ランダム配向繊維強化熱可塑性樹脂系複合材料の 一製造法と力学的性質

北野 武^{*1}・長塚 惟宏^{*1}・李 明雄^{*2}・君島 謙二^{*3}・大柳 康^{*3}

A Method for the Production of Randomly Oriented Fiber Reinforced Thermoplastic Composites and Their Mechanical Properties

Takeshi KITANO^{*1}, Yoshihiro NAGATSUKA^{*1}, Myoung Woong LEE^{*2}
Kenji KIMIJIMA^{*3}, Yasushi OYANAGI^{*3}

A unique method for the production of well mixed reinforced fiber/thermoplastic fiber mats for compression molding or stampable sheet molding was developed. In this method, bundles of continuous or discontinuous fibers are supplied to the apparatus, which is called "fiber separating/flying machine", and the fibers are mixed homogeneously after separation and cutting of the fiber bundles. Various reinforcement mixed mats using carbon fiber (CF), glass fiber (GF), aramid fiber (KF) and thermoplastic matrix polyamide fiber (PA 6) were prepared by this method. Operating conditions of the machine for the preparation of the uniformly mixed mats, their properties and also compression molding conditions were investigated. Various mechanical properties of these composites were measured, and the influence of content of reinforcement fibers, their properties and orientation on the mechanical properties were discussed. The tensile properties of CF reinforced PA 6 composites did not increase monotonically with increasing fiber content, but rather decreased when filler content exceeded 20%, which seems to be due to a change in the fiber orientation.

KF reinforced PA 6 composites showed the highest impact strength and fracture toughness of the materials investigated in this study, and it was found that KF is able to improve the fracture properties of CF and GF reinforced composites.

Key words : Fiber reinforced thermoplastic composites/Compression molding/Reinforcement fiber/Thermoplastic fiber mixed mat/Mechanical properties

^{*3} 工業技術院 物質工学工業技術研究所
高分子材料部 高分子成形工学研究室
つくば市東 1-1 (〒 305)
National Institute of Materials and Chemical
Research, AIST, MITI
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

^{*2} 韓国 国立工業技術院 総合物性科
National Industrial Technology Institute, Korea
2 Joongang-dong, Kwacheon, Korea

^{*3} 工学院大学
東京都新宿区西新宿 1-24-2 (〒 160)
1-24-2 Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan
1994. 9. 12 受理

1. 緒 言

従来の繊維強化複合材料は熱硬化性樹脂をマトリックスにしたものの研究が中心で、成形法や物性およびその評価法などについて長年にわたり様々な角度からの研究が行われ、ほぼ確立されたといえる。熱硬化性樹脂系複合材料は多くの長所を備えているが、衝撃特性、破壊じん性などの物性面で問題があり、また変形時の許容ひずみが小さいといった欠点がある。

このような欠点を克服すべく、近年、熱可塑性樹脂

をマトリックスとした繊維強化熱可塑性樹脂系複合材料 (FRTP) の研究が盛んになっており、成形法や物性評価法について種々のアプローチがなされている。粒子または短繊維充填熱可塑性樹脂材料などは、射出成形などにおける成形の容易さおよび低コストなどの理由から各種工業分野での普及化が進んでいる。しかしながら強化繊維を短繊維の状態で使用することは必ずしも効率的な方法ではなく、また、連続繊維を強化材として用いる場合には樹脂含浸の困難さからコミングルドヤーンなどの特殊な前処理や成形加工法が必要となる。これらの問題を克服する方法としては、スタンパブルシート成形法があり^{1),2)}、自動車分野を中心に実用段階にある。

筆者らはスタンパブルシート成形法の類似した、不連続繊維強化熱可塑性樹脂系複合材料の一製造法として、「分繊飛動装置^{3),4)}」と呼ばれる装置を用いて調製した複合マットの圧縮成形法と成形された複合材料の諸物性について検討を行ってきた⁵⁾⁻⁷⁾。

