

層間剪断破壊靱性試験による繊維強化プラスチック ス複合材料の劣化特性の評価

武田, 展雄
九州大学応用力学研究所 : 助教授

東藤, 貢
九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 修士課程

桜田, 泰弘
九州大学応用力学研究所 : 助手

高橋, 清
九州大学応用力学研究所 : 教授

<https://doi.org/10.15017/4785235>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 66, pp.295-302, 1988-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



層間剪断破壊靱性試験による繊維強化プラスチック 複合材料の劣化特性の評価

武 田 展 雄* 東 藤 貢†
桜 田 泰 弘‡ 高 橋 清§

概 要

電子線照射を受けた CFRP, GFRP 積層板の劣化挙動を, ENF 試験による Mode II 層間破壊靱性 G_{IIC} により評価し, 破壊面の電顕による微視的観察と合わせ, 照射劣化のメカニズムを検討した. GFRP では, 照射による樹脂の劣化に加え, 主として繊維・樹脂界面の脱接合に基因する G_{IIC} の急激な減少が見られたのに対し, CFRP では, 界面の劣化は見られず, 樹脂の脆化によると思われる G_{IIC} のわずかな減少が見られた. 照射による層間破壊靱性低下は強度低下よりも大きいことから, 層間破壊靱性による照射劣化評価の重要性が指摘された.

Key words: Fiber-reinforced plastics composites, Radiation effects, End notched flexure test, Mode II interlaminar fracture toughness, Degradation mechanisms

1. 序 論

繊維強化プラスチック複合材料 (FRP) はその応用の拡大に伴い, 苛酷な環境下で使用されるようになってきており, その劣化が問題となっている. 最近では, 放射線を受ける環境下でも使用され始めている. 特に, 長期間の使用が要求される場合には放射線劣化が重要な設計因子になると予想されるため, 放射線照射劣化の研究は注目を集めている. 第一に, 宇宙環境下では CFRP を中心とした先端複合材が人工衛星構体, 通信用アンテナ, 太陽光反射体などの大型宇宙構造用材料として使用されつつある. これらの材料は高真空, 高温-低温熱サイクルなどの苛酷条件に加え, 紫外線, 陽子線, 電子線などの照射を受ける^{1)~5)}. たとえば, 静止軌道では 30 年の寿命中, 最悪の場合 10,000 Mrad 相当の照射を受けると推定されている⁴⁾. 第二に, 核融合炉環境下では GFRP が液体ヘリウムに浸された超電導マグネット用

* 九州大学助教授, 応用力学研究所 (現東京大学助教授, 先端科学技術研究センター)

† 九州大学大学院総合理工学研究科修士課程 (高エネルギー物質科学専攻)

‡ 九州大学助手, 応用力学研究所

§ 九州大学教授, 応用力学研究所

の電気絶縁材として一部実用化しているのに加え、FRP は熱絶縁材、液体ヘリウム容器、断熱支持材などとしても期待されている⁶⁾⁷⁾。この場合は極低温、繰返し負荷などに加え、ガンマ線や中性子線などの照射を受ける^{8)~13)}。炉の設計方法にも依存するが、10,000 Mrad 程度の照射を受けるという見積りもある。耐放射線性に優れた FRP が開発されれば、核融合装置自体のコンパクト化、長寿命化も期待できる。

FRP の照射劣化に関する研究は最近盛んになってきているが^{1)~13)}、基礎となる劣化のメカニズムはあまり明らかにされていない。筆者の一人ら¹¹⁾は電子線照射劣化した CFRP、GFRP 積層板の引張り層間剪断強度を測定し、3点曲げ試験結果と比較するとともに、破壊面の微視的観察により劣化のメカニズムの解明を試みた。しかしながら、実用材として用いるためには、強度評価のみでは不十分であり層間破壊靱性も評価しておかねばならない。本報告では、同じ条件の電子線照射を受けた CFRP、GFRP 積層板の Mode II 層間破壊靱性を求め、その破壊面の微視的観察と合わせ、層間破壊靱性という立場から照射劣化のメカニズムを議論する。ごく最近 Funk and Sykes⁵⁾は CFRP の Mode I および混合モードの層間破壊靱性に及ぼす電子線照射効果に関する論文を発表している。

