解 説

炭素繊維強化エンジニアリングプラスチックの
破壊強度と AE

佐 川 孝 俊*

1. は じ め に

エンジニアリングプラスチック(以下エンブラ)は、プラスチックのなかで、とくに工業用部品および構造物材として使用できる高強度・高性能あるいは高機能をもった材料の総称¹⁾であり、最近における超 LSI 電子部品、自動車などの軽量化、エレクトロニクス化、光通信などの最先端技術になった新素材の一つとなっている。

図1はエンブラの分類を示すものであり、大きく分けて二つに分類される。すなわち、比較的安価で市場規模の大きな汎用エンブラと、高価でまだ市場規模は小さいがとくに優れた耐熱性・機械的特性をもつスーパーエンブラの二つである²⁾。このうち、スーパーエンブラの耐熱性と引張り強度との関係を図2に示したり、

このようなスーパーエンブラでも、自動車用途として、より耐熱性や強度が要求される部品への適用を考える場合、プラスチックのみで対応するにはまだ強度不足であることが多い。この欠点を補うため、各種スーパーエンブラと補強繊維(たとえば炭素繊維、ガラス繊維、ウイスカ等)との複合化が図られ、より高度化された繊維強化スーパーエンブラが開発されてきている。このことにより、従来金属でなければ適用が不可能であった自動車の部位(たとえばエンジン部品等)にも構造物材材としての利用が広がりがつつある。しかし、複合化による材料としての問題点も発生してきている。

複合材料は本質的に不均質で異方性をもつ材料であり、プラスチックと補強繊維との間の界面強度や補強繊維長ならびに繊維配向等が材料強度に影響を及ぼすといわれており、均質材料に比べて強度のばらつき要因が多い。このため、材料設計や部品設計時には、どのような材料構成をとり部品の要求仕様を満足させるかということが重要であり、また、その材料の初期強度のばらつき

の減少や長期耐久性能の確保が必須である。とくに信頼性保証のための破壊メカニズムの解析が重要である。

すでに多数の研究者により、繊維強化プラスチックの破壊メカニズムの解析にはアコースティックエミッション(以下 AE)法で有効であるとの報告がなされている³⁻⁸⁾。とくに AE 法が威力を発揮するのは、振幅分布等を利用した AE 源となる欠陥の識別である⁹⁾。一般に繊維強化プラスチックの破壊時に放出される AE の発生源としては、(1)マトリクスの破壊、(2)マトリクスと繊維の剝離、(3)繊維の破断、(4)繊維の引抜け等があげられ、実際の破壊ではこれらの破壊様式が組み合わされていると考えられている。

筆者らは、AE 法により短繊維強化エンブラの破壊メカニズムを解明し、材料の開発ならびに寿命予測を目的として、主として材料試験時に放出される AE を検出し、破壊の様式と発生する AE の特性との関係を明らかにすることを試みている。ここではとくに、炭素繊維強化スーパーエンブラの破壊強度と AE についての研究結果を紹介したい。

2. 短繊維強化プラスチックの破壊強度

2.1 破壊靱性

一般に、熱可塑性プラスチックは延性材料としての挙動を示し、熱硬化性プラスチックのほとんどは、脆性材料としての挙動を示すといわれている。また、延性材料としての挙動を示すプラスチックに高強度化を目的として補強繊維を充填すると、脆性材料としての挙動が生ずることも知られている。

脆性破壊では、クラックがいったん発生するとそのまま最終破壊まで進んで大きな事故につながりやすく危険なため、脆性破壊がしやすいかどうかを数値で把握する方法として破壊靱性試験がある。破壊靱性試験から得られる値は、そのプラスチックの脆性破壊の開始がどのような応力条件あるいはエネルギー条件で始まるかを示し

* Takatoshi SAGAWA: 日産自動車(株)中央研究所
材料研究所(237 横須賀市夏島町1)

