63
R=0.4	68.20	82.90	68.30

(單位:MPa)

# 附 圖

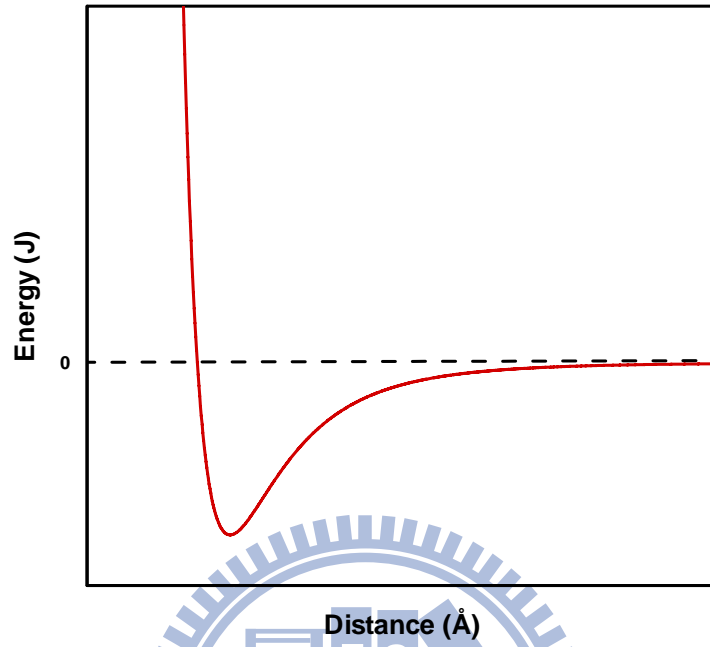


圖 2.1 二體勢能函數其能量與兩顆原子間距離關係圖

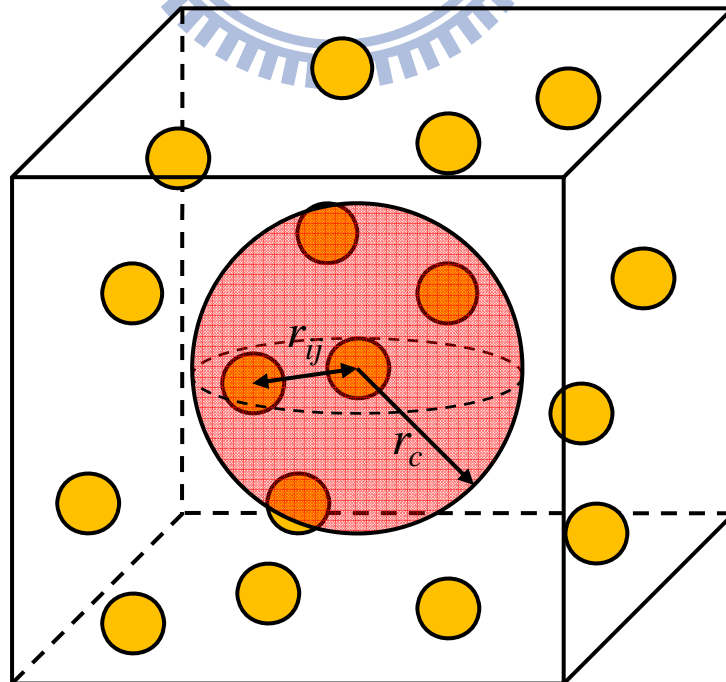


圖 2.2 截斷半徑示意圖

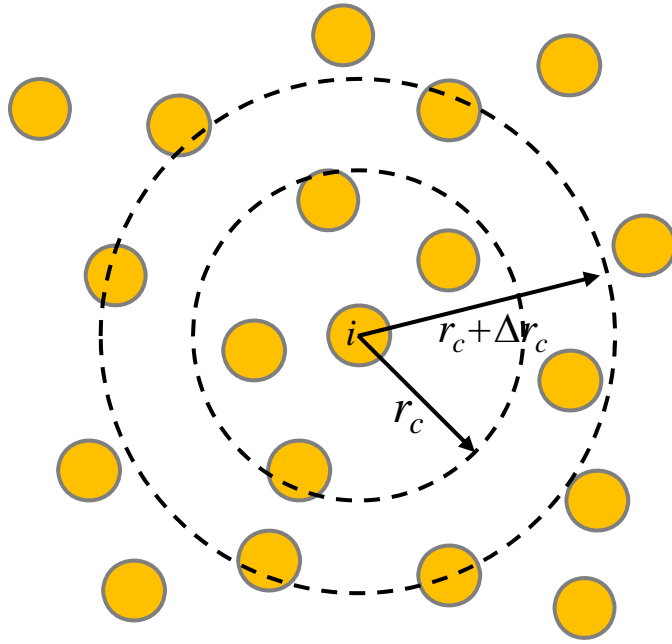


圖 2.3 Verlet 表列法示意圖

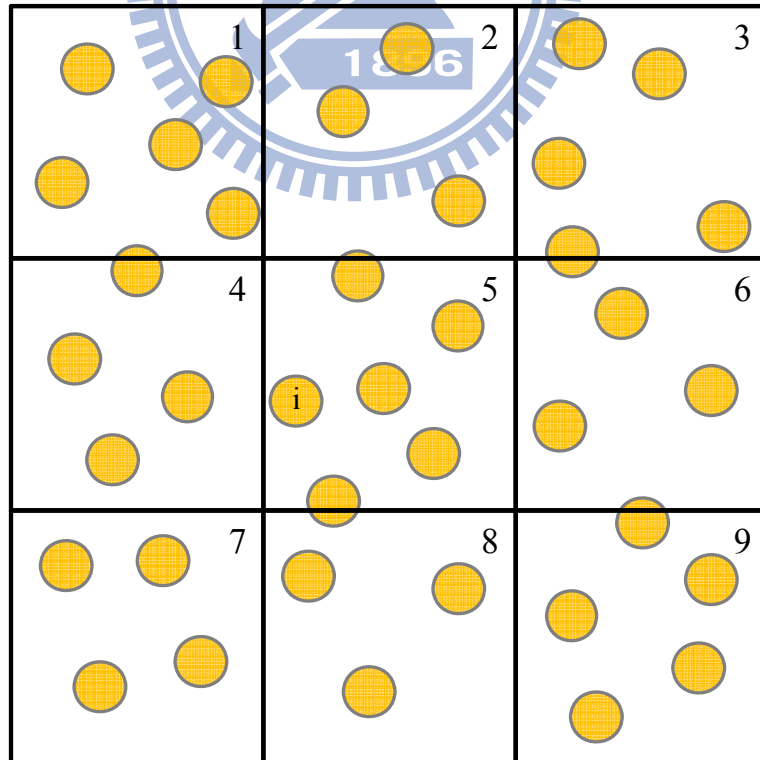


圖 2.4 Cell link 表列法示意圖



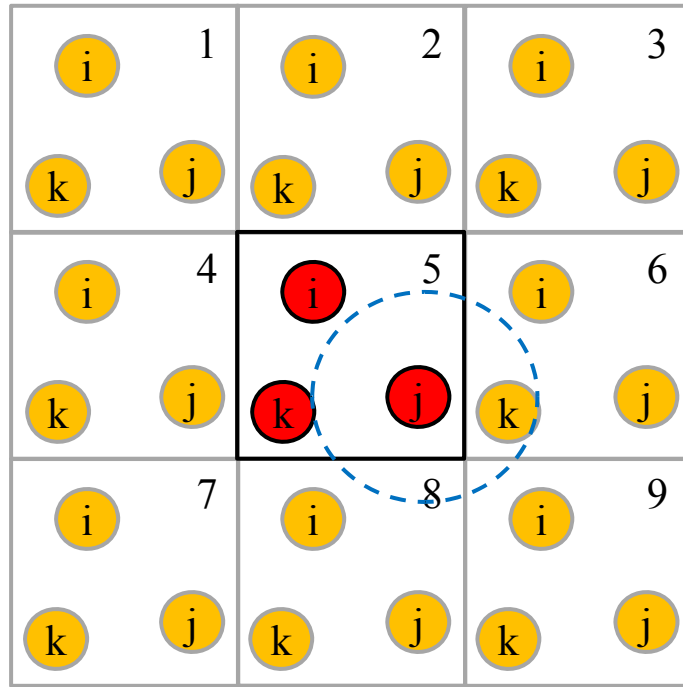


圖 2.5 主胞室與映像胞室示意圖

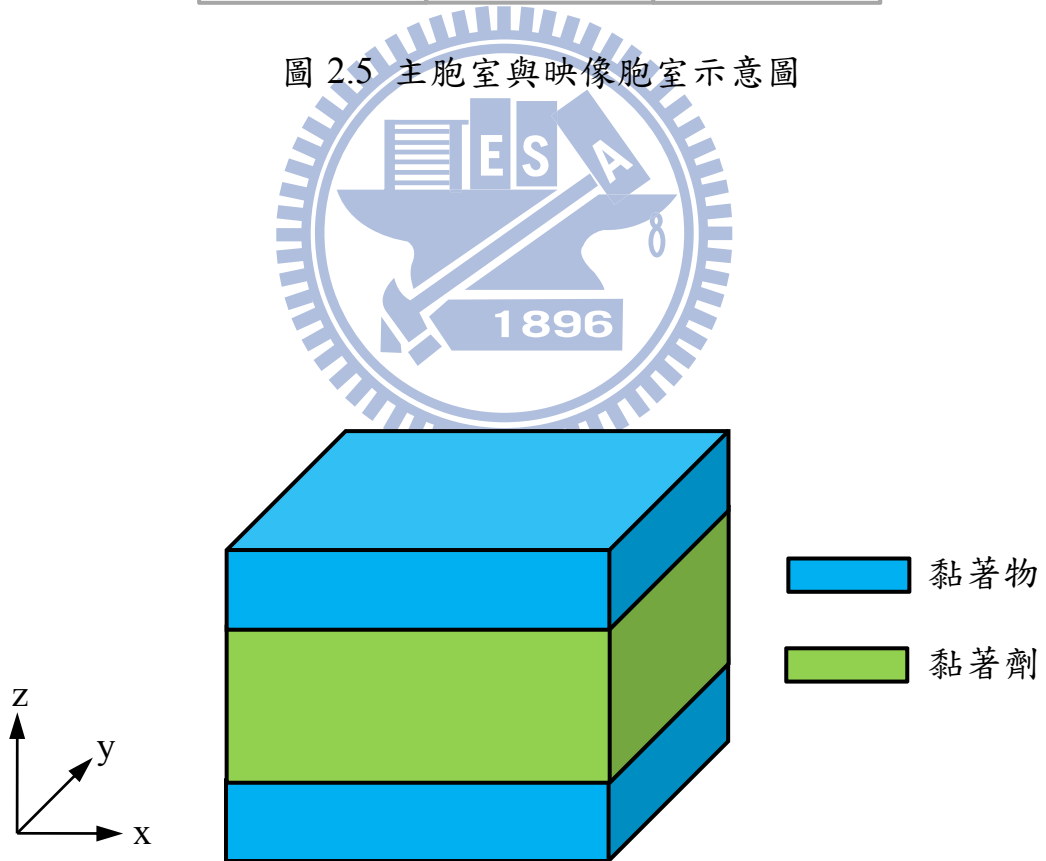


圖 2.6 黏著接合結構單位晶胞(unit cell)

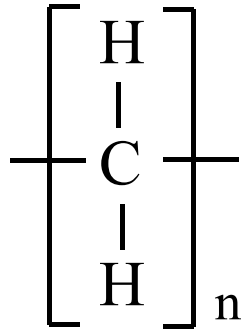


圖 2.7 聚乙烯單體

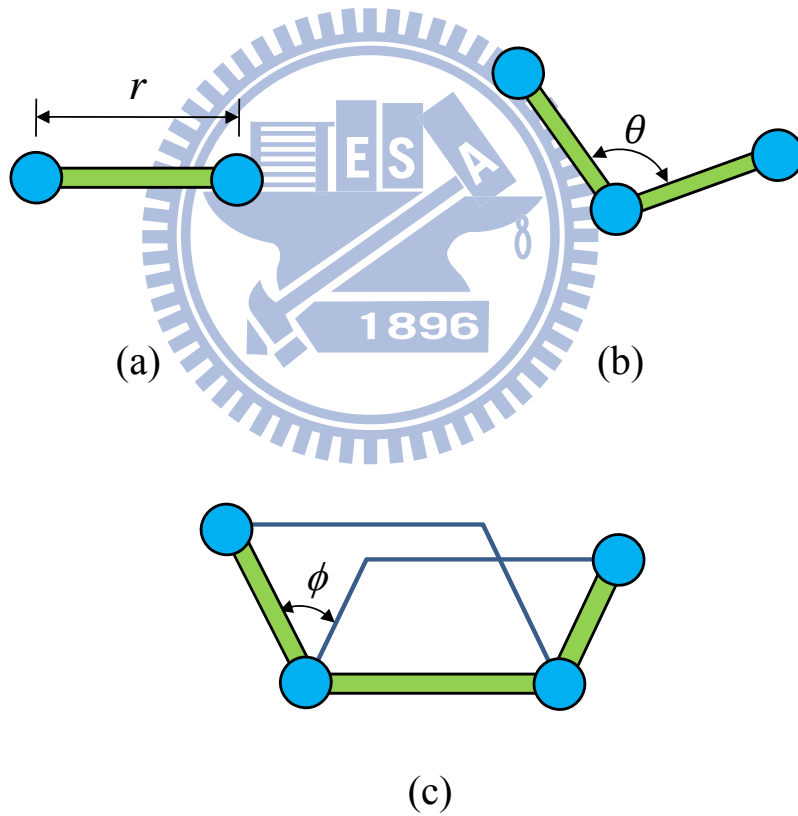


圖 2.8 鍵結能示意圖：(a) 伸展鍵結勢能 (stretch bond)、(b) 角度鍵結勢能 (angle bond) 及 (c) 扭轉鍵結勢能 (torsion bond)

