研究論文

機能性界面相を有するガラス織物/エポキシ複合材料の
引張初期破壊に関する研究杉本 健一^{*1}, 長田 穂子^{*1}, 梶岡 信由^{*1}, 仲井 朝美^{*2}, 濱田 泰以^{*3}

(2002年11月29日受付)

Study on Initial Failure in Tension of Glass Woven Fabric/Epoxy
Composite with Functional InterphaseKenichi SUGIMOTO,^{*1} Toshiko OSADA,^{*1} Nobuyoshi KAJIOKA,^{*1}
Asami NAKAI^{*2} and Hiroyuki HAMADA^{*3}

(Received November 29, 2002)

Recently the term of interphase is recognized and mainly used instead of the term of interface because the interphase should be considered not only for two dimensional boundary plane between fiber and matrix but also the three dimensional volume containing the region of matrix resin modified by silane coupling agent. In this paper, the functional interphase as a new concept of composites interphase was suggested. It is expected that the functional interphase could improve the performance of composites and add the farther function such as strengthening, toughening and so on. In this study the static tensile properties and initial failure behavior of glass woven fabric/epoxy composite plate with flexible interphase were investigated. The modulus and the strength were kept the same in any thickness of flexible interphase. The thickness of flexible interphase was well controlled by changing the concentration of flexible resin to the chemical solvent of acetone. The first and second Knee Points were identified by least squares method on tensile stress-strain curves. The Knee Point stress was maximized at 1.0 wt.% and decreased with increase in concentration. Accordingly the optimum concentration, namely optimum thickness exists to improve the initial failing stress.

1. 緒 言

繊維強化プラスチック（以下、FRP）は比剛性や比強度が極めて高く、様々な応用分野で用いられ、構造物の軽量化に大きく貢献している。複合材料中の繊維とマトリックスが接触する境界には必然的に界面が形成され、この界面の接着状態が複合材料全体の力学的特性に影響を及ぼすことは一般的によく知られている。ガラス繊維強化プラスチックの場合は、無機物であるガラスと有機物であるマトリックス樹脂を化学的に接着させるためにシランカップリング剤が繊維の表面処理に用いられ、こ

の界面の接着強度がFRP全体の力学的特性に及ぼす影響に関する研究がこれまでに報告されている¹⁾。接着性が悪い場合、マトリックスから界面を介しての繊維への荷重伝達が低くなり、繊維の補強効果が発揮されず、低い強度を示すこととなる。一方、接着強度が過剰に高い場合には脆性的な破壊が生じ易く、安定した強度を得ることは困難であると報告されている²⁾。したがって、最適な接着特性、接着強度を発現し得る界面設計が求められる。

FRPの成形時において界面が形成される際、繊維表面のシランカップリング剤とマトリックス樹脂は化学反応により結合する。実際には繊維表面から半径方向に離れるにしたがってシランカップリング剤の濃度勾配が生じ、繊維表面にはシランカップリング剤のリッチな領域からマトリックス樹脂のリッチな領域へと傾斜構造が形成される。そこで、繊維とマトリックスの単純な境界面として二次元的に取り扱われてきた界面（interface）に

^{*1-*}京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科先端ファイ
プロ科学専攻（606-0962 京都市左京区松ヶ崎御所
海道町）

