



繊維強度低下に基づく複合材料の疲労損傷と高強度複合材料の開発に関する研究

日和, 千秋

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1991-10-07

(Date of Publication)

2007-09-10

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1576

(JaLCOI)

<https://doi.org/10.11501/3062327>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001576>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

繊維強度低下に基づく複合材料の疲労損傷と
高強度複合材料の開発に関する研究

平成3年8月

日和千秋

目 次

第 1 章 序 論	1
第 1 節 複合材料の疲労研究の歴史	1
第 2 節 複合材料の疲労研究の問題点	4
2-1 複合材料の疲労における繊維形態の影響	4
2-2 一方向複合材料の疲労	4
2-3 直交繊維複合材の疲労	5
2-4 平織ガラスクロス複合材の疲労強度	6
2-5 平織ガラスクロス複合材の残留強度	7
2-6 繊維損傷に基づく疲労損傷機構	7
第 3 節 本論文の構成	8
第 2 章 ガラス・炭素単一繊維の強度分布について	10
第 1 節 緒 言	10
第 2 節 理 論	10
2-1 複合材料の強度	10
2-2 繊維の強度	13
第 3 節 供試材および試験方法	17
第 4 節 実験結果および考察	18
第 5 節 結 論	23
第 3 章 平織 G R P 複合材料の疲労損傷過程	24
第 1 節 緒 言	24
第 2 節 供試材および試験方法	25
第 3 節 実験結果および考察	25
3-1 平織 G R P の引張強度	25

3-2	複合材の疲労試験結果	28
3-2-1	S-N線図	28
3-2-2	平織GRPの疲労強度	29
3-2-3	平織CRPの疲労強度	29
3-2-4	ハイブリッド材の疲労強度	30
3-3	疲労中の繊維強度の低下	31
3-4	束繊維強度と残留強度の関係	33
3-5	疲労中の繊維強度分布の変化	39
第4節	結 論	42
第4章	高疲労強度複合材料の開発	43
第1節	緒 言	43
第2節	供試材料および実験方法	43
2-1	供試材料	43
2-2	実験方法	45
第3節	実験結果および考察	46
3-1	引張試験結果	46
3-2	疲労試験結果	47
3-2-1	残留強度及び残留束繊維強度	47
3-2-2	損傷サイズの違いによる繊維強度分布の変化	47
3-2-3	疲労強度	50
3-2-4	疲労中の応力-ひずみ挙動	51
3-2-5	フィルム強化材のハイブリッド材への適用	54
3-2-6	荷重方向と角度がある場合の疲労強度	56
3-2-7	フィルム強化材の衝撃強度	57
3-2-8	使用するフィルムの違いについて	57
第4節	結 論	61

第5章	金属纖維を添加した機能性複合材料の開発	63
第1節	緒言	63
第2節	供試材及び試験方法	63
第3節	実験結果及び考察	65
3-1	温度伝導率	65
3-2	引張強度	66
3-3	S t - G R P材の強度上昇の理由	70
3-4	曲げ強度	75
3-5	疲労試験	75
第4節	結論	77
第6章	異形端末纖維による複合材料の開発	78
第1節	緒言	78
第2節	2次元弾塑性有限要素法による複合材料の応力解析	79
第3節	異形端末纖維による複合材料の開発	87
3-1	供試材料および実験方法	87
3-2	実験結果および考察	89
第4節	結論	92
第7章	結論	94
謝辞		98
参考文献		99

第 1 章 序 論

第 1 節 複合材料の疲労研究の歴史

複合材料は古代エジプト人が日干し煉瓦に、わらや麻などの天然繊維を混入して用いたこと等にその起源を記しているが⁽¹⁾、工業的に広く用いられたのは 1940 年代にガラス繊維の実用化と不飽和ポリエステル樹脂の開発による、GFRP (Glass Fiber Reinforced Plastics) の登場からである⁽²⁾。その軽量で優れた強度により、航空機を始め、船舶、海洋開発、圧力容器、自動車部材、スポーツ用品そして宇宙基地構造材にまでその用途は拡大している⁽³⁾。繊維はガラス繊維からアラミド繊維そして近年は引張強度 10 GPa 近くの炭素繊維の登場を迎えている。繊維の形態も一方向、織布、マットあるいは 3 次元織と多様になるとともに、他繊維とハイブリッド構造としたり、樹脂も高強度化、耐熱化することにより、得られる複合材料の強度は年々向上してきた⁽⁴⁾。

