液体窒素中におけるアルミナ繊維/エポキシ積層板の
モード I 静的・疲労層間破壊*松田 聡^{*1}, 北條 正樹^{*2}, 落合 庄治郎^{*2}
森谷 潔^{*3}, 青山 博^{*4}Mode I Interlaminar Fracture under Static and Fatigue Loadings
of Alumina Fiber/Epoxy Laminates in Liquid NitrogenSatoshi MATSUDA^{*5}, Masaki HOJO, Shojiro OCHIAI,
Kiyoshi MORIYA and Hiroshi AOYAMA^{*5} Dept. of Chemical Engineering, Himeji Institute of Technology,
Shosha 2167, Himeji, Hyogo, 671-2201 Japan

Laminate structures of alumina fiber (ALF)/epoxy composites have been applied to the structural components of superconducting magnets because of their low thermal conductivity and higher specific strength and modulus. Since these structures are used as the load support system for superconducting magnets at cryogenic temperature, the evaluation of interlaminar strength both under static and fatigue loadings is important. In the present study, mode I interlaminar fracture toughness and delamination fatigue crack growth behavior were investigated with unidirectional ALF/epoxy laminates in liquid nitrogen (77 K). Tests were carried out using double cantilever beam specimens. Both the fracture toughness values and fatigue thresholds at 77 K were higher than those in laboratory air (RT). The analysis of the stress-ratio dependency showed that the fatigue mechanism in liquid nitrogen was only controlled by the maximum stress. The difference of the fracture mechanism owing to the test temperature was discussed on the bases of fractographic observation.

Key Words: Composite Materials, Cryogenic Temperature, Liquid Nitrogen, Delamination, Mode I, Fracture Toughness, Fatigue Crack Growth

1. 結 言

アルミナ繊維強化プラスチック (ALFRP: Alumina Fiber Reinforced Plastics) は, 超伝導コイルの支持体として極低温環境で利用されている⁽¹⁾. 一般に, 高分子材料では, 弾性率, 強度などの力学特性は, 温度によって大きく影響を受ける^{(2)~(4)}. これに対し, 炭素, アルミナなどの強化繊維の力学特性の温度依存性は, 樹脂と比較するとかなり小さい. この性質を利用して, FRP積層板の温度を変化させることにより, 樹脂の特性のみを大きく変化させるという観点から破壊機構の検討が可能である. この場合, 樹脂の特性だけでなく, 繊維, 樹脂に作用する残留応力なども影響を受けるが, 繊維の体積含有率, 繊維の幾何学的配置など, 破壊特性に影響を及ぼす他のメソ構造因子⁽⁵⁾を変えることなく, 樹脂の特性が破壊抵抗に及ぼす影響を間接的に調べることが可能となる.

本論文では, アルミナ繊維/エポキシ積層板について,

液体窒素中 (77K) でモード I 疲労き裂伝ば抵抗を評価した. 応力比依存性の解析および走査型電子顕微鏡による破面観察を行い, 破壊機構について検討した. その結果を, これまで明らかになっている室温大気中(RT)の結果⁽⁶⁾と比較し, 温度の変化による樹脂の特性の変化がマクロな破壊機構に及ぼす影響について検討した.

2. 実験方法

2.1 供試材と試験片 用いた材料は, 前駆体ポリマー法で製造された, 直径 15 μ m のアルミナ繊維 Altex(住友化学工業(株)製, 85% γ - Al_2O_3 , 15% SiO_2)と, ビス-フェノール A タイプの 120 $^{\circ}\text{C}$ 硬化型エポキシ樹脂 (ここではエポキシ H と称する) から成るプリプレグ (有沢製作所製) を, オートクレープ成形した一方向積層板(0)₂₄である. 本研究で用いた Altex/Epoxy H 積層板の 77K における弾性率を表 1 に示す. E_1 は引張試験によって得られた値, E_2 , G_{12} は繊維体積含有率 45% を用いて Halpin-Tsai の式⁽⁷⁾から算出した推定値, ν_{12} は本材料の RT での値, ν_{23} は類似のエポキシ樹脂を用いた CFRP の RT での値⁽⁸⁾である. 初期欠陥として, 離型処理を施した厚さ 12.5 μ m のポリイミドフィルムを成形時に挿入し, き裂伝ばの開始点とした. 幅 B=13mm, 公称板厚 2h=3mm の双片持ちはり (DCB: Double Cantilever

* 原稿受付 1999 年 4 月 20 日.

