繊維強化樹脂基複合材料の衝撃・圧縮 破壊特性と水環境効果*

駒井 謙治郎^{*1}, 箕 島 弘 二^{*1}, 田 中 和 人^{*2}

Delamination Induced by Low-Velocity Impact and Influence of Water Absorption on Delamination and CAI of FRPs

Kenjiro KOMAI, Kohji MINOSHIMA and Kazuto TANAKA

An investigation of water absorption effects on the impact fracture mechanism and compression after impact (CAI) behavior was conducted using carbon fiber reinforced thermoplastic matrix composite (AS-4/PEEK) and aramid fiber reinforced epoxy matrix composite (K-49/828), which have a quasi-isotropic stacking sequence of $[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_{2s}$. The impact tests were carried out using a falling weight tester. Impact-induced internal damage was observed with a scanning acoustic microscope (SAM). The delamination area was evaluated by the subtraction method. The delamination area of AS-4/PEEK was much smaller than that of a CF/epoxy composite (MM-1/982 X), and no influence of water absorption was observed. In contrast, that of K-49/828 was the largest, and the impact-load-induced delamination area was increased by water absorption. In the case of AS-4/PEEK, the compressive strength of the impacted specimen at 3 J was the same as that of a virgin specimen, and no influence of water absorption was observed. Impact energy affected the CAI strength of K-49/828 as much as that of MM-1/982 X. The fracture surface was closely examined using a scanning electron microscope, and the fracture mechanisms were discussed.

Key Words: Composite Material, Delamination, CF/PEEK Composite, Aramid Fiber Reinforced Epoxy Matrix Composite, Impact Loading, Compression After Impact, Water Absorption, Nondestructive Inspection, Scanning Acoustic Microscope

1. 結 言

近年、材料に課せられる要求は高強度、高弾性などますます厳しくなっており、これらの要求に応えるものとして先進複合材料が注目されている。先進複合材料の中でも、炭素繊維強化熱硬化性樹脂基複合材料(CFRP)は、その優れた機械的性質によって、宇宙、航空分野を始めさまざまな分野で使用されているが、エポキシ樹脂をマトリックスするCFRPは、層間はいく離を生じやすく、耐衝撃性に劣ることが指摘されている⁽¹⁾⁽²⁾。一方、じん性や耐衝撃性の優れた熱可塑性樹脂をマトリックスとする炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料(CFRTP)⁽³⁾や、比強度が高く、衝撃後の残存引張強度特性に優れているアラミド繊維強化樹脂基複合材料(ArFRP)^{(4)~(6)}が注目されている。

衝撃損傷の代表的なものとして層間はいく離が挙げられるが、これは材料の表面を見ただけではどの程度の大きさかを確認することが困難であり、そのため見過ごしやすく、重大な結果を招くことにもなりかねない。

い。航空機・宇宙構造物等においては、表面に衝撃をうける機会が多いため、衝撃による損傷とその機械的特性に対する影響を明らかにする必要がある^{(7)~(9)}。また、実使用条件下では吸水^{(10)~(16)}、宇宙環境で考えられる高エネルギーの電子線、紫外線、陽子線⁽¹⁷⁾、高温・極低温⁽¹⁸⁾、真空環境の影響が問題になり、これらの環境効果について解明しておくことは、今後の先進複合材料の普及には必要不可欠である。

著者らは先に、航空機構造用炭素繊維強化エポキシ樹脂基複合材料であるMM-1/982 Xの衝撃荷重による損傷機構とその水環境効果⁽¹⁾を報告し、CFRPは層間はいく離を生じやすく、水環境による影響が大きいことを明らかにした。しかしながら、CFRTPやArFRPの、衝撃試験・衝撃後の圧縮試験(CAI試験)に及ぼす水環境効果を検討した研究はほとんどなく、樹脂あるいは繊維の相違が衝撃損傷・CAI強度に与える影響を総合的に考察した例も少ない。そこで、本研究では、実使用環境の中でも、もっとも身近でありかつ重要である吸水による影響を取り上げ、炭素繊維強化PEEK樹脂基複合材料AS-4/PEEKとアラミド繊維強化エポキシ樹脂基複合材料K-49/828の擬似等方強化材を用いて、落すい式衝撃試験と衝撃後の圧縮試験を行った。これにより、衝撃荷重や水環境が衝撃