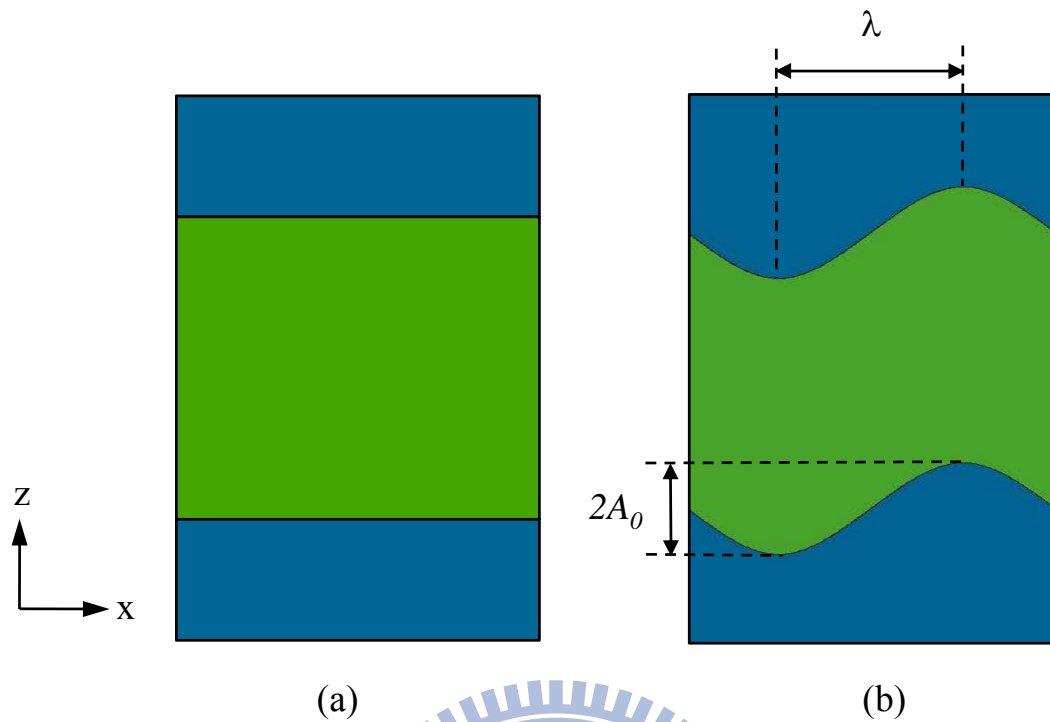


圖 2.9 不同粗糙度之金屬接合面：(a)平滑接合面 (b)粗糙接合面

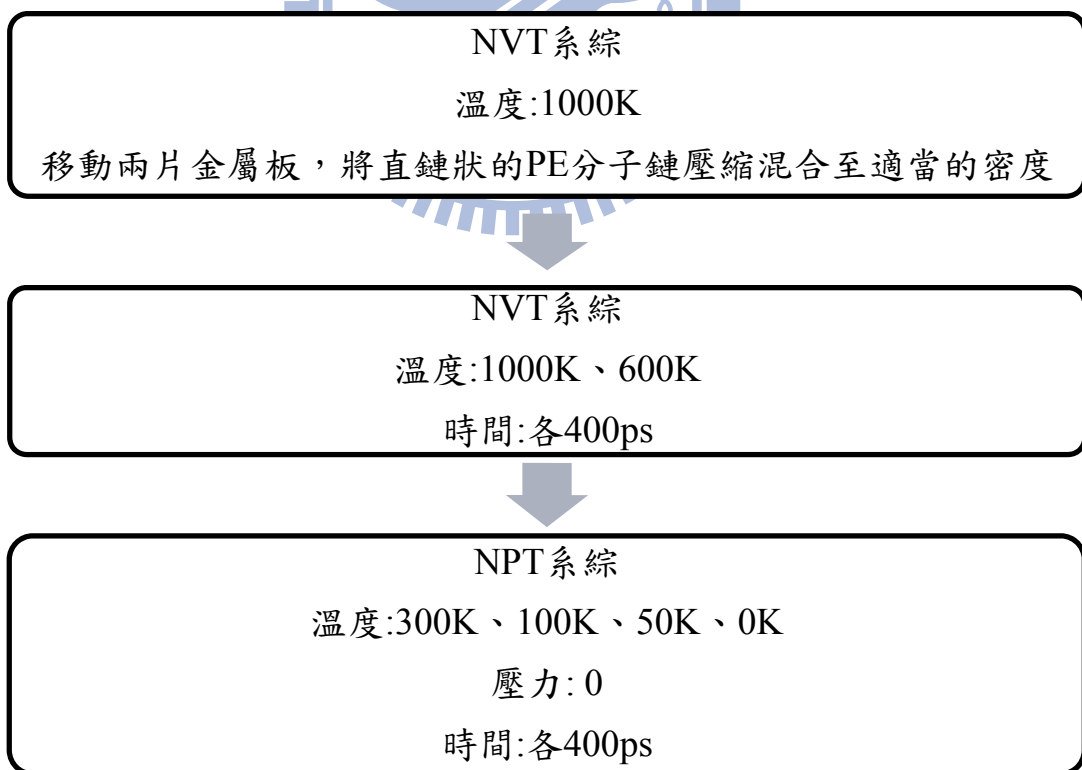


圖 2.10 建立黏著接合結構的模擬流程圖

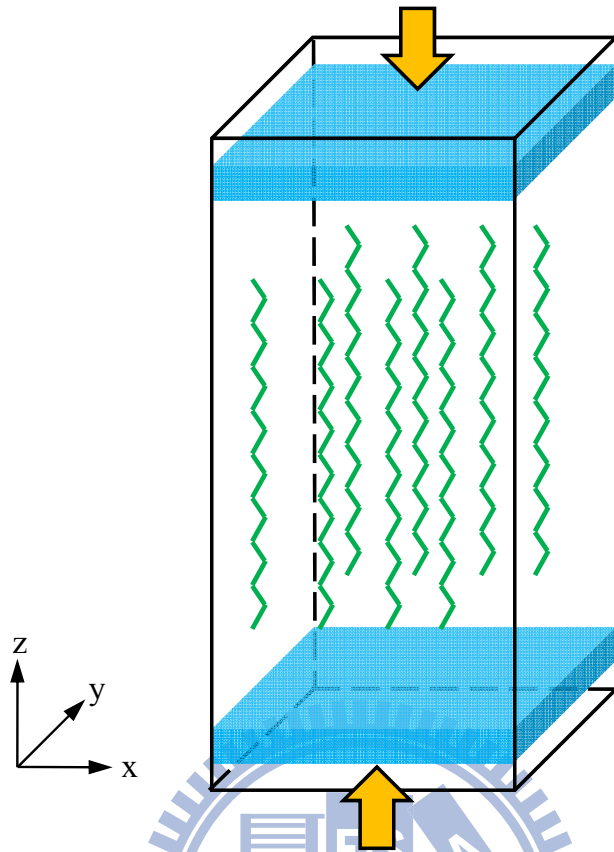


圖 2.11 黏著接合壓縮前之初始結構

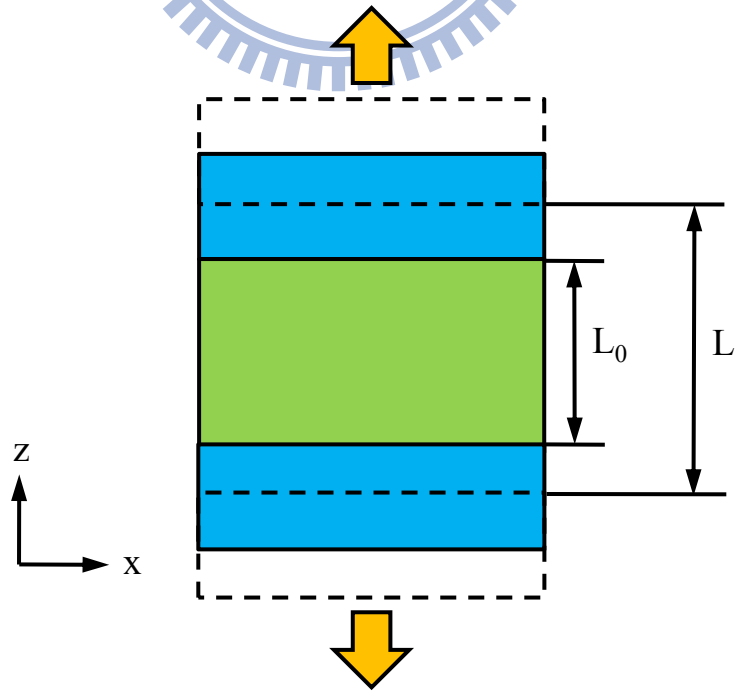


圖 2.12 黏著接合結構之拉伸負載

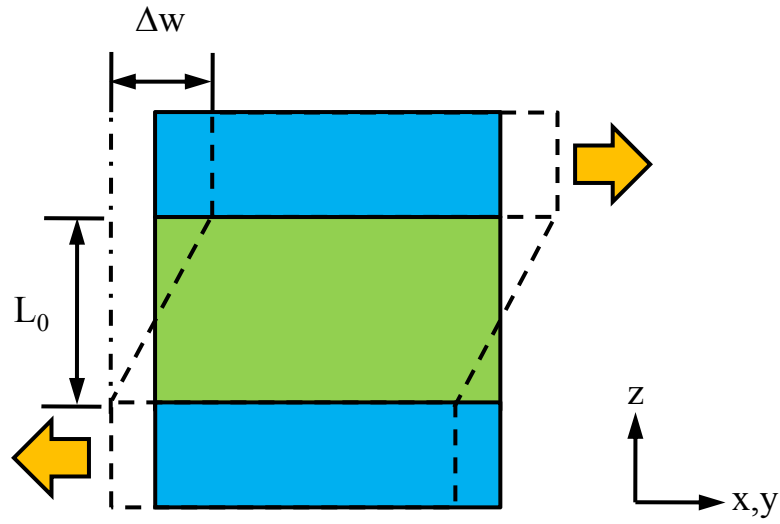


圖 2.13 黏著接合結構之剪力負載

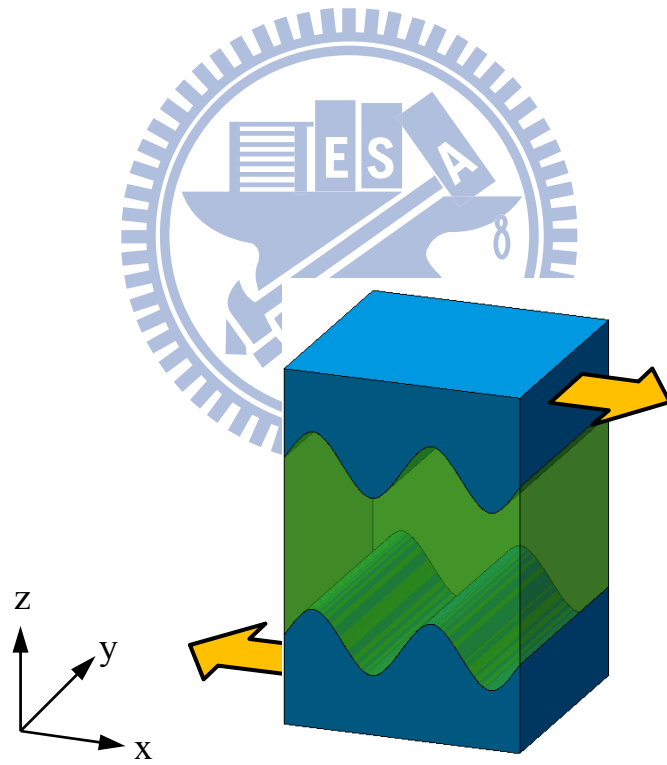


圖 2.14 黏著接合結構之橫向剪力負載

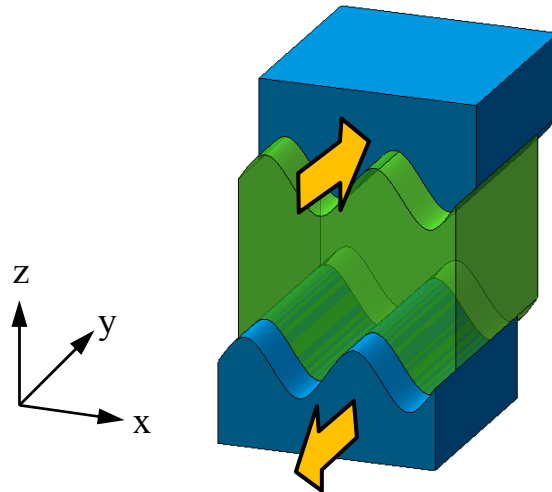


圖 2.15 黏著接合結構之縱向剪力負載

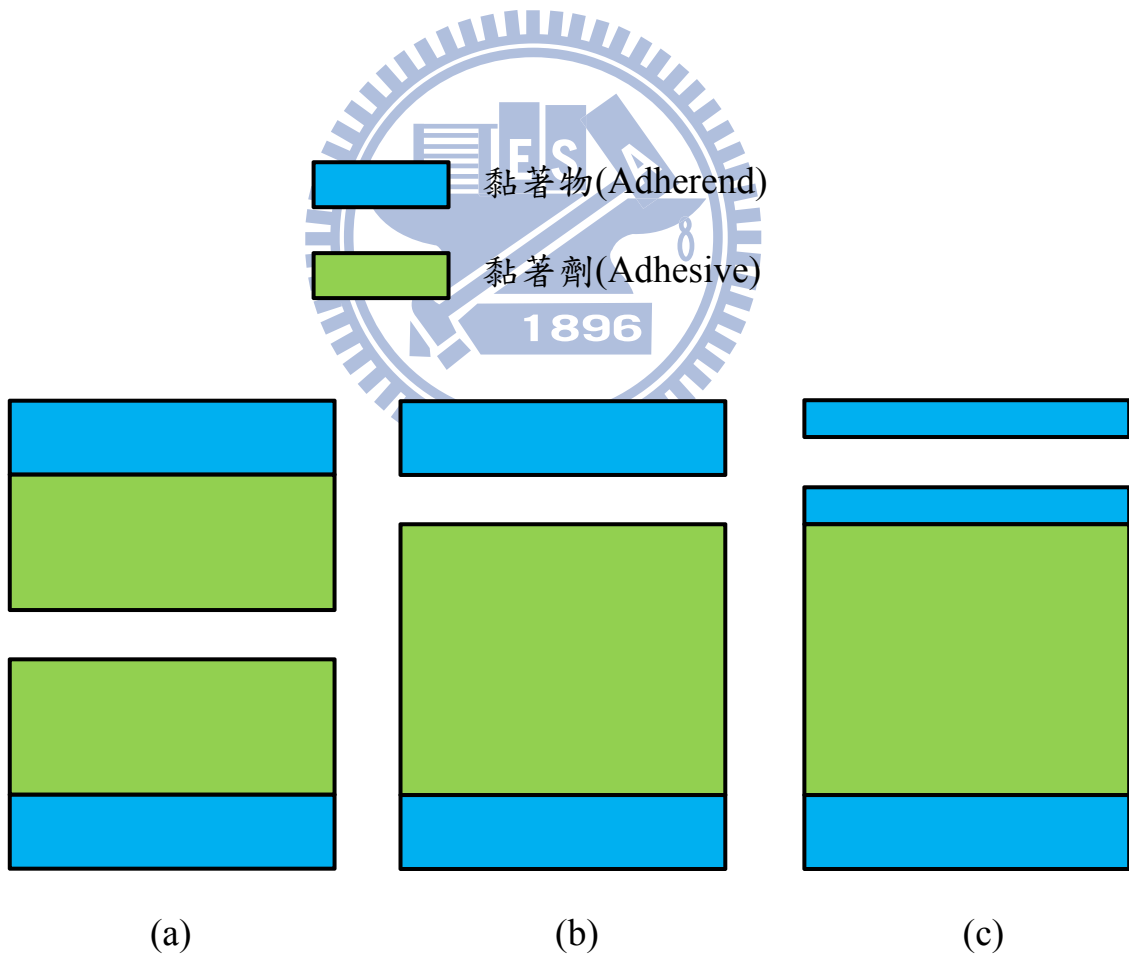


圖 2.16 黏著接合破壞模式示意圖：(a)黏著劑破壞、(b)接合面破壞、(c)黏著

物破壞