Division of Advanced Fibro Science, Kyoto Insti-
tute of Technology

^{*1} 学生 Graduate Student, ^{*2} 助手 Research
Associate, ^{*3} 教授 Professor

対して、厚さや体積を考慮する三次元的な取り扱いとして界面相 (interphase) という概念が有力となっている³⁾。

一方で、FRP の最大の特長は比剛性や比強度が高いという点であるが、実際には低応力においても微小な破壊が発生し、設計上用いられる許容応力も相当低く見積もられるため、本来の特長である軽量化を十分に発揮しているとはいえない。そこで、マトリックスや層間のじん性を向上させることにより強度を向上する手法が提案されている。例えば、CFRP 一方向積層板の層間に熱可塑性樹脂の微粒子を分散させ、インターレイヤーを形成した層間高じん化 FRP が提案され、モード I⁴⁾、II⁵⁾ および混合モード (I + II)⁶⁾ の実験が行われ、破壊じん性が向上している。また、マトリックス樹脂をゴムで変性することによりじん性を向上させる手法も提案され^{7,8)}、竹村、藤井ら⁷⁾ はエポキシ樹脂を架橋ゴムで変性することにより、静的や衝撃、疲労特性の向上について報告している。このように、マトリックス樹脂の高じん化により FRP の強度を向上する手法が提案されている。FRP の初期破壊がマトリックスクラックに支配されるのであれば、マトリックス樹脂の高じん化による初期破壊応力の向上が期待されるのは当然である。直交積層材に見られる 90 度層内のトランスバースクラックをマトリックスクラックと見なすと前述の材料設計は有効である。しかしながら、トランスバースクラックを界面破壊と認識するならば、その手法に対する努力は無に等しいと言わざるを得ない。界面相の存在を認識すれば、このことはごく自然に理解できよう。上記の研究報告⁴⁻⁸⁾においても初期破壊は抑制されていると考えられるが、実際に初期破壊に及ぼす影響について詳細に検討されてはいないので、ますます、その疑問は大きく残るものとなる。

Osada, Hamada ら⁹⁾ は平織ガラス強化ビニルエステル樹脂材料において、引張試験より得られた応力-ひずみ線図が最小二乗法により求められる初期勾配から逸脱する点を Knee Point と定義し、この点において繊維束中に界面破壊であるトランスバースクラックが発生することを確認している。そこで本研究では、FRP 中の界面相を繊維、マトリックス樹脂と同様の構成材料として捉え、この界面相の制御による FRP の高性能化や高機能化を実現する機能性界面相を提案する。従来の場合、界面相は成形時において表面処理剤とマトリックス樹脂の化学反応により自然に形成されるが、機能性界面相はマトリックス樹脂と類似した化学構造を有しながらマトリ

ックス樹脂とは力学的、熱的諸物性の異なる材料を繊維とマトリックス樹脂の間に挿入することにより形成される。機能性界面相を付与することにより、従来の FRP と比較して高強度化、高じん化、制振特性の向上が期待され、適切な制御により初期破壊も抑制されることが考えられる。

本研究では、機能性界面相の一例としてマトリックス樹脂と比較して低剛性、高じん性を有する樹脂を用いた柔軟性界面相を提案した。柔軟性界面相は、FRP が外力を受ける際、繊維/マトリックス樹脂界面における応力集中を緩和し、低応力下における微視的な初期破壊を遅延させることが可能になると考えられる。これにより複合材料の許容応力が向上し、FRP 構造体の更なる軽量化の促進が期待される。すでに我々はこの柔軟性界面に関する研究を進めており、その有効性を示してきた¹⁰⁻¹²⁾。しかし、それより考え方を進歩させ、前述の機能性界面相の一例として、それを捉えることで新たな広がりを探索できるようになった。そこで、本研究では、ガラス繊維強化エポキシ FRP の引張試験における初期破壊に着目し、柔軟性界面相が複合材料の引張初期破壊に及ぼす影響について検討した。

2. 材料および成形方法

強化繊維にはガラス平織物 (WE 18 W, 日東紡績 (株)), マトリックス樹脂にはエポキシ樹脂 (エピコート 828, ジャパンエポキシレジン (株)), マトリックス樹脂の硬化剤には 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (以下, DDS), 柔軟性界面相を形成する樹脂として柔軟性エポキシ樹脂 (エピコート 871, ジャパンエポキシレジン (株)), その硬化剤に 1,2-ジアミノプロパンを用いた。Table 1 にマトリックス樹脂および柔軟性樹脂硬化物の弾性率、強度を示す。マトリックス樹脂は柔軟性樹脂に対して、弾性率において 200 倍以上、強度において 100 倍以上の値を有している。

試験片の成形には、柔軟性樹脂を強化材に塗布するためのプリプレグ作製工程、マトリックス樹脂を柔軟性樹脂塗布済プリプレグに上塗りするためのプリプレグ作製工程の 2 段階を経る。Fig. 1 に各プリプレグ作製工程の概念図を示す。

Table 1 Mechanical property of the resin.

Resin	Modulus (GPa)	Strength (MPa)
Epikote 828	3.41	33.5
Epikote 871	0.0167	0.253

Fig. 1 Fabrication process of prepreg sheet with flexible interphase.