* 原稿受付 1996年7月26日。

^{*1} 正員、京都大学大学院工学研究科 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)。

^{*2} 准員、京都大学大学院。

損傷・圧縮破壊特性に及ぼす影響について調べるとともに、炭素繊維強化エポキシ樹脂基複合材料 MM-1/982 X⁽¹⁾ と比較・検討して、耐衝撃層間はく離特性、CAI 強度に及ぼすマトリックス樹脂、強化繊維、吸水効果について考察を加えた。衝撃損傷は、非破壊的に内部損傷を評価することのできる走査型超音波顕微鏡 (SAM) を用いて、衝撃前後の SAM 像の引算処理により衝撃によるはく離部を抽出して定量的に評価した。あわせて、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて破面観察を行い、破壊挙動について考察を加えた。

2. 試験片および試験方法

用いた積層材は熱可塑性樹脂である PEEK をマトリックスとする炭素繊維強化 PEEK 樹脂基複合材料 AS-4/PEEK [(株)三菱化学] と、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂をマトリックスとし、強化繊維に Kevlar 49 を用いたアラミド繊維強化エポキシ樹脂基複合材料 K-49/828 [(株)帝人] の擬似等方強化材 ($[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_{2s}$) である。表 1 にそれぞれの試験片厚さ、繊維体積含有率、引張強度、弾性率を先に報告

Table 1 Materials used in this study

Name	AS-4/PEEK	K-49/828	MM-1/982X
Construction of laminate	$[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_{2s}$		
Average thickness mm	2.0	2.4	2.5
Fiber volume fraction %	61	66	59
Tensile strength MPa	720	500	840
Initial Modulus GPa	48	31	63

Fig. 1 Relationship between weight gain and (immersional duration)^{1/2}

した炭素繊維強化エポキシ樹脂基複合材料 MM-1/982 X⁽¹⁾ とともに示す。試験片形状は長さ 200 mm、幅 40 mm の短冊形である。

試験片の一部は、80℃のイオン交換水からなる湿熱環境中に 2 箇月間浸漬して加速吸水させた。吸水曲線を AS-4/PEEK の直交強化材 ($[\pm 45^\circ]_{3s}$)、一方向強化材 ($[0^\circ]_{1,4}$) の結果⁽¹⁹⁾ と併せて図 1 に示す。AS-4/PEEK の擬似等方強化材の吸水率は、 $\pm 45^\circ$ 材、 0° 材と比較すると大きいことがわかる。 $\pm 45^\circ$ 材、 0° 材には欠陥は見られなかったのに対して⁽¹⁹⁾、擬似等方強化材では多くの製造欠陥(後述)が観察されたことから、擬似等方強化材で吸水率が著しく大きくなったのは、製造欠陥に水が浸透したためであり、複合材料中に真に吸水している量はわずかと考えられる。K-49/828 の吸水率は、平均して 2.0% であり、2 箇月でほぼ飽和状態に達している。なお、80℃イオン交換水に約 2 箇月間浸漬した MM-1/982 X の吸水率は、約 1.0% であった⁽¹⁾。以下、この吸水させた試験片を吸水材、それに対して室温・空中(湿度 20% 前後)に保持した試験片を空中放置材と呼ぶ。

衝撃試験には自作の落すい式衝撃試験装置を使用した。落下させるおもり(質量 1 kg)の先端に直径 12.5 mm (1/2 インチ)の鋼球を取付け、試験片の両端 75 mm を固定して、試験片中央に衝撃を与えた。

衝撃後の圧縮強度評価(CAI 試験)に際しては、衝撃を与えた空中放置材、吸水材、および未衝撃材を用意し、試験片の両端に厚さ 2 mm のアルミニウムタブを接着し、30 mm 四方の窓を開けたアンチバックリン

Fig. 2 Virgin specimen (AS-4/PEEK)