^{*1} 正員, 姫路工業大学工学部 (〒671-2201 姫路市書写 2167).^{*2} 正員, 京都大学大学院工学研究科附属メゾ材料研究センター (〒606-8501 京都市左京区吉田本町).^{*3} 京都大学大学院.^{*4} 正員, (株)日立製作所機械研究所 (〒300-0013 土浦市神立町 502).

E mail: smatsuda@cheng.eng.himeji-tech.ac.jp

Table 1 Constitution of laminates and elastic moduli in liquid nitrogen of Altex/Epoxy H.

Constitution of laminates		(0) ₂₄
Temperature (K)		77
Elastic moduli	E ₁ (GPa)	99
	E ₂ (GPa)	23
	G ₁₂ (GPa)	7.2
	ν ₁₂	0.29
	ν ₂₃	0.55

Beam) 試験片を積層板から切り出して用いた。DCB 試験片を図 1 に示す。試験片には、荷重負荷用の中心にドリル加工を施したアルミニウムブロックをエポキシ系の接着剤 (3M 製, AF126) を用いて接着した。試験中のき裂長さの測定が不可能なため、き裂長さは試験後の破面で測定した。初期欠陥のポリイミドフィルムの離型性が良くなかったため、すべての試験片に、くさびの打ち込みによるモード I の予き裂を 3 ~ 5mm 導入した。初期き裂長さ a_0 は約 25mm とした。

2.3 破壊じん性試験試験 試験には、容量 490N のロードセルを接続した電器油圧サーボ式試験機 (島津製 EHF-ED1, 容量 9.8kN) を用いた。また、77K での試験のために、SUS304 製のモード I 試験用治具⁹⁾を特別に作成した。試験はすべて DCB 試験片を用いて行った。き裂開口変位を制御し、変位速度を 0.5mm/min とした。急激な温度変化による試験片の損傷を防ぐため、試験片を液体窒素の液面近くにしばらく放置した後、所定の位置に浸漬した。試験は、約 30 分経って液体窒素の沸騰が収まってから開始した。

モード I エネルギー解放率 G_I は、JIS K7086⁽¹⁰⁾ に準拠して、修正コンプライアンス較正法により算出した。破壊じん性の初期値 G_{Ic} は、荷重-変位線図の非線形挙動の開始点 (NL)、5% オフセット点 (5%) および最大荷重点 (P_{max}) で求めた。また、応力拡大係数 K_I とエネルギー解放率 G_I の変換式は次式で表される⁽¹¹⁾。

$$G_I = H_I K_I^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 H_I は弾性率およびポアソン比から求められる定数で、表 1 の値を用いると、 $H_I = 3.5 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ となった。

2.4 疲労き裂伝ば試験 試験システム、試験環境は、破壊じん性試験と同じである。自作したモード I 疲労試験用のソフトウェアを用い、最大変位を一定として試験を行った。最大変位は、試験開始時に NL 点での破壊じん性値の 90% となるように定めた。本試験の場合、相対的なエネルギー解放率の変化速度 $2S = (1/G)(dG/da)$ は $-0.1 \sim -0.08 \text{ mm}^{-1}$

Fig.1. Double Cantilever Beam specimen. (Dimensions are in mm.)

