炭素繊維強化熱可塑性樹脂積層板における
モード I 層間はく離破壊靱性*東郷 敬一郎^{*1}, 平 子 豊^{*2}
石 井 仁^{*1}, 佐 野 一 教^{*3}Mode I Interlaminar Fracture Toughness in Carbon Fiber
Reinforced Thermoplastic LaminateKeiichiro TOHGO, Yutaka HIRAKO,
Hitoshi ISHII and Kazunori SANO

Delamination fracture toughness and fracture mechanism in carbon fiber reinforced Nylon laminates have been investigated. The mode I interlaminar fracture toughness tests are carried out on double cantilever beam (DCB) specimens made from four kinds of angle-ply laminates. These laminates exhibit the unstable "stick-slip" behavior on the crack propagation. In order to obtain the continuous G_I - R curve describing the stick-slip behavior, one modification is made to Kageyama's modified compliance method. From the continuous G_I - R curves, it is found that the stable delamination is characterized by a flat region of $G_{I\text{stable}} \approx 1200 \text{ J/m}^2$ for all lay-ups except for a $60^\circ// -60^\circ$ specimen which shows the rising G_I - R curve to final failure. The interlaminar fracture toughness of these composite laminates is considerably higher than that of carbon/epoxy laminates. Based on the continuous G_I - R curves and the observation of the fracture surfaces, a mechanism is proposed in which the unstable stick-slip behavior is explained by the development of the large-scale bridging of the fiber bundle or layer and its breakage.

Key Words: Composites, CFRP, Laminate, Delamination, Fracture Toughness, Stick-Slip Behavior, Thermoplastic Resin

1. 結 言

変形および強度特性に強い異方性を有する一方向繊維強化プライからなる積層板は、繊維破断を伴う最終破壊のかなり以前から層間はく離(デラミネーション)と繊維方向割れ(スプリッティングあるいはトランスバース・クラッキング)の2種類のマトリックス支配の損傷が生じ、これらの損傷は、積層板の剛性低下、強度低下を招くことが知られている^{(1)~(3)}。したがって、積層板の層間はく離およびスプリッティングに対する高い抵抗は、積層複合材料の開発、構造設計において重要な問題であり、これまでにこれらの破壊靱性について多くの研究が行われている^{(4)~(13)}。特に、層間はく離破壊靱性は積層板の衝撃負荷後の圧縮強度と関連していることから精力的に研究が行われている。炭素繊維強化積層複合材料(CFRP)として、炭素繊維/エポキシ系複合材料が広く使われてきたが、一次構造部材として用いるには層間はく離およびスプリッティング

に対する破壊靱性が低いことが指摘されてきた。そこで、積層板の破壊靱性を改善するために、PEEK、ナイロン等の熱可塑性樹脂をマトリックス材料とした新しい積層複合材料の開発および研究が行われている^{(14)~(16)}。これらの熱可塑性樹脂系CFRPは、高い延性および破壊靱性だけでなく、製造法およびリサイクルの面からの利点も注目を集めている。前報では⁽¹³⁾、ナイロン6およびその接着性を改善した接着改質ナイロンをマトリックスとする2種類の一方向CFRPについて、引張試験および混合モード下でのスプリッティング破壊靱性試験を行い、ナイロン系CFRPは、エポキシ系CFRPに比べて、高い延性と高いスプリッティング破壊靱性を有することを示した。

本研究では、接着改質ナイロンCFRPにおける層間はく離破壊靱性および破壊機構について調べた。繊維配向の異なる4種類の積層板に対するDCB(Double Cantilever Beam)試験片を用いて、モードI層間はく離破壊靱性試験を行い、破壊抵抗曲線に及ぼす繊維配向角の影響およびき裂の不安定成長・停止を繰返すいわゆるスティック・スリップ(Stick-slip)挙動の機構について考察した。