グガイドを試験片に装着して試験を行った。試験には、縦型電気油圧式サーボ疲労試験機(島津 EHF-EB 20 [容量 196 kN])を用いた。試験条件は変位制御(圧縮変位速度 1 mm/min)である。

AS-4/PEEK の擬似等方強化材の試験片表面および断面の実体顕微鏡写真を図 2 に示す。空洞状欠陥が多く見られる。表面においても繊維が片寄って穴状欠陥を呈している部分 [図 2(a)] があり、擬似等方強化材の成形の困難さが観察されるが、K-49/828 にはこのような欠陥は見られなかった。

衝撃後の内部損傷観察には、機械走査型超音波顕微鏡(SAM, オリンパス光学 UH-3)を用いた。送信波は 50 MHz のパルス波である。観察においてはゲート時間を 1600 ns と長くにとって、衝撃を与えた側と、その反対側の両側から全層間の観察を行うとともに、衝撃を与えた試験片や、CAI 試験片の断面、破面を低真空型走査電子顕微鏡(SEM, 日本電子 JSM-5400 LV)で観察した。

3. 実験結果および考察

3・1 衝撃試験

3・1・1 実体顕微鏡によるマクロ観察 図 3, 4 に 5 J の衝撃荷重を与えた空中放置材の衝撃面および裏側を実体顕微鏡(ニコン SMZ-U-1)で観察した結果を示す。AS-4/PEEK の衝撃面には 90° 方向の割れが見られ、裏側には 0° 表面層にき裂が入っていたのに対

(a) Front surface (b) Rear surface

Fig. 3 Impacted specimen
(AS-4/PEEK, Impact energy: 5 J)

(a) Front surface (b) Rear surface

Fig. 4 Impacted specimen
(K-49/828, Impact energy: 5 J)

して、K-49/828 では、ほとんでき裂が見られなかった。このことから K-49/828 は、衝撃荷重による表面損傷がより小さいことがわかる。

3・1・2 超音波顕微鏡による観察 AS-4/PEEK の未衝撃材、および 5 J の衝撃を与えた試験片の SAM 観察結果をそれぞれ図 5(a), (b) に示す。未衝撃材においても、AS-4/PEEK には製造時に導入された欠陥による白化領域が見られ、製造欠陥と層間はく離の超音波反射強度レベルは、ほぼ同程度であった。したがって、衝撃を与えた後の画像のみからは、衝撃によるはく離を確定することができない。そこで、同一場所の衝撃後の画像から衝撃前の画像の引算処理を行うことによって、はく離を抽出した [図 5(c)]。K-49/828 においては、欠陥による白化領域

(a) SAM photograph of virgin specimen (AS-4/PEEK)

(b) SAM photograph of impacted specimen (AS-4/PEEK)

(c) Delamination area (AS-4/PEEK)

Fig. 5

は見られなかったが、同様の引算処理をすることによってはく離面積を求めた。

引算処理によって求めたはく離面積と衝撃エネルギーの関係を、MM-1/982 X の結果⁽¹⁾と併せて図6に示す。ここでは、衝撃を与えた側とその反対側からの全層にわたる SAM 像より得たはく離面積の和を層間はく離面積として採用した。超音波は試験片内を進むにつれて減衰するため、試験片表面より深い層の層間はく離からの反射波が相対的に弱くなり、したがって、全層の観察像に対して単一の二値化レベルを用いたのでは、はく離を正確に抽出できない。すなわち、各層間の SAM 像をそれぞれ二値化し、それらの和としてはく離面積を求める必要があると報告⁽¹⁾した。しかしながら本研究においては、はく離部分の抽出に二値化処理ではなく、衝撃前後に得た SAM 像間の引算処理を採用したため、全層にわたる像を用いて正確に複合材料中の層間はく離面積を求めることが可能となったものである。なお、AS-4/PEEK の 7 J の衝撃を与えた試験片においては、衝撃荷重により試験片裏側の表面層がうきあがり、超音波を異方向に反射したため、SAM 像よりはく離部を正確に抽出することはできなかった。したがって、実際のはく離面積はより大きいと思われるので、図6において上向き矢印を付した。

