GF RTP の微視的破壊プロセスに及ぼす繊維表面処理の影響† —微小格子法の適用—

荻原 慎 二* 武田 展 雄** 宋 東 烈***
中 田 数 夫**** 小 泉 浩 二***** 小 林 昭*

Effect of Fiber Surface Treatment on Microfracture Process in GF RTP —Application of Micro-Grid Method—

by

Shinji OGIHARA*, Nobuo TAKEDA**, Dong Yoel SONG***
Kazuo NAKATA****, Koji KOIZUMI***** and Akira KOBAYASHI*

In-situ observation of microscopic fracture process around an open hole in short glass fiber reinforced thermoplastic GF RTP composites is conducted. The specimens with four different fiber surface treatments are used. In all the material systems, the first damage observed is fiber/matrix interfacial debonding at the fiber ends. It is observed that there is a difference in fracture process between the materials with higher and lower interfacial strength. In a material system with lower interfacial strength, debonding propagates along the fiber to the fiber center and fiber break is not observed. In a material system with higher interfacial strength, extensive debonding propagation is not observed and fiber break is observed. The micro-grid method is applied to measure the fiber displacement distribution. The shear-lag prediction is compared with the experimental results. The fiber displacement distribution obtained by the micro-grid method is found to agree well with the shear-lag prediction until extensive interfacial debonding occurs.

Key words: Interface, Fracture process, GF RTP, Shear-lag analysis, Fiber surface treatment, Composite material, Interfacial strength, Micro-grid

1 緒 言

短繊維強化熱可塑性樹脂複合材料は、力学的特性や成形性が優れているために最近、様々な分野での構造用材料として注目されている。これら繊維強化複合材料の力学的特性は、繊維およびマトリックス樹脂間の界面特性に強く影響される^{1), 2)}

繊維/マトリックス界面の力学的特性の評価は、埋込み繊維破断試験³⁾や単繊維引き抜き試験⁴⁾等の実験的手法により行われてきた。しかしながら、このようにして得られた界面の力学特性と実際の複合材料の巨視的力学的特性とを結びつけた体系的な研究はまだ不十分である。

また、複合材料中の繊維の応力およびひずみの分布に関する定量的予測は非常に重要で、これまで有限要素法解析⁵⁾、シアラグ (Shear lag) 解析⁶⁾および弾性論⁷⁾による解析手法などを用いて複合材料内部の応力場の評価に関する多くの研究がなされてきた。しかし、実際の複合材料中の繊維の応力やひずみの分布を測定し、これらの解析と比較検討した研究はほとんどなされていない。

そこで本研究では、繊維表面処理が異なる 4 種類の

ガラス短繊維/ナイロン 6 複合材料 (繊維重量含有量 $W_f = 10\%$) (GF RTP) を用いて、光学顕微鏡下で、破壊プロセスをその場観察することにより、微視的破壊メカニズムを明らかにし、破壊プロセスに及ぼす繊維表面処理効果を検討することを目的とした。さらに、微小格子法 (micro-grid method) を用いて短繊維複合材料中の 1 本の繊維の変位分布を測定し、シアラグ解析と比較した。

2 実験方法

2・1 材料

使用した材料は、Table I に示すような異なる 4 種類の繊維表面処理を施したランダム配向ガラス短繊維強化ナイロン 6 熱可塑性樹脂である。繊維表面処理が接着剤のみの A 材とカップリング剤と助剤が同一で接着剤が異なる 3 種 (B, C, D 材) のガラス短繊維 (平均直径 $13 \mu\text{m}$) とナイロン 6 ペレット (東レ・アラミン CM107) とよく混合し、繊維重量含有率が 10% になるように射出成形機で製作したものを使用した。これら 4 種類の材料における界面強度は、単繊維引き抜き試験により $A \ll C <$

† 原稿受理 平成 8 年 11 月 29 日 Received Nov. 29, 1996

* 正 会 員 東京理科大学理工学部機械工学科 〒278 野田市山崎, Dept. of Mech. Eng., Science Univ. of Tokyo, Yamazaki, Noda, 278

** 正 会 員 東京大学国際・産学共同研究センター 〒153 東京都目黒区駒場, Center for Collaborative Res., The Univ. of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo, 153

*** (財)ファインセラミックスセンター 〒456 名古屋市熱田区六野, Japan Fine Ceramics Center, Atsuta-ku, Nagoya, 456

**** 日本硝子繊維㈱ 〒514-91 津市高茶屋, Nippon Glass Fiber Co. Ltd., Takajaya, Tsu, 514-91

***** 東京理科大学大学院 〒278 野田市山崎, Graduate Student, Science Univ. of Tokyo, Yamazaki, Noda, 278

Table I. Tested materials.

