ピッチ系低弾性率炭素繊維により補強した層間ハイブリッド 炭素繊維一方向強化材の低速度衝撃特性*

竹 村 振 一^{*1}, 水 田 美 能^{*2}, Albert S. KOBAYASHI^{*3}

Low-velocity Impact Properties of Interply Hybrid Carbon/Epoxy Unidirectional Composites Strengthened with Pitch-based Low Modulus Carbon Fiber

Shinichi TAKEMURA^{*4}, Haruyoshi MIZUTA and Albert S. KOBAYASHI

^{**} Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Corporation,
8 Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 231-0815 Japan

Carbon fiber/epoxy unidirectional laminates exhibit low flexural strength in contrast to their high tensile strength. This is because the flexural failure is dominated by fiber microbuckling at the compression side during bending. For the same reason, the Charpy impact properties cannot be improved only by increasing the tensile strength of the fibers. This paper examined the effect of hybridization on the flexural impact properties of a PAN-based carbon fiber/epoxy unidirectional laminate strengthened with pitch-based, low modulus carbon fibers. PAN-based carbon fiber layers, with fiber modulus of 230 GPa, were used as the core, which was sandwiched by thin outer layers of pitch-based carbon fibers with a lower modulus of 55-155 GPa and a larger compressive failure strain than the PAN-based fibers. An instrumented Charpy impact test showed that the hybrid laminates had higher energy absorption than the monolithic PAN-based laminate. SEM fractographs indicated that the ratio of the tensile failure region in the failed surface increased with the increase in the content of pitch-based low modulus fibers in the hybrid laminates, from 20 percent in the monolithic PAN-based fiber laminate to a maximum of 54 percent in the hybrid laminates. The increased tensile failure region, with suppressed compressive failure, resulted in the higher impact performance of the hybrid laminates. The large compressive failure strain of the pitch-based low modulus fibers was inferred to have the effect of restraining fiber microbuckling at the compression side and improving the impact resistance of the PAN-based fiber composites.

Key Words: Reinforced Plastics, Bending, Impact Strength, Microbuckling, Fractography, Carbon Fiber

1. 結 論

炭素繊維強化複合材料 (CFRP) を自動車などの車両用部材あるいはスポーツ・レジャー用品に適用する場合、高い耐衝撃性を有することが求められる。その衝撃特性評価法のひとつとして、三点曲げ式によるシャルピー衝撃試験法が標準化されている⁽¹⁾。

シャルピー衝撃試験により試験片の中央部に曲げ衝撃荷重を与えた場合、多くの一方向 CFRP は圧縮破壊支配による曲げ破壊を起こす。この原因として、強化繊維方向の圧縮強度が、一般に引張強度と比べて低

いことが挙げられる⁽²⁾。

Gibson, Hull らによれば、一方向繊維強化複合材料 (FRP) の強化繊維方向における圧縮破壊機構は、以下の3通りに分類することができる^{(2),(3)}。

- (1) 強化繊維の微小座屈 (microbuckling) によるせん断 (同位相) モードまたは伸長 (逆位相) モードによる破壊
- (2) 強化繊維の微小座屈を伴わないせん断破壊
- (3) 強化繊維とマトリックス樹脂のポアソン比の違いにより生じる繊維/樹脂での剥離

CFRP においても、強化繊維を拘束するものがマトリックス樹脂のみであるため、特に上記(1)または(2)でみられるように、圧縮応力を受けた場合、座屈あるいはせん断破壊を起しやすい傾向がある。この現象が、強化繊維の引張強度を改善しても圧縮強度は上昇しない、ひいては一方向 CFRP としての曲げ強度の向上につながりにくい原因となっていた。

* 原稿受付 2004 年 3 月 1 日。

^{*1} 正員, 新日本石油(株)中央技術研究所 (〒231-0815 横浜市中区千鳥町 8)。

^{*2} 新日本石油(株)中央技術研究所。

^{*3} 正員, Professor Emeritus, Department of Mechanical Engineering, University of Washington (Box 352600, Seattle, Washington 98195-2600, U.S.A.).