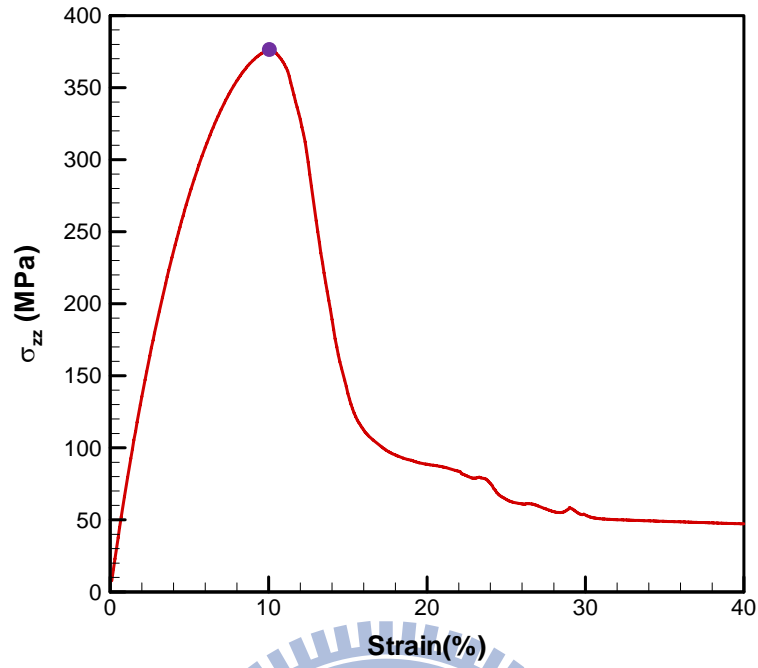


圖 3.1 平滑接合面，黏著劑厚度為 4nm 之應力-應變關係圖 ( $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$ )

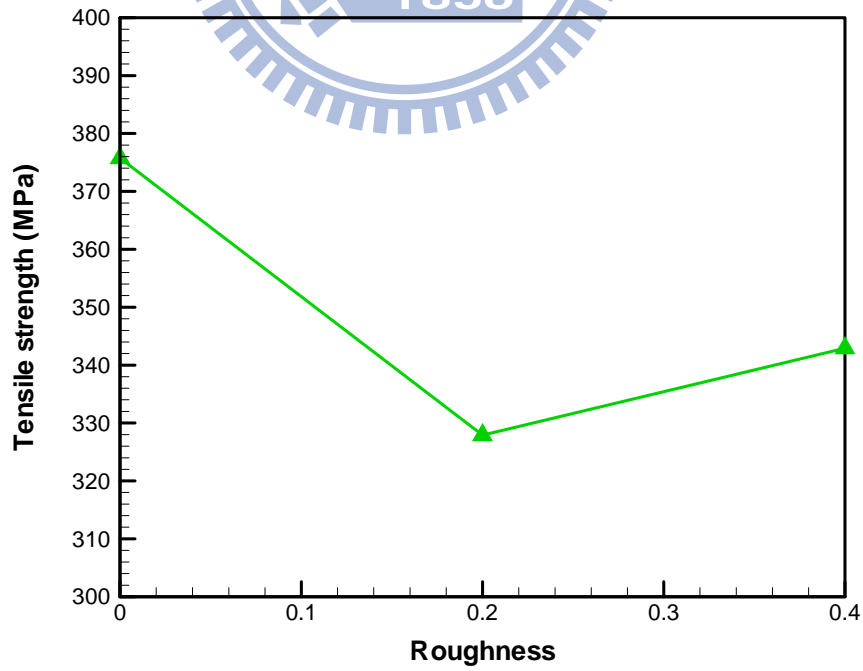


圖 3.2 黏著劑厚度 4nm 之接合面粗糙度與拉伸強度關係圖 ( $u_{mp} = 1.0u_{mp}^0$ )

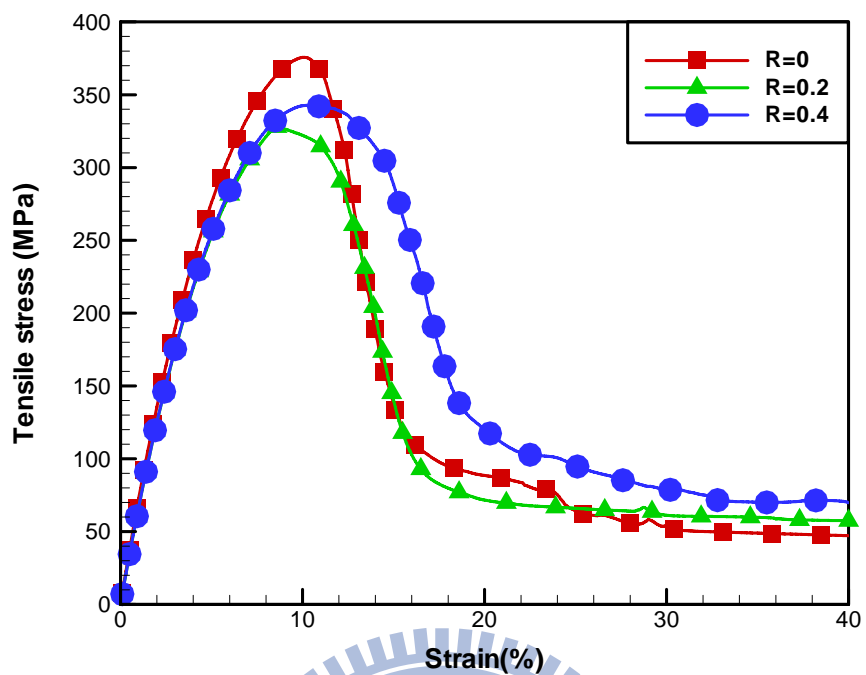


圖 3.3 黏著劑厚度 4nm，不同接合面粗糙度之應力-應變圖

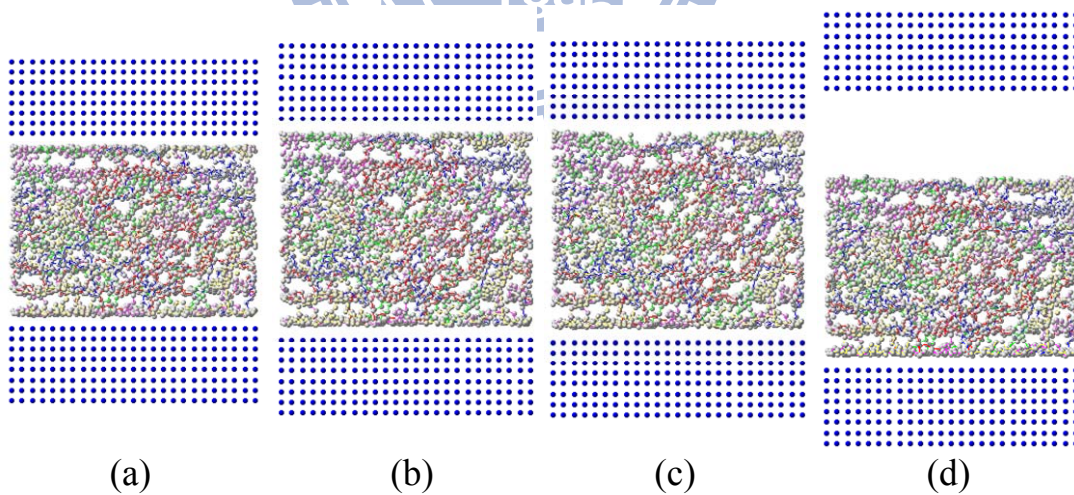


圖 3.4 黏著劑厚度為 4nm 之平滑接合面(R=0)黏著接合受拉伸負載之變形

圖，其應變分別為(a)0%、(b)10.1%、(c)12%及(d)40%



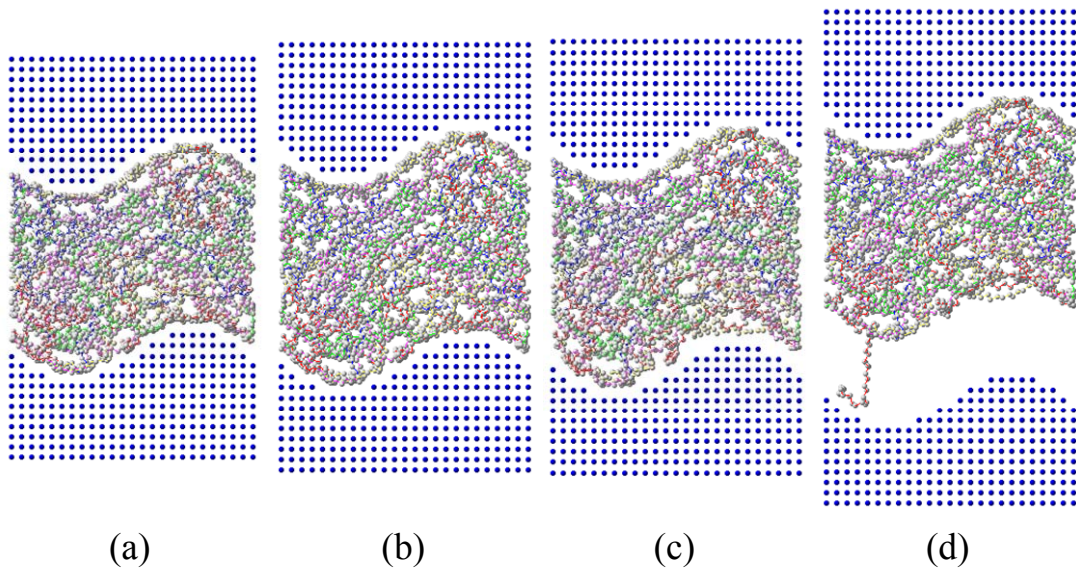


圖 3.5 黏著劑厚度為 4nm 之粗糙接合面( $R=0.2$ )黏著接合受拉伸負載之變形圖，其應變分別為(a)0%、(b)8.6%、(c)12%及(d)40%