* 平成6年3月29日 第71期通常総会講演会において講演、原稿受付 平成6年9月7日。

^{*1} 正員、静岡大学工学部 (〒432 浜松市城北3-5-1)。

^{*2} 学生員、静岡大学大学院 [現在: トヨタ自動車(株)]。

^{*3} 日東紡績(株)電材研究所 (〒960-21 福島市佐倉下字一本杉20)。

2. 実験方法

本研究に用いた材料は日東紡績(株)で製造された炭素繊維強化接着改質ナイロン(3 KCF/接着改質ナイロン)である。接着改質ナイロンはナイロン6の接着性を改善したものであり、延性を多少犠牲にした高強度ナイロンとなっている⁽¹³⁾。炭素繊維強化ナイロン6(3 KCF/ナイロン6)についても試験を試みたが、DCB試験片のき裂先端部の曲げ破壊により層間はく離試験は不可能であった。表1に示すように、20枚のプリプレグからなる繊維配向を変えた4種類の積層板について試験は行われた。積層板の製作においては、DCB試験片の初期き裂を導入するために、表1に//で示す位置、すなわち0°//0°, 30°//−30°, 60°//−60°, 90°//−90°に、二つ折りのアルミニウムはくを挿入した。また、表1に示す積層順序は、DCB試験片のねじれと混合モード変形を除去するように設計されている。これらの積層板の繊維体積率は約60%である。挿入されたアルミニウムはくの厚さは80 μmで、初期き裂幅は160 μmということになり、き裂先端に樹脂の多い部分が形成される。このき裂先端の樹脂の多い部分はき裂発生に影響を及ぼすことが知られているが、本研究では、はく離進展中の G_I - R 曲線に注目することとし、以上のようにして作られた試験片のままでモードI層間はく離破壊靱性試験が行われた。

図1にDCB試験片の形状を示す。クロスヘッド・スピード1 mm/minで、き裂成長の間、繰返し負荷除荷の試験を行い、荷重-き裂開口変位(COD)線図を記録

表1 積層板の繊維配向

Specimen	Stacking sequence
0°//0° specimen	[0° ₁₀ //0° ₁₀]
30°//−30° specimen	[30°/-30°/0°/-30°/30°//−30°/30°/0°/30°/-30°]
60°//−60° specimen	[60°/-60°/0°/-60°/60°//−60°/60°/0°/60°/-60°]
0°//90° specimen	[(0°/90°) ₅ /(0°/90°) ₅]

図1 DCB試験片の形状(単位:mm)

した。荷重線からき裂先端までのき裂長さの測定は、除荷時に移動式顕微鏡にて行った。荷重-き裂開口変位線図からのデータの整理は、Kageyamaら⁽⁶⁾⁽⁷⁾により提案されている修正コンプライアンス法に基づいて行った。き裂長さとコンプライアンスの関係、およびモードIエネルギー解放率は次式により与えられる。

$$\frac{a}{2H} = a_0 + a_1(BC)^{1/3} \dots\dots\dots (1)$$

$$G_I = \frac{3}{2(2H)} \left(\frac{P}{B} \right)^2 \frac{(BC)^{2/3}}{a_1} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a , $2H$ および B はDCB試験片のき裂長さ、厚さおよび幅である。また、式(1)における a_0 および a_1 は試験片の各シリーズに対して、図2に示すような除荷点で得られたき裂長さとコンプライアンスのデータより実験的に決定される定数である。図2は0°//0°試験片に対するものであるが、データ点は式(1)によりよく表されており、本実験では大変形の影響は小さいことがわかる⁽¹⁵⁾。最大荷重点に対応するき裂発生破壊靱性($G_{I\max}$)と破壊抵抗曲線(G_I - R 曲線)が各試験片について得られた。試験後、走査形電子顕微鏡によりはく離表面の観察を行った。

3. 荷重-COD曲線と G_I - R 曲線

図3(a)および(b)は、3 KCF/接着改質ナイロンのモードI層間はく離破壊靱性試験において得られた典型的な荷重-COD曲線および残留COD-COD曲線である。残留COD-COD曲線は、除荷点で除荷直線を延長して求められる残留CODと除荷前のCODの関係から得られたものである。これらの図よりわかるように、本CFRPは、熱可塑性樹脂系CFRPにおいてよく知られている、不安定なき裂成長・停止を繰返