E-mail: shinichi.takemura@eneos.co.jp

これまで著者らは、PAN 系 CFRP における圧縮破壊支配の曲げ破壊を制御することにより、その衝撃特性を改善できる余地があると考え、検討を行ってきた^{(4), (5)}。本研究では、PAN 系 CFRP と比べて大きい圧縮破断ひずみを有するピッチ系低弾性率 CF を補強材として使用することを検討した。すなわち、一方向 PAN 系 CFRP の両最外面にピッチ系 CFRP を積層した、いわゆる層間ハイブリッド材を用いて計装化シャルピー衝撃試験を実施し、ハイブリッド化が衝撃特性に及ぼす効果について明らかにした。さらに衝撃破壊面の SEM 観察を行い、その破壊状況と衝撃特性の関係について検討することにより、層間ハイブリッドにより耐衝撃性が向上するメカニズムについて考察した。

2. 試験片および試験方法

2.1 試験片 表 1 に、本研究で使用した CF およびプリプレグの諸物性を示す。PAN 系 CF として東レ (株) 製 T700S を、またピッチ系低弾性率 CF として日本グラファイトファイバー (株) 製グラノック XN-05, XN-10 および XN-15 を使用した。PAN 系およびピッチ系 CF を組み合わせる際、T700S の両最外面にピッチ系 CF からなる薄い補強層を配置することにより、いわゆるサンドイッチ構造を有する層間ハイブリッド材を成形した。CF の配向方向は一方向とし、マトリックス樹脂には 130℃硬化タイプのエポキシ樹脂を用いた。

表 2 に示す通り、一方向 CFRP の厚さが 2mm となるようにプリプレグの積層枚数を調整し、4 種類の層間ハイブリッド材を成形した。タイプ I および II では、T700S の両最外面にピッチ系 CF プリプレグ、XN-05 をそれぞれ 1 層ずつおよび 3 層ずつ積層した。タイプ

III および IV に対しては、両最外面にそれぞれ 1 層ずつの XN-10 および XN-15 プリプレグを積層した。

また層間ハイブリッド材との衝撃特性を比較するため、PAN 系またはピッチ系 CF のみを強化繊維として使用した一方向 CFRP を成形した。All-XN05 では XN-05 プリプレグを 19 枚、All-T700S では T700S プリプレグを 17 枚積層した。

プリプレグを積層した後、オートクレーブにより 130℃×1 時間の硬化を行った。得られた一方向 CFRP より、長さ (強化繊維方向) 80 mm、幅 10 mm のシャルピー衝撃試験片をダイヤモンドカッターにより切り出した。

2.2 試験方法 計装化シャルピー衝撃試験機により、三点曲げ衝撃特性を評価した⁽⁶⁾。得られた曲げ荷重-たわみ線図から、全吸収エネルギーを最大荷重点までの破壊開始エネルギーとそれ以降の破壊伝播エネルギーとに分けて検討した。ハンマーの持ち上げ角度 150°の場合、試験速度は 3.7 m/sec である。支持台部半径は 1 mm、衝撃刃先端部半径は 2 mm である。また支点間距離は 60 mm であり、支点間距離と試験片厚さの比は 30 とした。

試験片の多くは、弾性域を超えた状態で破壊したが、曲げ応力 σ を、便宜的にペルヌーイ・オイラーの仮定に基づくものとして、

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \dots\dots\dots (1)$$

により定義した。ここで P, L, b, h は、それぞれ荷重、支点間距離、試験片の幅および厚さである。曲げ強度 σ_b は、その最大値とした。

Table 1 Carbon fibers and prepreg properties

Fiber designations		Pitch-based low modulus CF			PAN-based CF T700S
		XN-05	XN-10	XN-15	
Carbon fiber properties					
Tensile strength	MPa	1180	1750	2500	4900
Tensile modulus	GPa	55	106	155	230
Failure strain	%	2.0	1.7	1.6	2.1
Density	g/cm ³	1.65	1.70	1.85	1.8
Prepreg properties					
Carbon fiber weight	g/m ²	100	125	100	125
Resin content	mass%	37	30	33	33
Thickness	mm	0.11	0.12	0.09	0.12
Matrix resin		130 ° C Epoxy			130 ° C Epoxy

Table 2 Charpy specimen

Specimen designations	Interply hybrid laminates				Monolithic laminates	
	Type I 	Type II 	Type III 	Type IV 	All-XN05 	All-T700S
Top layer	XN-05 1 ply		XN-10 1 ply	XN-15 1 ply	-	-
Core	T700S 15 ply				XN-05 19 ply	T700S 17 ply
Bottom layer	XN-05 1 ply		XN-10 1 ply	XN-15 1 ply	-	-
Pitch-based CF ratio vol %	10.4	30.4	12.4	8.9	100	0
T700S ratio vol %	89.6	69.6	87.6	91.1	0	100

3. シャルピー衝撃試験の結果と考察

3.1 一方CFRPの引張および圧縮特性 表3に、本研究で用いた各種CFの一方CFRP材としての引張および圧縮特性を示す。ただし強度および弾性率は、強化繊維の体積含有率60%の場合に換算した値である。CFRPの圧縮特性は、強化繊維の弾性率、体積含有率あるいは強化繊維の破壊形態などの影響を受けるため、試験法自体が研究段階にあるが、本研究では一方CFRPの圧縮試験方法として広く用いられているセラニーズ法 (ASTM-D3401, A法) を採用した⁽⁷⁾。

