研究論文

マイクロボンド試験と有限要素法による繊維/樹脂界面のせん断特性評価

和田 敦^{*1}, 福田 博^{*2}

(1999年5月28日受付)

Evaluation of Fiber/Matrix Interfacial Shearing Properties by Means of Microbond Test and Finite Element Analysis

Atsushi WADA^{*1} and Hiroshi FUKUDA^{*2}

(Received May 28, 1999)

Fiber reinforced plastics are essentially heterogeneous materials where plastic matrix is reinforced by fibers. Therefore, it is important to know the properties of fiber/matrix interaction in addition to the properties of fiber and matrix themselves. To measure the fiber/matrix adhesive strength, various kinds of tests such as fiber pull-out, fragmentation, microbond, etc. have so far been tried. According to our previous study, the interfacial shearing strength by means of the microbond test was a little smaller than that of the fragmentation test, which coincided with the other researchers' result. In the present study, we tried a microbond test at four kinds of condition to establish reliable microbond test method. They are the combination of sharp or blunt microvise and two widths of microvises. We made clear that the interfacial shearing strength was different for the shape and the width of the microvise and the best method of the microbond test was to use a blunt microvise and to keep a broad width of microvise. We also made clear that the microbond test should be conducted using large microdrops to get real shearing strength. We also carried out a finite element analysis to understand the stress distribution at the fiber/matrix interface and the numerical results qualitatively coincided with the experimental result.

1. 結 言

繊維を樹脂で固めた複合材料 (FRP) は不均質材料である。このような複合材料のマクロな特性を構成素材である繊維, 母材 (樹脂) およびその間の界面の特性から推定するのが, 微視力学であり, 古くから多くの研究がなされてきた。

Rosen¹⁾ にはじまる, いわゆる統計的手法は微視強度論の一つの流れで, 詳細は別稿^{2,3)} に譲るが, その際最もあいまいなのが繊維/樹脂界面の特性である。

この界面の特性は, マイクロボンド試験, フラグメンテーション試験, 引き抜き試験など, さまざまな試験法

を用いて研究されている。しかしながら, 各種試験で得られた界面せん断強さは必ずしも一致せず, たとえば Herrera-Franco ら⁴⁾ は, マイクロボンド試験で求めたせん断強さの値がほかの試験の値より低いと報告している。筆者らの実験⁵⁾ でも同じ傾向が認められた。この原因として, Hann ら⁶⁾ はマイクロボンド試験の様子を分かりやすくするため, バイスとの接触角またはポイント接触と軸対称接触の条件を変化させたマイクロボンド試験を行った結果, これらの条件の違いによりせん断強さに変化が見られることを報告している。また, Chou ら⁷⁾ はバイス幅の違いの影響について, 実験によりバイス幅が狭いとせん断強さは低くなることを明らかにし, その理由を力の釣り合いで解説している。また, Hodzic ら^{8,9)} によると, 実験と有限要素法解析の結果共に, 接触角の小さいものほど樹脂の球にかかる応力集中は大きいことを示している。本研究では, 樹脂の球に応力集中を与えてしまうバイスの形状に問題があると考えた。ま

^{*1,*2} 東京理科大学基礎工学部 (278-8510 野田市山崎)
Department of Materials Science and Technology,
Science University of Tokyo, Yamazaki,
Noda, Chiba 278-8510, Japan

^{*1} 大学院生 Graduate Student, ^{*2} 教授 Professor

Fig. 1 Schematic view of microbond test.

た, Miller ら¹⁰⁾ の論文によると, せん断強さの値のばらつきが非常に大きい。これはバース幅を一定にしていなかったためと考えられる。実際, 樹脂の球は非常に小さいため, 1 μm オーダのバース幅の調節が必要である。