図1 エンブラの種類

図2 各種スーパーエンブラの熱変形温度と引張り強さとの関係

たものである。応力条件は応力拡大係数 K_{IC} 、エネルギー条件は限界エネルギー解放率 G_c で与えられている¹⁰⁾。

図3は繊維強化プラスチックと他材料（アルミ合金、セラミック、鋳鉄）の引張り強度と破壊靱性についてまとめたものである。アルミ合金は引張り強度のわりに破壊靱性が大きく粘り強い材料である。一方、セラミックは引張り強度が 90 kgf/mm^2 以上あるにもかかわらず破壊靱性は $20 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ 程度と小さく、強いけれども脆い材料であることがわかる。繊維強化プラスチックは引張り強度 $20 \sim 30 \text{ kgf/mm}^2$ 、破壊靱性 $20 \sim 30 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ で引張り強度と破壊靱性がよくバランスしているが、アルミ合金のもつ粘り強さ、セラミックの引張り強さといった傑出した長所をもっていない。また、鋳鉄の破壊靱性は繊維強化プラスチック並みであるが、引張り強度は $10 \sim 15 \text{ kgf/mm}^2$ と繊維強化プラスチックより低い。このように、室温下での繊維強化プラスチックの破壊靱性はアルミ合金より低く、セラミックより若干高めで鋳鉄並みであることがわかるが、繊維強化プラスチックでは高温になるとマトリクスの軟化や界面強度の低下が起こ

図3 各種材料の引張り強度と破壊靱性

るため、破壊靱性が低下しクリープや疲労には不利な状況になることが予想される。このため、高温下（ $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ）での破壊靱性の把握についても今後の研究が期待される。

2.2 マトリクス-補強繊維界面強度の評価

短繊維強化プラスチックにおいて、マトリクス-補強繊維間の接着強度を引張り強度を用いて定量的に評価する方法が報告されている^{11), 12)}。これは、マトリクス-補強繊維間の接着が完全であると想定された理論式を拡張し、接着が不完全な場合も含む理論式へと展開しており、さらに実際の材料を用い、繊維長に分布があることを考慮して実験値との比較が可能な式として報告されている¹²⁾。それを次式に示す。

$$\sigma_c = (4\phi/9)x \cdot V_f + \sigma_m(1 - V_f) \quad (1)$$

σ_c : 繊維強化複合材の引張り強度

σ_m : マトリクスの引張り強度

ϕ : マトリクスと補強繊維間の接着強度パラメータ

x : 充填された補強繊維の平均アスペクト比

V_f : 補強繊維の体積分率

また、(1)式から得られる接着強度の ϕ の値が、理想状態（マトリクス-補強繊維間の接着が完全な場合）に比べてどの程度であるかを、H.L. Cox の引張り強度の式を用いて算出することができる。この式は接着が完全で、しかも複合材料中で補強繊維が一軸配向をしていると想定しており次式で示される。

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f (1 - x_c/2x) + \sigma_m(1 - V_f) \quad (2)$$

σ_f : 補強繊維の引張り強度

通常の射出成形物の場合は、臨界アスペクト比 (x_c) および平均アスペクト比 (x) はそれぞれ 30 および 20 と想定されているので、この値を導入し(3)式が得られ

表1 炭素繊維強化エンブラの界面接着強度

樹 脂	CF wt%	CF 処理	アスペクト 比	σ (kg/mm ²)	ϕ (kg/mm ²)	ϕ/ϕ_0
PES4100P	30	a)	20	29.5	10.4	1.00
	30	Epoxy	16	19.0	7.1	0.68
	30	A	15	19.2	7.9	0.76
	30	B	18	22.0	7.9	0.76
PEEK450P	30	a)	20	29.6	10.4	1.00
	30	Epoxy	18	21.7	7.5	0.72
	30	A	19	21.8	7.1	0.68
	30	B	22	26.1	8.0	0.77
PEEK150P	30	a)	20	29.7	10.4	1.00
	30	A	22	23.6	6.7	0.64
	30	B	19	26.5	9.4	0.90

a) 完全接着状態の計算値

る。

$$\sigma_c = (\sigma_f \cdot V_f / 4) + \sigma_m (1 - V_f) \quad (3)$$

(3)式の σ_f , σ_m および V_f を代入して σ_c を求め、この σ_c の値を(1)式に代入して接着が完全な状態の ϕ_0 を得ることができる。次いで各材料で実測した σ_c および x を(1)式に代入して各材料の ϕ を算出することができる。これらの比 (ϕ/ϕ_0) から、完全接着状態からのずれを想定することができる。このような方法で炭素繊維強化スーパーエンブラの界面強度を測定した報告例がある¹³⁾。表1に各種炭素短繊維強化スーパーエンブラ (CF 30 wt%) の引張り強度とともに、マトリクス-補強繊維間の界面強度の比較を示す。