ここでいう複合マットは、マトリックス用熱可塑性樹脂繊維と不連続強化繊維を均一に混合した加熱圧縮成形用基材で、扱いが容易で、形態保持性に優れ、熱可塑性樹脂を繊維として強化繊維と混在させてあるため、熔融時の樹脂含浸性に優れていることにより効果的な強化繊維による強化が期待できる。また、複数の樹脂および強化繊維を同時に混合できるため、ハイブリッド複合マットの調製も容易で、強化繊維充填量の異なる複合マットの積層構成に意図的な変化を与えた、いわゆる傾斜型複合材への応用も可能であるといった大きな利点がある。従来のスタンパブルシート成形用基材が通常は湿式法で調製されるのに比べ、この複合マットは乾式法で調製されるもので、熱効率的にも有利な圧縮成形用基材であるといえる。

本報では、マトリックス用熱可塑性樹脂に耐衝撃性

Fig. 1 Fiber separating and mixing process in the machine for the production of the mixed mats

および破壊じん性に優れたポリアミド (ナイロン 6) 繊維を用い、分繊飛動装置により炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維を各種混合比で混合した複合マットを調製し、圧縮成形した試料における、衝撃、破壊じん性などの力学的特性に及ぼす強化繊維充填量、繊維の種類などの影響、強化繊維とマトリックス樹脂繊維の混合状態、成形時の樹脂の流動性・成形メカニズムなどについて検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 複合マット製造装置

複合マットの製造は繊維高分子材料研究所で開発された「分繊飛動装置」を用いた。「分繊飛動装置」における繊維の分繊・混合作用の模式図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 の A の供給ベルト部分から連続強化繊維 (ロービング) とマトリックス樹脂繊維 (スライバー) が均等に B の第一分繊シリンダーに供給される。分繊シリンダーの円外周部の全面が鉤針状になっており、供給された各繊維は回転シリンダー表面の鉤針の作用により切断、分散、混合される。複合された繊維集合体は C のドラムのメッシュの円周部に吸着、集積され、第一分繊複合マットとなる。この混合マットはケージシリンダー C の回転により、第二分繊シリンダー D に送り込まれ、再び分繊・混合作用を受け、その後、飛動したところを繊維捕集ベルト E に集積される。ここで集積された第二分繊複合マットを圧縮成形用複合マットとした。

2.2 複合材料の成形法

2.1 節で述べた複合マットを適量に積層し、加熱圧縮成形し、複合材料成形を行った。成形は Fig. 2 の成形プロセスに従って行った。

Fig. 2 Compression molding process for the mixed mats

Table 1 Characteristics of the fibers employed

Fiber (Code)	Density (g/cm ³)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Diameter	Form of fiber	Manufacturer
Carbon fiber (CF)	1.78	235.36	3.24	6(μ m)	Roving, numbers of filaments : 600 2 bundles	Toho Rayon Co. Ltd. (HTA 6000)
Glass fiber (GF)	2.57	73.844	3.43	12(μ m)	Roving, numbers of filaments : 200	Nihon Ita-Glass Co. Ltd. (1150 TEX)
Aramid fiber (KF)	1.45	131.41	2.75	11.9(μ m)	Chopped strand, 3 cm length	DuPont Co. Ltd. (Kevlar 49)
Polyamide fiber Nylon 6 (PA 6)	1.14	0.9	0.066	3 denier	Sliber, 50 mm length 4.59 g/m	Unitika Co. Ltd.

2.3 複合材料の組成設定

本研究では、強化繊維として炭素繊維（以下、CFと略記）、ガラス繊維（以下、GF）およびアラミド繊維（以下、KF）を、マトリックス樹脂繊維としてはポリアミド（ナイロン6、以下PA6）を使用した。各種繊維の特性および使用形態などをTable 1に示す。また複合材の組成表の一例をTable 2に示す。CF試料における（H）、（M）および（L）とは、後述する分繊飛動装置の第二分繊シリンダーの回転数が、それぞれ2190、2750および3300 rpmの条件で調製した試料を意味する。なお、CF/KFおよびGF/KFハイブリッド複合材についても実験を行ったが、2種類の強化繊維体積分率 V_f (%) の和が25%（以下 $T-V_f$

25%）および30%（以下 $T-V_f$ 30%）と一定になるようにした。

2.4 試験片および材料試験法

分繊飛動装置により調製された複合マットを15 cm角の金型枠に合わせ、裁断・積層し、24時間の真空乾燥後、4.9 MPaの圧力で加熱圧縮成形し、厚さ約3 mmの成形板を作成した。