圧縮破断ひずみに関して、ピッチ系CFRP一方強化材は、T700S一方強化材の1.3倍から2.1倍という高い値を有する。またピッチ系CFRPは、それぞれの引張破断ひずみと比べて大きい圧縮破断ひずみを有していることから、曲げ試験において引張破壊支配による破壊を起こす特徴がある。

3.2 シャルピー衝撃特性 図1に、弾性率の異なるピッチ系CFで補強した場合の曲げ衝撃応力-たわみ挙動を、また図2に、XN-05の積層比率と曲げ衝撃応力-たわみ挙動の関係を示す。表4は、各種一方CFRPのシャルピー衝撃特性である。表3の場合と同様に、強度、弾性率および吸収エネルギーは、強化繊維の体積含有率60%の場合に換算した値である。

まず、最外補強層に使用したピッチ系CFの弾性率と衝撃特性の関係を検討する。図1および表4によれば、両最外面に1層ずつのピッチ系CFからなる補強層を配置した層間ハイブリッド材、タイプI (XN-05補強)、III (XN-10補強) およびIV (XN-15補強) は、All-T700Sと比べて、曲げ強度で2.3%~12%、破断たわみで8.7%~54%高い値を示す。補強層に用いたピッチ系CFの弾性率が低いほど、すなわち大きな圧縮破断ひずみを有するほど、曲げ強度および破断たわみが向上した。

衝撃試験機の計装化により、全衝撃吸収エネルギー

Table 3 Tensile and compressive properties of unidirectional carbon fiber/epoxy laminate

Fiber designations		Pitch-based low modulus CF			PAN-based CF T700S
		XN-05	XN-10	XN-15	
Tensile properties					
Tensile strength	MPa	650	1050	1400	2650
Tensile modulus	GPa	34	72	93	127
Strain to failure	%	1.8	1.5	1.4	1.8
Compressive properties					
Compressive strength	MPa	880	1070	1150	1470
Compressive modulus	GPa	32	64	85	123
Strain to failure	%	2.9	2.1	1.8	1.4

Note: The strength and modulus were normalized to a fiber volume fraction of 60%.

を最大荷重点までの破壊開始エネルギーとそれ以降の破壊伝播エネルギーに分けて考える。FRP では、全吸収エネルギーが高いことが重要である。しかし CFRP は、ガラス繊維あるいはアラミド繊維強化材と比べて脆性的な破壊挙動を示すため、最大荷重点以降では剛性が著しく低下する。特に、CFRP を構造部材として用いる場合には、高い剛性が求められることから、本研究では破壊開始エネルギーを中心に検討する。

層間ハイブリッド材、タイプ I、III および IV の破壊開始エネルギーは、All-T700S と比べて 18 %~87 % 高く、曲げ衝撃特性の場合と同様に、最外補強層のピッチ系 CF が大きい圧縮破断ひずみを有するほど、破壊開始エネルギーも上昇すると言える。

一方、ピッチ系 CF、XN-05 のみを使用した All-XN05 では、曲げ強度が All-T700S よりも低い値であった。また XN-10、あるいは XN-15 のみを使用した一方方向 CFRP の衝撃試験では、曲げ強度はそれぞれ、947 MPa、1440 MPa であり、いずれも All-T700S での 1596 MPa と比べて低かった。

しかし、これらの曲げ破壊はいずれも引張支配によるものであった。すなわち、圧縮支配による破壊挙動を示す T700S に、圧縮応力に対して高い抵抗力を示すピッチ系 CF をハイブリッド化することによって、高い衝撃特性が得られたものと理解することができる。

図 2 は、ピッチ系 CF のなかで最も大きい圧縮破断ひずみを有する XN-05 に着目し、その積層比率が衝撃特性に及ぼす影響を比較したものである。全強化繊維に対する XN-05 の積層比率は、タイプ I で 10.4 %、タイプ II では 30.4 % である。

図 2 および表 4 によれば、ハイブリッド材、タイプ II の曲げ強度は、タイプ I と比べて 7.8 % 低い。しかし、破断たわみは 42 %、破壊開始エネルギーは 36 % 高い値である。すなわち、最外部に配置する XN-05 の積層数が多いほど、曲げ衝撃特性が向上した。