複合材料の定義は Hull によれば⁽⁵⁾

- ① 物理的に異質で機械的に分離しうる 2 つ以上の材料よりなる。
- ② 最適特性が得られるように制御された方法により 1 つの材料を他材の中に分散しうるように、個々の材料を混合する事により製造する事が出来る。
- ③ 特性が個々の材料より優れており、またある特定の点においては個々の成分にない特性を有する可能性がある。

としている。繊維は大きい強度と弾性を有するが、それは非常に細くする事(直径 7 ~ 15 μm)で損傷を追い出し高強度を得ているからであり、一般に脆性的であって単体では使用できない。プラスチックは延性的で強度は小さい。異質なそれらを組み合わせて複合材料が作られる。

複合材料の強度は単に高強度な繊維を使用しているから得られるのではなく、樹脂が繊維に応力を一様に伝えるとともに最弱部の繊維に破断が生じて、樹脂の接着力と応力再配分により繊維破断が無視される様にふる

まい、この相互作用によって繊維のみで用いた強度以上の強度が引き出せる点に優れた特長がある。

繊維はガラス、炭素あるいは高分子からなり、樹脂は高分子であるから比重も小さく、複合材料は金属材料と比べると比強度(引張強さ/比重)は炭素鋼と比べ5~10倍も優れている。そして比弾性率(弾性率/比重)もまた5倍優れている。この特性は動く部品、特に軽量化が高効率化やエネルギー節約を生み出す全ての輸送機器において必須であり、近年これにより従来の材料、特に金属との置換が行われ、工業用途への応用が急速に拡大している。

繊維の向きが一方方向の複合材料は力学特性に異方性を示す。この特性は換言すれば製品の必要な部分に剛性や強度を与える事が出来るので、材料特性を設計する柔軟性を持っており、テーラードマテリアルと言われる所以である。製法も小規模で簡単なハンドレイアップ法(手積法)から中規模生産ではSMC(Sheet molding compound)を用いたホットプレス成形やレジインジェクションまで多様に発展してきた。

以上に示されたように複合材料は数々の優れた特性を持っている。しかしこの材料の弱点も大別すると2つある。1つは耐熱性で、使用可能温度は金属と比べると1/3にすぎない。これについては最近PEEKやPESといった耐熱性樹脂が開発され、成果が上がりつつある。残されたあと一つの弱点は疲労強度が低い事である。1984年ボーイング社はエアバス開発に当たり、複合材料がアルミニウム合金より30%の比疲労強度向上を示さなければ使用しないと声明し、日本の繊維や樹脂のメーカーがしのぎを削ったのは有名な話である。

例えば 10^7 回疲労限度は引張強度の約20%程度にすぎないため⁽⁶⁾、機械要素に複合材料を用いたいとする工業的要請の増大に対して、疲労強度やその機構に関する研究が数多くなされてきた⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。Bollerの複合材料の疲労に関する発表⁽¹⁰⁾以来30年以上にわたり疲労研究は発展してきたが、それらの研究は大きく二つに分類する事ができる。

一つは巨視的立場に立った研究であり、構成材料の種類や形態(繊維体積含有率、繊維方向)と疲労データを統計的に解析し、実際の設計に応用し

ようとするものであり^{(10)~(13)}、他方は微視的立場から疲労の進行に伴い、材料内部に生じるき裂の生成や進展について調べ、このことから弾性係数や残留強度の変化を疲労機構の解明により明らかにしようとする研究である^{(14)~(18)}。巨視的立場の研究はその時々々の有能な材料を出来るだけ早く設計に適用する意味では有用といえる。

微視的な立場の疲労研究はさらに主に二つに分けられる。一つはZweberらによる繊維破断の累積損傷モデル⁽¹⁹⁾である。疲労の進行にともない局部で破断した繊維の近傍で応力再配分が起り隣接部の繊維破断が少しずつ進行していくとするものである。他方は増田らによる⁽²⁰⁾繊維以外の樹脂部分に樹脂き裂や剥離などの損傷が蓄積するというものである。しかしそのどちらの考えでも、この材料特有の大きなS-N曲線の傾きや耐久限度の低さを説明できない。これは複合材料では強化繊維の分散形態により疲労損傷モードが異なってくるため、それぞれの繊維形態に応じた疲労損傷を検討し、累積損傷則を組み立てなければ、疲労挙動は説明や予測が出来ないことを示している。さらに著者はこれらの要因に加えて、疲労による繊維損傷に基づく繊維強度分布の低下による複合材料の強度低下機構を提案するものである。現在定められている疲労破壊のクライテリアは疲労中の剛性低下率がJISでは20%、ASTMでは12.5%低くなった時と定められているにすぎず、これも実際には繊維形態によりばらつきが大きい。疲労破壊のクライテリアが明確でなく、これに加え複雑な破壊の様相については現象論的に示されているにすぎず、現時点ではその定量化はほとんどなされていない。

