温度変化に伴うナイロン系 CFRTP の破壊機構と AE 特性*

自 念 榮 一^{*1}, 倪 慶 清^{*1}, 池 内 利 弘^{*2}

Temperature Dependence of Fracture Mechanisms and Acoustic Emission of CFRP with Nylon Matrices

Eiichi JINEN, Qing-Qing NI and Toshihiro IKEUTI

The temperature dependence of fracture mechanisms on two typical structures, a short-fiber-reinforced material and a chopped-strand material with a thermoplastic matrix, were examined by AE monitoring and SEM. It was found that the matrix became brittle as the testing temperature decreased from 60°C to -20°C, and this gave rise to different fracture behaviors of the materials used. In a short-carbon-fiber-reinforced material, matrix cracking and fiber breakage were the main fracture forms at -20°C and 0°C, whereas pull-out became the main form at 20°C and 60°C. In a chopped-strand-reinforced material, cracking between chopped tapes and debonding of fiber/matrix in a chopped tape became marked with increasing testing temperature. In particular, at 60°C, the matrix became more ductile and this resulted in decreased interfacial strength, then pull-out of fiber strands and chopped tapes occurred.

Key Words: Acoustic Emission, CFRTP, Tensile Test, Frequency Analysis, Amplitude, Fracture, SEM

1. 結 言

最近、熱可塑性樹脂を母材とする複合材料は、短繊維分散形材料に対しては成形法の自動化を含む各種技術の進歩と改善により生産性の向上が計れるようになり、また板材の連続成形が可能な SMC やチョップドストランド形材料に対しては材質の等質化についていろいろ検討がなされ、その用途は広がりつつある^{(1)~(3)}。これらの材料の破壊は熱硬化性樹脂を母材とする材料と比較して破壊は延性的であり、この点では有利であるが、温度変化による特性が重要な課題であり、破壊過程の温度依存性からの検討が必要である^{(4)~(7)}。そこで本研究では炭素繊維を強化材とする上記 2 タイプの材料の平滑材における破壊過程の様相をその間に計測される AE 事象の諸パラメータと対応させ検討する。

2. 実験試料および実験方法

2.1 実験試料 2 種類の短繊維分散形試料はナ

イロン 66 を母材とし、炭素繊維を重量比で 15% および 30% 含むペレット (東レ CM 3001 T 15 および 3001 T 30) を用い、図 1 に示す形状に射出成形し、標準状態の恒温・湿室に 2 箇年以上放置したものを使用した。これらを各々 A 材、および B 材とする。チョップドストランド形試料は一方向に配列した炭素繊維 (東レ レカ T 300) にナイロン 6 を浸漬させた切断テープ (約 26×6×0.1 mm) を二次元にランダム散布し、加熱加圧条件下で成形した厚さ約 3 mm、繊維体積含有率 50% の擬似等方積層板で、A、B 材と同様の形状に機械加工し、ほぼ平衡水分率に達した試片を使用した。以後、本材を C 材とする。各材の各温度条件下での機械的性質を表 1 に示す。

2.2 実験方法 引張試験：コンピュータ計測制御電気油圧式試験機 (島津サーボパルサ EHF-ED 10

図 1 試験片の形状

* 平成 6 年 3 月 21 日 日本機械学会関西支部第 69 期定期総会講演会において講演、原稿受付 平成 6 年 2 月 17 日。

^{*1} 正員、京都工芸繊維大学工学部 (〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)。

^{*2} 京都工芸繊維大学大学院 [現：(株)堀場製作所]。

形)を用い、クロスヘッド速度をA, B両材では0.5 mm/min, C材では0.2 mm/minで行った。設定温度は恒温槽で制御($\pm 2^\circ\text{C}$)し、 -20°C , 0°C , 20°C , 60°C の4条件とし、低温条件下ではドライアイスを使用した。

AE計測: 40 mmの間隔にセンサ(富士セラミック S-20 DS-A 形, 使用温度 $-20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$)を用い、2 chによる計測を行った。検出信号は利得 40 dB のプリアンプで増幅後、AE計測装置(島津 SAE-1000 A)に入力し、各試料ともしきい値電圧は0.2 mV(o-p 値表示で、以後すべて同様)に設定し、フィルタ(10 kHz Highパス, 1 MHz Lowパス)を通し、総合利得 60 dB となるよう再度増幅した。検出したアナログ信号をA-D変換後パーソナルコンピュータで処理し、AEパラメータと材料の機械的性質との対応を得た。一方、AE計測器からのアナログ信号を1 MHzの広帯域形