2. 実 験

2.1 実験材料

実験材料としては、ガラスまたはカーボクロス強化エポキシ積層板（以下各々 GFRP、CFRP と示す）を用いた。ガラスクロスはカネボウテキストグラス® KS1210 E ガラス平織クロスを、カーボクロスはトレカ® #6142 平織クロス（クロス厚さは、各々約 0.09 mm、0.15 mm）を用いた。エポキシ樹脂としては比較的耐熱性に優れ、航空機用 CFRP プリプレグ用の樹脂の主流を占める 180°C 硬化タイプの TGDDM-DDS 系を用いた。エポキシ (TGDDM, Sumiepoxy® ELM-434)、硬化剤 (DDS) 共に主鎖に芳香環を持ち、耐放射線性も比較的良好である。ガラスクロスの表面処理剤としては汎用のシランカップリング剤 (γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) を用いたが、カーボクロスはエポキシサイジング剤により処理されたものを用いた。用いたシランカップリング剤は後述するように、あまり耐放射線性に優れているとは言えない。耐放射線性に優れたシランカップリング剤の研究開発も進められている¹⁴⁾。試験板の製作にあたっては、予めプリプレグシートを作り、積層後ホットプレス硬化させ、厚さ約 2 mm で 500 mm 四方の積層板を製作した。ただし、製作時に積層板中央面の一部分にテフロンシートを挟み、人工的な層間剝離き裂を導入している。GFRP、CFRP 共に繊維体積含有率 V_f は $58 \pm 2\%$ である。この積層板から繊維方向に平行に幅 6.5 mm、長さ 150 mm（人工き裂 50 mm を含む）の試験片を切り出した。

2.2 電子線照射方法

電子線照射には日本原子力研究所高崎研究所の Dynamitron IEA-300-25-2 型電子線加速器を用いた。冷却水を通したステンレス鋼盤上に、アルミ фольドで包んだ試験片（後出）を導電性接着剤で接着し、冷却しつつ加速電圧 3 MV、ビーム電流 0.835 A で照射した。試験片の平衡温度は $70 \pm 5^\circ\text{C}$ であ

り、エポキシ樹脂のガラス転移点より十分低い。吸収線量は 0.5 Mrad/s である。この線量は厚さ 125 μm の三酢酸セルロース (CTA) フィルムを電子線の有効飛程以上の厚さに積層して測定した深さ方向線量分布から求めた。本報告では、この線量率 $\times$ 照射時間をもって全吸収線量と表示する。

2.3 ENF 試験

FRP は、層間破壊を生じ易いことが大きな問題であるが、これまで半定量的なショートビーム法による層間剪断強度測定などによって層間破壊特性が評価されてきた。しかし、最近破壊力学的視野から、き裂進展抵抗値としての層間破壊靱性 (エネルギー放率) を用いて、Mode I、Mode II またはその混合モードによる定量的な層間破壊特性が評価されるようになってきた¹⁵⁾。

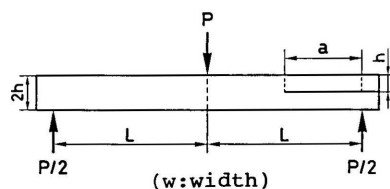


図1 ENF 試験片形状

ここでは、Mode IIにおける層間破壊靱性を測定する試験法として ENF (End Notched Flexure) 試験を用いた^{16)~18)}。図1に試験片形状を示す。積層板中央面には予め人工的に剥離を生じさせているが、自然な剥離き裂にするため、予負荷をかけてき裂を数 mm ほど進ませた状態から試験を始めた。ここで、厚さ $2h \approx 2 \text{ mm}$ 、幅 $w = 6.5 \text{ mm}$ であり、また、すべての試験においてスパン $L = 30 \text{ mm}$ 、き裂長さ $a = 15 \text{ mm}$ とし、クロスヘッド速度は 1 mm/min に設定して、三点曲げ試験を行った。荷重 P がある臨界荷重 P_c に達すると、ほぼ純粋な Mode II の応力状態¹⁸⁾ でき裂が不安定成長し始め、中央荷重点近くで停止する。実際の試験片は $2L = 60 \text{ mm}$ よりかなり長いので、一本の試験片で数回の測定が可能であった。荷重点変位 δ は、アナログ出力付きダイヤルゲージを用いて測定し、X-Yレコーダに P - δ 曲線を記録した。

なお、GFRP に関しては、吸収線量 0, 3,000, 4,000, 5,000, 6,000, 9,000 Mrad、CFRP に関しては、吸収線量 0, 3,000, 6,000, 12,000 Mrad について試験を行った。