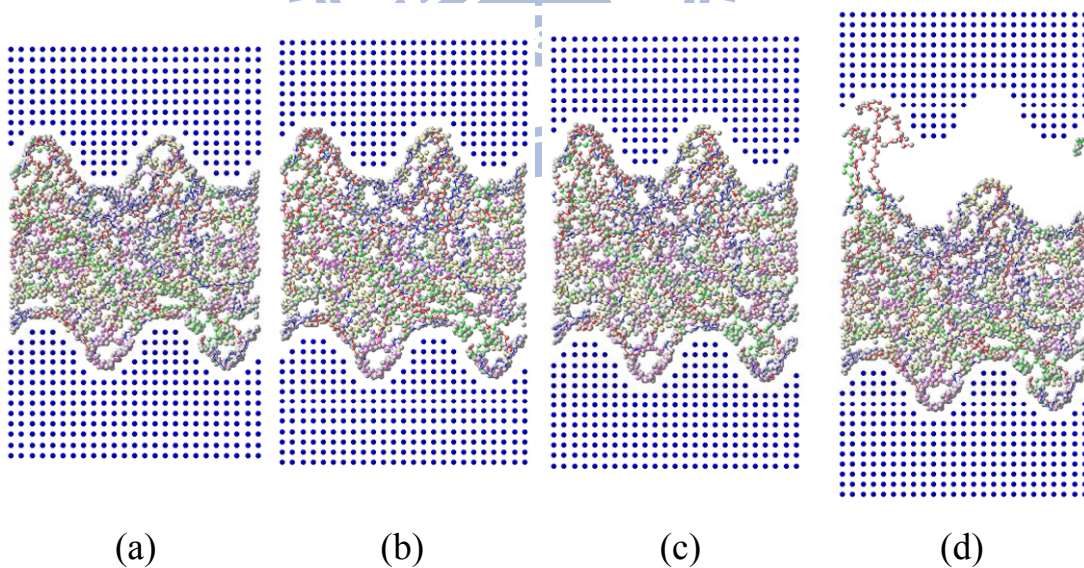


圖 3.6 黏著劑厚度為 4nm 之粗糙接合面( $R=0.4$ )黏著接合受拉伸負載之變形圖，其應變分別為(a)0%、(b)10.4%、(c)14%及(d)40%

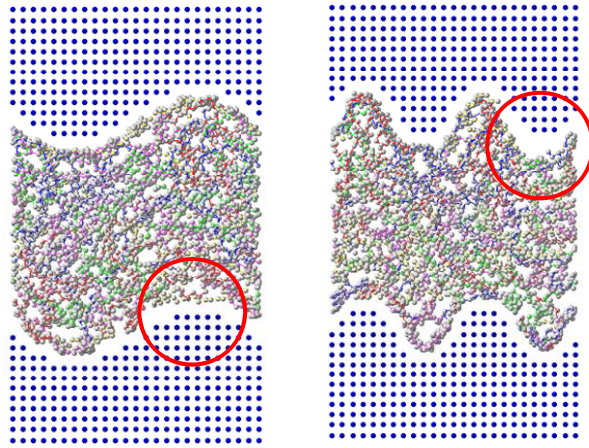


圖 3.7 黏著劑厚度為 4nm 之金屬與 PE 分離起始位置示意圖

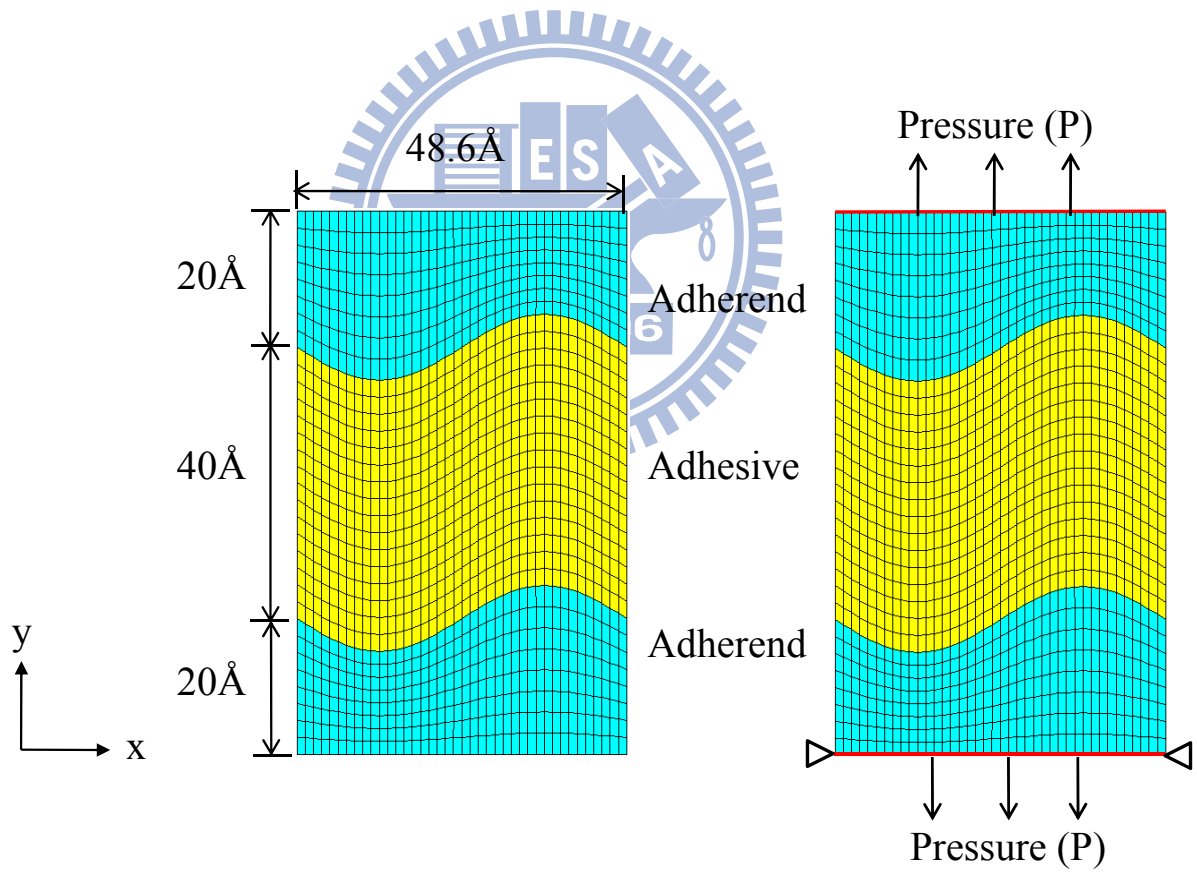


圖 3.8 有限元素模型的幾何及邊界條件

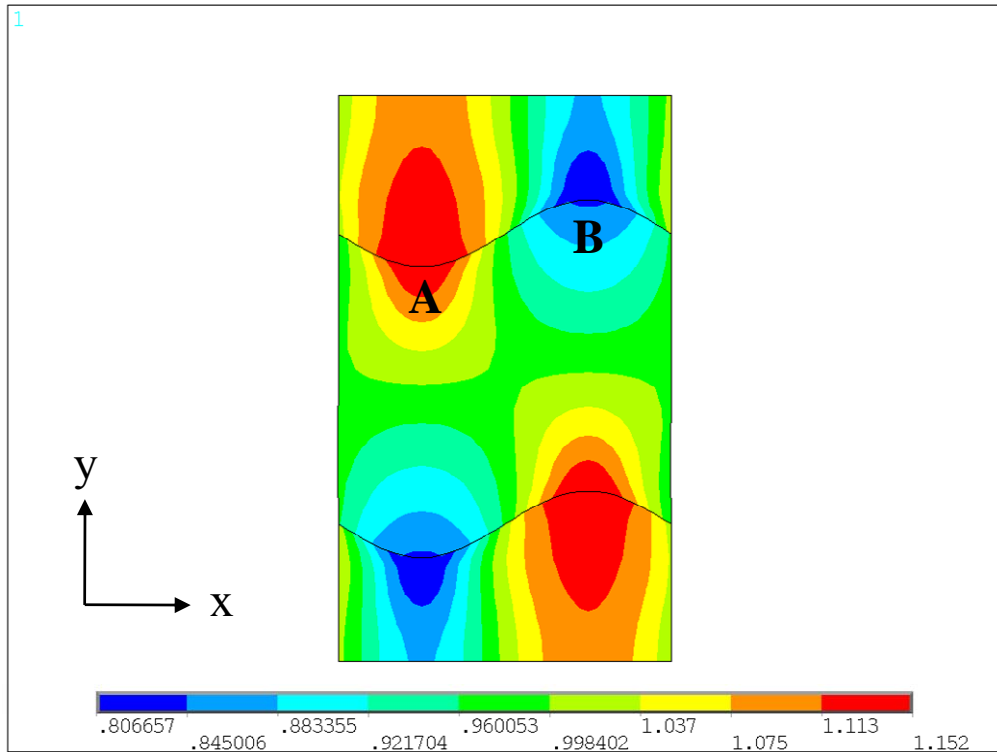


圖 3.9 有限元素分析之接合面粗糙度  $R=0.2$  的  $y$  方向應力( $\sigma_{yy}$ )

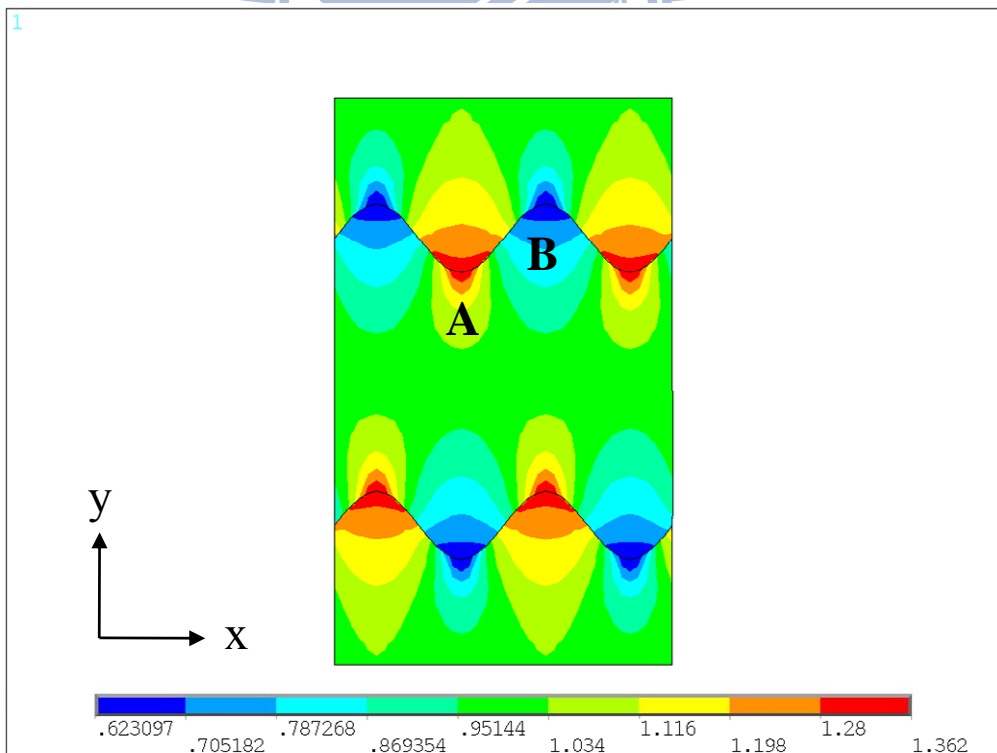


圖 3.10 有限元素分析之接合面粗糙度  $R=0.4$  的  $y$  方向應力( $\sigma_{yy}$ )

