

耐熱性 CFRP 積層板の層間はく離高温破壊靱性*

植 松 美 彦^{*1}, 北 村 隆 行^{*2}
大 谷 隆 一^{*2}, 辰 巳 太 郎^{*3}Temperature Dependence of Delamination Fracture Toughness
of CF/PEEK and CF/PMR-15 LaminatesYoshihiko UEMATSU, Takayuki KITAMURA,
Ryuichi OHTANI and Taro TATSUMI

The effect of temperature on fracture toughness was investigated using Double Cantilever Beam (DCB) specimens of two kinds of unidirectional CFRP: APC-2 (fiber: AS4, matrix: poly-ether-ether-ketone (PEEK)) and T800H/PMR-15 (fiber: T800H, matrix: polyimide (PMR-15)). The tests were conducted at temperatures from 293 K to 523 K and 293 K to 573 K for APC-2 and T800H/PMR-15, respectively. The fracture toughness of APC-2 increased up to 473 K due to larger ductility of matrix, while it decreased at higher temperatures because of the matrix creep. On the other hand, fracture toughness of T800H/PMR-15 was not influenced by the matrix creep even at 573 K, though the toughness was lower than that of APC-2.

Key Words: Composite Material, Reinforced Plastics, Delamination, Fracture Toughness, CFRP, PEEK, Polyimide, High Temperature, Energy Release Rate

1. 結 言

近年, 炭素繊維強化プラスチック(CFRP)が, とくに航空宇宙分野で金属材料に変わる新素材として実用化されつつあり, 一部では 1 次構造材としても使用されている。構造材としての安全性や信頼性を確保し, 優れた材料を開発するためには, CFRP の強度特性および破壊機構を解明することが重要である⁽¹⁾⁽²⁾。一方, 大気圏内での超音速巡航や大気圏への再突入などが想定される先進航空機では, 空力加熱により機体表面だけでなくその構造材まで高温にさらされる。したがって, 高温条件下でも十分な強度をもつ CFRP の開発が重要となるが, CFRP の高温強度に関する研究はほとんどない⁽³⁾⁽⁴⁾。また, CFRP は積層構造をもつため層間はく離が主要な破壊モードになると考えられる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

そこで, 本研究では高温条件下での使用が有望視される 2 種類の耐熱性エンジニアリングプラスチックをマトリックスとする一方向強化 CFRP 積層板を用

いて, 高温下におけるモード I 層間はく離破壊靱性について検討した。

2. 供試材および試験方法

供試材は, 熱可塑性樹脂ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を炭素繊維(AS4)で一方向に強化した CFRP(APC-2, ICI 社製)と, 熱硬化性樹脂ポリイミド(PMR-15)を炭素繊維(T800H)で強化した CFRP(T800H/PMR-15, 横浜ゴム製)である。材料の積層構造およびマトリックスのガラス転移温度, 融点等を表 1 に示す。図 1 に示す DCB 試験片を繊維方向とき裂伝ば方向が一致するように積層板より切り出した。板厚はそれぞれ 6 mm(AS4/PEEK), 5.6 mm(T800H/PMR-15)であり, 積層数は 48 層(AS4/PEEK), 40 層(T800H/PMR-15)である。初期き裂は成形時にユピレックスフィルムを層間に挿入することにより導入した。初期き裂長さは AS4/PEEK の場合 50 mm とし, T800H/PMR-15 の場合には 45 mm とした。なお, ユピレックスフィルムの厚さは AS4/PEEK で 13 μ m, T800H/PMR-15 で 7.5 μ m と強化繊維の直径と同程度であるので, フィルムを初期き裂と考えても差し支えないと考えられる。

試験には, 赤外線加熱炉を具備した電気・油圧サー

* 原稿受付 平成 5 年 4 月 20 日。

^{*1} 准員, 京都大学大学院 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)。^{*2} 正員, 京都大学工学部。^{*3} 三菱自動車工業(株) (〒108 東京都港区芝 5-33-8)。

表 1 供試材料の積層構成およびマトリックスの性質

	Matrix	Fiber	Volume fraction of fiber:Vf	Constituent of laminate	Temperature at glass transition point:Tg	Temperature at melting point:Tm	Cristallinity
APC-2 (ICI)	PEEK	AS4	62%	(0)48	413K	603K	34%
T800H/PMR-15 (横浜ゴム)	PMR-15	T800H	60%	(0)40	623K	—	—