3. 解 析 法

3.1 Mode II 層間破壊靱性

弾性梁理論によれば、ENF 試験片の Mode II ひずみエネルギー放率 G_{II} は次式で与えられる¹⁵⁾¹⁶⁾。

$$G_{II} = \frac{9P^2Ca^2}{2w(2L^3+3a^3)} \quad (1)$$

$$C = \frac{2L^3+3a^3}{8Ewh^3} \quad (2)$$

ここで、 $C(= \delta/P)$ はコンプライアンスであり、 E はスパン方向の曲げ弾性率である。

本解析では、三点曲げ試験で得られた P - δ 曲線より実験的にコンプライアンス C を求め、臨界荷重 P_c の測定値と合わせ、(1) 式より Mode II 層間破壊靱性 G_{IIC} を求めた。

3.2 弾性梁理論の適合性

コンプライアンス C を表す (2) 式は次のように変形できる。

$$C/C_0 = 1 + 1.5(a/L)^3 \quad (3)$$

$$C_0 = \frac{2L^3}{8Ewh^3} \quad (4)$$

ただし C_0 はき裂がない場合の梁のコンプライアンスである。弾性梁理論の適合性を調べるために $L = 30 \text{ mm}$ と固定し、 a を変化させコンプライアンスを測定した。図 2 にプロットした実測値は弾性梁理論に基づく (3) 式で十分近似できることがわかる。

以上の解析において考慮していない誤差要因としては、(a) き裂面間の摩擦、(b) 層間剪断変形、(c) 大たわみによる幾何学的非線形性、(d) き裂近くでの局所的な剪断応力 (歪) 集中などが重要である。文献⁽⁷⁾⁽¹⁸⁾を参考にすると、 G_{IIC} に対する (a)～(c) の効果は本論文で用いた

試験片では 5% 以下と見積られる。一方、(d) の効果は 10-20% 程度と推定される。しかし、いずれの場合も弾性梁理論による G_{IIC} ((1) 式) は安全側の評価となることから、ここでは (1) 式を用いて G_{IIC} を評価した。

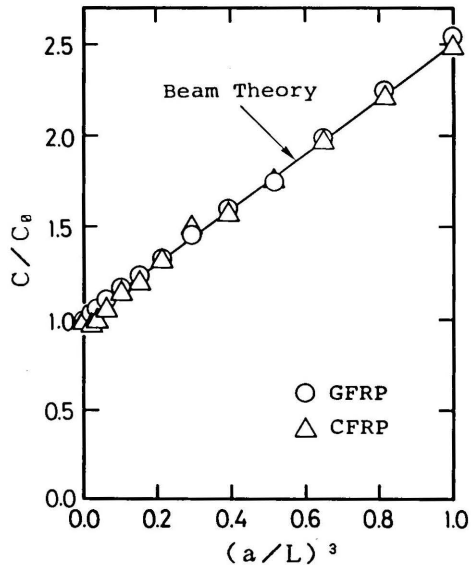


図 2 弾性梁理論の適合性

4. 実験結果と考察

図 3 に ENF 試験における $P-\delta$ 曲線の代表的な測定例を示す。CFRP では、照射によりコンプライアンスは増加するが、3,000 Mrad 以上の吸収線量にはあまり依存しない。また、最大変位は線量によらずほぼ一定であるが、最大荷重は照射により減少する。一方、GFRP では、コンプライアンスは線量に依存しないが、最大変位は CFRP とは異なり、線量の増加に伴い減少し、最大荷重も減少する。

Mode II 層間破壊靱性 G_{IIC} を吸収線量に対して図 4 に示す。CFRP では、未照射のものは $G_{IIC} = 0.73 \text{ kJ/m}^2$ 程度であるが、線量の増加と共に、 G_{IIC} はわずかに減少する。一方、GFRP では、未照射のものは $G_{IIC} = 1.2 \text{ kJ/m}^2$ で CFRP よりかなり大きい。線量の増加と共に G_{IIC} は急激に減少する。しかし、4,000 Mrad 以降は減少は緩やかになる。6,000 Mrad 程度以上では、 G_{IIC} の値は GFRP と CFRP とでほとんど同じになることは興味深い。文献 11) によれば、引張り層間剪断強度 τ_c は、CFRP では 35 MPa でほとんど線量に依存しない。また、GFRP は未照射の 60 MPa から、4,000 Mrad 照射で 48 MPa、9,000 Mrad 照射で 43 MPa と減少するが、 G_{IIC} に比べると減少率は小さい。このことは、照射による強度低下に比べ、層間破壊靱性低下の方が大きいことを示している。すなわち、強度のみで照射劣化を評価する