引張および破壊じん性試験は試験片を成形板より短冊型に切断し、万能材料試験機（島津製作所製オートグラフタイプ）で、またアイゾット衝撃試験でも短冊型に切断し、衝撃試験機（東洋精機製作所製ユニバーサル・インパクトテスター）で試験した。高速衝撃試験では7 cm角の試験片を成形板より切り出し、ハイ

Table 2 Sample code, fiber ratio, fiber content and density of CF/PA6 composites

Code	Supplying amounts of CF and PA 6 (Number of bundles) (CF : Roving, PA 6 : Sliber)	Estimated V_f (%)	Measured V_f (%)	Calculated density (g/cm ³)
CF 5/PA 6	CF-3 (1.348 cm ³ /m) PA 6-6 (23.684 cm ³ /m)	5.4	— (H) — (M) 5.5 (L)	— — 1.1752
CF 10/PA 6	CF-6 (2.697 cm ³ /m) PA 6-6 (23.684 cm ³ /m)	10.2	9.3 (H) 7.9 (M) 9.8 (L)	1.199 1.191 1.203
CF 15/PA 6	CF-9 (4.045 cm ³ /m) PA 6-6 (23.684 cm ³ /m)	14.6	16.1 (H) 15.0 (M) 14.2 (L)	1.243 1.236 1.231
CF 20/PA 6	CF-13 (5.823 cm ³ /m) PA 6-6 (23.684 cm ³ /m)	19.8	21.5 (H) 19.2 (M) 17.3 (L)	1.278 1.263 1.251
CF 25/PA 6	CF-18 (8.090 cm ³ /m) PA 6-6 (23.684 cm ³ /m)	25.5	24.2 (H) 27.1 (M) 22.5 (L)	1.295 1.313 1.284
CF 30/PA 6	CF-20 (8.988 cm ³ /m) PA 6-5 (23.684 cm ³ /m)	29.5	— (H) 29.0 (M) — (L)	— 1.326 —

(a) Staple diagrams for GF and CF (Influence of the action of first and second separators)

(b) Influence of revolution speed of second separator on the length of CF

Fig. 3 Staple diagrams of reinforcement fibers in mixed mats

レイト・インパクトテスター（レオメトリックス製）で試験した。

3. 実験結果と考察

3.1 複合材の調製および成形性について

a. 複合マットの性状

複合マット中の強化繊維の繊維長分布および平均繊維長を知ることは、成形品における諸物性に影響を与え、強化繊維の特性をより有効に用いることにも関係している重要な要素であり、また必要に応じた材料設計を考慮するうえにおいて重要である。

本実験で使用した「分繊飛動装置」には分繊シリンダーが2基装置され、強化繊維およびマトリックス樹脂繊維は2回分繊・混合作用を受ける。

ここで分繊作用が与える強化繊維長への影響を調べるために、Fig. 3 (a) に第一分繊シリンダー通過後の複合マットと第二分繊シリンダー通過後の複合マット中の CF および GF 強化繊維のステープルダイヤグラムを比較した図を示す。CF および GF の双方共、第一分繊後に比べ、第二分繊後はステープルダイヤグラムにおける長繊維部が切断されて短くなっており、長繊維の分布が狭くなる。また、Table 3 (a) の平均繊維長の比較では、同じ回転数下での平均繊維長の違いは大きく、CF に比べて GF では第一分繊後では 1.44 倍、第二分繊後では 1.58 倍になる。これは、破

Table 3 Average fiber length after the action of the separators

(a) Average fiber length (cm)

	Carbon fiber (CF)	Glass fiber (GF)
Sample after first separator	2.11	3.04
Sample after second separator	1.37	2.16

(b) Influence of rotational speed of second separator

	Rotational speed of second separator (rpm)		
	3300(H)	2750(M)	2190(L)
Average length of carbon fiber (cm)	1.22	1.37	1.89

断伸びなど、強化繊維自身の特性に関係しており、GF の方が高じん性であるため、分繊シリンダーの遠心力による切断タイミングが遅れるためと考えられる。しかしながら、CF および GF 共、第二分繊後の長さが、第一分繊後のものと比較して CF では 65%、GF では 71% という近い値を示すため、分繊による平均繊維長の減少率は、強化繊維の種類にあまり依存しないと思われる。