	A	B	C	D
Film former	○ ₁	○ ₁	○ ₂	○ ₃
Coupling agent	—	○	○	○
Lubricant	—	○	○	○

D < B であることが確認されている。⁹⁾ また複合材料中の平均繊維長さは約 300 μm であった。

2・2 試験片

試験片は Fig. 1 に示すように、寸法が長さ 85mm × 幅 6mm × 厚さ 3mm であり、試験片中央に直径 2mm の円孔を開けた。射出方向は試験片長手方向である。さらに試験片表面を研磨し、半導体のシリコン基板にパターンを作成する技術であるフォトリソグラフィ (photolithography) を利用し、格子サイズ 8 μm × 8 μm、格子間隔 2 μm のパターンを以下に示す手順で作成し、試験片とした。Fig. 2 にその製作方法を示す。

(1) 試験片表面を研磨機を用いて研磨し、有機溶剤 (エタノール) で洗浄する。

(2) 試験片をスピナーに固定し、ポジ型フォトレジストを塗布し 700rpm で 10 秒、3000rpm で 60 秒回転させ、均一なレジスト層を作成する。その後、80℃で 2 時間ベークし、レジストを硬化させる。

(3) レジストを塗布した表面に、微小格子 (micro-grid) が印刷してあるフォトマスクを通して落射照明装置を用いて露光する。

(4) 現像液で露光された部分を取り除く。

また、試験片は実験開始まで 1 週間以上真空乾燥器に入れて十分乾燥させた。

2・3 実験方法

2・3・1 破壊プロセスのその場観察 試験片を Fig. 3 に示す光学顕微鏡ステージ上のその場観察用荷重装置に取り付け、一定変位速度で引張試験を行った。引張荷重—変位はデジタル化してパーソナルコンピュータで取り込んだ。負荷中の円孔近傍の微視的破壊プロセスのその場観察を行った。

2・3・2 微小格子法による変位測定 繊維の変位分布は、Fig. 4 に示す様に荷重前のいくつかの微小格子の間隔を測定しておき、その後荷重下での同じ格子間隔を測定し、荷重前の間隔から差し引くことによって軸方向の変位、ひずみを求めた。

Fig. 1. Shape of specimen (unit:mm).

Fig. 2. Procedure to print patterns on specimen surface.

2・4 修正シアラグ解析

本研究では、繊維の変位分布を実験的に求め、Choon と Sun の修正シアラグ解析⁹⁾から得られる繊維ひずみ分布と比較した。彼らは、Fig. 5 の様に繊維が円筒の樹脂の鞘によって包まれたせん断層を持ち、その外側を取り囲んでいる材料の他は平均的な複合材料の特性とみなせるモデルを用いている。彼らによれば、繊維応力 σ_f は

$$\sigma_f = \sigma \cos^2 \alpha \left(\frac{E_f}{E_a} \right) \left(1 - \frac{\cosh \eta z}{\cosh \eta l_f} \right) \quad (1)$$

σ : volume element の応力

α : 荷重方向と繊維のなす角

E_f : 繊維のヤング率

E_a : 複合材料のヤング率

z : 繊維軸方向の座標

l_f : 繊維長さの半分

Fig. 3. Block diagram of apparatus for optical microscopy.

Fig. 4. Schematic of displacement measurement.

ただし

$$\eta = \left(\frac{2G_m}{E_f(r_m - r_f)r_f} \right)^{1/2} \quad (2)$$

G_m : マトリックスのせん断弾性率

r_f : 繊維半径

r_m : せん断層半径

式 (1) をひずみ ε_f に直し

$$\varepsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f} \quad (3)$$

となる。

ここで、本研究では円孔を有する試験片を使用しているために volume element に作用する応力は、円孔による応力集中を考慮する必要がある。そこで、試験片全体の平均引張応力 P との volume element 応力 σ との関係を等方性無限板についての次式より求めた。¹⁰⁾

$$\sigma = P \left(1 + \frac{a^2}{aX^2} + \frac{3a^4}{2X^4} \right) \quad (4)$$

ここで、

X : 円孔からの繊維距離

a : 円孔の半径

P : 試験片全体にかかる平均引張応力

である。

Fig. 5. Representative volume element.

また、せん断層半径 r_m は、せん断応力を受け持つ樹脂部分であり、解析結果はせん断層半径の値に大きく依存する。本研究ではこのせん断層半径を、繊維まわりの樹脂が変形している範囲とし、直接観察した結果からその大きさを $16.25 \mu\text{m}$ とした。さらにせん断層長さ l は、volume element の繊維体積含有率 V_f として

$$V_f = \frac{r_f^2 l_f}{r_m^2 l} \quad (5)$$

l : せん断層長さ

V_f : 繊維体積含有率

である。

3 実験結果および考察

3・1 微視的破壊プロセス

微視的破壊プロセスは、接着剤、助剤、カップリング材で表面処理を行った B, C, D 材（界面強度の大きい

(a) Stress = 33MPa

(b) Stress = 40MPa

(c) Stress = 47MPa

Fig. 6. Failure process in material B.