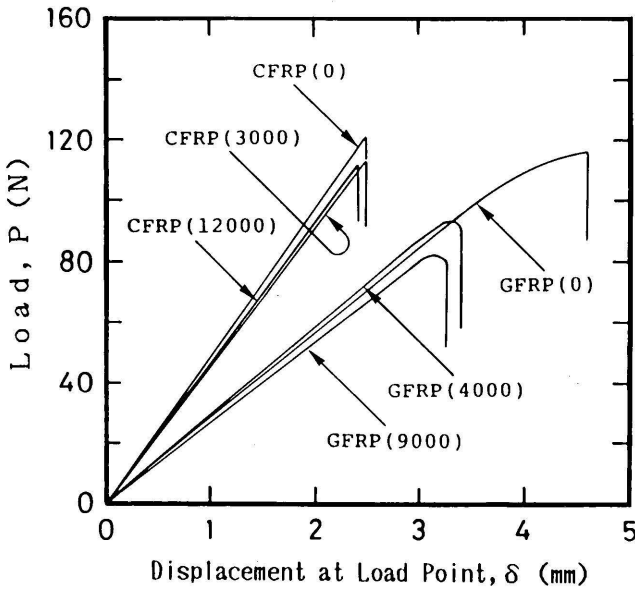


図3 荷重-荷重点変位曲線の代表例
() 内は吸収線量, 単位 Mrad

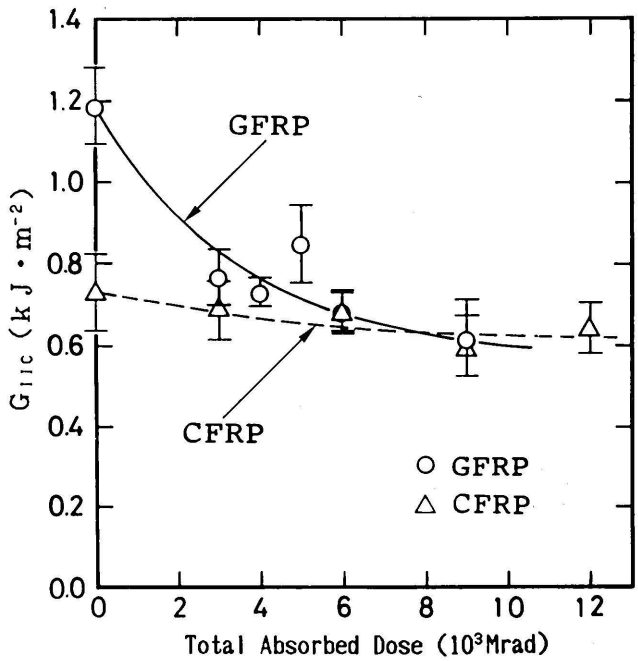
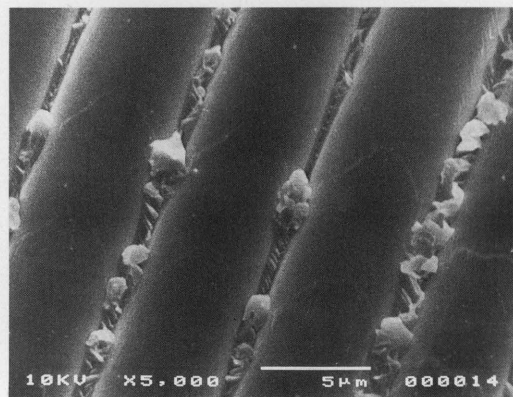
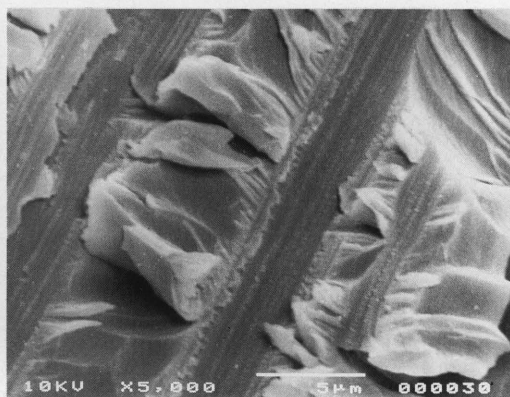