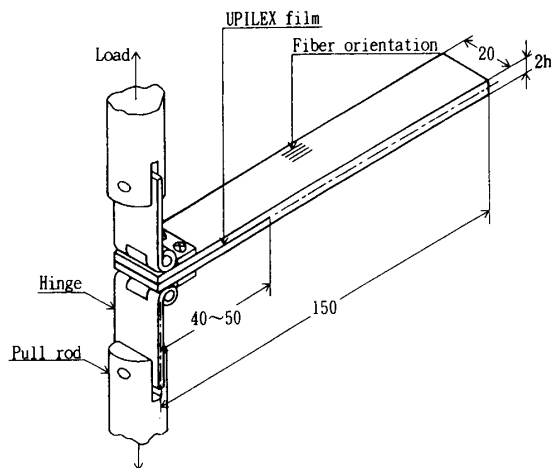


図 1 DCB 試験片(寸法は mm)

ボ式疲労試験機を用いた。試験片端にヒンジをネジ止めし、ヒンジの他方を試験機のプルロッドにピンを介して固定した(図1)。試験温度は試験片の2箇所に取り付けたアルメル・クロメル熱電対を用いて測定し、試験部が ± 3 Kの範囲に入るよう制御した。き裂は、炉に設けた観察窓より測微顕微鏡で試験中随時観察し、あらかじめ試験片側面につけておいたマーカとき裂先端との相対位置によりき裂長さを決定した。き裂長さは荷重線からき裂先端までの距離とし、き裂先端を識別するため試験片側面に白色塗料を薄く塗布した。試験温度は、AS4/PEEKでは293 K(20°C), 323 K(50°C), 373 K(100°C), 423 K(150°C), 473 K(200°C), 523 K(250°C)の6種類とし、T800H/PMR-15では293 K(20°C), 373 K(100°C), 473 K(200°C), 573 K(300°C)の4種類とした。試験は変位制御で実施し、開口変位速度をAS4/PEEKでは1 mm/min, T800H/PMR-15では0.5 mm/minとした。なお、AS4/PEEKでは473 Kにおいて開口変位速度が0.1 mm/min, 10 mm/minの試験, T800H/PMR-15では573 Kにおいて0.1 mm/min, 1 mm/minの試験も行った。開口変位は試験片つかみ部のストローク変位 δ として測定・制御し、荷重 P と δ の関係をX-Yレコーダに記録した。

DCB 試験片におけるコンプライアンス λ とき裂長

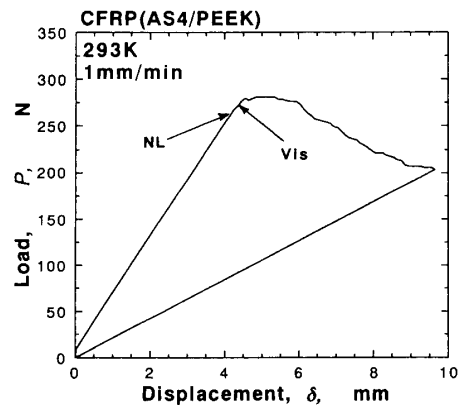


図 2 荷重変位曲線(温度 293 K, 開口変位速度 1 mm/min, AS4/PEEK)

さ l の関係は次式で与えられる⁽⁷⁾。

$$\lambda^{1/3} = C_0 + C_1 \times \frac{l}{h} \quad \text{..... (1)}$$

ここで、 $2h$ は試験片厚さである。各供試材について、別途用意した試験片を用いて各温度におけるコンプライアンス $\lambda(=\delta/P)$ を測定した。カミソリによりき裂を順次伸ばして λ を測定し、式(1)の材料定数 C_0 および C_1 を決定した。また、試験終了後破面に金蒸着を施し、走査型電子顕微鏡を用いて破面の観察を行った。

3. 試験結果および考察

3・1 AS4/PEEK の破壊靱性 AS4/PEEK の293 Kにおける P - δ 曲線を図2に示す。293 Kおよび323 Kでは測微顕微鏡により観察したき裂伝ば開始点(Vis点)の直前で非線形領域が現れ始める(NL点)。一方、373 K以上ではVis点以前に明確な非線形領域への移行が確認できなかった。