一方、層間ハイブリッド化による剛性の変化についてみると、タイプ II の曲げ弾性率は、タイプ I と比べて 31 % 低下した。スポーツ用品など耐衝撃性ととともに柔軟性が求められる用途においては、このような層間ハイブリッド材が適していると言える。構造部材としての適用の際には、最外面におけるピッチ系 CF の弾性率およびその積層比率を適切に選択することによって、衝撃特性と剛性の両方を満足させる積層構造を構成することができる。

Fig. 1 Flexural impact behavior with carbon fiber modulus in outer layers

Fig. 2 Flexural impact behavior with XN-05 carbon fiber content

Table 4 Charpy impact properties of interply hybrid and monolithic laminates

Specimen designations	Interply hybrid laminates				Monolithic laminates	
	Type I	Type II	Type III	Type IV	All-XN05	All-T700S
Flexural impact properties						
Strength MPa	1787	1647	1694	1632	887	1596
Modulus GPa	96	66	103	112	38	122
Fracture deflection mm	7.1	10.1	6.2	5.0	8.5	4.6
Absorbed impact energies						
Energy at peak load kJ/m ²	155	211	126	98	96	83
Energy after peak load kJ/m ²	6.3	268	8.5	30	20	49
Total absorbed energy kJ/m ²	161	479	135	128	116	132

Note: The strength, modulus and absorbed energies were normalized to a fiber volume fraction of 60%.

4. 衝撃破壊面の SEM 観察

図 3～7 に試料の衝撃破壊面の SEM 像を示す。All-XN05 は引張側のみ破壊し、完全破断に至らなかったため側面像を示した。

図 3 は、All-T700S の破壊面である。破壊面に対する引張破壊領域の比率は約 20 % であり、一方向 PAN 系 CFRP では、圧縮破壊支配による曲げ破壊が起きていることが示される。図 4 は、この試料の圧縮側表面付近である。繊維の座屈破壊が発生し、一本の強化繊維の破壊面にも圧縮および引張破壊領域がみられる。

衝撃ハンマーの持ち上げ角度を変えることにより、初期破壊のみが生じ、かつ最終破断に至らない範囲の衝撃エネルギーを与えた場合、衝撃ハンマーの衝突部のみで圧縮破壊が起きた。このとき衝撃試験片の引張側には損傷は認められなかった。したがって、All-T700S における曲げ衝撃破壊は、主として衝撃荷重負荷点付近における強化繊維の微小座屈に起因していると言える。

Fig. 3 SEM fractograph of All-T700S
(Tensile failure region: 20 %)

Fig. 5 Side view of All-XN05
(No compressive failure observed)

一方、図 5 は All-XN05 の破壊の様相である。引張側での破壊のみが生じ、圧縮側の荷重点には損傷は認められなかった。図 6 は、この試料の引張破壊面である。全域で繊維破断および強化繊維の抜けが観察される。

図 7-(a)および(b)は、タイプ I および II の破壊面である。ハイブリッド材は、衝撃吸収エネルギーの増加にともない引張破壊領域の比率が増加する傾向を示す。引張破壊領域の比率は、タイプ I で 40 %、タイプ III で 41 %、タイプ IV では 36 % であった。最も高い衝撃値を示したタイプ II では、引張破壊領域が 54 % に達した。すなわち、最外補強層のピッチ系 CF の圧縮破断ひずみが大いまいほど、また補強層の厚さが大いまいほど、曲げ破壊挙動が圧縮破壊支配から引張破壊支配へと変化し、これにともなって衝撃特性も向上すると言える。

Fig. 4 Microbuckling failure in All-T700S
(T700S carbon fiber diameter: 7 µm)

Fig. 6 Tensile failure in All-XN05
(XN-05 carbon fiber diameter: 10 µm)

Fig. 7 Failed surface of interply hybrid laminates

図 8-(a)は、タイプ I ハイブリッド材の圧縮側補強層における XN-05 の破壊様相である。XN-05 の微小座屈破壊が生じていることがわかる。図 8-(b)は、補強層直下のコア材の破壊様相であり、All-T700S の場合と同様に T700S の座屈破壊が観察される。一方、図 9-(a)および(b)は、タイプ I の引張側破壊面における XN-05 および T700S の引張破壊の様相である。ピッチ系 CF に加えて PAN 系 CF でも繊維破断が生じている。すなわちハイブリッド材では、圧縮側において単独では圧縮破壊を起さないピッチ系 CF が、圧縮破壊を起す。また引張側では、単独の場合には圧縮支配の曲げ破壊を起す T700S が、引張破壊するようになる。これらの破壊挙動が SEM 観察によって確かめられた。

これらの破壊挙動は、補強層に弾性率の異なるピッチ系 CF を用いたタイプ III および IV でも、また XN-05 の積層比率を高くしたタイプ II においても観察された。