データレコーダ(ソニーマグネスケール FMR-1219)で記録し、波形解析装置(アナログ社 DATA-6000)に入力し、パワースペクトルの周波数解析を行った。材料の破壊過程との対応を検討するため試片の破面観察をSEM(日立 S-510 形)により行った。

3. 結果および考察

3.1 炭素短繊維強化ナイロン 66

3.1.1 荷重-変位曲線とAE事象率分布の関係

図2にA材の結果を示す。母材特性の温度依存性の影響が明確に認められる。温度の上昇につれ、著しい破断荷重の低下が生じ、逆に破断時の変位量は増大している。一方AE事象の発生は、いずれの条件下もほぼ荷重-変位曲線のこう配が大きく変化し始める点で見られる。またAE事象の発生パターンに顕著な変化がみられる。低温条件では材料の伸長に伴い、AE事象率が急激に増大するが、この現象は温度上昇により低下し、ピークの出現時期は破壊過程の途中の段階で出現するようになり、さらに全体の事象率のレベルは低下し、事象の発生は全体として不活発となる。この結果は、低繊維混入率の場合母材特性の影響を強く受け、温度の上昇によるAE発生機構の変化を示唆しているものと考えられる。

図3にB材の結果を示す。繊維混入率の増大によりA材で見られた母材特性の影響はかなり軽減され、温度上昇による最大荷重および破断時の変位量の変化は改善されている。AE事象の発生はA材と同様の傾向であるが、発生パターンでは大きく変化し、いずれの温度条件下でも破断時に最大の事象率を示し、A材の

表 1 各温度条件下における材料の機械的性質

Materials	Fiber content (%)	Test temperature ($^\circ\text{C}$)	Elastic modulus E (GPa)	Tensile strength σ (MPa)
A	15 (by weight)	-20	10.8	136
		0	8.84	108
		20	7.35	78.9
		60	5.16	69.0
B	30 (by weight)	-20	19.6	185
		0	15.7	157
		20	12.6	123
		60	9.34	98.6
C	50 (by volume)	-20	39.2	220
		0	36.2	178
		20	32.7	159
		60	24.3	144

図 2 A 材における荷重-変位曲線および AE 発生パターン

図 3 B 材における荷重-変位曲線および AE 発生パターン

20°Cの場合でみられた破断過程の途中段階で見られる事象率のピークはB材では認められない。またAE事象率のレベルもA材より低く、破壊過程の微視的要因が変化したものと考えられる。

3・1・2 振幅分布 AE事象の振幅は、材料の破壊の素過程の微視的な規模と対応するものと考えられる。この点を検討する。振幅分布を破壊過程との対応関係から検討するため、区間0.3 mV、時間間隔を10秒とするAE事象率の推移を時間経過順に配列したA材の結果を図4に示す。いずれの温度条件についてもAE事象の発生初期の振幅は0.6 mV～1.8 mVの間にあり、中心振幅はほぼ0.9 mV付近と見られる。破壊の寸前において0°C以下では振幅分布は広範囲となり、特に高振幅の事象が多く発生していることがわ

かり、AE事象の内容が単一素過程でなく複数の要因に基づく過程によるものと考えられる。しかしながら、60°Cでは振幅分布の広がりほとんど見られず、破壊過程の内容は単一または簡単な素過程に基づくものであると考えられる。またAE事象率は低温時と比較して大きく低下していることが明らかであり、負荷開始後AE事象の発生までの時間は温度上昇に伴い伸びる傾向が認められる。これは荷重-変位関係を示す図2の結果と符合している。

一方、図5に示すB材の結果では、振幅分布の中心は0.9～1.2 mV付近でA材とほぼ同様であるが、その分布の広がりA材より狭く、特に低温条件では明確なピークを示す傾向が認められる。しかしながら、20°C以上では分布に広がりが生じ、分布の鋭さは消失するのが明らかである。温度上昇に伴いAE事象の発生開始後間もない時期からAE活動が活発となることがわかる。図4(d)に示すA材ではAE活動が温度上

図4 A材の三次元AE振幅分布

図5 B材の三次元AE振幅分布

昇によって低下したが、B材ではこのような傾向は見られず、繊維混入率の増大による母材特性の影響が軽減されていることが明らかである。

3・1・3 パワースペクトルの周波数解析 AE信号のパワースペクトルの周波数解析より、破壊現象の素過程の要因を単純な単繊維を埋め込んだモデル試料による結果⁽⁸⁾と照合することから、かなりの確度で同定できるので、その結果を本研究でも利用する。図6にA材の各温度条件下におけるスペクトルを時間経過順に配列した結果を示す。0°C以下の低温では200 kHz付近と420 kHz付近を中心とした事象が共通に認められ、この要因は各々低温条件下で脆化した繊維・母材界面付近における樹脂の凝集破壊と繊維の切