となった。繰返し速度は 10Hz、応力比 R (=最小荷重/最大荷重) は 0.1 および 0.5 とした。

3. 結果および考察

3.1 破壊じん性試験 破壊じん性試験時に得られた荷重-変位線図を図 2 に示す。実線が 77K、破線が幅 20mm の試験片を用いた RT での結果⁶⁾を示す。RT では初期き裂長さ 60mm で試験を行ったため、初期の直線の傾きが小さくなっている。図中、矢印で NL 点および P_{max} 点を示した。RT では、負荷初期で荷重-変位線図で線形関係が得られ、最大荷重に到達する前に上に凸の非線形挙動がみられた。その後、荷重は連続的に減少し、き裂が安定に進展したことがわかる。これに対し、77K では、負荷初期の線形関係はほぼ P_{max} 点まで続き、その直後に荷重は急激に減少した。また、極大点までの線形的な荷重の増加、極大点直後の荷重の急激な低下の繰返し (stick-slip) が、試験終了までみられた。このことから、き裂は P_{max} 点までほとんど進展せず、 P_{max} 点の後、不安定に進展することがわかった。さらに、不安定進展後、き裂は停留し、荷重が臨界値まで到達すると不安定に進展することがわかった。著者らは、このような不安定破壊現象が炭素繊維/エポキシ積層板の低ひずみ速度でのモード I 層間破壊じん性試験でも起こること、その原因が破壊じん性の負のひずみ速度依存性にあることを明らかにしており⁽¹²⁾、本実験の結果も類似の機構で生じたことが示唆される。

試験後、破面のマクロ観察において、図 3 に示すようなき裂進展に垂直な方向の線がみられた。この線の数が極大点の数と対応したため、この線が不安定き裂進展開始点 (き裂の停留点) であると考え、破面からこの線のき裂長さを測定し、コンプライアンスとき裂長さの関係を求めた。その結果を図 4 に示す。異なる印は異なる試験片での結果を表す。77K での関係 (●, ■) は直線によく近似できたため、この線がき裂の停留点 (不安定き裂進展の開始点) に対応することが明らかとなった。き裂進展時の破壊じん性

Fig.2 Load-crack opening displacement curves of Altex/Epoxy H at 77K and RT.

Fig.4 Relation between normalized crack length and compliance of Altex/Epoxy H at 77K and RT.

Fig.3 Mode I fracture surface of Altex/Epoxy H at 77K.

Table2 Results of mode I fracture toughness tests of Altex/Epoxy H at 77K and RT.

		77K		RT	
G_{Ic} (kJ/m ²) [K_{Ic} (MPa m ^{1/2})]	NL	0.37	[3.3]	0.20	[1.7]
	5%	-	-	-	-
	P_{max}	0.37	[3.3]	0.26	[2.0]
G_{Is} (kJ/m ²)[K_{Is} (MPa m ^{1/2})]		0.46	[3.6]	0.26	[2.0]

値は、極大点で算出した。

図5に77Kでのき裂進展抵抗曲線(R曲線)を示す。異なる印は異なる試験片での結果を表し、●、■が77Kでの結果、○、□が幅20mmの試験片を用いたRTでの試験の結果⁶⁾である。また、 $\Delta a=0$ の点がNL点に対応する。77KでのR曲線では、試験片によって差がみられた。一本の試験片(図5の●)ではRTの結果と同様、き裂進展初期から破壊じん性値は上昇し、その後ほぼ一定となった。他の試験片(図5の■)では、破壊じん性値は緩やかに上昇した。いずれも、き裂進展初期、伝ば時ともに破壊じん性値はRTより高くなった。初期値は、NL点では約1.8倍、 P_{max} 点では約1.4倍となった。図5の●で示した試験片の一定となった状態($\Delta a > 5$ mm)での平均値 G_{Is} は0.46kJ/m²であり、

Fig.5 Mode I crack growth resistance curves of Altex/Epoxy H at 77K and RT.

RTの結果の1.8倍となった。本試験の結果を表2にまとめて示す。

3.2 疲労き裂伝ば試験 図6に77Kでの疲労試験の結果を示す。(a)はき裂伝ば速度 da/dN と最大エネルギー解放率 G_{Imax} の関係、(b)は da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK_I の関係を示す。エネルギー解放率は応力拡大係数の2乗に比例するため、(a)では横軸を8倍、(b)では4倍に拡大し、図の横軸を同じ尺度で比較できるように表示した。すなわち、図6(a)で横軸を K_{max} としてスケールを図6(b)と同じにした場合に、もとの図6(a)と相似になるように表示している。■、●は77Kでの、□、○はRTでの応力比0.1, 0.5の結果⁶⁾を示す。77Kでは、両応力比の結果ともほぼ直線関係が成立し、べき乗則が成立した。図中、数字で表されるべき指数は、(a)では応力比0.1で41, 0.5で70と非常に高くなり、下限領域に相当する非常に大きいべき指数となった。ここ

(a) Relation between da/dN and G_{Imax} (b) Relation between da/dN and ΔK_I

Fig.6 Mode I fatigue crack propagation behaviors of Altex/Epoxy H at 77K and RT.