複合材料の疲労強度が低い事は、上に述べてきた静的に高い強度を有する複合材料を非常に低い応力で設計していることになる。例として、FRP船舶が木材と同じ許容応力で設計されている現状が上げられるが、軽量かつ高強度の観点からの複合材料の使用にふさわしいとはいえない。複合材料の疲労機構の解明と疲労強度向上の研究は、将来のこの材料の広範で有効な利用に不可欠と考えられる。本章では現在までの疲労研究の特長や問題点を指摘するとともに、本研究の基礎となる考え方の背景を述べて、本論文の占める位置と意義を明らかにする。

第2節 複合材料の疲労研究の問題点

2-1 複合材料の疲労における繊維形態の影響

繊維形態の違いには一方向、直交、斜交とそれらの組み合わせによるものとマット、織布によるものに大別される。そしてこれらの違いから応力の大部分を繊維が受け持つか、樹脂が受け持つかで複合材料の応力-ひずみ挙動は、線形から非線形に変わると共に強度も大きく変化する。また疲労損傷モードも異なってくる。応力-ひずみ関係が非線形挙動を示す樹脂支配の繊維形態では、き裂による損傷以外に樹脂の粘弾性特性変化による損傷が加わって来るため非常に複雑である。ここでは線形挙動を示すいくつかの繊維形態においてそれぞれの疲労損傷モードの違いを明確にし、疲労研究の問題点について論ずるものである。

2-2 一方向複合材料の疲労

一方向単層板の複合材料は横方向引張強度が縦方向強度の約3%と極端に弱いため、単独で使われる事はない⁽²¹⁾が、その特性を調べるために引張試験を行うと全てチャック部で破断する。チャック部の形状や形態が違えば数倍の強度のばらつきが生じ、試験片のどの部分の強度が測定できているのか明確でない。この理由はどの繊維も完全に等しい変位で引張る事が困難なためである。

疲労試験を行うとS-N線図は水平に近くその強度も高い(CFRPの場合引張強度の70%近く)。この材料の疲労機構には2つの見解がある。1つはRosenのモデルで局部のもっとも弱い繊維が破断、その近傍で応力の再配分が行われ、隣接する繊維は破壊応力に達するが、損傷が局部にとどまり、疲労に対する抵抗力は低下せず、優れた疲労強度を示す⁽¹⁹⁾と言うものである。

他方の見解は繊維束強度によるものである。各繊維で応力方向の変位が異なるため繊維に平行な方向にせん断応力が発生し樹脂のき裂を生じる。このき裂が伝播し、チャック部で停止する。チャック部では応力状態が平行部と異なるため、繰返し負荷により、樹脂と繊維間の剥離が起こり、織

維だけが荷重を受け持つことになる。最終的に繊維だけの存在になる時期は、試験片に存在する縦繊維の形状のばらつきにより個々の繊維の引張られ方が異なるため、初期の樹脂き裂発生時期のばらつきに依存する。最も弱い繊維が破断を始め、次々に残存繊維に応力の増加が起こり最終破断するので、その強度は繊維束強度に近い。負荷応力が繊維束強度以上では樹脂き裂や剥離の発生が起こった後、試験片は直ちに破断するが、応力が繊維束強度以下ではき裂が発生して剥離しても疲労破断は起こらない。疲労試験ではこのため寿命は水平となる。Rosenの見解では疲労強度の値が何によってもたらされるのかが不明である。また繊維破断が平行部中に見いだされなければならないが、これも不明である。繊維束強度による見解ではチャックにより寿命が定まるので、真の寿命は不定となるが、疲労強度は定まる。繊維メーカーでは厚さ方向に円形に切欠きを入れ、一方向材の疲労強度としているが、一方向材料の疲労挙動の難しさを示している。他の繊維形態でも荷重方向繊維は同様の課題を内蔵する事になる。