図6より、どの積層板においても衝撃エネルギーが大きいほどはく離面積が大きくなること、AS-4/PEEK では 3 J の衝撃エネルギーにおいても空中放置材、吸水材ともにほとんどはく離が生じず、しかも、空中放置材と吸水材に、はく離面積の差が見られないことがわかる。一方、K-49/828 においては、1 J の衝撃を与えた試験片においても大きなはく離を生じるこ

と、とくに吸水材においてははく離が顕著となることがわかる。

はく離を生じる下限界衝撃エネルギーについて見ると、MM-1/982 X では、空中放置材の場合約 1 J、吸水材の場合約 0 J である。一方、AS-4/PEEK は空中放置材・吸水材ともに 3 J 程度と大きくなるのに対して、K-49/828 は、空中放置材・吸水材ともに 0 J 程度と小さく、耐衝撃層間はく離特性に劣ることがわかる。

3・1・3 SEM による断面・層間はく離面観察

AS-4/PEEK の層間はく離面において目立ったのは、図7に示すような、樹脂の含浸不良により生じた欠陥である。これらが図5(a)に示した未衝撃材の白化領域として SAM で観察されたものであり、吸水材においては、大部分の水はこの欠陥中に入っているものと思われる。衝撃点直下の試験片長手方向断面の SEM 観察結果を図8に示す。矢印で示すように、欠陥からき裂が発生・進展しており、欠陥が生じない製造法への改善が求められる。5 J の衝撃エネルギーを与えた空中放置材と吸水材の層間はく離面を図9(a)、(b)に示す。MM-1/982 X における層間はく離面⁽¹⁾と比較すると、本材料の層間はく離面の特徴は、図9(a)に示すように、繊維は樹脂に覆われていることであり、繊維/樹脂界面強度が大きいことが示唆され

Fig. 6 Relationship between impact energy and delamination area

Fig. 7 Fracture surface (AS-4/PEEK, Dry specimen, Impact energy : 5 J)

Fig. 8 Cross section of a impacted point (AS-4/PEEK, Dry specimen, Impact energy : 5 J)

る。空中放置材と吸水材の両者の破面間に顕著な違いは見られないが、吸水材のほうが若干であるが樹脂が延性化しているようである。

K-49/828 の層間はく離面は繊維スプリッティングのため観察できた部分は少なく、このエネルギー吸収により図 4 に示したように K-49/828 の表面損傷が少なかったものと思われる。観察できた層間はく離面

(a) Dry specimen

(b) Wet specimen

Fig. 9 Fracture surface (AS-4/PEEK, Impact energy : 5 J)

(a) Dry specimen

(b) Wet specimen

Fig. 10 Fracture surface (K-49/828, Impact energy : 5 J)

(図 10)において特徴的であるのは、繊維が露出している部分および繊維が抜けてトンネル状に空いた樹脂部が顕著であり、繊維/樹脂界面強度が小さいことがわかる。空中放置材と吸水材における繊維表面性状を図 11 に示す。空中放置材と吸水材を比較すると吸水材における繊維スプリッティングが少なくなっている。繊維は吸水によってスプリッティングが生じやすくなる⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾にもかかわらず、繊維表面の損傷が小さいのは、吸水により繊維/樹脂界面強度が大きく低下したことによる。

以上より、AS-4/PEEK が衝撃によるはく離を生じにくいのは、樹脂のじん性⁽⁷⁾や繊維/樹脂界面強度が高いことによる。MM-1/982 X と異なり、AS-4/PEEK において衝撃によるはく離面積に及ぼす吸水の影響がほとんど見られないのは、PEEK 樹脂自体の吸水率が小さく⁽¹⁹⁾、吸水による樹脂や界面の劣化が見られなかったことによるとと思われる。それに対し、K-49/828 は衝撃面や裏面における表面損傷は AS-4/PEEK よりも小さいにもかかわらず、内部において層間はく離が生じやすいのは層間せん断強度が小さい⁽²²⁾ためである。また、吸水材においてははく離面積の増大が顕著であったのは、吸水により層間せん断強度および繊維/樹脂界面強度が大きく低下⁽⁵⁾したためである。