では、 $da/dN=10^{-9}$ m/cycleの値を下限界値として以後の解析を行った。77Kの下限界値 G_{Imaxth} [K_{Imaxth}] は、 $R=0.1$ で270J/m² [2.8MPa m^{1/2}]、 $R=0.5$ で290J/m² [2.9MPa m^{1/2}]であり、いずれもRTの下限界値より高い値となった。応力比によって下限界の上昇の度合いは若干異なり、 G_{Imax} で評価して $R=0.1$ で3.4倍、 $R=0.5$ で2.6倍となった。

図6(a)、(b)の応力比依存性を比較すると、77KのAltex/Epoxy Hでは da/dN は G_{Imax} ではほぼ整理でき、最大荷重の寄与の大きい破壊であった。RTでも G_{Imax} で整理したほうが応力比の影響が小さかったが、低温ではさらにその傾向が強くなり、繰返し荷重の効果が小さくなった。

応力比依存性を詳細に検討するために、次式で表される等価応力拡大係数範囲 ΔK_{eq} を用いた⁽¹³⁾。

$$\Delta K_{eq} = K_{max}^{\gamma} \Delta K^{1-\gamma} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 γ は同一のき裂伝ば速度での ΔK と応力比 R から求められる実験的なパラメータである。 γ は K_{max} が相対的に破壊に寄与する割合、 $1-\gamma$ は ΔK が破壊に寄与する割合を示し、破壊機構を表すパラメータでもある。77Kでの γ のき裂伝ば速度に対する変化をRTの結果⁽⁶⁾とともに図7に示す。77Kでは、 γ はすべてのき裂伝ば速度域で0.95~0.98となり、ほぼ K_{max} 支配型の破壊となった。RTでも、 γ は0.60~0.83と相対的に K_{max} の寄与が大きい破壊であったが、温度を下げることによって K_{max} の寄与がさらに大きくなり、破壊機構が変化することがわかった。

3.3 破面観察 SEMで試験後の破面を観察した結果を図8、9に示す。(a)は77Kでの試験後の破面、(b)はRTでの試験後の破面を示す。矢印はき裂進展方向を表す。

RTでの静的破壊後の破面は樹脂過多領域の破面であり、

Fig.7 Change of stress-ratio effect parameter with crack propagation rate of Altex/Epoxy H at 77K and RT.

そこではリバーパターンがみられた。界面破壊も繊維の bridgingが生じている領域など一部でみられたが、繊維の表面に樹脂が付着しており、樹脂破壊が主破壊であった。これに対し、2.1で述べたように、77Kでの静的試験では、不安定破壊、き裂の停留を繰り返す stick-slipが生じた。停留したき裂が再び進展し始める点は、マクロな破面観察でみられた幅方向の線に対応したため、この線近傍の写真(ステージを45°傾けて撮影した)を図8(a-1)に示す。この写真では全体的に樹脂過多の破面であるが、写真の左端中央部とその他の領域で様相がまったく異なっていた。左端では凹凸がほとんどない平坦な破面であるのに対し、その他では幅方向、長手方向にいくつかの段がみられ、凹凸が

Fig.8 Scanning electron micrographs of mode I static fracture surface of Altex/Epoxy H.

Fig.9 Scanning electron micrographs of mode I fatigue fracture surface of Altex/Epoxy H.