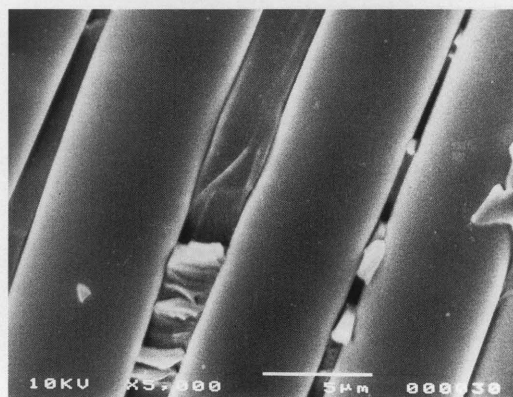
図4 Mode II層間破壊靱性 G_{IIc} の線量依存性



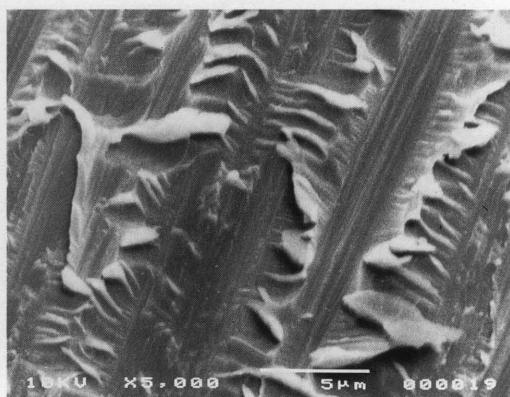
(a) GFRP (未照射)



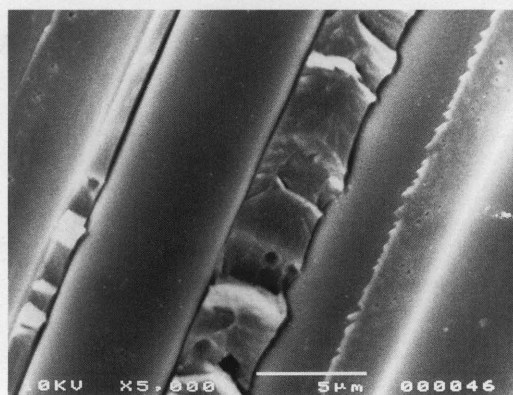
(d) CFRP (未照射)



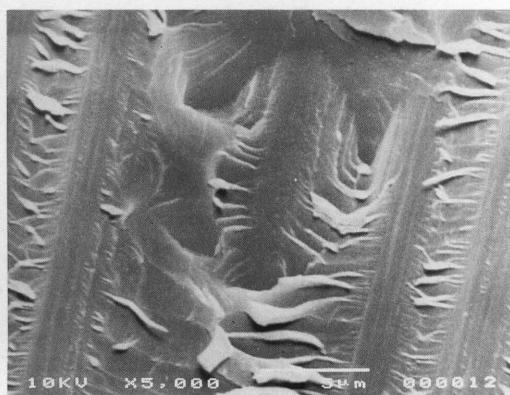
(b) GFRP (4,000 Mrad)



(e) CFRP (3,000 Mrad)



(c) GFRP (9,000 Mrad)



(f) CFRP (12,000 Mrad)

図5 層間剪断破壊した積層板中央面の走査型電子顕微鏡写真

ことは問題があり、層間破壊靱性評価の必要性が指摘できよう。

5. 破壊面の電顕による微視的観察と照射劣化メカニズムの検討

破壊面の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。未照射のGFRPでは、繊維と樹脂との接着は良いが、破壊は界面付近で生じている。露出した繊維には樹脂が残っており、剪断応力方向に傾斜した、ハックル状のパターンが見える。また、樹脂中にも同様のハックル状の脆性破壊が見られる。一方、9,000 Mrad照射したGFRPでは、繊維と樹脂との間に明瞭なすき間が見られ、接着が失われたことがはっきりとわかる。繊維表面には樹脂はほとんど残っておらず、シランカップリングが照射により結合力を失っている。また、樹脂は未照射の場合に比較して脆化している。中間の4,000 Mrad照射したGFRPは破壊の様相も両者の中間と言える。照射によりGFRPの G_{IIC} が急激に減少するのは、樹脂の靱性低下(脆化)に加え、主として繊維・樹脂界面結合の喪失によると考えられる。