図3は、 P - δ 曲線から得られたエネルギー解放率 G とき裂伝ば量 Δl の関係を表す。ここで、エネルギー解放率 G は次式により評価した。

$$G = \frac{P^2}{2B} \times \frac{d\lambda}{dl} \quad \text{..... (2)}$$

P は荷重、 B は試験片幅である。各試験温度においてき裂の伝ばとともにエネルギー解放率の上昇が見られ、き裂が10 mm程度進展した後エネルギー解放率

はほぼ一定となる。これは、初期き裂ではファイバブリッジングは存在しないが、き裂の伝ばとともに形成されてき裂伝ば抵抗が上昇するためである⁽⁵⁾。き裂が 10 mm ほど伝ばすると、き裂後方のブリッジング状態は定常となり、 G の変化も一定となると考えられる。293 K でのき裂伝ば開始時のエネルギー解放率は AS4/PEEK で約 1500 N/m である。従来のエポキシをマトリックスとする一方向強化 CFRP (T 300/2500) は、き裂伝ば開始時とき裂伝ば中ではエネルギー解放率にほとんど差がなく、その値は約 160 N/m と報告されている⁽⁸⁾。したがって、AS4/PEEK のき裂伝ば抵抗はエポキシ基 CFRP のほぼ 10 倍となっている。

図 4 は AS4/PEEK の開口変位速度 1 mm/min の場合のき裂伝ば開始時 ($\Delta l=0$ mm) およびき裂が伝ばしエネルギー解放率がほぼ一定となった時点 ($\Delta l=20$ mm) での試験温度とエネルギー解放率の関係である。ここで、き裂伝ば開始点としては、 P - δ 曲線上の Vis

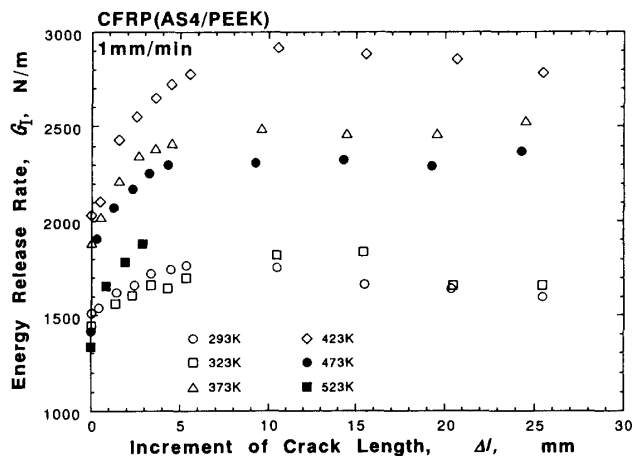


図 3 き裂伝ば抵抗曲線(開口変位速度 1 mm/min, AS4/PEEK)

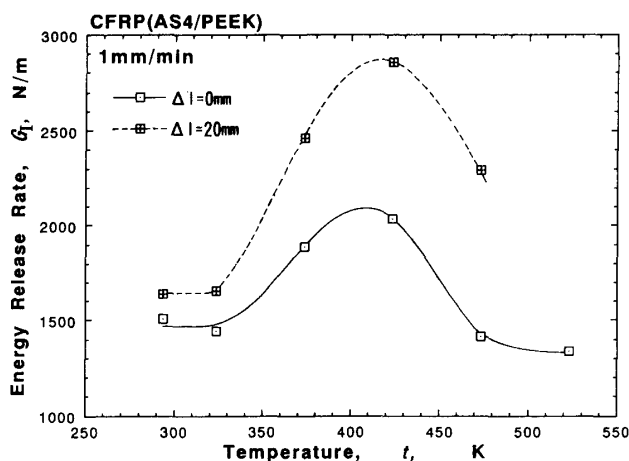


図 4 破壊靱性の温度依存性(AS4/PEEK)