大きくなっていた。左端の破面の様相は、明らかに不安定き裂進展で破壊した領域（線と線の間領域）と同じであること、高速度き裂進展したモード I 破壊じん性試験後のCF/エポキシ積層板の破面の特徴とも類似していることから、左端の平坦な領域はき裂が不安定に高速度で進展した領域であると考えられる。また、凹凸が大きくなった領域は停留後にき裂が準静的に進展し始めた領域であると考えられる。準静的き裂進展領域を図 8 (a-2) に示す。この領域では Altex/Epoxy H の RT での破面（図 8 (b)）でみられたようなリバーパターンがみられた。また、繊維の近傍では小さな面が集まって破面を形成しており、樹脂が細かく割れたことがわかった。一部では、破断した繊維が認められ、

繊維のbridgingが発生したことが明らかとなった。その数は極わずかであり、RTと同程度であったことから、破壊じん性値が上昇した直接の原因ではないと考えられた。また、界面破壊は、繊維の幾何学的配置・配向性などのばらつきによって付加的に生じたと考えられる。

RTの疲労破壊（図 9 (b)）では、界面破壊が顕著にみられた。特に下限界近傍（図 9 (b-2)）では、ほぼ界面破壊支配型の破壊であり、静的破壊と破壊機構が大きく異なった。これに対し、77K の高き裂伝ば速度域での疲労破壊（図 9 (a-1)）および下限界近傍（図 9 (a-2)）では、77K での静的破壊の破面と類似した樹脂過多の破面であった。リバーパターンおよび繊維の近傍の樹脂の細かな割れといった特徴

も静的破壊と同じであった。また、疲労破壊の破面ではき裂伝ば速度による差がほとんどみられず、き裂伝ば速度依存性もないことが明らかとなった。

3.4 破壊機構の考察 77K の静的破壊では、き裂の不安定進展・停留を繰り返す stick-slip によって、き裂が進展した。この原因として、炭素繊維/エポキシ積層板の低ひずみ速度域でもみられるような⁽¹²⁾、ひずみ速度の増加による破壊じん性の減少、急激な変形によるき裂先端での局所的な温度の上昇等が考えられる。き裂が進展し始めるとき裂進展抵抗 R が急激に減少し、エネルギー解放率のき裂進展に対する減少度 $|dG/da|$ がき裂進展抵抗の減少度 $|dR/da|$ より大きくなり、不安定にき裂が進展する。き裂が進展するにつれて $|dR/da|$ は小さくなると考えると、 $G < R$ となりき裂はある程度進展すると停留することになる。このような機構により、stick-slip が起こったと考えられる。

き裂進展開始点の破壊じん性値は、RT と比べて上昇した。破面観察の結果から、RT、77K とともに樹脂破壊が主の破壊であることがわかった。室温から液体窒素温度への変化で、エポキシ樹脂単体の破壊じん性値が大きく上昇することが知られており⁽¹²⁾、樹脂の特性が破壊じん性に強く影響を及ぼすため差が生じたと考えられる。不安定破壊領域では積層面とほぼ水平な面の平坦な破面であったのに対し、ひずみ速度の低いき裂進展開始点近傍ではリバーパターンがみられ、凹凸の比較的大きい破面であった。

また、77K では、繊維近傍で樹脂が細かく割れているのが観察された。この影響として、77K では、RT と比べて高い熱残留応力がかかることが考えられる。予備的に繊維の六角形配列を仮定して有限要素法で計算を行ったところ、77K では界面近傍樹脂部の円周方向の最大引張応力が 158MPa、半径方向の最大圧縮応力が 61MPa となり、RT と比べ、いずれも約 6 倍高くなる結果を得た。特に、円周方向の最大引張応力は引張強度に匹敵するほど大きくなった。このため、繊維近傍の樹脂が比較的壊れやすくなり、複数箇所において微小き裂が生じたのではないかと考えられる。この残留応力は、77K では破壊じん性値が低くなる側へ働くことが予想されるが、破壊に及ぼす影響については、未明である樹脂・界面の 3 軸応力場での破壊基準およびき裂の特異応力場との関係の詳細な検討が必要である。

疲労破壊でも、静的破壊と同様の破壊機構でき裂が進展することがわかった。また、破面にはき裂伝ば速度依存性がみられなかった。これらの結果は、破壊がほぼ最大応力支配型となった応力比依存性の結果と一致した。セラミックスのようなほとんど塑性変形しない材料の場合、疲労でも破壊は最大応力支配型に近くなり、繰返し効果がほとんどなく破壊する⁽¹⁴⁾。エポキシ樹脂でも温度が低くなると破断ひずみが小さくほとんど塑性変形しなくなり、セラ