図2 0°//0°試験片におけるき裂長さとコンプライアンスの関係

すいわゆる“スティック・スリップ挙動”および非線形変形による残留変位を示す。除荷点に対応するき裂長さでのエネルギー解放率は前述の方法により計算されるが、そのデータは、図3(c)にプロットで示されるように不連続であり、スティック・スリップ挙動の詳細を表すことができない。そこで、本研究では、き裂進展中のすべてを記述できる連続な G_I - R 曲線を得るために Kageyama ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾の方法にある工夫を加えた。すなわち、図3(b)残留 COD - COD 曲線を使うことにより、図3(a)に示すように任意の変形に対するコンプライアンスを算定することができ、さらに、式(1)、式(2)を使い、対応するき裂長さとエネルギー解放率を計算することができる。結果として、図3(c)の実線で示すような、荷重- COD 曲線に対応する G_I - R 曲線が得られ、その G_I - R 曲線はスティック・スリップ挙動におけるき裂の不安定成長の発生、停止も表している。不安定スティック・スリップ挙動を示した試験片に対しては、この方法によりデータ整理を行

(a) 荷重- COD 曲線 (b) 残留 COD - COD 曲線 (c) G_I - R 曲線図3 荷重- COD 曲線から連続な G_I - R 曲線を得る方法

(a) 0°//0° 試験片

(b) 30°//−30° 試験片

(c) 60°//−60° 試験片

(d) 0°//90° 試験片

図4 4種類の積層板における G_I - R 曲線

った。

4. 実験結果および考察

4・1 G_I - R 曲線 図4は4種類の積層板に対する G_I - R 曲線を示したものである。図4において、プロットはKageyamaらの方法による結果を示し、連続した実線および破線は本方法による結果を示している。 $0^\circ//0^\circ$, $30^\circ// -30^\circ$, $60^\circ// -60^\circ$, $0^\circ//90^\circ$ 試験片に対して、それぞれ3本、4本、2本、4本の試験片の結果が示されており、プロットの違いは試験片の違いを示している。また、スティック・スリップ挙動を示さなかった試験片はKageyamaらの方法で整理しプロットを一点鎖線で結んでいる。 $0^\circ//0^\circ$, $30^\circ// -30^\circ$, $0^\circ//90^\circ$ 試験片の G_I - R 曲線はスティック・スリップ挙動のためかなりばらついている。一方、 $60^\circ// -60^\circ$ 試験片はき裂成長の間スティック・スリップ挙動を示さず、最終不安定破壊まで G_I が上昇する G_I - R 曲線を示している。図4(b)および(d)に示されているように、同一の繊維配向の試験片においてさえ、スティック・スリップ挙動を示すものと示さないものがあり、スティック・スリップ挙動の発生は基本的に個々の試験片で異なる不安定な現象であることがわかる。 $0^\circ//0^\circ$ 試験片では、き裂発生は不安定的に起こり、その後変動の激しい破壊抵抗特性を示している。また、スティック・スリップ挙動の発生前に G_I 値は急速に増大し、不安定き裂成長に対する高い G_I 値となっている。 $30^\circ// -30^\circ$ 試験片では平坦な G_I - R 曲線で特性付けられる安定なき裂成長を示す試験片と不安定スティック・スリップ挙動を示す試験片の両方がある。 $60^\circ// -60^\circ$ 試験片は、他の試験片と異なり、 G_I がき裂発生に対する 1000 J/m^2 から最終不安定破壊に対する 3000 J/m^2 まで増加する G_I - R 特性を示す。 $0^\circ//90^\circ$ 試験片も $30^\circ// -30^\circ$ 試験片と同様に2種類の層間はく離挙動を示し、一つは徐々に減少する G_I - R 曲線により表される安定なき裂成長挙動で、他の一つは変動の激しい G_I - R 曲線により表されるスティック・スリップ挙動である。