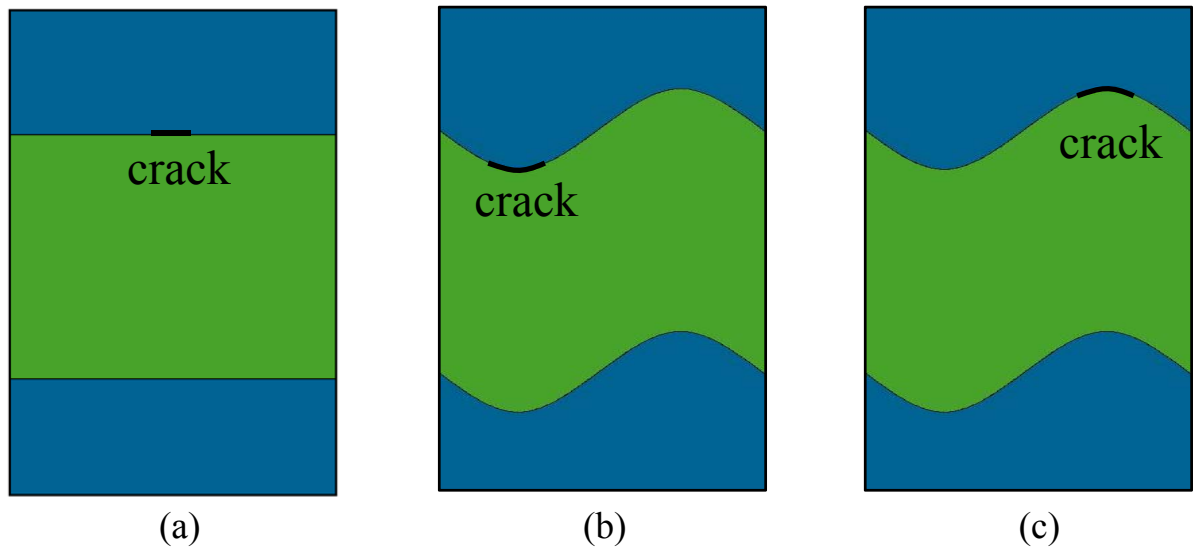


圖 3.11 含裂紋之黏著接合模型 (a)裂紋位於平滑接合面的上層金屬與PE之間 (b)裂紋位於粗糙接合面的上層金屬波峰與PE之間 (c)裂紋位於粗糙接合面的上層金屬波谷與PE之間