材料)と接着剤のみで表面処理を行った A 材(界面強度の小さい材料)との 2 通りに分けられた。

まず、前者の代表例として B 材の微視的破壊プロセスの結果を引張応力の増加の順に Fig. 6 (a) 33MPa, (b) 40MPa, (c) 47MPa) に示す。Fig. 6 (a) では、繊維端には高い応力集中が生じ、この部分に初期微小き裂(micro-crack)が発生し、また界面はく離(interfacial debonding)も繊維端で最初に生じる。次に Fig. 6 (b) では、繊維に伝達される応力が繊維破断応力に達し、繊維の破断(fiber breakage)が繊維中央付近で生じる。Fig. 6 (c) は、破断寸前の様子を示す。これより繊維端で生じた界面はく離が進展せず、繊維端での繊維引き抜きによる樹脂の空孔とその周辺の樹脂が大きく変形している様子が確認される。これは、繊維とマトリックス樹脂内の良好な接着により繊維周辺のマトリックス樹脂に大きなせん断応力が働くことによると考えられる。試験片の最終的

Fig. 8. Schematic of micro-fracture mechanism.

な破断は、繊維端部周辺の樹脂の局部的破壊や繊維破断部周辺の破壊の合体により起こる。

接着剤のみで表面処理を行った A 材についても、微視的破壊プロセスの結果を引張応力の増加の順に Fig. 7 (a) 27MPa, (b) 33MPa, (c) 40MPa) に示す。Fig. 7 (a) では、同様に繊維端で高い応力集中が生じ、この部分に初期微小き裂(micro-crack)が発生し、また界面はく離(interfacial debonding)も繊維端で最初に生じる。次に Fig. 7 (b) では、界面はく離が繊維中心に向かって伝ばする。Fig. 7 (c) は破断寸前の様子を示す。これより界面はく離が繊維全体に広がっており、繊維周辺のマトリックス樹脂の変形はあまり見られない。繊維端では、繊維引き抜きによる樹脂の空孔が明らかに観察された。また、界面はく離が著しいために応力があまり伝達されず繊維の破断は生じない。試験片の最終的な破断は、繊維端部周辺のマトリックス樹脂の局部的破壊や繊維/樹脂界面のはく離部の合体により破断にいたる。

以上の 2 種類の微視的破壊プロセスの模式図を Fig. 8 (a), (b) に示す。これより微視的破壊プロセスは、以下の様にまとめられる。

- (1) 繊維端で高い応力集中が生じ、この部分に初期微小き裂、界面はく離が生じる。
- (2) 応力が増加すると、B, C, D 材では Fig. 7 (a) に示すように、界面はく離は進展せず、繊維破断を生じる。また、繊維端部や繊維破断部で樹脂が大きく変形する。一方、A 材では Fig. 7 (b) に示すように、はく離が繊維中央に向かって伝ばし、繊維端部では、繊維の引き抜きによる樹脂の空孔が明らかに見られる。なお、繊維破断は生じない。

(3) 試験片の最終的な破断は、B, C, D 材では繊維端部周辺の樹脂の局部的破壊や繊維破断部周辺の破壊の合体により起こる。一方 A 材では、繊維端部周辺の樹脂の局部的破壊や繊維/樹脂界面のはく離部の合体により起こる。

文献¹¹⁾では、ガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレート(PETF)の破壊プロセスは、材料表面と内部とで異なることが示されている。本研究では、円孔周りの試験片表面付近の破壊プロセスの観察を行い、繊維表面処理の影響を検討したものであり、内部の破壊プロセスも同様かど

(a) Stress = 27MPa

(b) Stress = 33MPa

(c) Stress = 40MPa

Fig. 7. Failure process in material A.

うかは不明である。すなわち、表面と内部の応力状態の差によるマトリックスの変形・破壊挙動の差異による破壊プロセスへの影響が考えられる。そのため、破壊プロセスと強度の関係を論じるためには内部の破壊プロセスも明らかにすることが重要であり、今後の課題である。

3・2 繊維の軸方向ひずみ

微小格子法により繊維一本の変位分布からひずみ分布を求めた結果を Fig. 9(a), (b) に示す。縦軸は軸方向のひずみ、横軸は繊維の長さ方向の位置を表し、繊維中央から左側を負として示している。

接着剤、助剤、カップリング材で繊維表面処理を行ったB 材は Fig. 9(a) に示すように引張応力の増加(21,32,40MPa)に伴い、繊維のひずみも比較的高い値まで増加している。これは、繊維/マトリックス樹脂間ではく離が生じず応力が繊維に十分伝達されていることを示

Fig. 9. Strain distributions in a short-fiber.