まず、柔軟性樹脂については樹脂 100 部に対して硬化剤を 4.456 部添加した。柔軟性樹脂の塗布において、樹脂を強化材へ均一に付着させる必要がある。そこで、柔軟性樹脂/1,2-ジアミノプロパン混合液をアセトンで希釈し、強化材を希釈溶液中に浸漬させる手法を用いた。柔軟性樹脂のアセトンに対する希釈濃度を变化させることにより、柔軟性樹脂の付着量が変化し、成形後の柔軟性界面層の厚さを变化させることが可能となる。希釈濃度は 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% の 3 種類とし、柔軟性界面相のない成形品は浸漬工程を通さない、すなわち 0 wt% とした。希釈溶液から強化材を引き上げた後、65°C, 40 分間の条件で柔軟性樹脂を B ステージ化させた。次にマトリックス樹脂に関しては、硬化剤の DDS は粉末状であるため、樹脂中にほとんど溶解しないことより、DDS をメチルセロソルブ、アセトン混合液に溶解した後、マトリックス樹脂と混合する。アセトンは、DDS の溶解を容易にするために用いた。マトリックス樹脂に対する DDS, メチルセロソルブ、アセトンの添加量はそれぞれ 33.3 部, 25.5 部, 25.5 部とした。混合溶液を十分に攪拌した後、真空オーブン中で 30°C, 6 時間の条件により、アセトンを完全に除去する。Fig. 2 にマトリックス樹脂/DDS/メチルセロソルブ/アセトン混合液の重量変化と時間の関係を示す。混合液の重量は、最初の約 3 時間は急激に低下するが、その後は緩やかな低下の傾向を示した。混合液の目視観察による結果、真空オープン内で

Fig. 2 Weight change in passed time at vacuum condition.

は液中から連続的に発生する気泡が見られ、6 時間を越えると気泡は完全に見られなくなる。そこで本研究では、アセトンの除去に要する時間を 6 時間と定めて樹脂の調製を行った。もう一方の溶剤であるメチルセロソルブをこの段階で除去すると、DDS の粉末が樹脂内で析出する。したがって、この時点では除去せず、マトリックス樹脂の B ステージ化（プリプレグ化）の段階で除去した。

マトリックス樹脂/DDS 混合液を柔軟性樹脂が塗布されたプリプレグに含浸させた後、120°C, 40 分間の条件でマトリックス樹脂を B ステージ化させた。

プリプレグを圧縮成形によりガラス織物/エポキシ樹脂 FRP 単層板を成形した。最初の 20 分間は 120°C で樹

Fig. 3 Schematic draw of the specimen for tensile test.

Table 2 Measuring condition of acoustic emission.

Gain of pre-amplifier	40 dB
Gain of main amplifier	60 dB
Resolution time	500 μ s
Threshold	30 dB
Dead time	10,000 μ s

脂の可塑化を行い、次の90分間は型温度180°Cで1.3 MPaの圧力を加えて硬化させた。成形後の冷却条件は空冷とした。本研究ではガラス平織物1層の板を成形した。

3. 引張試験

Fig. 3に引張試験片の模式図を示す。試験片は成形板よりダイヤモンドカッターにより長手方向に繊維のたて糸が配向するように切り出した。両端部にタブを貼り付け、中央部にひずみゲージを貼り付けた。試験片は各処理濃度について5本とした。引張試験は、インストロン万能試験機（Type4206、インストロン社製）により、1 mm/minの変位制御の下で行った。荷重およびひずみデータはA/Dコンバータを介してパーソナルコンピュータにより集積した。

引張試験中の初期破壊を同定するため、アコースティックエミッション（以下AE）も同時に測定した。AE装置はSPARTAN（PAC3000、PAC社製）を用いて150 kHz共振型のセンサーを使用した。プリアンプ、メインアンプの利得（ゲイン）はそれぞれ40 dB、60 dBとした。AE波のしきい値は30 dBとした。Table 2にAEの測定条件を示す。

4. 最小二乗法による初期破壊の同定

多くのFRPは最終破壊に至るまでに微小な破壊が断続的に生じるため、この微小破壊がFig. 4に示すような

Fig. 4 Determination for the Knee Points from stress-strain curves by least squares method.

Fig. 5 Relationships between modulus and concentration, and strength and concentration.