Fig. 3 (b) に分繊シリンダーの回転数を L（第二分繊シリンダーの回転数が 2190 rpm）、M (2750 rpm) および H (3300 rpm) と 3 段階に変化させたときの第二分繊シリンダー通過後の複合マット中の CF のステープルダイヤグラムを示す。L が M、H に比べ、全体的に長めであり、また M と H では 1 cm 以下のステープルダイヤグラムがほぼ同じであった。また、Table 3 (b) の平均繊維長の比較から、平均繊維長の比は H : M : L = 1 : 1.12 : 1.55 となっており、H および M に比べて平均繊維長では L が約 1.5 倍と大きい。よって、M と L の回転数の間で急激な強化繊維繊維長分布や平均繊維長の変化があると考えられる。

以上の結果から、2 回分繊することにより強化繊維長がより均一化し、安定した繊維強化複合材が作れること、また、分繊シリンダーの回転数増加と共に強化繊維長がより短く、均一化するようになることがわかった。なお、KF の繊維長分布については分繊シリンダーによる切断が不可能であるため、あらかじめ Table 1 に示すように 3 cm に切断したものを供給したが、分繊後もほとんど繊維長が変化せず、分布もないことを確認した。

(a) GF/PA6 mixed mats

(b) CF/PA6 mixed mats

100μ

Fig. 4 Mixing state of reinforced fibers and Thermoplastic fibers

回転数Mの運転条件下で分繊・混合された強化繊維とマトリックス樹脂繊維の PA6 繊維との複合マットの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig. 4 に示す. 強化繊維と PA6 繊維の直径に大きな違いがなく, 強化繊維が棒状・直線的で存在し, 軟かく蛇行した PA6 繊維集合体に突き刺さるように, 逆に言えば直線的な強化繊維に PA6 繊維が絡み付き, 混在している状態であることがわかる. ここでは図示しないが, KF/PA6 複合マットも同様であった.

b. 成形条件と成形物 (複合マットの熱プレス特性)

全ての複合マットは Fig. 2 の成形熱サイクル図に従って成形を行った. ここで重要なのは, 樹脂の十分な溶融・含浸ができ, そして熱的劣化などを考慮した成形温度と成形時間の関係を知ることである. マトリックス樹脂であるナイロン 6 の各種温度での粘度曲線を Fig. 5 に示す. 図から 240~270℃ の温度範囲では温度依存性が少なく, 全体的にせん断速度依存性が少なく, また低粘度であることがわかる. このような流動特性のため, 複合マット中のマトリックス樹脂の溶融・含浸性は比較的容易であると考えられる⁷⁾.

加熱圧縮成形時の複合マット中のマトリックス樹脂繊維の溶融状態を, 成形温度と加熱圧縮成形時間を変

Fig. 5 Relationship between viscosity η and shear rate $\dot{\gamma}$ for PA6 samples

化させて観察した結果, 断面の SEM 写真から成形温度 (上下金型温度) が 270℃ の場合では 0~7 s の間では若干の未溶融のナイロン 6 繊維が確認されたが, 15~30 s 程度の短い時間で空孔が少ない成形品が得られた. また成形温度が 250℃ でも 30~60 s ほどで均一な含浸が可能であることがわかった.

Fig. 6 に成形温度と成形時間の関係における成形品の厚さ変化を比較した図を示す. 図中の破断は金型の厚さである. 成形温度 250 および 270℃ において短い時間で金型枠に沿った厚さ (2 mm) の成形品が得られるが, ここでは密閉型ではない金型を用いたため, 成形温度 270℃ では 1 分以上加熱すると全体的に水平方向に広がり, 形態を保持することができず, また成形品に大きなひけが生じた.