断に基づくものと思われる、-20°Cでこれらの事象の規模が0°Cよりさらに大きいことが、スペクトルの高さの比較からうかがえる。しかしながら、このような主として2系列の事象は20°Cでは300 kHz付近にピークを示す一列のスペクトル群となる。これは、材料の繊維混入率が低く、母材の延性変形が可能となり、分散した単繊維の引抜き現象が多く発生したためと考えられる。このことは60°Cの結果では20°Cで見られた傾向がより強く、ほぼ同じ周波数帯域でより高いエネルギーのスペクトルが認められることからもうかがえる。

B材の各温度における結果を図7に示す。繊維重量混入率30%でもスペクトルの変化は基本的にはA材の結果と同様であるが、周波数ピークのエネルギーレベル(ピークの強さを表す)で差異が認められる。-20°Cでは2系列の顕著な事象がA材同様に見られ、また母材のき裂の進展によるものと思われる低周波数領域に突出したスペクトルも一部観察される。しかしながら、温度上昇に伴い、20°C、60°Cでは主要な周波数帯域がごく接近したスペクトル群となる。この点が

図6 A材の三次元パワースペクトル分布

図7 B材の三次元パワースペクトル分布

A材と異なる傾向である。一方、周波数ピークのエネルギーレベルはA材の場合より低い。これは繊維混入率の上昇により母材特性の寄与の低下と母材中に分散した繊維相互間のからみあいにより、材料の伸長に伴う微視的な破壊領域がより小規模となり、解放されるエネルギーが小さくなるためと考えられる。

3・1・4 SEMによる微視的破面の観察 AEパラメータによる破壊過程の検討結果を、試片破面の微視的様相と対応させ検討する。図8にA材における各温度条件下での破面の一例を示す。低温条件では母材の割れと同時に繊維の破断がいずれの写真からも認められる。したがって破壊過程は温度低下による母材の脆性化により母材に割れが生じ、これに伴い負荷をより大きく分担する繊維により高い負荷がかかり、微視的破壊が進行し、脆性的な特徴が出現するものと考えられる。一方、高温条件では、全体として延性的な破面がかなりの部分を占めており、母材からの繊維の引抜きが随所に認められる。低繊維混入率であるため、繊維が抜き去られた痕跡で母材の局所的な著しい変形が20°Cより60°Cでより顕著に認められ、温度上昇に伴う界面強度の低下がうかがえる。このような結果は、低温側においてAE振幅分布で見られる0.9mV付近のピークが、破壊過程の後期により高振幅側に移行する現象に対応し、より大きい破壊エネルギーをもつ繊維破断の規模が母材の脆化によりより拡大したことが考えられ、パワースペクトルの200kHz付近と420kHz付近のピークはそれぞれ母材の凝集破壊と繊維

の破断に対応するものと考えられる。またこのことは20°Cと60°Cにおいてほぼ同一の破壊過程としたAE振幅・周波数解析の結果と符合するものであり、パワースペクトルの約300kHz付近のピークは、母材から繊維の引抜き破壊と対応することが明らかである。

3・2 炭素繊維チョップドストランド強化ナイロン6

3・2・1 荷重-変位曲線とAE事象率分布関係 本材は強化繊維の体積含有率が50%であり、3・1節で述べた短繊維分散形材料と比較して材料の剛性はかなり高く、その特性は図9に示す荷重-変位関係に現れている。すなわち非線形性は低く、特に-20°Cでは完全に直線的となる。AE事象の発生状況は一般にA、B材よりかなり不活発であり、発生活動はA、B材と逆に温度上昇に伴い低下する傾向が認められる。AEの発生時の負荷レベルもかなり高く、負荷の増大に伴い変形過程の中期の荷重変位曲線のゆるやかな屈折点付近からやっと発生し始める。AE事象の群発は材料の破断に接近した過程の末期で見られる。

3・2・2 振幅分布 破壊に至る全過程で観測されたAE事象の振幅分布を破壊過程の時間経過順に示したものを図10に示す。これによると低温条件では低振幅の事象が優勢であり、20°C以上で破壊過程の末期に高振幅の事象が出現する変化が認められる。このことは、温度変化による破壊の素過程の変化を示した前図の結果と符合するものである。しかし、0°Cの結果は全過程を通じ非常に平坦な分布を示しているがその原因は不明である。