そこで本研究ではこれらの原因を探るため, ドロップを支えるバースの幅と形状を変化させ, マイクロボンド試験を行った。

また, このバース幅と形状を変化させたマイクロボンド試験から得られた結果を, より確かなものにするため, マイクロボンド試験の有限要素法解析も行った。

2. マイクロボンド試験による繊維/樹脂界面のせん断強さ

2.1 繊維/樹脂界面のせん断強さ

Fig. 1 にマイクロボンド試験の概略図を示す。マイクロボンド試験は, まず樹脂の球を付着させた繊維にバースの両先端を接近させ, 樹脂の球が通過できない状態にする。その後, 繊維を矢印の方向へ引っ張ると, 繊維/樹脂界面のせん断破壊により樹脂の球から繊維が引き抜ける。この時の最大荷重 F から繊維/樹脂界面の平均せん断強さ τ が

$$\tau = \frac{F}{\pi d L} \quad (1)$$

と求められる。ここで, d は繊維の直径, L は繊維と樹脂が接着している部分の長さである。通常 (1) 式の値を界面せん断強さと呼んでいる。

2.2 試験片

繊維は炭素繊維 (東レ製トレカ T 300 B) を使い, 樹脂にはエポキシ樹脂 (油化シェル製エポコート 828) に複素環式アミン系硬化剤 (油化シェル製 RD 1) を 7:1 の重量比で混合したものを用いた。Table 1¹¹⁾ にそれらの材料特性値を示す。硬化条件は常温で 24 時間, その後 85°C で 12 時間, 後硬化した。

Fig. 2 に試験片の作製方法を示す。まず, 繊維を型紙に真直に接着した。次に硬化剤を入れた樹脂をよく攪拌

Table 1 Material property.

	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	Rapture elongation (%)
High tensile strength PAN-based carbon fiber	3,530	230	1.5
Bisphenol-A type epoxy resin + Heterocyclic modified diamine (Epicote 828 + RD1)	73	2.90	7.3

Fig. 2 Method of making a microbond specimen.

し, 粘度を下げ樹脂を脱泡するため, 85°C 前後に昇温したオープンに入れた。加温は脱泡が目視で完了するまで続けた。この樹脂を先に作った型紙にセットされた繊維に針金を用いて少量付けた。最後に, 前述の硬化条件で熱硬化処理を行った。なお, この方法では, 樹脂の球が同時に数十個できるが, マイクロボンド試験では最適な大きさ (約 50~80 μm) を選んで試験を行った。

2.3 実験方法

Fig. 3 に自作のマイクロボンド試験機を示す。変位はダイヤルゲージ, 荷重はクロスヘッド上のマイクロロードセルにより測定し, データログを介してパソコンに取り込んだ。クロスヘッドはモーターにより駆動し, その速さは 1 $\mu\text{m/s}$ である。バース形状による応力集中の影響について考察するため, バースは取り替え可能ように設計されている。また, バース幅は可変で, マイクロメータにより微調整できるようになっている。以上の装置を, 試験の様子を拡大してリアルタイムで観察するた

Fig. 3 Test device for the microbond test.

Fig. 4 Shape and location of microvisc.

め, CCD カメラ付きの光学顕微鏡の試料台の上に載せて測定を行った。

Fig. 4 にマイクロボンド試験を行う際のバイスの先端形状とバイス幅を示す。バイスの先端形状は面取りしていないもの (sharp-type) と, 面取りしているもの (blunt-type) の 2 種類を用いた。一方, 樹脂の球に接触する両バイスの幅については, 繊維直径より少し広い $10\mu\text{m}$ にした場合 (バイス幅 $10\mu\text{m}$ と呼ぶ) と, 樹脂の球の中心と両バイスの先端とが 60° をなすようにした場合 (バイス幅 60° と呼ぶ) の 2 通りのバイス幅を用いた。なお, バイス幅を 60° と角度で表したのは球の大きさに左右されず, 相似形の位置にバイスをあてるため

Fig. 5 Two kinds of microdrop models for FEM analysis.

ある。実験ではこれらの 4 種類の組合せ, sharp- $10\mu\text{m}$, sharp- 60° , blunt- $10\mu\text{m}$, blunt- 60° について測定を行った。それぞれの測定回数は, 樹脂の球の大きさを変えて 20~30 回である。

以上の測定によって得られた荷重 F を (1) 式に代入してマイクロボンド試験による繊維/樹脂界面のせん断強さ τ とした。なお, (1) 式の繊維と樹脂が接着している部分の長さ L は, CCD カメラで撮影した樹脂の球の映像から測定した。また, 樹脂の球が引き抜けた後の映像も撮影した。