点とした。温度が高くなるに従い破壊靱性は上昇していることがわかる。高温における破壊靱性の向上は熱可塑性マトリックス PEEK の延性化によるものと考えられる。また、373 K 以上の高温域では $\Delta l=0$ mm と $\Delta l=20$ mm の間でその破壊靱性に大きな差が生じている。これは高温によってマトリックスが高靱性化するだけでなく、ブリッジングの影響が増加していることを示している。破壊靱性の上昇は 423 K 近傍で最高値を示すが、温度が 473 K になると急激に低下する。なお、523 K で行った試験は高温による試験片の強度不足により、き裂が 3 mm 程度伝ばした時点で折損したため、 $\Delta l=20$ mm における測定点はない。また、すでに報告したように、AS4/PEEK は高温下(473 K 近傍)ではマトリックスのクリープ変形によって層間はく離クリープき裂が進展する⁽³⁾。したがって 473 K 以上でのエネルギー解放率の低下はクリープ成分の混入が大きな影響を与えているものと考えられる。

破壊靱性に及ぼすクリープの影響を調べるため、試験温度を一定とし開口変位速度を変化させて試験を行った。AS4/PEEK を用いて試験温度を 473 K とし開口変位速度を 0.1 mm/min, 1 mm/min, 10 mm/min とした場合のエネルギー解放率 G とき裂伝ば量 Δl の関係を図 5 に示す。開口変位速度が遅いほど破壊靱性は低下している。クリープが時間依存性の変形であることを考えれば、開口変位速度が遅いほどその影響が大きくなると考えられる。したがって、473 K 以上で破壊靱性が低下したのはクリープが原因であることがわかる。

図 6 (a), (b) に AS4/PEEK の試験温度 293 K および 473 K, 開口変位速度 1 mm/min で行った試験片破面の様相を示す。293 K の場合には、炭素繊維の露出が見られないマトリックス破壊が観察された。一方、

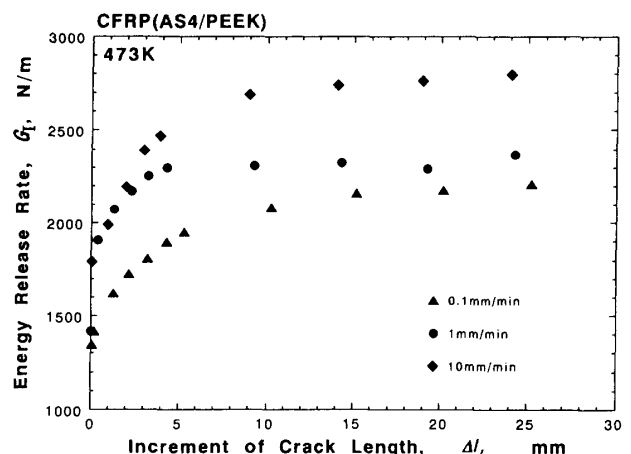


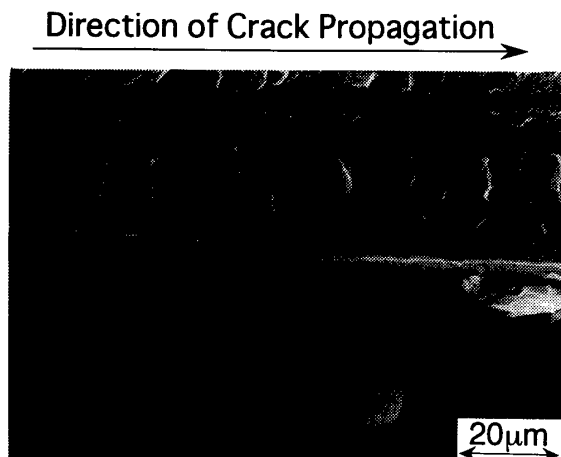
図 5 き裂伝ば抵抗曲線(温度 473 K, AS4/PEEK)

473 K では露出した繊維が観察され、繊維とマトリックスの界面における破壊が支配的である。373 K 以上の温度ではこのような界面破壊が主体であった。一方、AS 4/PEEK の高温クリープ下の層間はく離は、マトリックスのクリープ変形による界面破壊によって引き起こされることを明らかにしている⁽³⁾。したがって、図 6 (b) の破面は、本試験においても高温におけるマトリックスのクリープ変形が界面破壊を引き起こしていることを示しており、上述の開口変位速度に関する考察と対応している。