引張応力-ひずみ線図において折れ曲がり（以下、Knee Point）として現れる。したがって、応力はひずみに対して直線的に増加し、最初のKnee Pointが現れる際には何らかの破壊が生じていると考えられる。柔軟性界面相がFRP内部の初期破壊発生に影響を及ぼすとすれば、応力-ひずみ線図上のKnee Pointも変化すると考えられる。そこで引張試験より得られた応力-ひずみ線図において、Fig. 4に示したように最小二乗法により描いた近似直線から逸脱する点をKnee Pointとし、定量的な同定⁹⁾を行った。

5. 結果および考察

5.1 柔軟性界面相が力学的特性に及ぼす影響

Fig. 5に弾性率と処理濃度および強度と処理濃度の関係を示す。弾性率、強度ともにいずれの処理濃度におい

Fig. 6 SEM photographs of fiber bundle at the fracture surface.

Fig. 7 SEM photographs of single fiber at the fracture surface.

でも一定の値を示した。柔軟性界面相のない0 wt%は強度のばらつきが大きく、柔軟性界面相を有する1 wt%、3 wt%、5 wt%は0 wt%と比較して強度のばらつきは小

さい。

Fig. 6 には破断面における繊維束周辺のSEM観察写真を示す。柔軟性界面相のない0 wt%において、繊維束

の破断面は平滑であり、脆性的な破壊を示しているのに対して、柔軟性界面相を有する試験片においては繊維束の破断面がばらけており、界面破壊を伴う延性的な破壊が観察された。Fig. 7 に破断面における単繊維周辺の SEM 観察写真を示す。0 wt% においては繊維表面が露出してスムーズであるのに対して、柔軟性界面相を有する試験片では多量の樹脂の付着が見られた。また、樹脂の付着量は処理濃度とともに増加しているのが観察された。このことから成形段階において柔軟性樹脂の希釈濃度により柔軟性界面相の厚さが制御されていると考えられる。柔軟性界面相を形成することにより界面近傍の剛性は低下すると予想されるが、荷重を負担しているのが主として繊維であるため、柔軟性界面相が試験片全体の剛性には影響せず、一定の弾性率を示したと考えられる。

5.2 柔軟性界面相が初期破壊に及ぼす影響

Fig. 8 に各処理濃度における応力と時間および累積 AE 事象数と時間の関係を示す。累積 AE 事象数については、AE の振幅により低振幅 AE (20 dB-40 dB)、中振幅 AE (40 dB-70 dB)、高振幅 AE (70 dB-100 dB) に分類した。いずれの処理濃度においても最初に低振幅 AE が検出され、次に中振幅 AE、高振幅 AE が順番に検出された。応力-ひずみ線図を最小二乗法により求めた

1st Knee Point および 2nd Knee Point を Fig. 8 に示す。最小二乗法により決定した 1st Knee Point 応力は、低振幅 AE が検出された際の応力と一致し、同様に最小二乗法により決定した 2nd Knee Point 応力と中振幅 AE が検出される際の応力には良い一致が見られた。Fig. 9 に各処理濃度における 1st Knee Point および 2nd Knee Point 応力を示す。最小二乗法、AE とともにばらつきはあるものの、1st Knee Point 応力および 2nd Knee Point 応力は処理濃度 1 wt% で最大となり、5 wt% で最小とな

Fig. 9 Relationship between Knee Point stress and concentration.

Fig. 8 Stress-time and cumulative AE events-time curves of tensile test.

Fig. 10 Optical microscopic observation of the specimen stressed in 1st Knee Point.

Fig. 11 Optical microscopic observation of the specimen stressed in 2nd Knee Point.

る傾向を示した。これは、Knee Point 応力を向上させる柔軟性界面相の厚さには最適値が存在することを示唆するものである。

各 Knee Point での破壊を確認するため、Knee Point で引張試験を中断し、透過型光学顕微鏡による観察を行った。Fig. 10 に 0 wt%, 1 wt% の 1st Knee Point で試験を中断した試験片の観察写真を示す。両処理濃度において、いかなる破壊も観察されなかった。これは 1st Knee Point で生じる破壊が顕微鏡により観察できない程度に微小であるためと考えられる。次に 2nd Knee Point で引張試験を中断した 0 wt%, 1 wt% の透過型顕微鏡による観察写真を Fig. 11 に示す。いずれの処理濃度においても試験片幅方向に配向しているよこ繊維束内にトランスバースクラックが観察された。トランスバースクラックは荷重方向と直角方向に配向する繊維束内において、繊維/マトリックス樹脂界面のはく離が発生、進展することによって見られる現象である。柔軟性界面相はこの繊維/マトリックス樹脂界面に作用する応力集中を緩和することにより、初期破壊として確認されたトランスバースクラックの発生を遅延させたと考えられる。