以上述べたように、積層板のモード I 層間はく離の G_I - R 曲線ははく離がどのような繊維配向の層間で起こるかにかなり依存する。張ら⁽⁹⁾, Ishikawa ら⁽¹⁰⁾ は、エポキシ系 CFRP のモード I 層間はく離破壊靱性に及ぼす繊維配向角の影響について実験を行っている。両研究によると、 $0^\circ//0^\circ$ の層界面では比較的平坦な G_I - R 曲線を示すのに対して、 $\theta^\circ// -\theta^\circ$ のように配向角を有する層界面では、き裂発生破壊靱性は $0^\circ//0^\circ$ の層界面と変わらないが、上昇する G_I - R 曲線を示すデータのばらつきも大きくなり、この傾向は両層の繊維配向角の差が大きくなるほど顕著となり、不安定要因が多くなることが示されている。すなわち、本 CFRP とエポキシ系 CFRP を比較すると、 G_I - R 曲線が繊維配向角依存性を示すことは同一であるが、その傾向は多少異なることがわかる。

き裂発生の破壊靱性 $G_{I\max}$ は、不安定なき裂発生した $0^\circ//0^\circ$ 試験片で約 2000 J/m^2 と最も高い値となり、他の試験片では 1000 J/m^2 から 1500 J/m^2 の範囲に入っている。しかし、本実験では、初期き裂として挿入

図5 モード I 層間はく離面のフラクトグラフィ(き裂進展方向は写真下から上)

されたアルミニウムはくが厚く、き裂先端の樹脂の多い部分がき裂発生に影響を及ぼしていると思われるので、き裂発生破壊靱性についての詳細な議論は不可能と思われる。むしろ注目すべきことは、 $60^\circ// -60^\circ$ 試験片を除くすべての試験片において、安定な層間はく離は、 G_I - R 曲線上の $G_{I\text{stable}}=1\,200\text{ J/m}^2$ の平坦な領域で特性付けられるということである。 $60^\circ// -60^\circ$ 試験片についてはさらに研究が必要である。報告されているエポキシ系 CFRP の層間はく離破壊靱性は、AS 4/3501-6 に対して約 200 J/m^2 、IM 7/855-7 に対して約 450 J/m^2 であるが⁽⁴⁾、これらに比べると、接着改質ナイロン CFRP における層間はく離破壊靱性は極めて高いことがわかる。

4.2 フラクトグラフィ 図 5 は各繊維配向の積層板の層間はく離破壊靱性試験で得られた破面の平坦な領域と粗い領域の SEM 観察写真である。平坦な領域は層間の安定なはく離に対応し、割れた繊維や層を含む粗い領域はき裂面に繊維架橋が生じたことを示している。この熱可塑性樹脂系 CFRP においては、架橋が極めて起きやすく、架橋は繊維だけでなく、繊維束あるいは層(プライ)によって生じていた。図 6 は $30^\circ// -30^\circ$ 試験片で観察された割れた層の 45° 方向からの観察の例である。繊維束架橋および層架橋のような大規模な架橋は、おそらく、熱可塑性樹脂系 CFRP のき裂先端近傍の大きな塑性域と損傷域に関係があり、 G_I - R 曲線に大きな影響を及ぼすものと思われる。

4.3 スティック・スリップ挙動 DCB 試験片におけるき裂成長の不安定スティック・スリップ挙動は熱可塑性樹脂系 CFRP 特有の現象である。これまでにその発生機構として、き裂先端鈍化機構⁽¹⁷⁾ および試験片の変形とき裂先端の損傷域形成の競合機構⁽¹⁸⁾ が提案されており、両方ともマトリックスの塑性降伏挙動の速度依存性により引き起こされるとしている。本研究では、接着改質ナイロン CFRP において観察されたスティック・スリップ挙動を伴う G_I - R 曲線を説

図 6 $30^\circ// -30^\circ$ 試験片における割れた層の 45° 方向からの観察(矢印はき裂進展方向を示す)