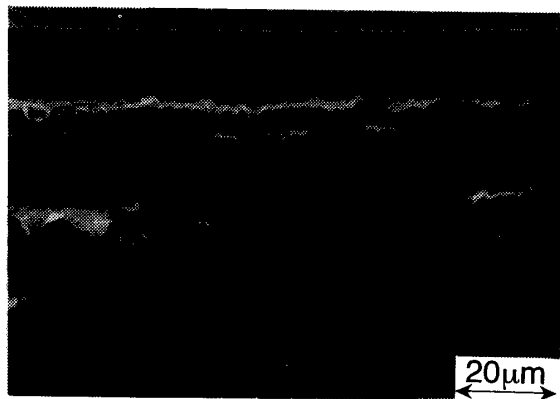
3・2 T800H/PMR-15 の破壊靱性 図 7 (a), (b) は T800H/PMR-15 の 293 K および 473 K における $P-\delta$ 曲線である。293 K では最大荷重点に至るまで線形性が保たれ最大荷重に達した時点でき裂の伝ばにより荷重が急激に減少している。また、473 K では最大荷重点直前に NL 点が現れ、最大荷重点を過ぎた後で Vis 点が現れる。これは 373 K の場合も同様である。573 K の場合には明確な NL 点は確認できなかった。

た。

T800H/PMR-15 における $G-\Delta l$ 関係を図 8 に示す。この抵抗曲線の形は AS4/PEEK のそれと異なっている。すなわち、き裂伝ば初期のエネルギー解放率はき裂伝ば開始時とほとんど変わらないが、き裂が約 5 mm 伝ばした後は上昇し続け、AS4/PEEK のように一定値に収束しない。き裂伝ば抵抗の上昇はおもに炭素繊維のブリッジングによるとされている⁽⁶⁾。したがって両材でブリッジングの影響が異なると推測されるが、詳細についてはさらに検討が必要である。また、473 K 以下ではき裂伝ば抵抗に大きな差はなく、温度依存性が認められない。573 K ではき裂伝ば開始直後は破壊靱性に大差はないが、 Δl が 5 mm を越えると急激にき裂伝ば抵抗が上昇している。き裂伝ば開始時におけるエネルギー解放率は 293 K~573 K の範囲で約 200 N/m とエポキシ基 CFRP (T 300/2 500) とほぼ同等であるが、573 K の高温においても靱性が低下しない。

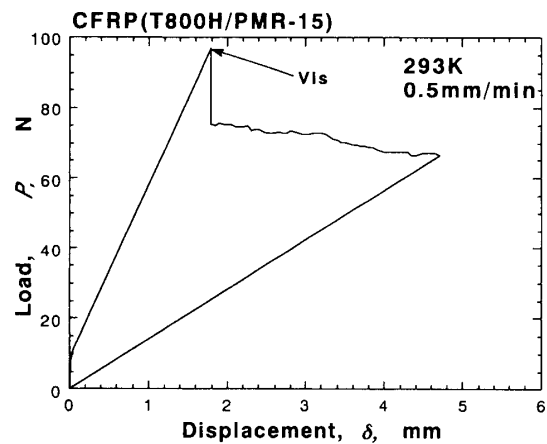


(a) 293 K

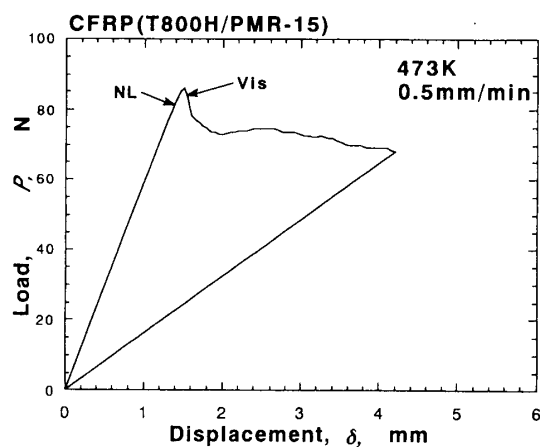


(b) 473 K

図 6 破面の走査型電子顕微鏡写真
(開口変位速度 1 mm/min, AS4/PEEK)



(a) 293 K



(b) 473 K

図 7 荷重変位曲線(開口変位速度 0.5 mm/min, T800H/PMR-15)

図 9 に T800H/PMR-15 の開口変位速度 0.5 mm/min の場合のエネルギー解放率と試験温度の関係を示す。T800H/PMR-15 では AS4/PEEK のようにき裂伝ば中のエネルギー解放率が一定とはならないので、き裂伝ば中の破壊靱性を評価することはできない