Fig. 10. Situation of micro-grid around a fiber.

Table II. Material properties used in the analysis.

	A	B	C	D
Fiber volume fraction V_f	0.042			
Young's modulus of the fiber material E_f (GPa)	77			
Young's modulus of the composite E_a (GPa)	2.25	2.59	2.41	2.56
Shear modulus of the matrix material G_m (GPa)	0.47			
Radius of the fiber r_f (μm)	6.5

(a) Material A, Stress = 19 MPa

(b) Material A, Stress = 38 MPa

(c) Material C, Stress=32 MPa

Fig. 11. Comparison between experimental results and modified Shear-lag analysis.

唆している。

これに対して接着剤のみで繊維表面処理を行った A 材では、Fig. 9(b) に示すように引張応力が 27MPa までは、引張応力の増加に対して、繊維ひずみが増加している。しかし、引張応力が 33MPa を境に繊維ひずみが減少している。これは、この応力を境に界面はく離が著しく生じ、応力が繊維に十分伝達されていないことを示唆している。また、Fig. 9 に示すように繊維に働くひずみは、繊維中央で最大値をとっている。これは、繊維破断が繊維中央付近で発生していることと一致している。

さらに、微小格子を印刷した試験片を観察することにより、Fig. 10 に示すように格子の変形から繊維/マトリックス樹脂界面はく離を容易に判断することも可能となった。

修正シアラグ解析に用いた各材料の物性値を Table II に示す。また繊維配向角 α 、繊維長さ $2l_f$ 、円孔からの繊維距離 X は写真より測定した。これらを式 (1)～(5) に代入し、修正シアラグ解析による繊維のひずみ分布を求め、実験結果より得られた繊維のひずみ分布と比較した結果を Fig. 11 (a), (b), (c) に示す。

Fig. 11 (a) は、材料が A 材、引張応力が 19MPa のグラフで、この状態において繊維/樹脂の界面はく離は生じておらず、実験値と解析値はほぼ良い一致を示す。一方、Fig. 11 (b) は、同じ A 材であるが、引張応力が 38MPa で、繊維/樹脂の界面はく離が著しく生じた後で、実験値と解析値は一致を示さない。また Fig. 11 (c) は、C 材で引張応力が 32MPa のグラフで、実験値と解析値はほぼ良い一致を示す。これは、微視的破壊プロセスで著しい界面はく離を生じなかったためである。同様の理由で C、D 材においても、良い一致を示した。

このように、繊維の軸方向ひずみ分布は、界面はく離が著しく生じるまでは、修正シアラグ解析とほぼ良い一致を示すことがわかった。

4 結 言

繊維表面処理の異なるガラス短繊維/ナイロン 6 複合材料の微視的破壊プロセスの観察および、微小格子により複合材料中の繊維の変位分布測定を行った結果、以下の結言を得た。

(1) 円孔まわりの微視破壊プロセスの観察から、繊維表面処理（すなわち界面強度）の違いによる破壊プロセスの違いが観察された。すなわち、界面強度の高い材料では界面はく離が繊維端のみに生じ、繊維破断も見られた。一方、界面強度の低い材料では界面はく離が繊維端から繊維中央に伝ばし、また繊維破断は見られなかった。

(2) 微小格子法により、複合材料中の強化繊維のひずみを測定した。求めたひずみ分布は、界面の著しいはく離が起こるまでは修正シアラグ解析と良い一致を示した。

参 考 文 献

- 1) N. Takeda, D. Y. Song, K. Nakata and T. Shioya, Composite Interfaces, **2**, 143 (1994).
- 2) D. Y. Song, N. Takeda, K. Nakata and T. Shioya, Composites; Part A 27A, 357 (1996).
- 3) Ei. M. Asloun, M. Mardin and J. Schultz, J. Mater. Sci., **24**, 1835 (1989).
- 4) R. J. Gray, J. Mater. Sci., **19**, 861 (1984).
- 5) N. S. Choi and K. Takahashi, Comp. Sci. Tech., **43**, 237 (1992).
- 6) H. L. Cox, British J. Appl. Phys., **3**, 72 (1952).
- 7) L. N. McCartney, Proc. Royal Soc. Lond., **A25**, 215 (1990).
- 8) 宋 東烈, 東京大学博士論文, p.15 (1994).
- 9) C. T. Chon and C. T. Sun, J. Mater. Sci., **15**, 931 (1980).
- 10) 小林繁夫, 近藤恭平, “弾性力学”, p.79 (1987) 培風館.
- 11) 崔 洛三, 高橋 清, 日本複合材料学会誌, **15**, 222 (1989).