次にCFRPでは、未照射、3,000 Mrad照射、12,000 Mrad照射試験片いずれのものも、繊維の露出はGFRPほどはなく、樹脂内破壊が主である。また、繊維と樹脂との接着は良く、照射の影響を受けていない。これは、繊維と樹脂との結合が、GFRPでは、シランカップリングによる化学的結合が主であるのに対し、CFRPでは、カーボン繊維表面上の凹凸に寄因する機械的、物理的結合が主であることによると考えられる。樹脂中にはGFRPと同様に、剪断応力方向に進行したハックル状の破壊が見られる。また、樹脂の破壊面は、照射によって平滑化し、脆化している。照射によりCFRPの G_{IIC} が多少減少するのは、主に、樹脂の靱性低下(脆化)によると考えられる。また、6,000 Mrad程度以上で G_{IIC} の値がGFRPとCFRPとでほぼ同じになるのは、 G_{IIC} に寄与するものがGFRPにおいても樹脂による抵抗のみになるためと推測されるが、詳細は今後の検討課題である。

6. 結 論

空气中で室温電子線照射を受けるFRPの劣化挙動をENF試験によるMode II層間破壊靱性 G_{IIC} により評価し、破壊面の電顕による微視的観察と合わせ、照射劣化のメカニズムを検討した。GFRPでは、照射による樹脂の劣化に加え、繊維・樹脂界面の脱接合(debonding)が主たる原因である G_{IIC} の減少が見られた。GFRPの耐放射線性を増すためには、基材の耐放射線性の向上とともに、界面の耐放射線性の向上が重要な課題である。一方、CFRPでは、照射による界面の劣化は見られず、樹脂の脆化によると思われる G_{IIC} のわずかな減少が見られた。また、照射による強度低下に比べ靱性低下の方が大きいことから、層間破壊靱性による照射劣化評価の重要性が指摘できる。現在、Mode I、混合モードの層間破壊靱性測定も行っており、次の機会に報告したい。

謝 辞

電子線照射に御協力いただいた日本原子力研究所高崎研究所宇田川昂氏、河西俊一氏に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Tenney, D. R. NASA CP 2251 (1981) 357.
- 2) Fornes, R. E., Memory, J. D. and Naranong, N.: J. Appl. Polym. Sci. **26** (1981) 2061.
- 3) Wolf, K. W., Memory, J. D., Gilbert, R. D. and Fornes, R. E.: J. Appl. Phys. **54** (1983) 5558.
- 4) Milkovich, S. M., Herakovich, C. T. and Sykes, G. F.: J. Comp. Mater. **20** (1986) 579.
- 5) Funk, J. G. and Sykes, G. F.: J. Compos. Tech. & Res. **8** (1986) 92.
- 6) Abdou, M. A.: J. Nucl. Mater. **72** (1978) 147.
- 7) Brown, B. S.: J. Nucl. Mater. **97** (1981) 1.
- 8) Nishijima, S. and Okada, T.: Cryogenics **18** (1978) 215.
- 9) Takamura, S. and Kato, T.: *ibid.* **20** (1980) 441.
- 10) Coltman, R. R., Jr. and Klabunde, C. E.: J. Nucl. Mater. **103/104** (1981) 717.
- 11) Egusa, S., Kirk, M. A., Birtcher, R. C., Hagiwara, M. and Kawanishi, S.: *ibid.* **119** (1983) 146.
- 12) Udagawa, A., Kawanishi, S., Egusa, S. and Hagiwara, M.: J. Mater. Sci. Letters **3** (1984) 68.
- 13) Takeda, N., Kawanishi, S., Udagawa, A. and Hagiwara, M.: J. Mater. Sci. **20** (1985) 3003.
- 14) Udagawa, A., Kawanishi, S. and Hagiwara, M.: private communication.
- 15) Carlsson, L. A. and Pipes, R. B.: *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, Prentice-Hall, Inc. (1987) Chap. 13.
- 16) Russel, A. J. and Street, K. N.: Proc. ICCM-IV (Tokyo), JSCM (1982) 279.
- 17) Carlsson, L. A., Gillespie, J. W., Jr. and Pipes, R. B.: J. Comp. Mater. **20** (1986) 594.
- 18) Gillespie, J. W., Jr., Carlsson, L. A. and Pipes, R. B.: Comp. Sci. Tech. **27** (1986) 177.

(昭和63年5月31日 受理)