2-3 直交繊維複合材の疲労

実際の複合材料は一方向単層板を所定の方向に積層する事で使用される。荷重方向に 0° と 90° の層からなる直交材はその典型例である。複合材料の樹脂の疲労損傷は樹脂の最小損傷ひずみに依存し、このひずみは 90° 層の横方向き裂発生ひずみに相当する。不飽和ポリエステルでこのひずみの値は約 0.3% である⁽²²⁾⁽²³⁾。このひずみで応力-ひずみは少し屈曲し、ニーポイントを示す。 90° 層の損傷モードは樹脂と繊維の界面強度が強い場合は樹脂部で、弱い場合は界面で繊維に平行なき裂が起きる。そして 90° 層の強度は樹脂部でき裂が起こる方が強い⁽²⁴⁾。その理由は接着が良好だと樹脂の応力集中は界面のひずみ拘束のため繊維間の中央の樹脂部で起こるが、接着力が悪いと界面の剥離による応力集中孔が生じるためである⁽²⁵⁾。疲労において直交積層材では繰返しひずみがこの値を越えると層間のせん断力から 90° 層に横き裂が起こり、続いて 0° 層との境界面で剥離を起こす。そこでは 90° 層の拘束がなくなりPoisson比が変わるため 0° 層の軸方向にき裂が発生伝播し、破断に至るとされている⁽²¹⁾。よ

って直交繊維複合材では 90° 層の存在による横方向き裂や剥離と言った損傷モードが加わり、疲労の漸進的な損傷の進展に応力集中や応力再配分と言ったパラメータを与えるため、一方向材に比べて疲労寿命は少し低い。

2-4 平織ガラスクロス複合材の疲労強度

繊維の形態が織布構造の複合材料は、静的強度も直交材の強度を維持している上、取り扱いの容易さから広く用いられている。同一の繊維含有率の一方向積層材と平織材を比べると、引張強度、曲げ強度そして弾性係数はあまり変わらない⁽²⁶⁾が、疲労限度は $1/2$ と小さい。林はこれを縦糸と横糸の織目(crimp)による応力集中の影響で、疲労のような構造敏感な特性に影響を与えるためとしている⁽²⁷⁾。一方向材や直交材で述べてきた疲労損傷のモードにさらに織目の影響による損傷モードが加わり、損傷機構は複雑になっている。平織GRPの織目の影響を考慮した力学解析は平井らが詳細に行っている⁽²⁸⁾。それによると、直交材と同じく 0.3% ひずみで応力勾配が変わり、横方向き裂が生じる。織布の交差部表面の繊維は大きな引張応力を受けている。剥離は縦横繊維束の交差開始部から生じる。剥離ののち横繊維束の軸方向変形が回復する⁽²⁹⁾。など特有の破損形態が現れる。しかし交差部の存在による強度低下については触れられていない。確かに織目数の少ない朱子織複合材料では疲労限度は平織に比べ 30% 増大している。しかし複合材料の疲労限度では切欠きの影響は少ないとした報告もある⁽¹⁷⁾。前川は平織材の 0° 層の1繊維束を切断してき裂とし、隣接する繊維束にひずみゲージを貼って、応力集中部のひずみを測定したが、応力集中を受けない箇所ひずみの値と変わらなかった⁽³⁰⁾。つまり林の指摘するように織目が応力集中源としても、樹脂の変形によりき裂先端の応力集中はただちに低減する。結局織布の応力集中で起こる損傷とは何なのかが不明である。確かに樹脂の損傷は前出の2つの構造材料より増しており、織目の樹脂部には 45° 方向のせん断き裂も見られるが、樹脂の寄与が早期になくなったとしても平織材の寿命の大幅な低下は今までの損傷モードだけでは説明できない。

2-5 平織ガラスクロス複合材の残留強度

疲労途中で荷重負荷を停止し引張強度を測定し、その強度を残留強度とすると平織ガラスクロス複合材の残留強度は大きく低下し、疲労負荷応力が低いほどその低下率は大きく、疲労末期では初期引張強度の50%にも達する⁽³¹⁾。また破断ひずみも小さくなる。樹脂の損傷モードだけを見ると、仮に樹脂が平行部で全て剥離してしまってもガラス繊維だけになってもガラス繊維束強度は存在しているはずであり、それは処女材の70%の強度に相当する。現実には樹脂が完全に剥離する事はなく剥離部の長さもさらに短いので、残留強度は大きくなるはずであり、実験値の50%を越えるほどの大きな低下は説明できない。例えば繰返し荷重を受ける材料に突然予期しない大きな荷重がかかる事はありうることだが、この構造の材料では残留強度が1/2以下にも低下しているため、全体の破断を導き易く、安全性設計の観点からも重大な問題である。

これまで述べてきた疲労損傷モードによって繊維への樹脂の寄与が全くなくなってしまうても、残留強度は繊維束強度（引張強度の70%）を有しているはずである。そうでないなら全繊維の1/3近くはすでに繊維の破断が起こっていなければこの大きな残留強度の低下は説明できない。しかしそのような大量の繊維破断は全く見あたらない。