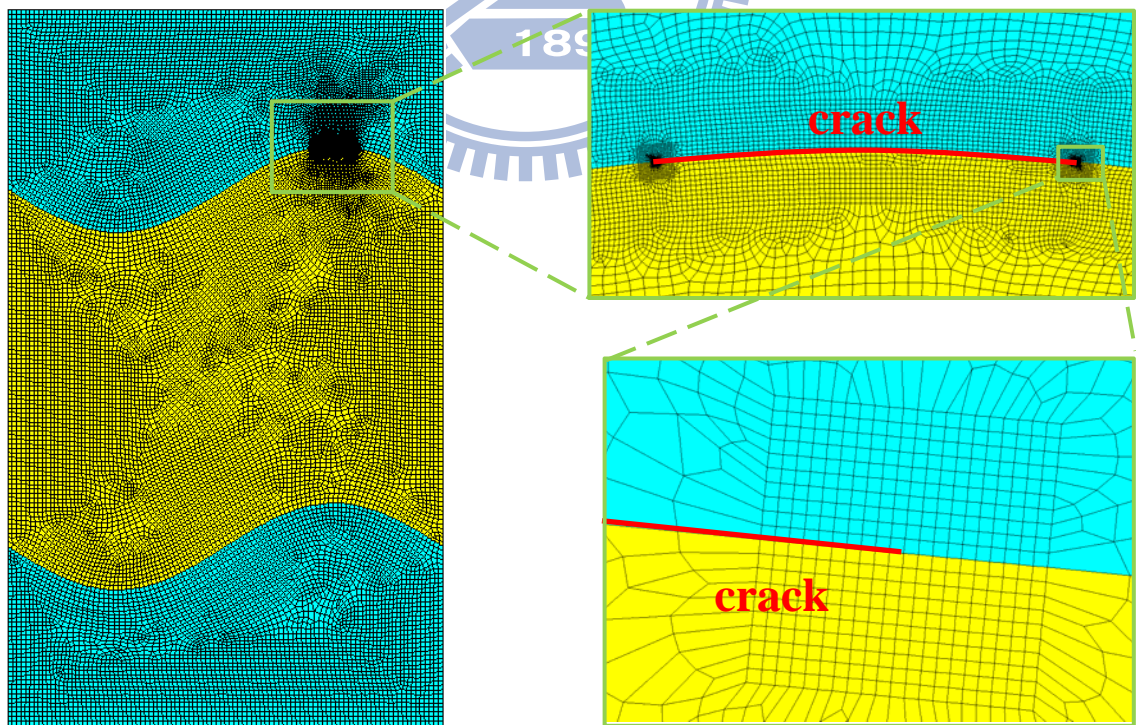


圖 3.12 裂紋位於上層金屬波谷與PE間之黏著接合有限元素模型網格

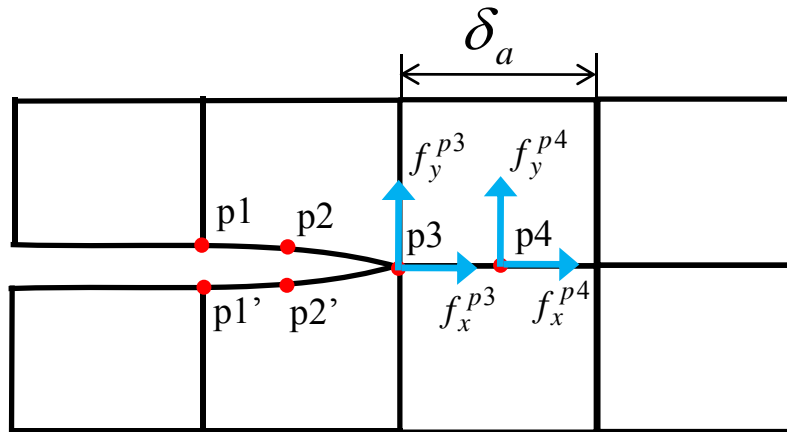


圖 3.13 以八節點元素進行應變能釋放率計算

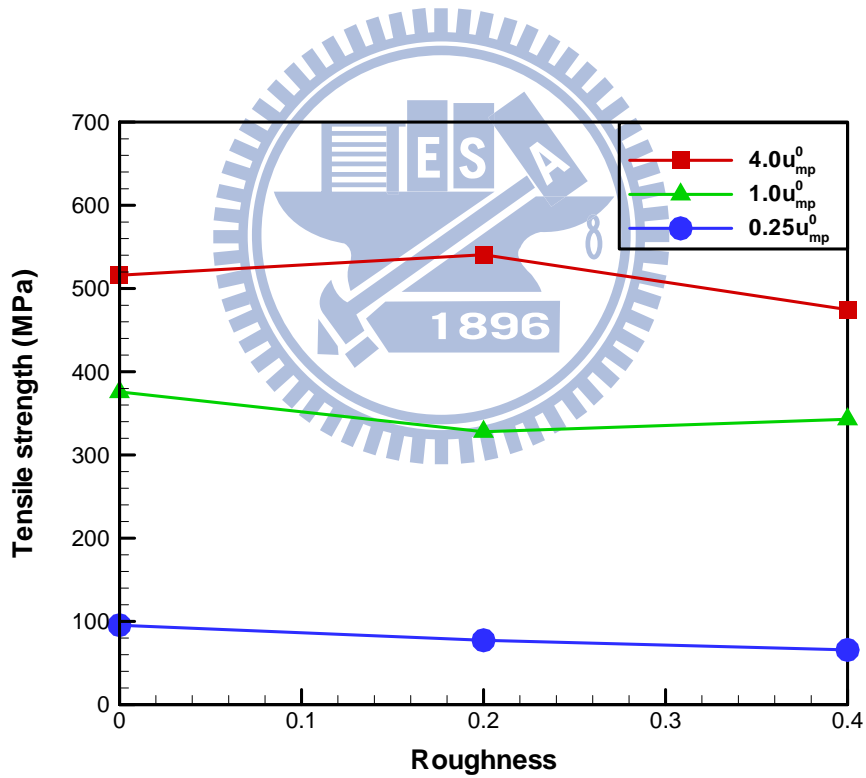


圖 3.14 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合拉伸強度

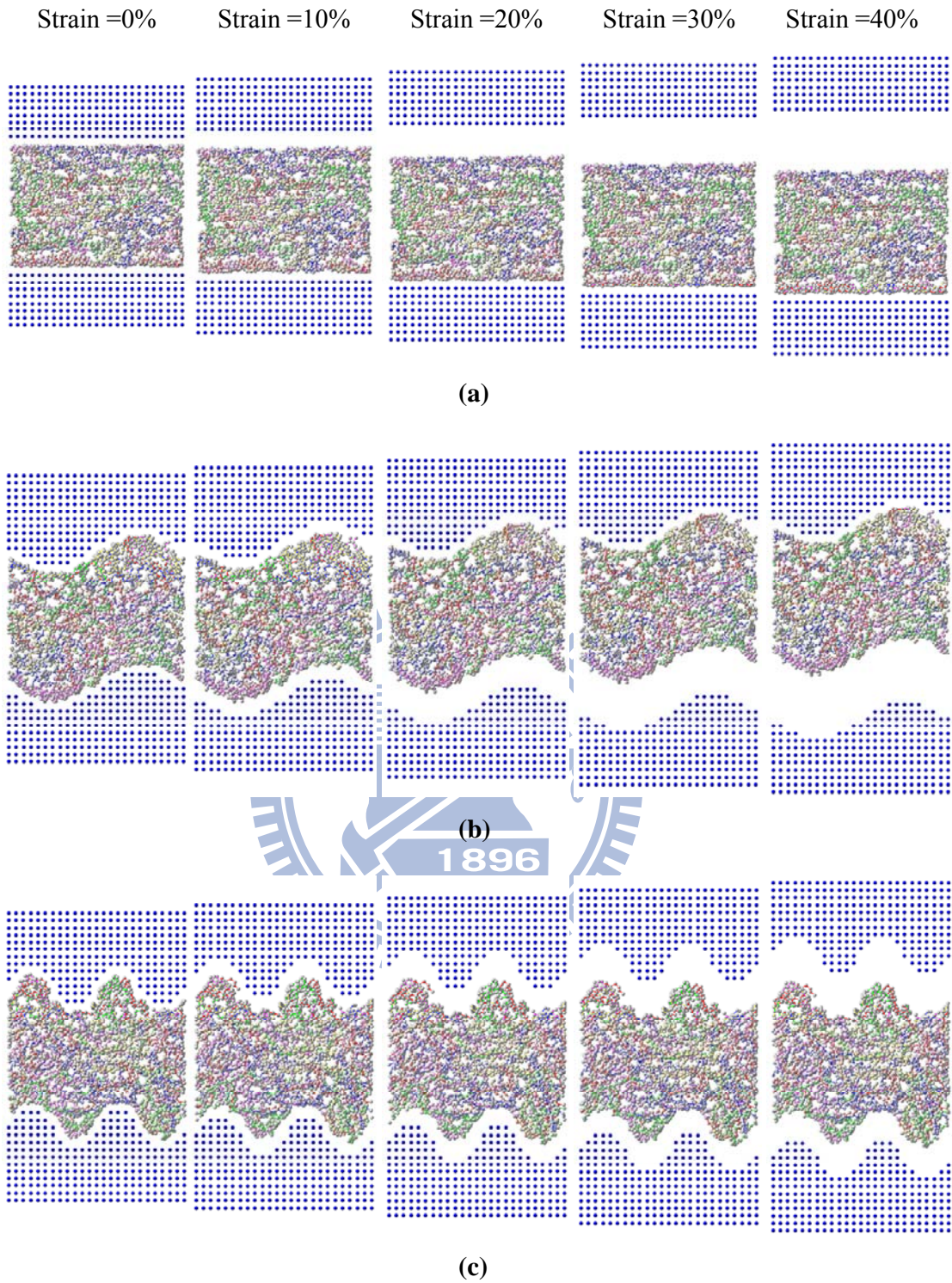


圖 3.15 黏著劑厚度為 4nm 且  $u_{mp} = 0.25u_{mp}^0$  之黏著接合受拉伸負載之變形

圖，(a)R=0、(b)R=0.2 及(c)R=0.4

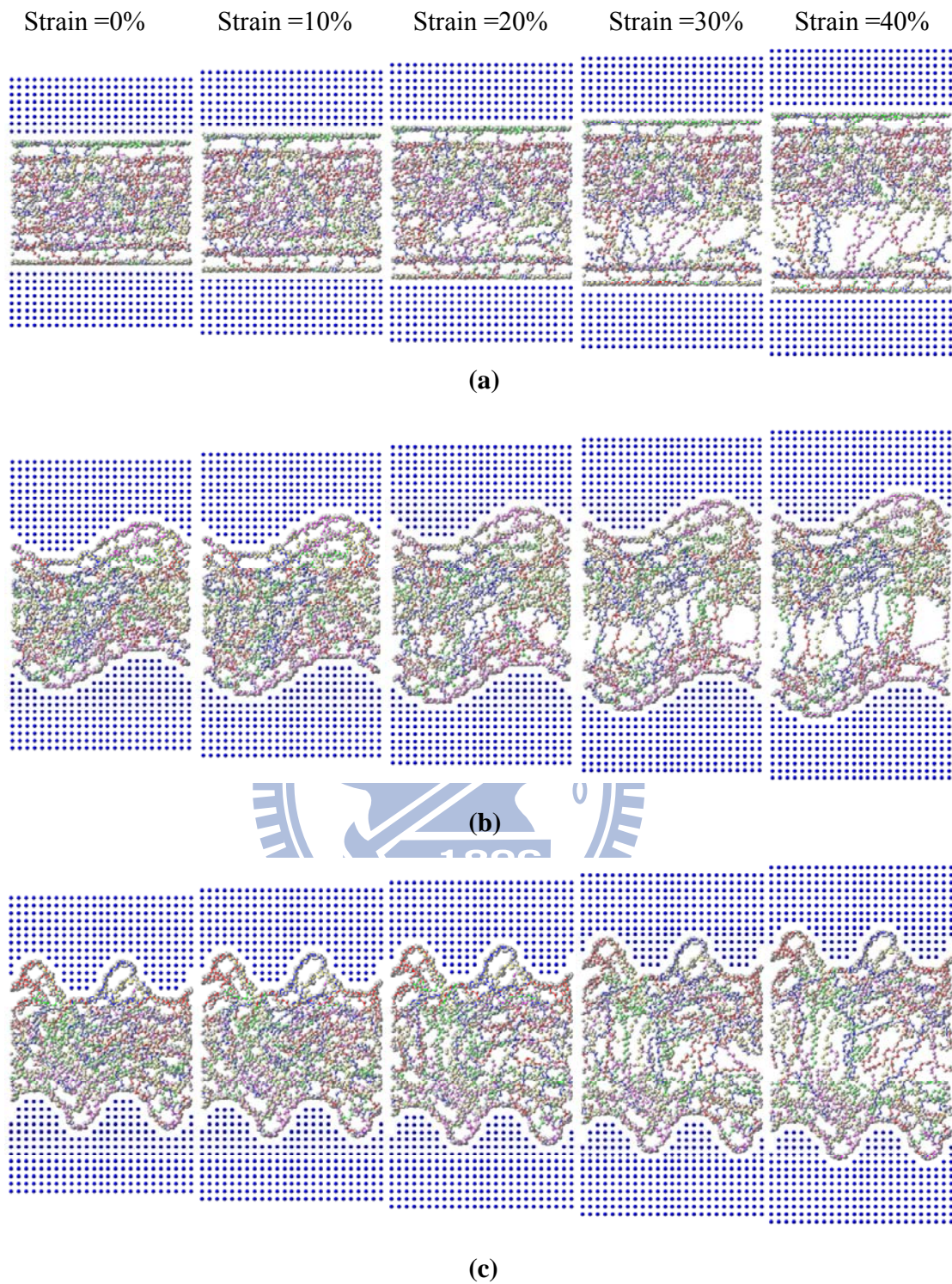


圖 3.16 黏著劑厚度為 4nm 且  $u_{mp} = 4.0u_{mp}^0$  之黏著接合受拉伸負載之變形

圖，(a)R=0、(b)R=0.2 及(c)R=0.4

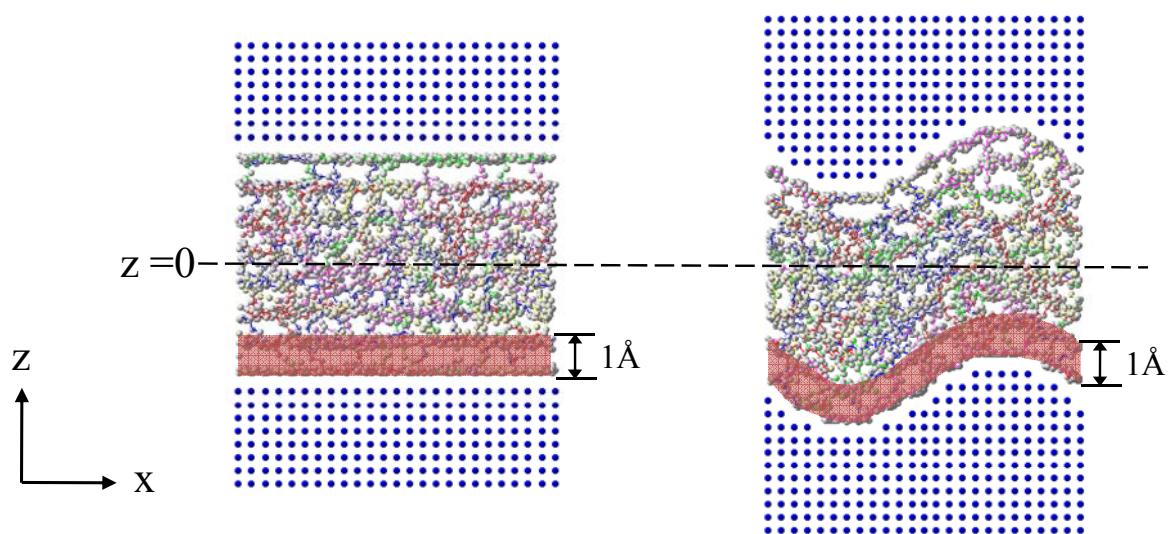


圖 3.17 黏著劑密度之子體積示意圖





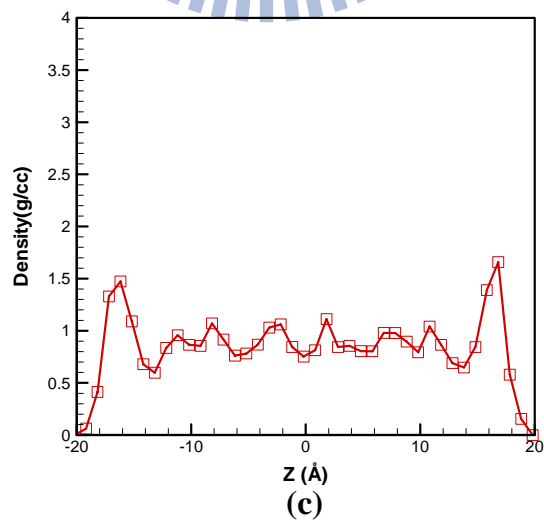
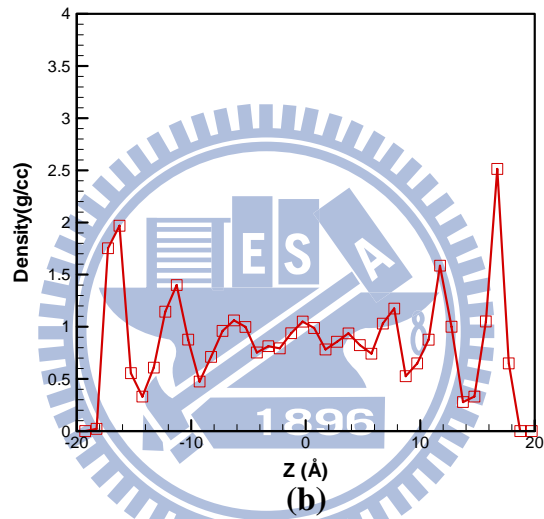
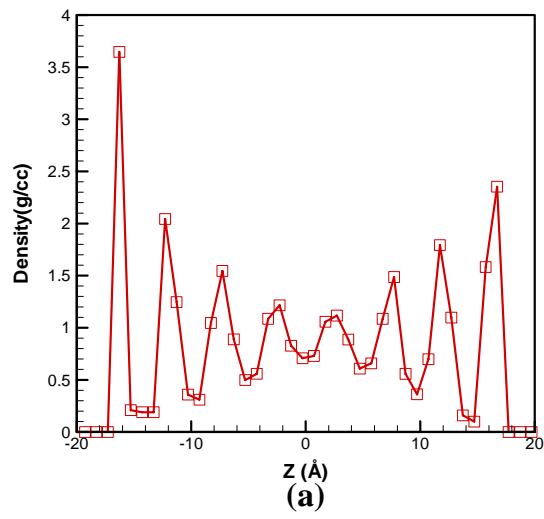


圖 3.18 黏著劑厚度為 4nm 之分子密度分佈，其接合面粗糙度為 (a) $R=0$ 、  
(b) $R=0.2$  及(c) $R=0.4$

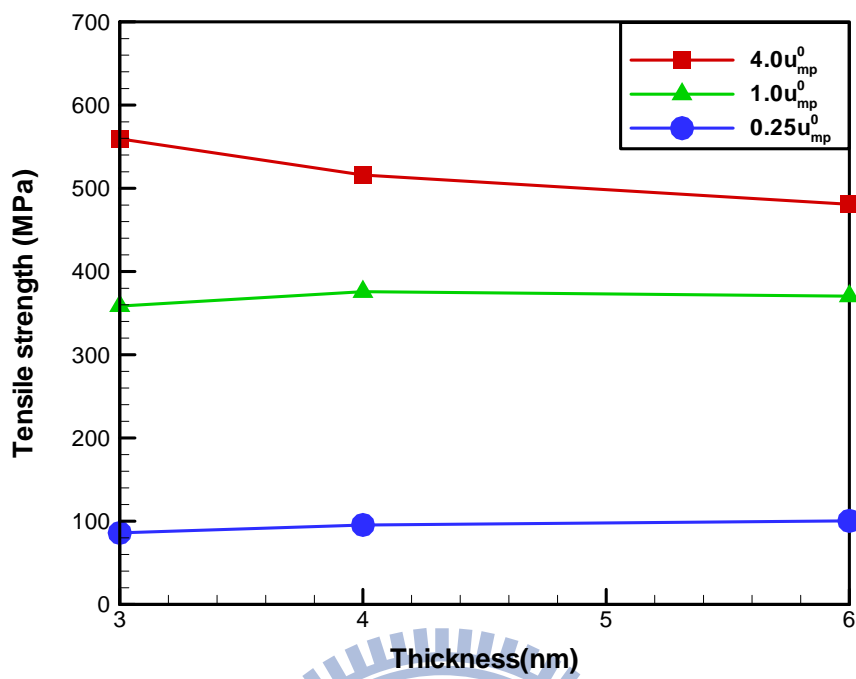


圖 3.19 平滑接合表面之黏著劑厚度與拉伸強度關係圖



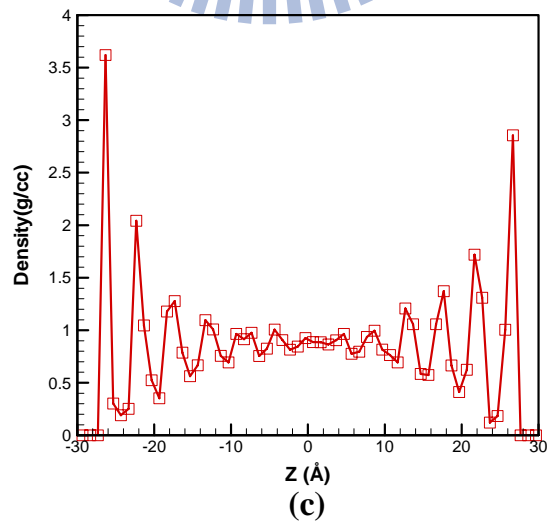
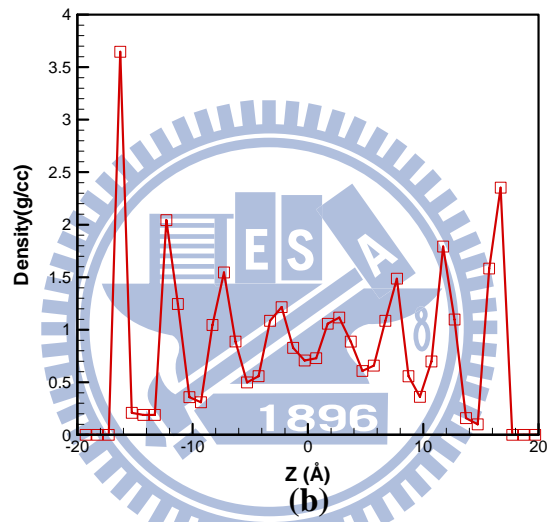
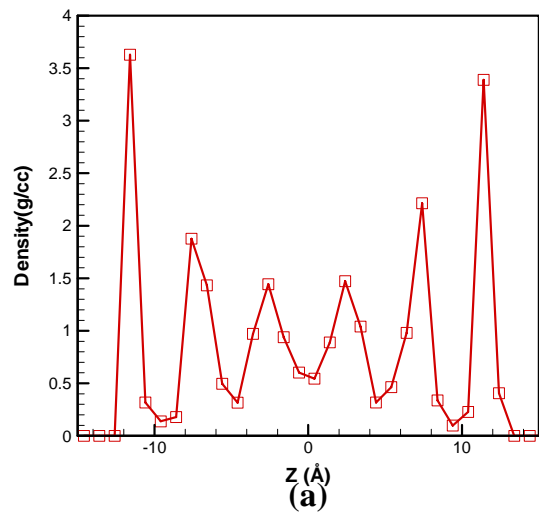