明するための他の可能な機構を提案する。

提案されたき裂進展の機構と対応する G_I - R 曲線の模式図を図 7 に示す。この機構においては、不安定スティック・スリップ挙動は大規模な架橋の発達とその破断により説明される。安定な層間はく離成長では、 G_I - R 曲線は図 7 の A により示される平坦で安定な領域で表される。もし、繊維あるいは層の大規模な架橋がき裂先端での大きな損傷域、またき裂面の飛び移りにより形成されると、架橋による遮へい効果(Shielding-effect)のため、領域 B で表されるように、 G_I 値は新しいき裂の成長とともに急速に増大する。この過程で、架橋した繊維および層の応力はき裂成長とともに増大する。そして、C 点で架橋が破断した瞬間に、き裂先端での真のき裂進展駆動力(応力拡大係数)は急激に上昇し、不安定き裂進展が生ずる。き裂進展駆動力がき裂進展とともに低下し、き裂停止の破壊靱性値より低下すると、D 点でき裂は停止する。この繰返しにより、スティック・スリップ挙動が生ずるものと思われる。ここに提案された機構は前述のフラクトグラフィとよく対応している。すなわち、安定な層間はく離に対する平坦な破面領域、大規模架橋に対する粗い破面領域および架橋の破断に対する破面上の割れた繊維および層等である。この機構においては、架橋の規模が大きいほどスティック・スリップ挙動は生じやすいことが予想される。一方、繊維架橋が連続的にき裂先端から作り出され、架橋された繊維がき裂後方で連続的に破断する場合は、 G_I - R 曲線は上昇した後安定するものと思われる。

4.4 スプリットティングと層間はく離の破壊靱性 スプリットティングと層間はく離はともにマトリックス

図 7 スティック・スリップ挙動の機構と G_I - R 曲線の模式図

あるいはマトリックス-繊維界面支配の破壊モードであるが、前者は層内の繊維に沿った割れで後者は層界面に沿ったあるいは層界面に平行な割れである。スプリッティング破壊靱性は一方向積層板による従来の破壊力学試験により容易に評価でき、層間はく離破壊靱性は本研究のように多少面倒な手順を経て評価されるか、あるいは前述したナイロン 6 CFRP のように通常の板厚の DCB 試験片では評価不可能な場合がある。したがって、両方の割れに対する破壊靱性間の関係を明らかにし、一方から他方を予測できることは、極めて重要である。ここでは、層間はく離破壊靱性と一方向積層板の片側き裂試験片により得られたスプリッティング破壊靱性との関係について考察する。なお、スプリッティング破壊靱性は限界応力拡大係数から換算された限界エネルギー解放率である。

エポキシ系 CFRP においては、モード I スプリッティング破壊靱性は AS 4/3501-6 で約 280 J/m^2 ($K_{Ic} = 2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) で、IM 7/8551-7 で約 460 J/m^2 ($K_{Ic} = 2.25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) であり⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、これらは文献において報告されているモード I 層間はく離破壊靱性⁽⁴⁾に比べて多少高めであるがほぼ同程度である。一方、本研究で用いた接着改質ナイロン CFRP のスプリッティング破壊靱性は約 2650 J/m^2 ($K_{Ic} = 5.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) で⁽¹³⁾、本研究で得られた層間はく離破壊靱性 ($G_{I\text{max}}$ および $G_{I\text{stable}}$) よりもかなり高い。この食い違いの理由として、本質的な靱性の差も考えられるが、その前に試験片形状の差が考えられる。図 8 は、既報^{(11)~(13)}のスプリッティングに対する四点曲げ試験片と本報の層間はく離に対する DCB 試験片で、エポキシ系 CFRP とナイロン系 CFRP におけるき裂先端塑性域の比較を模式的に示したものである。図 8 に示すように、エポキシ系 CFRP は、両方の試験片において線形弾性領域で脆性的に破壊し、したがってスプリッティングおよび層間はく離の破壊靱性はほぼ同様な値が得られている。一方、3 KCF/接着改質ナイロンは両方の試験片においてき裂先端近傍に塑性変形域が形成されると思われる。小規模降伏条件下で得られたスプリッティング破壊靱性は妥当な値が得られていると思われるが、DCB 試験片の弾性コンプライアンスから得られた層間はく離破壊靱性は大規模降伏の寄与を考慮されておらず妥当な値が得られていない可能性がある。したがって、もし、より板厚の厚い DCB 試験片により実験を行うか、あるいは破壊靱性を表すのに非線形破壊力学の概念 (J 積分等) を用いるならば、3 KCF/接着改質ナイロンにおいても、スプリッティングと層