3・2 CAI 試験 衝撃後の残存圧縮強度と衝撃エネルギーの関係を図 12 に MM-1/982 X⁽¹⁾の結果とと

(a) Dry specimen

(b) Wet specimen

Fig. 11 Fracture surface (K-49/828, Impact energy : 5 J)

もに示す。未衝撃材の圧縮強度は、MM-1/982 X > AS-4/PEEK > K-49/828 の順で小さくなっている。K-49/828 の圧縮強度が特に小さいのは、繊維自身の圧縮強度が低いためである⁽²³⁾。AS-4/PEEK では、未衝撃材の圧縮強度は MM-1/982 X と比較して小さいものの、衝撃による圧縮強度の低下率が小さく、しかも吸水による影響がほとんど現れないことがわかる。

衝撃による圧縮強度の低下率をより詳細に検討するため、残存圧縮強度をそれぞれの未衝撃材の圧縮強度で正規化し、それと衝撃エネルギーの関係を求めた結果を図 13 に示す。図 13 より、MM-1/982 X と比べて AS-4/PEEK の衝撃による圧縮強度の低下率が小さいことが明瞭である。また、K-49/828 については、衝撃による圧縮強度の低下量は小さいが(図 12)、正規化した図 13 から判断すると、MM-1/982 X と同程度の残存圧縮強度の低下率を示すことがわかる。

残存圧縮強度をそれぞれの未衝撃材の圧縮強度で正

規化したものと層間はく離面積の関係を図 14 に示す。空中放置材と吸水材それぞれの未衝撃材の圧縮強度で正規化を施したために、吸水の影響が見かけ上なくなり、空中放置材と吸水材の差はなくなっている。AS-4/PEEK は初期欠陥が多く見られたため、欠陥を含むはく離面積を考えれば、はく離は大きくなる。しかしながら、衝撃により生じたはく離面積で整理すると図 14 に示すように、他の積層板からの明瞭な優位性は見い出せなかった。K-49/828 は、層間はく離面積に対する残存圧縮強度の低下率は小さくなっており、同じはく離面積を考えた場合、圧縮強度の低下率が小さく、MM-1/982 X よりも優位といえる。しかしながら、同じはく離面積を生じる衝撃エネルギーは MM-1/982 X より小さく、はく離を生じやすいため、図 13 に示したように衝撃エネルギーに対する残存圧縮強度の低下率は MM-1/982 X と同程度になった。

4. 結 言

炭素繊維強化 PEEK 樹脂基複合材料 AS-4/PEEK とアラミド繊維強化エポキシ樹脂基複合材料 K-49/828 の擬似等方強化材の衝撃・圧縮破壊特性に及ぼす吸水の影響を検討するとともに、先に報告した炭素繊維強化エポキシ樹脂基複合材料 MM-1/982 X の結果と比較・検討した。得られた知見をまとめると、以下の通りである。

- (1) 初期欠陥を有する複合材料においても、衝撃前後の SAM 像の引算処理によりはく離面積を正確に求めることが可能である。
- (2) K-49/828 は、AS-4/PEEK よりも衝撃による表面損傷が小さく、衝撃による耐表面損傷性に優れている。

Fig. 12 Relationship between impact energy and residual compressive strength

Fig. 13 Relationship between impact energy and normalized residual compressive strength

Fig. 14 Relationship between delamination area and normalized residual compressive strength

(3) AS-4/PEEK は, MM-1/982 X や K-49/828 に比べて耐衝撃層間はく離特性に優れており, はく離を生じる下限界衝撃エネルギーが大きくなった。また, AS-4/PEEK は, 耐衝撃はく離特性に対する耐吸水性に優れているのに対して, K-49/828 では吸水によりはく離面積が増大した。したがって, マトリックスとして, エポキシ樹脂に比べ PEEK 樹脂は, 耐衝撃はく離特性・耐水環境特性に優れている。