圖 3.20 平滑接合表面之黏著劑分子密度分佈圖，其黏著劑厚度分別為

(a)3nm、(b)4nm 及(c)6nm

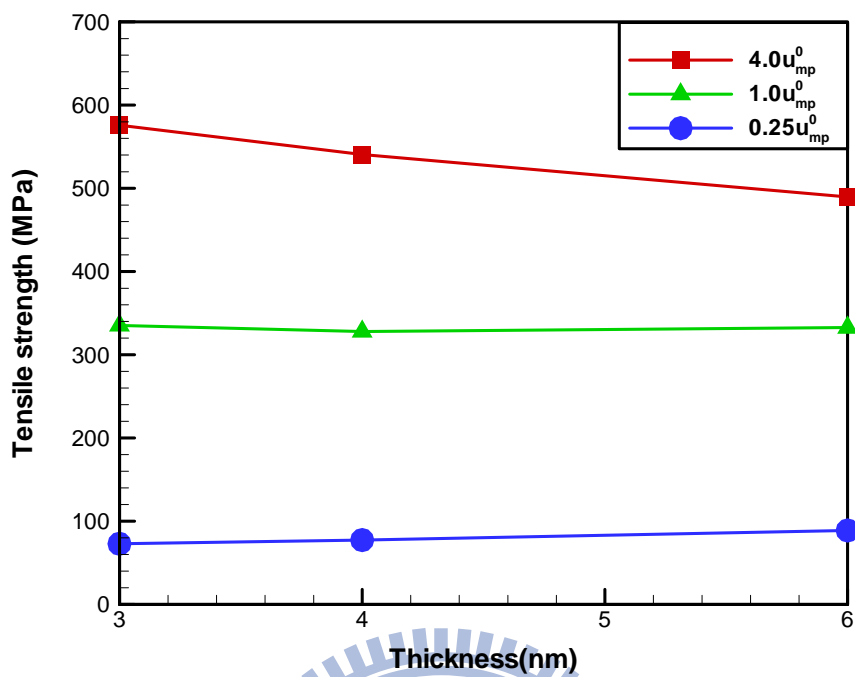


圖 3.21 黏著劑厚度與拉伸強度關係圖 (R=0.2)

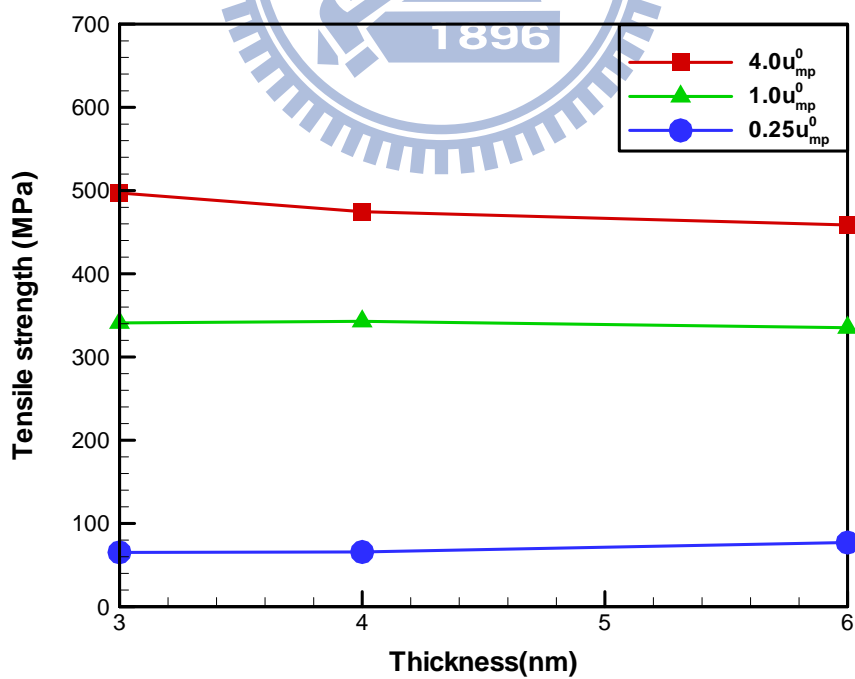


圖 3.22 黏著劑厚度與拉伸強度關係圖 (R=0.4)

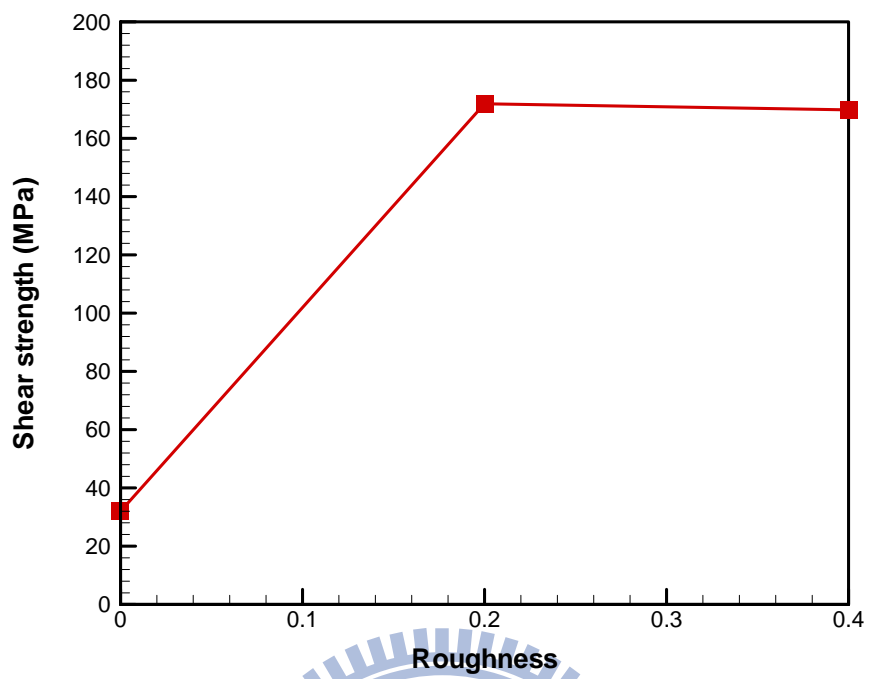


圖 4.1 黏著劑厚度 4nm，其接合面粗糙度與橫向剪力強度關係圖



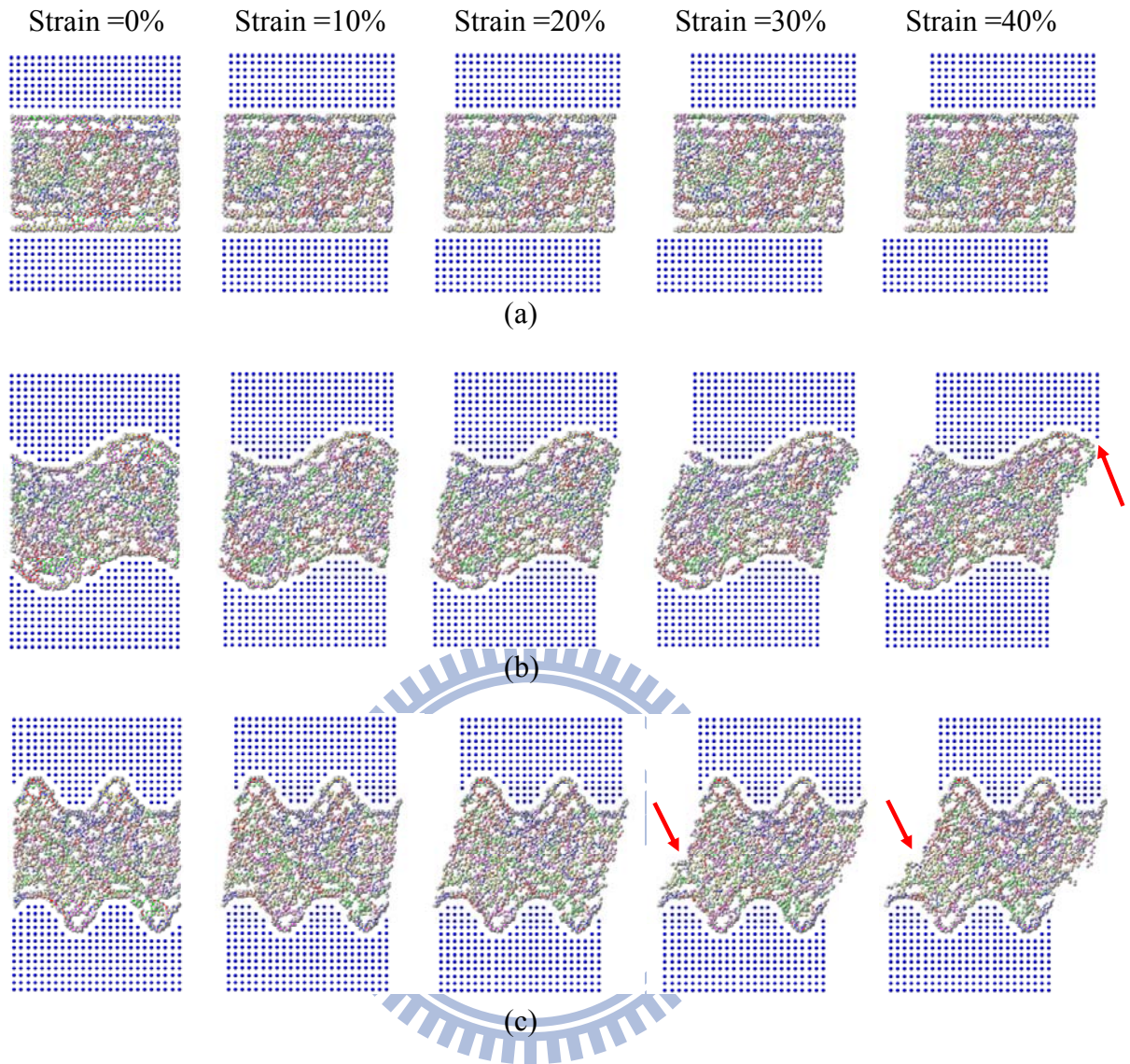


圖 4.2 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合受橫向剪力負載，在不同應變下的變形圖，其接合面粗糙度為(a) $R=0$ 、(b) $R=0.2$  及(c) $R=0.4$