ミックスと同様の破壊機構になったと考えられる。

また、RT では界面破壊型、77K では樹脂破壊型となり、大きく疲労破壊機構が異なった。この原因の一つとして、前述の熱残留応力の計算結果から以下のように考察できる。77K では、RT と比べて約 6 倍の界面近傍樹脂部の半径方向の最大圧縮応力がかかり、繊維/樹脂の界面にも同等の圧縮応力が負荷されていることが予想される。この圧縮応力の影響により、繊維/樹脂の界面ははく離しにくくなり、高い円周方向の引張応力が負荷される界面近傍の樹脂が先に破壊したと考えられる。

4. 結 言

Altex/Epoxy H について、液体窒素中 (77K) でのモード I 静的・疲労層間はく離き裂伝ば挙動を調べた。これまで明らかになっている室温大気中 (RT) での挙動と比較し、破壊機構について検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 77K でのき裂進展挙動では、不安定破壊・き裂の停留の繰返しである stick-slip がみられた。破壊じん性値は、RT の結果と比較して $G_{Ic}(NL)$ で 1.8 倍、 $G_{Ic}(P_{max})$ で 1.4 倍と高くなった。
- (2) 77K での疲労き裂伝ば試験の結果、べき乗則の関係が成立したが、べき指数は下限界近傍に相当するほど高かった。下限界値は、両応力比ともに RT より大きく上昇した。
- (3) 応力比依存性解析の結果、き裂伝ば挙動は試験したすべてのき裂伝ば速度領域でほぼ最大荷重支配型の破壊となり、RT よりもさらに最大荷重の寄与の大きい結果となった。
- (4) 77K での静的試験後の破面は、RT の破面と似たほぼ樹脂支配型の破面であった。77K では、繊維の近傍で樹脂が細かく割れており、若干異なった。
- (5) 疲労破壊では、破面にき裂伝ば速度依存性がなく、静的破壊と類似した様相を示した。また、破面は樹脂支配型であり、RT とは異なる破壊機構であった。

本研究は、文部省科学研究費補助金、特別研究員奨励費 (学術振興会特別研究員(DC)) (課題番号 00093003) および基盤研究(C) (一般) (課題番号 10650085) の補助を得て行ったものである。本研究を遂行するにあたり、多大な協力をいただいた京都大学工学部技官中川勇氏に感謝の意を表する。

文 献

- (1) 青山博・服部敏雄・岩佐正明・根本武夫・園部正・滝沢照広・渡邊洋之・福土慶滋・一ノ瀬道幸・寺井元昭, 日本機械学会論文集, 62-598, A (1996), 1519-1526.

- (2) Nielsen, L.E., 高分子と複合材料の力学的性質, (1976), 化学同人.
 - (3) Carlsson, L. A. and Pipes, R. B., *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, Prentice-Hall, (1987).
 - (4) 宇佐美三郎・江島英博・鈴木隆之・浅野克彦, 第26回FRPシンポジウム, 259-262.
 - (5) 北條正樹・落合庄治郎, 材料システム, 16, (1997), 55-61.
 - (6) 北條正樹・松田聡・落合庄治郎・森谷潔・青山博, 材料, 48, (1999), 1400-1407.
 - (7) D. Hull, "複合材料入門", (1984), 79, 培風館.
 - (8) 田中啓介・田中拓・辻辰哉・山岸謙二郎, 日本機械学会論文集, 61-583, A (1995), 523-529.
 - (9) 北條正樹・田中啓介・Gustafson, C-G・剣持潔, 材料システム, 8, (1989), 89-100.
 - (10) JIS K7086-1993, 炭素繊維強化プラスチックの層間破壊じん性試験方法, (1993).
 - (11) Sih, G.C., Paris, P.C. and Irwin, G.R., *International Journal of Fracture Mechanics*, 1, (1965), 189-203.
 - (12) 日下貴之・北條正樹・黒川知明・落合庄治郎, 機論, 64-622, A (1998), 1625-1631.
 - (13) Hojo, M., Tanaka, K., Gustafson, C-G. and Hayashi, R., *Composites Science and Technology*, 29, (1987), 273-292.
 - (14) 西田俊彦, 安田榮一, セラミックスの力学的特性, (1987), 日刊工業新聞社.
-