図8 A材における各温度条件下の破面様相

図9 C材における荷重-変位曲線およびAE発生パターン

3・2・3 パワースペクトルの周波数解析 AE パワースペクトルを時間経過順に配列した結果を図 11 に示す。チョップドテープの高強度特性と等方性の物性を実現するため、テープのランダムな分散状態で成形している本材の特性は、短繊維分散形材料と比較してかなり複雑であり、前述の短繊維分散形材料のように同一周波数帯に共通して優勢なスペクトルが継続して出現することはなく、複雑なパターンを示している。0°C以下の低温域では、200 kHz 付近のピークが 2 条件で共通して見られる。スペクトルの大きさは-20°Cで 150 kHz 付近に少数の高エネルギーレベルのピークが散見され、短期間に比較的規模の大きい母材の割れが材料の巨視破壊への契機となるものと推定さ

れる。0°Cでは-20°Cの結果と比較して破壊の後半に周波数ピークが継続して高い側に移行する傾向が見られる。この傾向は 20°Cでいっそう助長され、全過程を通じて 350 kHz 付近を中心とする高周波数にピークをもつ事象が認められる。また低温域でも観測される 200 kHz 付近のピークは AE 事象の発生過程の中期頃から出現する模様であり、明らかに破壊素過程に変化を来していることを示唆している。このことから低温条件ではチョップドテープ層内における繊維・母材のはく離、チョップドテープ層間で母材が他の接着部分より多く存在するような部分の小規模な割れを内容とする素過程で、各所に存在するこのような部分の微小なクラックの広がり巨視き裂の発生の誘因となるものと思われる。しかしながら 20°Cでは母材は延性的な特性を示し、チョップドテープ層における繊維束の引抜き現象が破壊過程全域で発生する主要な素過程となり、また同時に繊維束の引抜きにより生じた微小な空げきから母材のクラッキングが誘発し、損傷がさらに進行するものと考えられる。60°Cの素過程は 200 kHz および 300 kHz 付近の周波数を中心帯域と

図 10 C 材の三次元 AE 振幅分布

図 11 C 材の三次元パワースペクトル分布

する2系列のピークにほぼ集約されるが、ピークのエネルギーレベルは比較的そろっており、スペクトル群は平坦な特性を示している。

3・2・4 SEMによる破面観察 本材の引張破壊による破面の様相は、主として繊維と母材のはく離、繊維破断、チョップドテープ層の引抜き破断といった破壊形式に区分される⁽⁹⁾。ここでは破面の繊維・母材間のはく離領域および繊維破断領域に注目し、この破面様相が温度変化によりどのように変化するか検討する。図12に各温度条件下の繊維・母材間のはく離領域の例を示す。-20°Cでは破面は母材側の凝集破壊を主要因とする完全に脆性的な様相を示しており、繊維の露出はほとんど観察されず非常に平坦な破面が破面全体の多くの部分で見られている。しかし0°Cでは脆性的な傾向はかなり減少し、局所的に延性的な様相が見られるようになる。20°Cではこの傾向はいっそう顕著となり、繊維・母材間のはく離面は繊維の形状をとどめ凹凸の激しい界面の破壊の様相が優勢となる。60°Cでは破面はより延性的となり繊維形状の痕跡が消失する傾向が見られ、局所的なはく離部分から繊維の引抜き現象を引き起こすと考えられる破面様相である。図13に破面の繊維破断領域の様相を示す。母材側の破壊を主要因とする様相を示した前図より、温度変化による破面様相の変化は一見顕著にみられないが、切断繊維の表面に付着する母材の様相に注目することからこの変化が認められる。すなわち-20°C、0°Cでは繊維表面に母材の付着はほとんど見られず、母材の凝集破壊