これらの実験結果から, 実質成形温度は 250℃ 前後, 成形時間は 1 分程度で十分な成形ができることがわかった. また, 成形温度があまり高すぎると成形品の寸

Fig. 6 Relationship between thickness of compression molded products, T and compression molding time t for GF10/PA6 sample at various heating temperatures (Broken line shows the depth of the mold cavity)

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the fracture surfaces CF and GF/PA 6 samples

法が不安定になり、また樹脂自身の劣化が生じ、成形品に悪影響を及ぼす恐れがあることもわかった。以上のことから複合マットの圧縮成形過程において、上下の高温金型に接した樹脂繊維からマット中央部へ熱が伝わり熔融は進むが、熔融粘度の温度依存性が小さいことから、金型内全領域での熔融・含浸が比較的短い

時間で均一に完了すると思われる。

c. 成形品の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真観察

Fig. 7 に CF/PA 6 および GF/PA 6 試料の破断面の SEM 写真例を示す。写真から、低体積分率では二次的に配向・分散しているようであるが、高体積分

Fig. 8 Scanning electron micrographs of the fracture surfaces KF and KF/CF/PA 6 samples

Fig. 9
Relationship between tensile strength σ_t and value fraction of fiber, V_f for various fiber reinforced composites

Note: Volume fraction V_f (%) of KF in hybrid composites with 30% of total value fraction of fiber will be 25% for the sample with 5% CF content, for example

率では加熱圧縮成形による強化繊維の動きのない、複合マット調製時の配向のまま成形品中に閉じこめられたような状態であった。Fig. 8 に KF/PA6 および CF/KF ハイブリッド複合材の破断面の SEM 写真例を示す。破断面の強化繊維が直に並び、はっきり繊維の破断面が観察できた CF および GF 材に比べ、KF 5% 試料では KF が伸びてちぎれ、ささくれた状態となっているのがわかる。また、KF 25% および CF/KF ハイブリッド試料では伸びてちぎれた KF に埋もれて破断面および CF が全く見えない状態である。したがって、KF 試料では破断面から KF の配向などを予測するのは困難である。

3.2 力学的特性

a. 引張特性

各複合材料の引張強さ σ_f と各強化繊維体積分率

V_f の関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 (a) の単一強化繊維材では V_f が 10~15% 付近に σ_f のピーク値があり、 V_f の増加が単純な σ_f 値の向上になっていない。これは、 V_f の増加に従って配向状態が二次元的から三次元的配向に変化する傾向が反映したものとして推定される。また、Fig. 9 (b) の CF/KF ハイブリッド材では、低 CF- V_f と高 KF- V_f の組み合わせにより、CF 単一材と比べ、若干ながら σ_t の向上がみられた。また、図示しないが、GF/KF ハイブリッド材では GF 単一材に比べ、 σ_t において全体的に効果があり、最大 1.5 倍もの向上がみられた。

不連続繊維強化複合材料の引張弾性率に関する複合則を元にして強化繊維の配向状態を考慮した次式⁸⁾により、計算値と実験値の比較を行った。

$$E_c = E_f R_o C_o V_f + E_m (1 - V_f) \quad (1)$$

Fig. 10
Compression of tensile modulus, E_t with calculated one for CF and GF reinforced composites

(a) Single fiber reinforced composites

(b) CF/KF hybrid composites

Fig. 11
Relationship between Izod impact strength, a_{kj} and volume fraction of fibers reinforced composites

$$R_0 = \frac{-\pi}{3+2\nu-\nu^2} V_s \int_0^1 \sigma(u) du \quad (2)$$

$$V_s = \frac{l_t}{D_f} \frac{E_f}{E_m} \quad (3)$$

ここで、 E_c : 複合材料の弾性率、 E_m : マトリックス樹脂の弾性率、 E_f : 強化繊維の弾性率、 R_0 : 繊維軸方向応力分布、アスペクト比、弾性率比(E_f/E_c)および Poisson 比に依存する係数、 ν : Poisson 比、 σ : 引張応力、 l_t : 強化繊維の平均長さ、 D_f : 強化繊維の直径、また、 C_0 : 繊維の配向分布に依存する係数である。

$$C_0 = \int_0^{\pi/2} g(\theta) \cos \theta d\theta \int_0^{\theta_0} f(\theta) \cos \theta g(\theta) d\theta \quad (4)$$