これによれば、炭素繊維の表面処理の仕方により引張り強度に差が出ており、マトリクス-補強繊維間の界面強度との間に大きな差が認められる。つまり、通常は $\phi/\phi_0=70\%$ 程度のものが表面処理を変えることにより90% までに向上(マトリクス: PEEK 150 P)している。さらに最適な処理方法の出現により、完全接着状態にかなり近づけることが可能であろうと推測される。このように界面強度を定量的に推定することにより、材料強度向上への有力な指針を得ることができると考えられる。

3. 短繊維強化プラスチックの微視的破壊メカニズム

3.1 引張り試験時の AE

3.1.1 炭素繊維表面処理の種類と AE¹⁴⁾

表面処理の異なる炭素短繊維を用いて強化した PEEK

の引張り試験時に発生する AE について述べる。

試験片材料は 30 wt% の炭素短繊維 (東邦レーヨン HTA) で強化した PEEK である。炭素繊維は界面の接着性を比較するためにエポキシ、PES を用いて表面処理したものと未処理のものの3種である。試験片は射出成形により作成した JIS 1号ダンベル片形状を、平行部長さ 20 mm、幅 8.5 mm に加工し試験片中央部両側にノッチ加工を施した形状とし、引張り速度 0.5 mm/min、室温 (23°C) 下で引張り試験を行なった。

AE 計測は、変換子間距離 40 mm、しきい値 25 dB とした。測定パラメータは、事象数、計数、最大振幅値、立上がり時間、継続時間、信号到達時間差である。AE エネルギー E_{AE} は AE 信号電圧のピーク値を $V_{op}(V)$ とし、AE エネルギーを $E_{AE}=V_{op}^2(V^2)$ として求めた。

図4に引張り試験時の荷重および AE 総事象数の関係を示す。AE の発生は試験開始直後から起こるが、最終破断以前に発生する AE はいずれの試験片の場合も 20 イベント程度にすぎない。一方、最終破断時には非常に多くの AE が計測され、最終的には 400~500 イベントに達した。図5に引張り試験で得られた AE 振幅分布を示す。いずれの試験片においても、25~30 dB に1個、30 数 dB~50 数 dB に2個、50 数 dB 以上に1個の計4個のピークが見られる。この4個のピークの表す内容を調べるため、繊維配向、繊維長分布の測定結果や AE 発生要因解析手法 (AE パラメータの継続時間を用いる手法) を利用した。

25~30 dB の領域に見られるピークは、炭素繊維の表面処理が異なるにもかかわらず 28 dB で最大頻度を

図4 荷重変化と AE 発生状況

図5 各試験片の振幅分布

示すことから、界面の剝離等に関与しない損傷領域つまりマトリクスのマイクロクラックによるものと考えられる。また、本実験における短繊維強化プラスチック材料は、繊維の破断に起因する AE (一般に 60 dB 以上で観察される) が非常に少ない。これは、限界繊維長に満たない繊維が 50% 以上に達することからも推定できるよ

うに、繊維に関する損傷は繊維破断よりも引抜きが大部分を占めるためと考えられる。一方、30~50 数 dB の領域には、繊維の引抜き、界面の剝離に起因すると見られる 2 個のピークが見られる。この 2 個のピークを含む 35~46 dB の AE 50 イベントについて振幅値と継続時間との関係をとると、継続時間の大きいグループ (繊維の引抜き) と継続時間の小さいグループ (界面の剝離) が存在することがわかる。

炭素繊維の表面処理の違いにより、マトリクスと繊維との界面剝離に関する AE の振幅値に差が認められる。たとえば界面剝離 AE のイベント当りのエネルギー比較によれば、表面未処理のものに比べ表面処理を施したもののほうが約 5 倍の放出エネルギーを示す。このことにより、界面接着強度を剝離時に放出される AE エネルギーで定量的に評価することができると考えられる。