の痕跡を示すが、20°C、60°Cとなると繊維束の引抜きの際に付着した延性的な母材の痕跡が明確に認められる。

3・3 破壊過程の検討 A、B材とC材は材料の構成が異なるが、ともに熱可塑性の樹脂を母材としているため、温度条件の変化により繊維・母材の界面強度、破壊機構に大きな影響を及ぼしていることは明確である。A、B材は、0°C以下の低温側では、母材の脆性化が破壊過程を左右する。その結果、繊維・母材の界面強度は向上するが、一方、母材の割れが生じやすくなり、破壊の初期段階から接着状態の不完全部分で母材の微視的な凝集破壊が発生・進展し、母材から伝達される負荷は繊維の荷重分担機能が十分達成される以前に母材クラッキングが優先的に進行し、次いで繊維の切断に移行する脆性的な破面を呈するものと考えられる。一方、20°C、60°Cの場合、母材自身の延性が大幅に増加し、その変形量は大きくなり、界面強度の低下と相まって、母材からの繊維の引抜き破壊というほぼ単一の破壊の素過程で破断に至る。A、B材では、その破壊機構はほぼ同一で母材特性に大きく依存するが、B材は、繊維混入率がA材の2倍であるため母材の影響が軽減され、低温の場合でも上述のような母材割れによる影響は少なくなり、荷重を受けもつ繊維が増加し、破壊の規模が縮小する。

C材においては、チョップドストランドテープが材料の構成単位であり、引張荷重では負荷方向に垂直に配向するチョップドテープ層は最も弱く一般に破壊は

図12 C材のはく離領域における破面様相

図13 C材の繊維破断領域における破面様相

このようなテープ層における繊維・母材の界面にまず起こると考えられる。低温側では、繊維・母材界面のはく離より、テープ層間や、成形時に母材の不均一な流動が生じた部分などで生じる母材の凝集破壊的な割れが主要因となるものと考えられる。これらの微視的な破壊の進行拡大により、チョップドテープ層を単位とする破壊が最終段階で生じ、破断に至る。一方、高温側では、チョップドテープ層の層間接着力が弱くなり、チョップドテープ層内における繊維・母材のはく離は起こりやすく、界面はく離の進行に伴い、テープ層の引抜き破壊も起こり、材料が破断に至ると考えられる。

4. 結 言

3種類の繊維含有率・構成の異なる CFRTP 材の破壊機構の温度依存性を解明するため、 -20°C 、 0°C 、 20°C 、 60°C の温度条件下で静的引張試験を行い、各温度条件下での破壊機構を比較検討し、次の結果を得た。

(1) 温度変化による母材の影響は各材とも受けるが、樹脂リッチな短繊維分散形 A, B 材では特にその影響は大きく、温度上昇に伴い、界面強度が低下し、これより破壊機構に大きい変化をもたらすことがわかった。A, B 材において、 -20°C 、 0°C では、母材の割れと繊維の破断がおもな破壊形態であるが、 20°C 、 60°C では延性的な傾向を示す繊維の引抜き破壊が主であることが周波数解析と微視的破面の観察により明らかである。

(2) 短繊維分散形の A, B 材においては、繊維含有率の増加により、母材の影響が少なくなり、B 材では、全温度条件下で、AE 振幅三次元図で高振幅側の

事象が減少すると同時に、破壊過程で発生する AE 事象数も減少しており、その破壊の規模が縮小したことから、分散繊維の微視的なクラックの進展を阻止する効果が認められ、このことは AE パワースペクトルのエネルギーレベルの低下からも確認することができた。

(3) チョップドストランド形の C 材では、温度上昇に伴い、テープ層間の母材割れの進展、チョップドテープ層内における繊維・母材のはく離が顕著に現れ、高温では、母材の延性化、界面強度の低下により、繊維束の引抜き、チョップドテープ層引抜きなどテープの大きさを単位とする大規模な損傷が主要な破壊の素過程となり、エネルギーの大きい破壊も発生することが、AE 事象の急増点、AE パワースペクトルから判明した。

最後に、本研究の遂行に当たり、試料を提供いただいた東レ(株)複合材料研究所・京野、木本両氏、ソニーデータレコーダの借用を快諾されたオムロン阿蘇(株)・奥田氏、並びに実験に協力された卒研生・田中秀作君に深謝します。

文 献

- (1) Jinen, E., *Eng. Fract. Mech.*, **21**(1985), 157.
- (2) Ni, Q.-Q. and Jinen, E., *Eng. Fract. Mech.*, **45**(1993), 611.
- (3) Kocsis, J. K. and Friedrich, K., *Composites*, **19**(1988), 105.
- (4) 福田・ほか 3 名, 機論, **53**-490, A(1987), 1018.
- (5) 金・ほか 4 名, 機論, **56**-531, A(1990), 2248.
- (6) 大谷・ほか 4 名, 機論, **57**-535, A(1991), 556.
- (7) Ohsawa, T., ほか 3 名, *J. Appl. Poly Sci.*, **22**(1978), 3203.
- (8) 自念・倪・仲村, 機論, **60**-571, A(1994), 705.
- (9) 倪・自念・岩本, 材料, **41**(1992), 714.