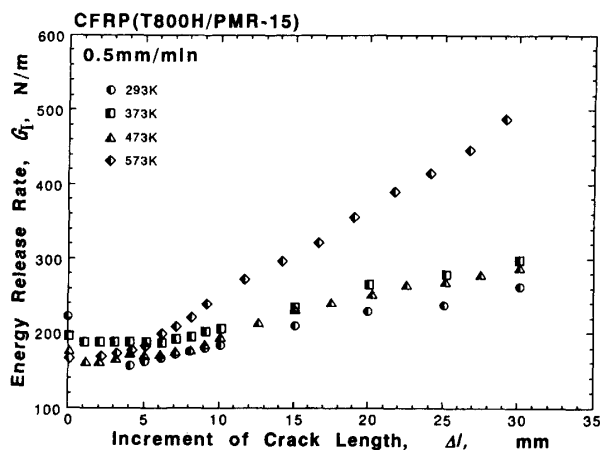


図 8 き裂伝ば抵抗曲線(開口変位速度 0.5 mm/min, T800 H/PMR-15)

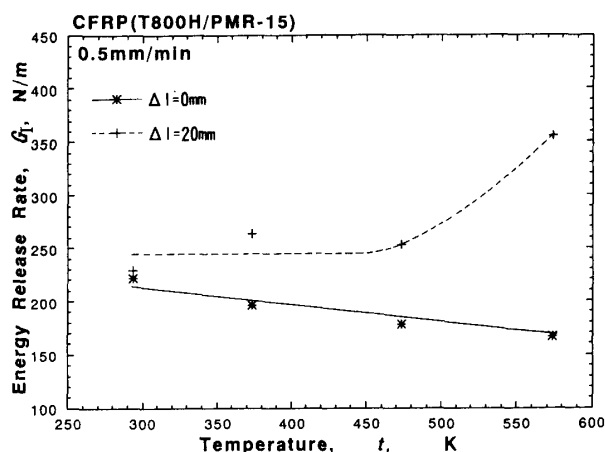


図 9 破壊靱性の温度依存性(T800H/PMR-15)

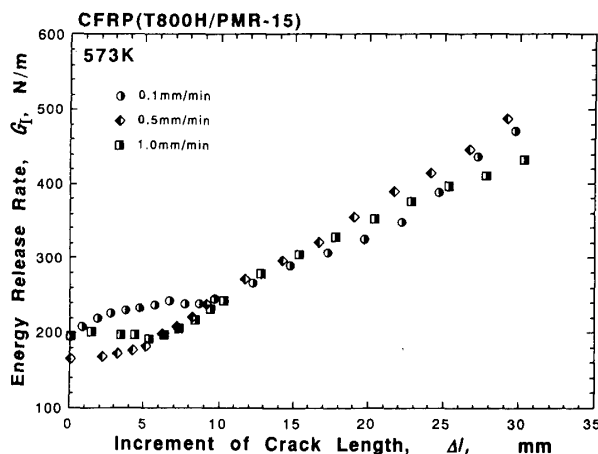
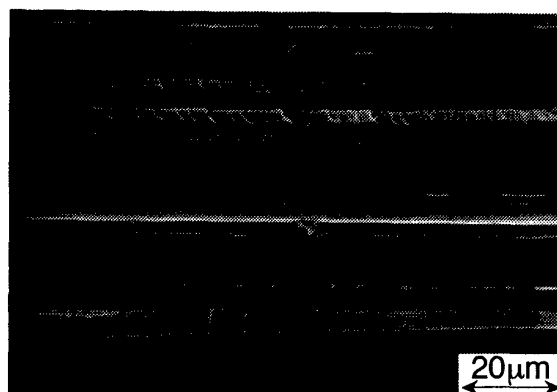


図 10 き裂伝ば抵抗曲線(温度 573 K, T800H/PMR-15)

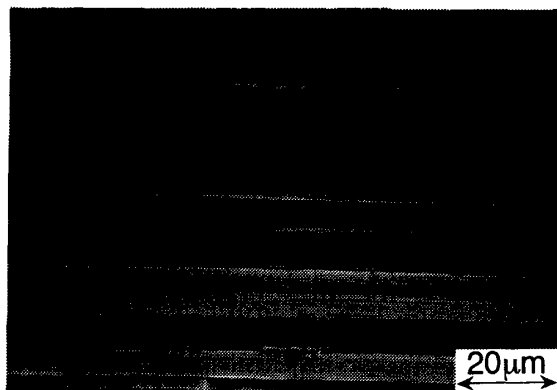
が、比較のためき裂伝ば開始時($\Delta l=0$ mm)と合わせて $\Delta l=20$ mm の場合を示した。T800H/PMR-15 のき裂伝ば開始点としては、 P - δ 曲線上の Vis 点とした。き裂伝ば開始時におけるエネルギー解放率は温度とともに若干減少傾向を見せるが、その温度依存性は AS4/PEEK に比べ小さい。