C_0 は、二次元的ランダムの場合には 0.23~0.33 に⁹⁾、三次元ランダムの場合には 0.17 となる値が求められる⁹⁾。諸式を用いた引張弾性率 E_t の計算値と CF および GF 材の実測値の比較図を Fig. 10 に示す。図から、CF 材において、弾性率が V_f の増加と共に増し、極大値をとった後、減少傾向になる辺りから強化繊維の配向が二次元的→三次元的配向の範囲に当てはまるように変化している。しかし、GF 材では、全領域で計算値とずれている。

このような結果は次のように考えることができる。前述の複合マットの調製法を考慮するとマット内の強化繊維は近似的には二次元的ランダム配向であるが、厳密には強化繊維の量と共に二次元から三次元的配向

(a) CF and GF reinforced composites

(b) GF and GF/KF hybrid composites

Fig. 12
Relationship between total energy E_T and volume fraction of reinforcement fiber V_f obtained by high rate impact testing at impact speed of 2 and 7 m/s

へ変化していくと考えられる。このように配向状態の異なった複合マットの加熱圧縮成形過程において、 V_f 値が低い場合では、溶融しかけているマトリックス繊維の中を細く剛直な強化繊維が内側から外側にかけてわずかながら水平方向に配向していくのが見られた。これは V_f 値が小さい場合には、強化繊維は複合マット自身の圧縮により畳み込まれかけた状況から、溶融しているマトリックス樹脂の流れにより直線状に伸ばされ、溶融状態の試料内に広がるような水平方向への配向は可能となる。

いっぽう、 V_f 値が大きい場合には、密に絡み合った強化繊維の配向変化は起こりにくく、複合マット調製時の配向状態が保たれる。また、CF および GF のような剛直な強化繊維を無理に押し潰すように型内に押し込む場合には、繊維が折り曲げられたり偏在する可能性もあり、高い強化繊維の弾性率は内部応力となり、結果的には引張特性向上にはつながらず、Fig. 10 のように弾性率が V_f に対して単調に増加しない原因となることが考えられる。また、GF 材の低 V_f 部分の実験値が理論値から大きくはずれている原因としては、 $\blacksquare$ マット調製時に GF が引張方向に比較的良く配向していることが考えられるが、はっきりとした原因はわからない。

b. アイゾット衝撃試験

ノッチ付き試料についてアイゾット衝撃試験を行い、比較を行った。Fig. 11 に各種強化複合材のアイゾット衝撃試験値 a_{kj} と強化繊維体積分率 V_f の関係を示す。単一強化材 (Fig. 11 (a)) では強化繊維自体の特性が大きく現れ、CF 材は全体的に低い値を示し、KF 材では CF 材と比べ、3～4 倍もの高い値を示し、また、 V_f 増加に対して比例的な増加があった。また、GF 材の $V_f=5\sim 10\%$ 域において KF 材を越える衝撃値を示す。CF/KF ハイブリッド材と CF 単一材の比較 (Fig. 11 (b)) より、ハイブリッド化において KF 自身の耐衝撃特性が大きく影響し、CF 材の低い衝撃特性という欠点を補うには有効であることがわかった。

c. 高速衝撃試験

周辺部を固定した試料に、高速衝撃用プローブを衝突させ、貫通するまでの荷重の変化、試験片の変位、最大エネルギー、そして貫通するまでの全エネルギーなどを、雰囲気温度およびプローブ衝突速度を変化させて比較した¹⁰⁾。Fig. 12 に CF、GF および GF/KF ハイブリッド材の高速衝撃試験における全エネルギー E_T と強化繊維体積分率 V_f の関係を示す。各試料とも衝突速度の影響は若干ながらみられるものの、全体的な傾向は類似しており、CF および GF 材の E_T

Fig. 13 Schematic diagram of three point bending test for fracture toughness (SENB testing)

値は、アイゾット衝撃試験では最も低い値であったが、高速衝撃試験では最大値となった未強化状態、 $V_f=0\%$ から各試料の最低値を示す 5% へと急減した後、 V_f の増加と共に増加していく。また、ハイブリッド材の GF/KF 材では全体的に PA 6 材の値に迫る高い値を示した。CF に比べ、しなやかさのある GF は高いエネルギーを吸収し、その効果は耐衝撃性の高い KF とのハイブリッド化により約 2 倍にまで高めることができると考えられる。