3. 有限要素法解析

実験の際のバイスは軸対称ではないが, 解析では軸対称モデルとし, 汎用の有限要素法ソフト LUSAS により, 線形弾性解析を行った。解析モデルは Fig. 5 のように繊維, 界面, 樹脂の 3 つに分け, 実際の樹脂の球の形状を忠実に模擬した。計算に用いた材料定数は Table 1 より, $E_f=230\text{ GPa}$, $\nu_f=0.3$, $E_m=2.9\text{ GPa}$, $\nu_m=0.3$ とした。ただし, 界面の弾性定数は樹脂と同じとした。なお, 繊維は等方性とした。Fig. 5 には $50\mu\text{m}$ と $80\mu\text{m}$ の場合を示している。バイスとドロップの接触点に相当する支持はバイス幅 $10\mu\text{m}$ に相当する位置もしくは樹脂の球に対して 60° の位置で行った。Fig. 5 では支持を示す Δ 印が 2 個あるが, 実際の計算ではどちらか

Fig. 6 Pull-out load versus length of microdrop.

一方を支えた。解析では、パイス形状は sharp-type に限定した。やや前後するが、Fig. 6 に、実際にマイクロボンド試験を行い、樹脂の球が繊維から抜けたときの荷重を縦軸に、樹脂の球の大きさを横軸に取ったグラフを示す。ゲート幅 10 μm 、60° 共に、樹脂の球の大きさに依存して荷重が増加していることが分かる。図には回帰直線も示すが、相関係数はゲート幅 10 μm 、60° ともに 0.94 であった。この回帰直線から、実際に 50 μm と 80 μm の樹脂の球が繊維から引き抜けたときの荷重を求め、有限要素法解析に用いた。その荷重はパイス幅 10 μm の場合、樹脂の球 50 μm では 4.46 g、80 μm では 12.3 g、パイス幅 60° の場合、樹脂の球 50 μm では 5.44 g、80 μm では 10.4 g である。

4. 結果および考察

4.1 実験結果と考察

Fig. 7 に 4 種類の条件によって行われたマイクロボンド試験における、樹脂の接着長さ L とせん断強さ τ の関係を示す。各プロットはかなりのバラツキがあるが、全体的に樹脂の接着長さ L が大きくなるにしたがってせん断強さ τ の値も大きくなる傾向にある。

まず、樹脂の球の大きさとメニスカスの大きさの関係を見るために、Fig. 8 にドロップ形状の半分の SEM 写真を示す。この写真によると、球の大小に関わらず、メニスカスの大きさはほぼ同じであることが分かる。メニスカスの形状は樹脂の表面張力、樹脂と繊維の濡れ性によって決まるものと考えられるので、上の観察結果は妥当である。言いかえると、小さい樹脂の球は接着長さ L に対してメニスカスの割合が大きい。特にゲート幅 10 μm の場合、メニスカス部には応力集中が働き、繊維/

Fig. 7 Fiber/matrix interfacial strength under various conditions.

Fig. 8 Comparison of meniscus between large and small microdrops.

樹脂界面のせん断破壊以前にメニスカス部が破壊することは十分考えられる。したがって、そのメニスカスの割合の多い小さい球のせん断強さ τ は低く、球が大きくなるにつれてみかけのせん断強さ τ の値が増加するものと思われる。以上の考察より、マイクロボンド試験を行う際に、メニスカスの影響を少しでも避けるためには、できるだけ大きな樹脂の球を用いたほうがよいと考えられる。ただし、繊維の破壊荷重は 10~15 gf 程度であるので、樹脂の球があまり大きいと界面引き抜けの前に繊維が切れてしまう (Fig. 6 参照) ため、おのずと限度がある。

次に、パイス形状の違いによる、せん断強さ τ の変化について考える。Fig. 7 で細線で示したパイス形状 sharp-type の方が太線で示した blunt-type より全体的にせん断強さ τ の値が小さい。Fig. 9 はパイス幅 10 μm

Fig. 9 Comparison of failure pattern due to sharp-type and blunt-type microvises (Width between microvises: $10\mu\text{m}$).

Fig. 10 Comparison of failure between $10\mu\text{m}$ and 60° microvises width (Sharp-type microvise).