3.1.2 マトリクスの種類と AE

炭素繊維の表面処理には PES を使い、30 wt% の炭素短繊維 (東邦レーヨン HTA) で強化したスーパーエンブラを用いた。スーパーエンブラの種類としては、PES, PEK, PAI の 3 種を用いた。試験片形状ならびに測定は 3.1.1 で先述したとおりの条件とした。引張り試験で得られた AE 振幅分布は、先述と同様に 4 種のピークが認められ、マトリクスが異なっても損傷の形態は同様と考えられる。しかし、炭素繊維と各種プラスチックの間には濡れやすさ (界面強度) の違いがあるといわれていることから、各試験片について破断直前までの時間と AE 発生エネルギーとで整理すると図 6 のようになる。

この結果より、破断直前までの損傷のし方は、マトリクスの種類により差が出ていることがわかる。炭素繊維との界面密着度の低いものたとえば PES-CF 30 は、負荷応力の増大とともにエネルギーの大きい AE を放出しており、各マトリクスにはそれぞれ PES は界面の剝離、繊維の抜けが主体、PEK, PAI はマトリクスのマイクロクラックが主体であるという損傷の特徴が認められる。このように、マトリクスと繊維間の界面強度の差により破壊にいたるまでの AE 発生のタイプが異なることがわかる。マトリクスと補強繊維間の界面強度を自由に制御することが可能になれば、材料開発や部品開発のうえでより選択の幅が出るものと考えられ、今後の研究に期待したい領域である。

4. おわりに

繊維強化プラスチックは、構造用材料として今後ますます

図6 各試験片の AE 発生エネルギー (経時変化)

ます多くの分野で利用されていくことが予想される。とくに、一方向繊維強化材やクロス強化積層材等を用いての成形に比べて、成形が簡便な射出成形による短繊維強化プラスチックを用いての構造物材料への適用が、今後広がっていくものと考えられる。このため、材料としての信頼性向上や部品設計にあたり、その破壊メカニズムの解明が急務となってきている。最近の AE 法は、たんに微小破壊を検出するだけではなく、微小破壊の識別ま

でを研究対象とし、材料内部での破壊メカニズムをとらえようという試みがなされている^{15,16)}。

各種試験条件 (たとえば、引張り、クリープ、疲労等) における材料内部での破壊メカニズムを明確にとらえることができるようになれば、材料としての寿命予測ならびに限界性能の把握が可能となり、材料設計、部品設計にあたっての有力な指針を得ることができるものと思われる。ここではおもに炭素短繊維強化スーパーエンゾラの破壊強度と AE について報告したが、本材料による構造物材料への適用は始まったばかりであり、今後新材料開発や信頼性評価技術が大いに発展するものと思われる。AE 法を含めた新しいタイプの信頼性評価技術分野の発展を期待したい。

参 考 文 献

- 1) 大柳 康: エンジニアリングプラスチック (第1版), 森北出版, 東京 (1985), pp. 1-7, 200.
- 2) 安田武夫: 工業材料, **35**, 6 (1987), 26.
- 3) 大塚裕光: 材料科学, **19**, 5 (1983), 286-290.
- 4) 佐藤紀夫: 高分子, **37**, 5 (1988), 408-411.
- 5) 岸 輝雄: 材料科学, **19**, 5 (1983), 261-266.
- 6) 湯山茂徳, 岸 輝雄: 非破壊検査, **35**, 10 (1986), 720-728.
- 7) 若山修一: 非破壊検査, **37**, 9 (1988), 694-702.
- 8) 鈴木 恵ら: 日本機械学会論文集 (A), **53**, 492 (1987), 1459-1466.
- 9) 森 康彦: 新素材及びその製品の非破壊評価シンポジウム論文集 (1988), pp. 144-156.
- 10) 成沢郁夫: プラスチックの強度設計と選び方, 工業調査会, 東京 (1986), pp. 43-73.
- 11) 山木準一: 高分子 論文集, **33**, 6 (1976), 347-350.
- 12) 末次憲一郎, 坂入 忠: 高分子 論文集, **44**, 5 (1987), 369-373.
- 13) 後藤善久: 第33回 FRP 講演会 (1988), pp. 41-44.
- 14) 飯尾 光, 佐川孝俊, 清野 俊: 新素材及びその製品の非破壊評価シンポジウム論文集 (1988), pp. 144-156.
- 15) H.G. Mosle, K.H. Lakmann & B. Wellenkötter: Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf., **39** (1981), 230-233.
- 16) 佐藤紀夫, 倉内紀雄, 上垣外修己: 第13回複合材料シンポジウム講演要旨集 (1988), pp. 83-86.