なお、図示しなかったが、CF 材および GF 材における雰囲気温度が変化した場合の高速衝撃全エネルギー値の変化はほとんどなかった。

d. 破壊じん性試験

複合材料の衝撃・破壊特性において、試料が衝撃・破壊を受け止める最大荷重による評価の他に、高速衝撃試験および破壊じん性試験のように最大荷重を受け止めた後の破壊過程およびエネルギー値または破壊形状やクラックの成長に対する検討も重要である。

一般に熱可塑性樹脂は室温において延性を示し、三点曲げ試験 (SENB 試験) (Fig. 13)¹¹⁾ におけるクラック先端でのクラック成長長さと比較し、大きな塑性変形やクレイズを形成することにより荷重を吸収する (大規模降伏)¹²⁾。このため脆性的なクラックは成長しにくく、線形的ではなく非線形的と考えられる。ここで、非線形破壊じん性値として、以下のように定義する。

$$J_{1c} = J_{el} + J_{pl} \quad (5)$$

$$J_{el} = (1 - \nu) 2 K_{1c} \quad (6)$$

$$J_{pl} = 2 A / \{B(W - a)\} \quad (7)$$

ここで、 J_{el} : 弾性的破壊値、 J_{pl} : 塑性的破壊値、 ν : 複合材の Poisson 比、 K_{1c} : 線形破壊じん性値⁹⁾、 A : 荷重一変位が囲む面積 (破壊に要するエネルギー量)、 B : 試料の幅、 W : 試料の厚さ、 a : 初期クラックの長さである。

Fig. 14 Load L vs. deflection d plots and schematic diagram of the propagation of the crack after the maximum load for various kinds of fibers reinforced composites

ここで、 A の値を厳密に決定することは難しく、本報では、最大荷重までのエネルギーは弾性的破壊に要されるもの（全てがそうとは限らない）と仮定し、最大荷重値から最大荷重値の5%に達するまでの面積を塑性破壊に要されるエネルギー量 A とした。

Fig. 14 に破壊じん性試験片の未強化 PA6 材、各種繊維強化材の V_f = 約 10% 材の荷重と変位の関係を示す。大荷重を受け止め、高い弾性率を示すものの、破断荷重値以上の荷重に耐えることができない CF 材、CF 材に類似しているが最大荷重後 CF に比べて緩やかな荷重減少を示す GF 材、そして最大荷重値以後の荷重値の緩やかな減少を示す KF 材というように強化繊維自身の特徴が大きく現れている。これらの複合材に比べ、未強化 PA6 材は低い最大荷重値を示すものの、荷重値の減少は大変緩やかであり、大きな

延性破壊を示すことがわかる。

複合材料の破壊過程は強化繊維の力学的特性に大きく依存している。CF は破壊に際して繊維自身の伸びが非常に小さいため、樹脂自身の大変形についていけず、最大荷重後に急激な破断を起こす。また、強化繊維と樹脂との界面に応力集中が起こり、複合材全体が小さな変形下で急激に破壊する。GF では幾分、繊維自身の破断伸びが大きく、クラックの成長を止める役割をする。さらに KF では繊維自身の高い引張強さおよび破断ひずみがあるため、破壊の進展を食い止めるのに大きな効果がある。これらの破壊状態は Figs. 7, 8 から推測できる。なお、未強化 PA6 材 (Fig. 14 中の○印) の場合には応力の増加と共にクラックの開口部を大きくひずみが広がっていくが、クラックの長さはほとんど変化しない。

Fig. 15 Relationship between fracture toughness value J or J_{1c} and volume fraction of fiber V_f for various kinds of fibers reinforced composites

また、クレイズに関しても複合材においては強化繊維の周りから発生しだすのに対し、PA6 材ではクラックの先端から荷重の増加に対し、ゆっくり広がっていく。それは強化繊維と樹脂との界面の濡れ性および接着性が大きく関係していると思われる。