Knee Point における応力の向上は、FRP の初期破壊に必要なひずみエネルギーの増大と同等である。そこで、トランスバースクラックとして破壊が可視化される 2nd Knee Point で除荷した際の残留ひずみを測定し、Fig. 12 に示すような応力-ひずみ線図下の面積に試験片

Fig. 12 Calculation of strain energy.

Fig. 13 Relationship between residual strain at 2nd Knee Point stress and concentration.

Fig. 14 Relationship between strain energy at 2nd Knee Point strain and concentration.

の断面積およびつかみ具間距離（タブ間距離）を乗じたひずみエネルギーの算出を試みた。Fig. 13 に 2nd Knee Point で除荷した際の残留ひずみと処理濃度の関係を示

す。残留ひずみは、処理濃度 1 wt% で最大となり、処理濃度の増加に伴って減少の傾向を示した。Fig. 14 には 2nd Knee Point まで負荷するために必要なひずみエネルギーと処理濃度の関係を示す。ひずみエネルギーは 1 wt% が最大値を示した。したがって、柔軟性界面相はトランスバースクラックといった FRP の初期破壊を遅延させ、初期破壊を生じるために必要なエネルギーを増大させる効果があると考えられる。

6. 結 言

本研究では界面相を FRP の構成材料とする観点より機能性界面相という概念を提案し、その一例として柔軟性界面相を付与することにより静的引張試験における FRP の初期破壊に着目し、Knee Point やひずみエネルギー等の定量的な評価を行った。以下に本研究で得られた知見を示す。

(1) 応力-ひずみ線図から最小二乗法により決定される Knee Point 応力と AE が検出される応力が一致することから、最小二乗法および AE 測定が FRP の初期破壊検出に有効であることが明らかとなった。

(2) 2nd Knee Point においてトランスバースクラックが確認された。柔軟性界面相を適切な厚さに形成することにより Knee Point 応力を向上し、したがって許容応力を向上することが明らかとなった。

(3) したがって、初期破壊を生じるために必要なひ

ずみエネルギーが柔軟性界面相により増大したことが確認された。

参 考 文 献

- 1) H. Hamada, N. Ikuta, N. Nishida & Z. Maekawa : *Composites*, **25**, 7 (1994), 512-515.
- 2) M.-L. Sham, J.-K. Kim & H. Hamada : *Polymers & Polymer Composites*, **6**, 5 (1998), 305-312.
- 3) N. Ikuta, Z. Maekawa & H. Hamada : *Polymer*, **34** (1993), 2445-2449.
- 4) 日下貴之, 北條正樹, 黒川知明, 落合庄治郎 : 日本機学会論文集 A 編, **63** (1997), 2359-2365.
- 5) 日下貴之, 北條正樹, 黒川知明, 落合庄治郎 : 日本機学会論文集 A 編, **64** (1998), 1152-1158.
- 6) 堀川教世, 日下貴之, 梶田雅義 : 材料, **50**, 5 (2001), 482-487.
- 7) 竹村兼一, 藤井 透 : 日本機学会論文集 A 編, **65**, 629 (1999), 40-47.
- 8) 小林俊郎, 東原 隆, 山谷勇人, 細井一良, 戸田裕之 : 材料, **48**, 12 (1999), 1386-1392.
- 9) T. Osada, M. Mizoguchi, M. Kotaki, A. Nakai & H. Hamada : *Proceeding of 13th International Conference on Composite Materials* (2001), p. 1083.
- 10) 西脇剛史, 丹下章男, 北川和男, 濱田泰以 : 日本複合材料学会誌, **26**, 3 (2000), 101-110.
- 11) 西脇剛史, 丹下章男, 北川和男, 濱田泰以 : 日本複合材料学会誌, **26**, 3 (2000), 111-118.
- 12) 大君直之, 西藪和明, 濱田泰以 : 材料, **51**, 5 (2002), 483-488.