図 8 エポキシ系 CFRP とナイロン系 CFRP における試験片寸法と塑性域寸法の関係の模式図

間はく離の破壊靱性により一致が得られるかもしれない。このような評価をし、なお両者に差がある場合は本質的な靱性の差であり、その差が何に起因するかをさらに解明する必要がある。

5. 結 言

繊維配向角の異なる 4 種類の接着改質ナイロン CFRP 積層板について、モード I 層間はく離破壊靱性試験を行い、以下の結論を得た。

(1) 本 CFRP においては、熱可塑性樹脂系 CFRP 特有の非弾性変形とき裂成長の不安定スティック・スリップ挙動が観察された。そこで、このスティック・スリップ挙動の詳細を表すことができるように、荷重-COD 曲線に対応する連続な G_I - R 曲線を得る手法を提案した。

(2) G_I - R 曲線は繊維配向角に依存するが、安定な層間はく離に対応するエネルギー解放率は、 $60^\circ// -60^\circ$ 試験片を除くすべての試験片で約 1200 J/m^2 であり、エポキシ系 CFRP に比べてかなり高い。また、 $60^\circ// -60^\circ$ 試験片では、き裂発生から最終不安定破断まで上昇する G_I - R 曲線が得られた。

(3) 層間はく離破面の SEM 観察より、本 CFRP では、層間はく離成長の間、繊維だけでなく、繊維束あるいは層(プライ)による大規模な架橋が発達する。

(4) スティック・スリップ挙動を伴う G_I - R 曲線を説明するために、大規模な架橋の発達およびその破断によるスティック・スリップ挙動の発生機構を提案した。

文 献

- (1) Wang, A. S. D., *Eng. Mater. Handbook*, **1** (1987), 236.
- (2) Cantwell, W. J. and Morton, J., *J. Strain Analysis*, **27**-1 (1992), 29.
- (3) Stinchcomb, W. W. and Bakis, C. E. (Reifsnider, K. L. 編), *Compos. Mater. Ser.*, **4** (1991), 105, Elsevier.
- (4) Davies, P. and Benzeggagh, M. L. (Friedrich, K. 編), *Compos. Mater. Ser.*, **6** (1989), 81, Elsevier.
- (5) Carlsson L. A. and Gillespie, J. W. Jr. (Friedrich, K. 編), *Compos. Mater. Ser.*, **6** (1989), 113, Elsevier.
- (6) Kageyama, K., Kobayashi, T. and Chou, T. -W., *Composites*, **18**-5 (1987), 393.
- (7) 影山・小林・野中, 機論, **53**-494, A (1987), 1898.
- (8) 轟・小林, 機論, **57**-539, A (1991), 1648.
- (9) 張・金原・影山・大沢, 材料, **41**-467 (1992), 1292.
- (10) Ishikawa, H., Koimai, T. and Natsumura, T., 機講論, No. 920-72 (1992-9), 377.
- (11) Tohgo, K., Wang, A. S. D. and Chou, T. W., *J. Compos. Mater.*, **27** (1993), 1054.
- (12) Tohgo, K., Ishii, H. and Hirako, Y., *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, **9** (1994), 139.
- (13) 東郷・平子・石井, 機論, **61**-585, A (1995), 959.
- (14) 例えば, (Carlsson, L. A. 編), Thermoplastic Composite Materials, *Compos. Mater. Ser.*, **7** (1991), Elsevier.
- (15) 影山・小林・柳沢・菊地・宮本, 機論, **53**-496, A (1987), 2386.
- (16) 石川・野口・松嶋, 日本複合材料学会誌, **13**-2 (1987), 63.
- (17) Kinloch, A. J. and Young, R. J., *Fracture Behaviour of Polymers*, (1983), Elsevier Applied Science Publishers.
- (18) Gillespie, J. W. Jr, Carlsson, L. A. and Smiley, A.J., *Compos. Sci. Technol.*, **28** (1987), 1.