(4) 未衝撃材の圧縮強度は $MM-1/982 X > AS-4/PEEK > K-49/828$ の順に低下し, 特に Kevlar 49 強化材が圧縮強度特性に劣る。衝撃エネルギーに対する残存圧縮強度の低下率は MM-1/982 X と K-49/828 が同程度であるのに対して, AS-4/PEEK はそれらより小さく, 優れた残存圧縮強度特性を示し, 残存圧縮強度に対する吸水の影響も見られない。

(5) K-49/828 は, 同じ層間はく離面積に対する残存圧縮強度の低下率は MM-1/982 X よりも小さく, MM-1/982 X よりも優位といえるが, 衝撃によりはく離を生じやすいため, 衝撃エネルギーに対する残存圧縮強度の低下率は MM-1/982 X と同程度である。エポキシ樹脂基複合材料において, アラミド繊維強化材は炭素繊維強化材と比較して, 衝撃による耐表面損傷に優れるが, 未衝撃材の圧縮強度自体が小さく, 残存圧縮強度の低下率は炭素繊維強化材と同程度である。

(6) 衝撃による層間はく離面の SEM 観察から, AS-4/PEEK は, 繊維/樹脂界面強度特性に優れていること, K-49/828 は, 繊維/樹脂界面強度が小さいことがわかる。しかも, 吸水により繊維/樹脂界面強度が大きく低下したため, 吸水材における繊維スプリッティングは少なくなった。

文 献

- (1) 駒井謙治郎・箕島弘二・山崎博司, 機論, **60**-579, A (1994), 2511-2517.
- (2) 盛田英夫・松本浩之, 機論, **61**-581, A (1995), 127-132.
- (3) Morton, J. and Godwin, E. W., *Compos. Struct.*, **13**-1 (1989), 1-19.
- (4) Dorey, G., Sidey, G. R. and Hutchings, J., *Composites*, **9**-1 (1978), 25-32.
- (5) 酒井紘・久木野敏, 強化プラスチック, **31**-12 (1985), 591-596.
- (6) 神吉正弥, 強化プラスチック, **33**-1 (1987), 28-32.
- (7) Cantwell, W. J. and Morton, J., *Composites*, **22**-5 (1991), 347-362.
- (8) 石川晴雄・村上恭一, 機論, **56**-526, A (1990), 1343-1347.
- (9) 松本浩之・岡崎光宏・足立忠晴・宇治橋貞幸, 機論, **57**-535, A (1991), 576-582.
- (10) 駒井謙治郎・箕島弘二・渋谷豊茂・野村勉, 機論, **54**-505, A (1988), 1677-1683.
- (11) 駒井謙治郎・箕島弘二・渋谷豊茂, 機論, **56**-525, A (1990), 1021-1029.
- (12) 駒井謙治郎・箕島弘二・三木豊治, 機論, **58**-550, A (1992), 830-836.
- (13) 駒井謙治郎・箕島弘二・瀬戸口繁, 機論, **59**-568, A (1993), 2970-2976.
- (14) 駒井謙治郎・城下莊平・Bruschke, M. V., 材料, **36**-411 (1987), 1395-1401.
- (15) 駒井謙治郎・城下莊平・木下定・Grenestedt, J., 材料, **38**-434 (1989), 1329-1335.
- (16) 駒井謙治郎・城下莊平, 材料, **41**-468 (1992), 1427-1432.
- (17) Paillous, A. and Paillous, C., *Composites*, **25**-4 (1994), 287-295.
- (18) 駒井謙治郎・箕島弘二・石川直明, 機論, **59**-566, A (1993), 2278-2285.
- (19) 駒井謙治郎・箕島弘二・新田義郎, 機講論, No. 940-37, B (1994-10), 382-383.
- (20) Allred, R. E. and Roylance, D. K., *J. Mater. Sci.*, **18**-3 (1983), 652-656.
- (21) 駒井謙治郎・箕島弘二・鶴一隆, 機講論, No. 95 1, II (1995-3), 196-197.
- (22) 古田敏康・野口義男・松嶋正道・佐藤孝・宮前英昭, 強化プラスチック, **21**-12 (1975), 542-547.
- (23) 加藤誠一, 日本複合材料学会誌, **17**-5 (1991), 198-204.