でバイス形状が sharp-type と blunt-type の場合の実験後の SEM 写真である。バイスがメニスカスに接触していた部分に注目すると、明らかに sharp-type のメニスカスはバイスによって押しつぶされている。つまり、sharp-type のバイスは応力集中の影響が大きい。これが sharp-type のせん断強さ τ の値を低くした原因であると考えられる。よって、バイス形状は応力集中の影響の小さい、blunt-type の方が好ましいと言える。

また、Fig. 7 に実線で示したバイス幅 $10\mu\text{m}$ と点線で示した 60° のプロットを比べると、バイス形状 sharp-type と blunt-type 共にバイス幅 $10\mu\text{m}$ の方がせん断強さ τ が低い。Fig. 10 にバイス形状 sharp-type で、バイス幅を $10\mu\text{m}$ と 60° にして実験した後の樹脂の球の写真を示す。これによると、バイス幅が $10\mu\text{m}$ のときはメニスカス部分を直接破壊しており、また、バイスが繊維/樹脂界面の近くを圧すため、界面に対して悪影響を及ぼすと考えられるのに対し、バイス幅 60° のときはメニスカス以外の部分が破壊しているものの、バイスによる界面破壊への影響は少ないものと考えられる。よっ

Fig. 11 Interfacial shearing stress distribution, FEM.

て、できるだけバイス幅を開けた方が、正確なマイクロボンド試験を行うことができる。

最後に、バイス形状が sharp-type でバイス幅 $10\mu\text{m}$ と 60° のそれぞれのプロットの回帰直線を見ると、 60° の直線の傾きの方がかなり急である。バイス幅が $10\mu\text{m}$ の場合、樹脂の接着長さ L によらずバイスの幅が一定であるのに対して、バイス幅が 60° の場合、樹脂の球の大きさが大きくなると共にバイス幅も広くなる。このため、樹脂の球が大きいほど、バイスが球を圧す位置は繊維/樹脂界面から遠くなり、応力集中による影響が少なくなるため、より正確なせん断強さ τ を測定できるものと期待される。また、バイスの形 blunt-type においても同様の理由により、バイス幅 60° の傾きがやや急である。このことから、樹脂の球は大きく、バイス幅は広い方が正しいせん断強さ τ を求められることが分かる。

このようにマイクロボンド試験では界面せん断強さを低く見積もる要因がいくつかあり、これらを除去した精密な実験を行えば、必ずしもマイクロボンド試験結果が他の試験の値より低いということはないと考えられる。

4.2 有限要素法解析結果

Fig. 11 はゲート幅 $10\mu\text{m}$ と 60° の界面せん断応力をモデル形状 $50\mu\text{m}$, $80\mu\text{m}$ それぞれについて有限要素法解析した結果である。横軸の座標の原点はメニスカスの末端で、縦軸は界面のせん断応力である。たとえばドロップの大きさが $80\mu\text{m}$ の場合、メニスカスのサイズを約 $10\mu\text{m}$ と考えると、 $0 < x < 10\mu\text{m}$ と $70 < x < 80\mu\text{m}$ はメニスカス上の界面の様子を示す。 $10\mu\text{m}$ のゲート幅での界面せん断応力は、樹脂の球の大きさ $50\mu\text{m}$

Fig. 12 Interfacial radial stress distribution, FEM.

と 80 μm の両方ともにゲート側のメニスカス上で高いせん断応力となり、その値はバイス幅 60° の約 10 倍となった。またピークの値自体も通常いわれているエポキシの強さよりはるかに大きい。このことは、メニスカスが界面の剝離とは無関係に、剝離以前に破壊する可能性があることを意味する。一方、バイス幅 60° ではせん断応力分布は比較的平坦で、せん断強さを論じる上で望ましい。以上のことから、バイス幅 10 μm と 60° の実験結果の違いが解明でき、マイクロボンド試験をバイス幅 10 μm で行うと、せん断強さ τ を低く見積もってしまう。

また、バイス幅 10 μm 、60° 共に樹脂の球の大きさが 50 μm より、80 μm の界面せん断応力の方が大きい。これは樹脂の球が大きくなるにつれ、せん断強さが増加する傾向にあった実験結果と定性的に一致する。

Fig. 12 は界面の半径方向応力 σ_r の計算結果である。バイス幅を 10 μm にした場合、樹脂の球の大きさ 50 μm 、80 μm 共に、0~10 μm の位置の r 方向の応力は圧縮する力が働いている。実際の樹脂の球から測定した結果、メニスカスの大きさは約 10 μm であり、0~10 μm の位置はメニスカス部分にあたる。これはせん断強度を上げる要因であるが、先に説明したように、バイス近くのメニスカスはせん断破壊が起こる前に破壊していることから、この部分の応力はせん断強さを考える場合無視できる。よって、10 μm 以降の r 方向の応力を見てみると、圧縮方向には力は働かずほぼ r 方向の応力はゼロである。一方、バイス幅が 60° の場合、樹脂の球を r 方向に引っ張る力が働いている。樹脂の球が 80 μm のときは引張応力は小さく、あまりせん断強さに影

before test

after test

Fig. 13 Microscope observation of the small microdrop.