前述の通り、ハイブリッド材の圧縮側では、圧縮破壊しにくいピッチ系 CF が圧縮破壊を起している。また T700S コア材でも同様に、繊維の微小座屈によ

る圧縮破壊の様相がみられる。ここで、ハイブリッド材の曲げ衝撃応力-たわみ線図に着目すると、最大荷重点より以前では、曲げ荷重の急激な低下はみられない。このことから、最大荷重点に達するまで、T700S コア材の圧縮破壊は始まっていないと考えられる。すなわち、ピッチ系 CF 補強層が T700S コア材の圧縮破壊の開始時期を遅らせることにより、衝撃特性が向上すると考えられる。

一方、引張側では、T700S コア材が引張破壊を起すようになるとともに、ピッチ系 CF の引張破壊を抑制していると言える。以上のような圧縮側および引張側の双方で生じている補助効果の結果、破壊までの吸収エネルギーが増加すると考えることができる。

ハイブリッド材において、T700S コア材の圧縮破壊が T700S 単独の場合と比べて遅れて始まることは、その圧縮強度が上昇している可能性を示唆する。この原因として、ピッチ系 CF 補強層が圧縮側での微小座屈を抑制することにより、T700S コア材に静水圧あるいは多軸圧縮応力が発生していることが考えられるが⁽⁸⁾、そのメカニズムについては、次報にて報告する。

Fig. 8 Compressive failure in interply hybrid Type I

Fig. 9 Tensile failure in interply hybrid Type I

5. 結 言

一方向 PAN 系 CFRP の曲げ衝撃特性を改善するため、最外面にピッチ系低弾性率 CF を用いた薄い補強層を配置した。このサンドイッチ構造を有する層間ハイブリッド材を用いてシャルピー衝撃試験を実施した。さらに衝撃破壊面の SEM 観察により、ハイブリッド化による衝撃特性の向上とそのメカニズムを検討した。これより、以下の知見が得られた。

- (1) 層間ハイブリッド化によって、PAN 系 CF のみによる一方向強化材と比べて、1.2~2.5 倍の破壊開始エネルギーを得ることができた。
- (2) 最外補強層に使用したピッチ系 CF の圧縮破断ひずみが大きいほど、また補強層の厚さが大きいほど、曲げ衝撃特性が向上する。
- (3) ハイブリッド材の圧縮側では、単独の場合には圧縮破壊を起さないピッチ系 CF が微小座屈にともなう圧縮破壊を起すようになる。コア材の PAN 系 CFRP もピッチ系 CF と同じ圧縮破壊様相を示す。
- (4) 以上のことから、ハイブリッド材では、ピッチ系 CF の圧縮破壊が始まるまで、コア材の座屈破壊が抑制されたと考えられる。すなわち、ピッチ系 CF の補強効果により、コア材である PAN 系 CFRP の圧縮強度および圧縮破断ひずみが増加する可能性が示唆された。
- (5) PAN 系およびピッチ系 CF の比率ならびにピッチ系 CF の弾性率を適切に選択することによって、使用目的に適合した剛性と靱性を持つ複合材を構成することができる。

文 献

- (1) JIS K 7077, 炭素繊維強化プラスチックのシャルピー衝撃試験方法, (1991), 日本標準調査会
- (2) Ronald F. Gibson, *Principle of Composite Material Mechanics*, McGraw-Hill, Inc., (1994)
- (3) Derek Hull, *An introduction to composite materials*, Cambridge University Press, (1982), 訳者 宮入裕夫, 池上皓三, 金原勲, 複合材料入門, 培風館, (1983)
- (4) 竹村振一, 早田喜穂, 島美樹男, 大野秀幸, ピッチ系低弾性率 CF により補強した CFRP の機械的特性に関する検討, 第 28 回 FRP シンポジウム講演論文集, (1999), 167-170
- (5) H. Ohno, M. Shima, S. Takemura and Y. Sohma, Static and impact properties of CFRP with low modulus pitch-based carbon fiber, 44th International SAMPE Symposium, (1999), 782-793
- (6) JIS K 7084, 炭素繊維強化プラスチックの 3 点曲げ衝撃試験方法, (1993), 日本標準調査会
- (7) 辻信之, 高分子基複合材の強度試験法 II - 圧縮試験法, 日本複合材料学会誌, 24-2, (1998), 1473-1481
- (8) T. V. Pary, A. S. Wronski, Kinking and tensile, compressive and interlaminar shear failure in carbon-fiber-reinforced plastic beams tested in flexure, *Journal of Materials Science*, 16, (1981), 439-450