T800H/PMR-15 を用いて温度 573 K, 開口変位速度を 0.1 mm/min, 0.5 mm/min, 1 mm/min とした場合の G - Δl 関係を図 10 に示す。T800H/PMR-15 は開口変位速度が変化してもその破壊靱性はほとんど変わらない。T800H/PMR-15 は AS4/PEEK より破壊靱性値は低いものの、AS4/PEEK の適用が不可能となる 573 K 以上でも十分な靱性を有し、573 K においてもクリープの影響を受けず、開口変位速度による靱性の低下がない。図 11(a) および (b) に T800H/PMR-15 の試験温度 293 K および 573 K, 開口変位速度 0.5 mm/min で行った試験片破面の様相を示す。(a), (b) とともにマトリックス破壊と、繊維-マトリッ

Direction of Crack Propagation



(a) 293 K



(b) 573 K

図 11 破面の走査型電子顕微鏡写真(開口変位速度 0.5 mm/min, T800H/PMR-15)

クス界面における破壊が混在しており、温度による違いはほとんど見られない。

4. 結 言

AS4/PEEK 積層板および T800H/PMR-15 積層板のモード I 層間はく離破壊靱性試験を前者は 293 K ~ 523 K, 後者は 293 K ~ 573 K の温度下で行い、次の結果を得た。

4.1 AS4/PEEK

(1) 温度が高くなるとともに破壊靱性は上昇し、423 K 近傍で最大値を示した後、さらに高温では低下する。また、293 K における破壊靱性はエポキシ基 CFRP (T300/2 500) に比べ、ほぼ 10 倍の値を示す。

(2) 473 K における試験では、き裂開口変位速度 δ が小さくなるほど破壊靱性は低下する。これは、マトリックスのクリープ変形が破壊靱性を低下させていることを示している。

(3) き裂の伝ばとともに、き裂伝ば抵抗は大きくなる。これは、き裂後方に形成されるファイバブリッジングの影響と考えられる。ただし、き裂が 10 mm ほど伝ばすると、き裂伝ば抵抗は一定となり、ブリッジング状態が定常化するようである。また、高温ではブリッジングの影響が大きい。

(4) 293 K および 323 K ではマトリックス破壊が主体であり、373 K 以上ではマトリックスのクリープ

変形による界面破壊が主体である。

4.2 T800H/PMR-15

(1) 破壊靱性はエポキシ基 CFRP (T300/2 500) とほぼ同じ値を示すが、その温度依存性は小さく、573 K の高温下でも靱性の低下がない。

(2) 573 K においても破壊靱性は δ に依存せず、クリープの影響がない。

(3) 試験温度によらず、き裂伝ばとともに破壊靱性は上昇を続ける。これもファイバブリッジングの影響であると思われる。とくに、573 K においてはき裂の伝ばに伴う破壊靱性の上昇が著しい。

(4) 破面はマトリックス破壊と繊維とマトリックスの界面破壊が混在しており、試験条件による違いは見られない。

文 献

- (1) 影山, 材料, **39**-438 (1990), 325-330.
- (2) Keary, P. E. and Ilcewicz, L. B., *J. Comp. Mat.*, **19** (1985), 154-177.
- (3) 大谷・北村・森田・山田・北條, 機論, **57**-535, A (1991), 556-562.
- (4) 大谷・北村・植松・大塚, 材料, **42**-472 (1993), 59-64.
- (5) 張・金原・影山・大沢, 材料, **41**-467 (1992), 1292-1298.
- (6) 北條・田中・Gustafson・Cradin・剣持, 機論, **56**-526, A (1990), 1327-1334.
- (7) 影山・小林・野中, 機論, **53**-494, A (1987), 1898-1904.
- (8) 影山・金春・大沢・北條, 日本造船学会論文集, **168** (1992), 499-508.