響はないが、50 μm のときは引張応力は大きく、メニスカスと樹脂の本体が分離すると考えられる。Fig. 13 はバイス幅 60° の小さな樹脂の球での実験後の光学顕微鏡写真である。実際に、この写真のように実験後の樹脂の球がメニスカスを残して繊維から抜けているものは、バイス幅 60° で小さな樹脂の球を実験したときに、よく見られたことから確かである。以上の原因からも、樹脂の球が小さいほど実験のせん断強さは低い値を取ったと言える。

これまで、実験の写真や有限要素法解析により、さまざまな条件のマイクロボンド試験によるせん断強さの結果について、バイスの応力集中の影響に着目して考察してきた。これらの考察の定量化は難しいが、以下かなり大胆な仮定を設けてみる。つまり、sharp-type のバイス幅 10 μm のバイス側のメニスカスは、応力集中の影響が大きいため全て破壊し、blunt-type のバイス幅 10 μm のバイス側のメニスカスは、応力集中を緩和しているため半分破壊する。また、sharp-type のバイス幅 60° の場合、バイス幅の広がる大きな樹脂の球はメニスカスは破壊せず、小さくなるにつれてメニスカスの破壊は起こり、blunt-type のバイス幅 60° は最も応力集中の影響の少ない条件なので、メニスカスは破壊しないとする。Fig. 14 はこのような仮定のもとに Fig. 6 の実験結果を再整理したものである。せん断強さ τ の補正方法は、(1) 式の接着長さ L がせん断強さに関与した長さであるため、そのせん断破壊より前に破壊したと考えられるメニスカスの長さを差し引いて再度計算した。その

Fig. 14 Rearranged fiber/matrix interfacial strength obtained by the microbond test.

補正した4つの条件のせん断強さの結果はほぼ一致した。つまり、これらの考察に沿った仮定の現象が、実際のマイクロボンド試験中に起こっていると考えられる。

5. 結 言

マイクロボンド試験は従来多くなされているが、バイスの形状、幅あるいはドロップの大きさを変えた系統的な検討はなされていなかった。本論文では、マイクロボンド試験のバイスの形状と幅によるせん断強さの違いを明らかにし、最良のマイクロボンド試験はバイスの先端形状を鈍角にして、バイス幅をできるだけ広く取ること

が必要であることが分かった。樹脂の球は大きめの方がよいことも明らかにした。

また、有限要素法解析し、実験時の界面の応力状態を把握し、定性的に実験結果を裏づける結果が得られた。

本研究を行うにあたり、実験に協力して頂いた堀田早苗さん（現東大大学院生）にこの場をかりて御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) B.W. Rosen : *AIChE J.*, **2** (1964), 1985-1991.
- 2) 福田 博 : 材料システム, **4** (1985), 13-25.
- 3) H. Fukuda : *Adv. Composite Mater.*, **1** (1991), 39-53.
- 4) P.J. Herrera-Franco & L.T. Drzal : *Composites*, **23**, 1 (1992), 2-27.
- 5) A. Wada & H. Fukuda : *Mater. Sci. Res. Int.*, **5**, 3 (1999), 151-156.
- 6) L.P. Hann & D.E. Hirt : *Composites Sci. Technol.*, **54** (1995), 423-430.
- 7) C.T. Chou, U. Gaur & B. Miller : *Composites Sci. Technol.*, **51** (1994), 111-116.
- 8) A. Hodzic, S. Kalyanasundaram, A. Lowe & Z. Stachurski : *ICCI-VII* (1998), pp. 31-32.
- 9) A. Hodzic, S. Kalyanasundaram, A. Lowe & Z. Stachurski : *ICCM-12* (1999).
- 10) B. Miller, P. Muri & L. Rebenfeld : *Composites Sci. Technol.*, **2** (1987), 17-32.
- 11) 植村益次 : FRP 構造設計便覧, 強化プラスチック協会, 東京, pp. 7, 21.