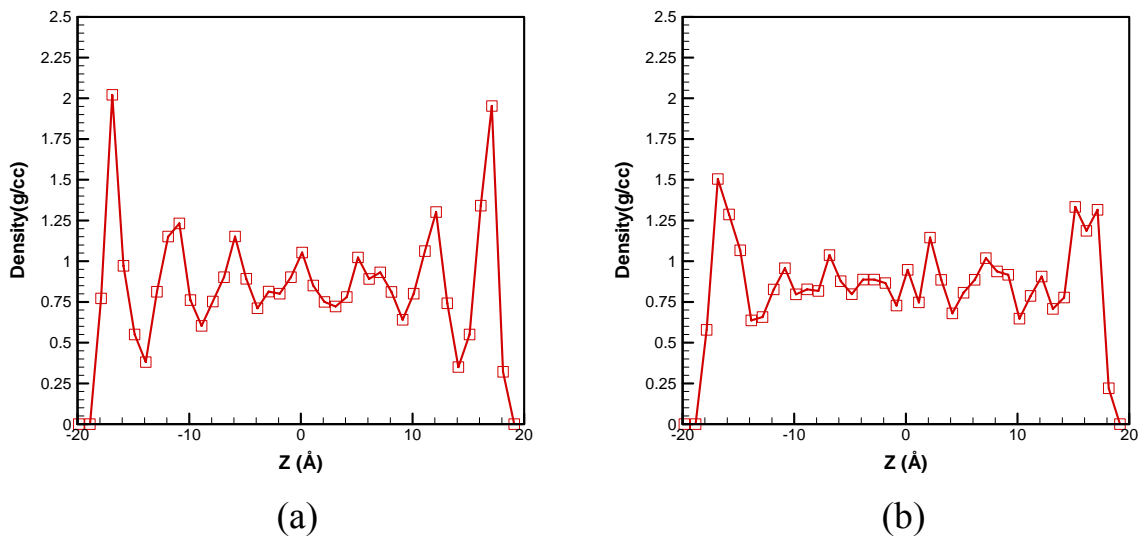


圖 4.3 黏著劑厚度為 4nm 之分子密度分佈 (a)R=0.2、(b)R=0.4

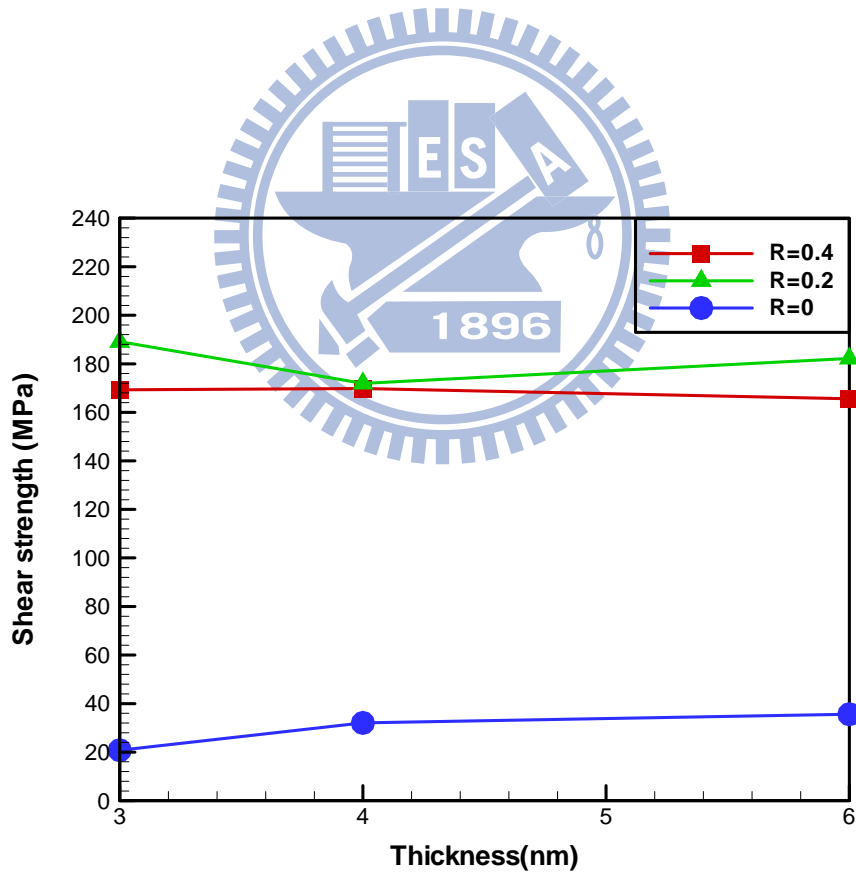


圖 4.4 不同接合面粗糙度，其黏著劑厚度與橫向剪力強度關係圖

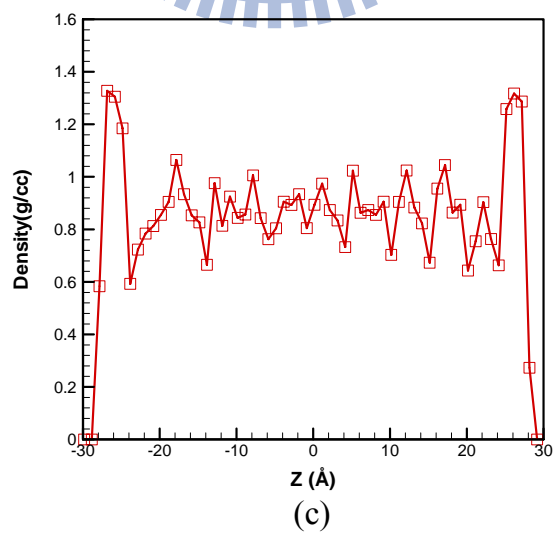
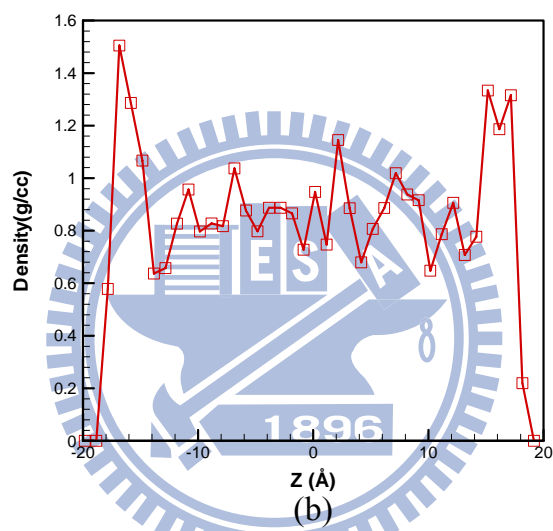
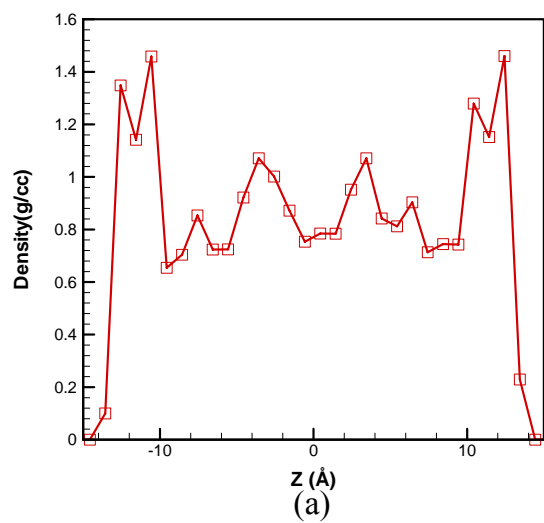


圖 4.5 接合面粗糙度  $R=0.4$  之密度分佈，黏著劑厚度分別為(a)3nm、(b)4nm  
及(c)6nm



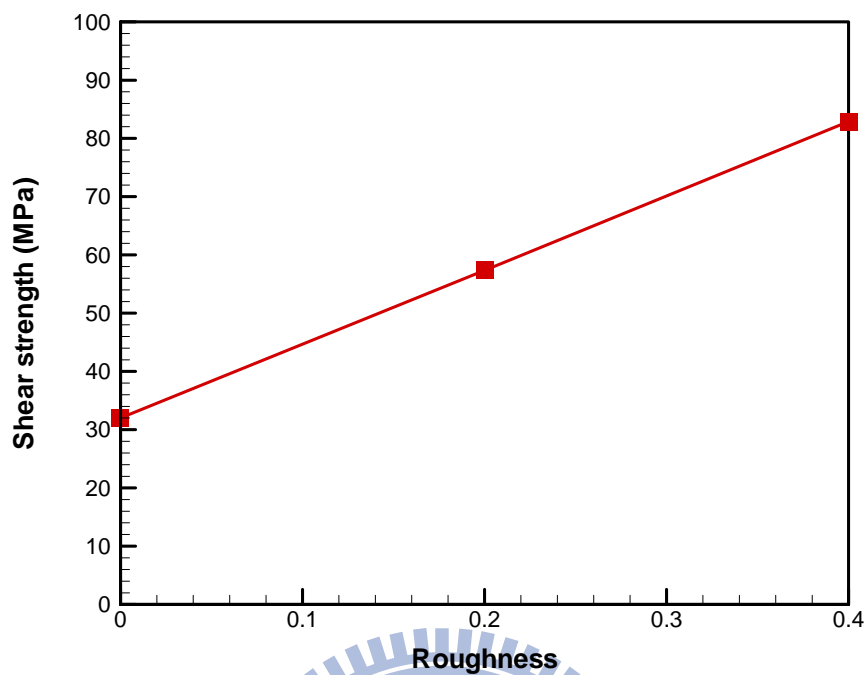


圖 4.6 黏著劑厚度 4nm，其接合面粗糙度與縱向剪力強度關係圖

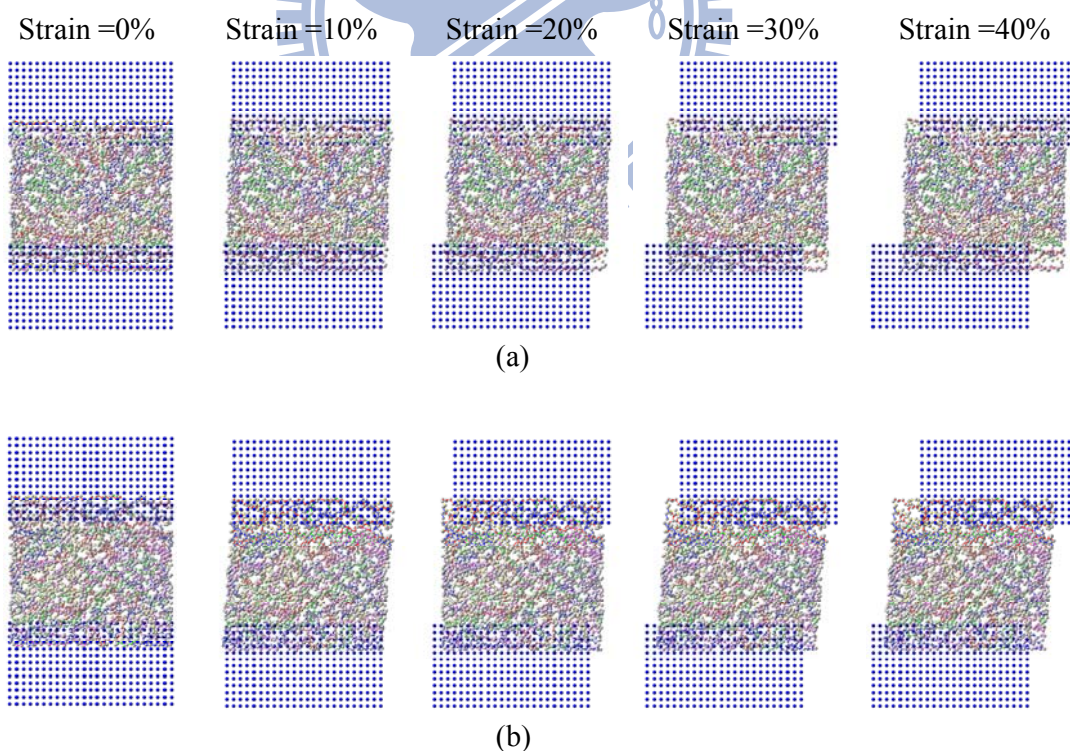


圖 4.7 黏著劑厚度為 4nm 之黏著接合受縱向剪力負載，在不同應變下的變

形圖，其接合面粗糙度為(a) $R=0.2$  及(b) $R=0.4$

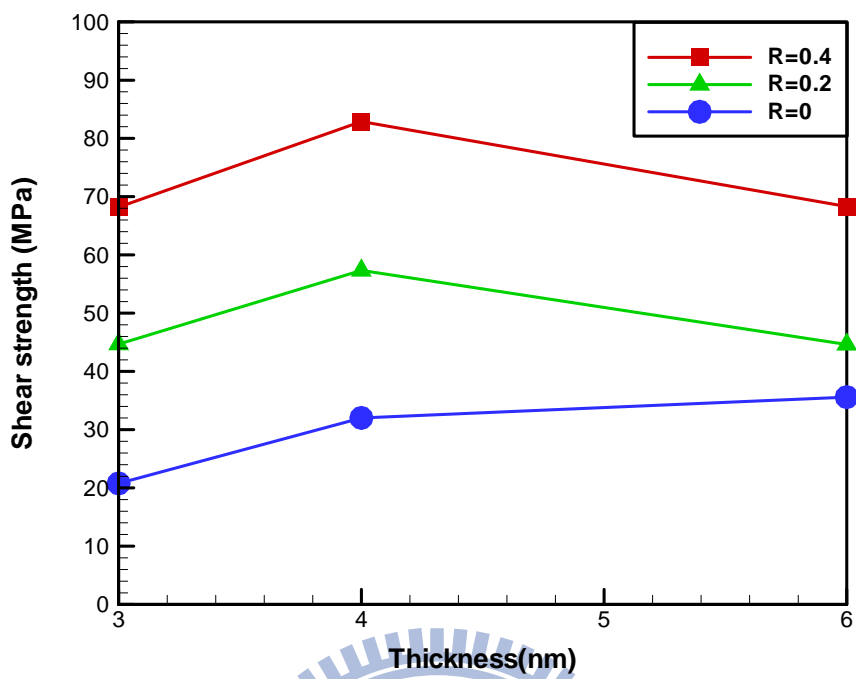


圖 4.8 不同接合面粗糙度，其黏著劑厚度與縱向剪力強度關係圖