ナイロン 6.6 をガラス短繊維で強化した複合材では、引張応力により、まず繊維端部に応力が集中し、ボイドが発生、ひずみの増大と共にボイドが大きくなり、繊維に沿って成長し、次いで繊維間にクレイズが拡大し、破壊に至る。また、繊維方向の破壊は繊維の破断点または繊維端より発生し、繊維方向と異なる応力に対しては繊維間の薄層部分に破壊の発生点が生じるとの報告がある¹³⁾。この接着性に関して、強化繊維と樹脂との界面の化学的要素もあるが、強化繊維とマトリックス樹脂の力学的延性の違いが大きく影響していると思われる。Fig. 14 中に各複合材料のクラック進展挙動の模式図を示した。

Fig. 15 (a) に各種繊維強化複合材の非線形破壊じん性値 J_{1c} 、弾性的破壊値 J_{el} および塑性的破壊値 J_{pl} と強化繊維体積分率 V_f の関係を示す。図より本実験の試料は弾性的破壊要素よりも塑性的破壊要素が支配的であることがわかる。また、Fig. 15 (b) に各種繊維強化複合材における非線形破壊じん性値 J_{1c} と強化繊維体積分率 V_f の関係を示すが、CF および GF 材では V_f の影響はほとんど無く、全体的に低い値を示す。KF 材では $V_f=5\%$ で PA6 材と同等の値を示し、全体的に高い値であった。なお、図示しないが、CF または GF の KF ハイブリッド材では双方とも KF の V_f 量が支配的で、CF および GF 材に対して大きな J_{1c} の向上を与えた。

4. 結 言

「分繊飛動装置」により調製された複合マットを積層・圧縮成形した複合材料の成形性および衝撃、破壊特性を中心とした力学的特性を調べた結果、以下のよう結果を得た。

- ① 「分繊飛動装置」による複合マット調製は、強化繊維の種類のかんに関わらず、マトリックス樹脂繊維と均一かつ容易に混合でき、形態保持性に優れているため、成形のための取り扱いが容易である。
- ② 圧縮成形温度を適当に選択することにより、短い時間で良好な成形品が得られた。

③ 「分繊飛動装置」により複数の強化繊維を組み合わせたハイブリッド複合マットの調製は容易にできる。

④ 強化繊維およびその充填量を適切に選択することにより、高強度、高弾性率を保持しつつ、高じん性をもつマトリックス樹脂である PA6 に匹敵する高衝撃・高破壊じん性をもつ複合材料の調製が可能であった。

⑤ 衝撃・破壊じん性は、強化繊維とマトリックス樹脂間の界面状態の影響より強化繊維自身の特性の影響の方が大きい。

⑥ 各種力学的特性中で破壊じん性に対する強化繊維特性の影響が最も顕著に現れ、本実験では KF 強化は高い効果があることがわかった。また、破壊挙動の観察結果と J 値の傾向がほぼ一致したため、非線形破壊じん性値 J_{1c} を弾性的破壊値と塑性的破壊値との和として定義し、これらの J 値を比較する方法は有効である。

⑦ 比較的じん性のある試料を用いた破壊じん性試験によりクラックの成長およびクレズの進展が観察でき、強化繊維と樹脂との界面状態と破壊のメカニズムを関係づけるのに有効な手段であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 的場 哲：日本複合材料学会誌，19(1)，3(1993)
- 2) 野村 昌：日本複合材料学会誌，18 (6)，219 (1992)
- 3) 特 89917 (特公昭 52-26893)
- 4) 特願平 3-94801
- 5) 長塚惟宏，青木栄次，北野 武：日本繊維学会第 45 回年次大会研究発表論文集，20 (1992)
- 6) 君島謙二，大柳 康，北野 武，長塚惟宏，許東燮，李明雄：成形加工 93，129 (1993)
- 7) 君島謙二，大柳 康，北野 武，長塚惟宏，李明雄：レオロジー討論会，p.27 (1993)
- 8) Hukuda, H. and Kawata, K.: *Fiber Sci. Technol.*, 7, 207 (1974)
- 9) 高分子学会編：高性能高分子系複合材料，99 (1990)
- 10) レオメトリックス社カタログ (高速衝撃試験)
- 11) ASTM E 813, Standard Test Method for J_{1c} a Measure of Fracture Toughness
- 12) 成澤郁夫：プラスチックの破壊靱性，36，38，80 (1993) シグマ出版
- 13) 高分子学会編：高性能高分子系複合材料，206，207 (1990)