2-6 繊維損傷に基づく疲労損傷機構

これまで繊維形態別に複合材の疲労損傷モードを述べてきたが、平織構造材の場合は既知の損傷モードを重ね合わせるだけでは説明のつかない疲労強度の低下や残留強度の低下が生じている事を問題点として明らかにしてきた。それゆえ新しい損傷モードが提案されなければならない。それは繊維強度自身の低下である。林の指摘する織目の応力集中の影響で起こりうる残された現象は、縦繊維束と横繊維束の擦れ合いによる摩擦であり、それによる繊維損傷の発生である。疲労中の繊維束同志の摩擦による損傷についてはMandellも予測していたが⁽³²⁾、いままで繊維束の強度低下は測定されなかった。疲労中に繊維に損傷が生じるなら、繊維束を構成する単繊維の強度分布に変化が起こるはずであり、したがって残留強度や疲労強

度の大きな低下が説明できる。著者はこの観点に基づいて研究を行おうとするものである。

もしこの事実が理論的にも実験的にも証明出来れば、逆に傷を生じさせない構造の複合材料を開発すると、疲労強度や残留強度は向上するはずであり、この材料の広範で有効な利用に寄与できる事が考えられる。

第3節 本論文の構成

本論文では以上のような背景をもとに、平織ガラス複合材料の疲労損傷機構を繊維束の強度や残留強度を測定し検討する事により明らかにするとともに、提案する新しい損傷モードである繊維損傷機構がどのように生じ複合材料の疲労強度や残留強度にどれほど影響を与えるかを明確にする事を目的とし、繊維損傷の観点から、複合材料の疲労過程について論ずる。これらの事柄を基に複合材料の疲労挙動について、新しい損傷機構の存在を明らかにすると共に、それにより高疲労強度複合材料の開発についての知見を得ようとするものである。また複合材料に金属繊維を添加し、熱特性や強度を改善した機能性複合材料の開発や、異形端末繊維を用いて耐熱性を計った複合材料の開発について、その成果を示そうとするものである。

第2章では繊維の強度と複合材料の強度の関係について論じる。まず繊維自身の強度分布と束強度の関係、そして複合材料としたときの強度を複合則に基づいて検討する。また、繊維が損傷する場合その損傷の大きさと強度について検討し、繊維強度が低下したときの複合材の強度を予想する。続いて繊維損傷の基礎的データである単一の繊維強度をガラス繊維と炭素繊維について実測し、その強度分布をWeibull分布で近似し母数を決定する。また強度と寸法効果について言及する。さらに繊維束強度を測定し単繊維強度分布との関係について把握する。

第3章では一方向材や平織GRPの疲労強度と残留強度および残留束強度を測定し、各々の強度から疲労中の繊維強度分布の変化を示す。織布構造と負荷応力の関係から、繊維損傷の大きさを見積り、その大きさのき裂を有するガラス繊維強度を検討し、疲労中の繊維強度分布と比較して繊維

損傷機構の妥当性を示す。さらに平織GRPと疲労強度の優れた平織炭素繊維複合材料（以下平織CRPと表す）とのハイブリット化を行い、その疲労挙動についても検討を加え、繊維損傷による影響のあることを示す。また平織CRPの残留強度や疲労強度については、繊維損傷の機構が作用してもガラス繊維の場合と比較すると損傷が生じない事を主張し検討を加える。

第4章では繊維損傷の有無や大きさが複合材料に与える影響について論ずる。繊維径の異なる炭素繊維を横繊維束にした複合材料を作り、荷重方向の縦繊維束に損傷が小さくなるかを検討する。さらに高分子フィルムを用いて縦方向のガラス繊維束に全く損傷を与えない構造の平織GRPを作成し、その疲労強度や残留強度を検討する。強化繊維に損傷がなければこの材料の疲労強度は一方向繊維複合材料と等しくなるはずでありこれを比較して示す。本研究のモデルの正しさを証明するため、さらにこの材料を平織CRPとハイブリッド化することにより、高強度な複合材料の開発を検討し、成果を示す。

第5章は 複合材料の弱点の一つである耐熱性について、実際の使用を前提にし、SMC材に微量の金属繊維を添加した耐熱性機能性複合材料の開発で得られた複合材料の強度向上法に関する知見と、優れた温度特性や大きな強度向上が得られた材料開発の成果を示す。

第6章は 複合材料は樹脂と繊維間の界面のせん断力が低下すると、材料の強度が保持できない。例えば、近年使用が増大している熱可塑性樹脂での界面せん断力の小さな材料の使用や、あるいは従来の複合材料の高温雰囲気での使用で問題となる。そこで界面強度が小さくても繊維強度を引き出せる、異形末端を有した繊維による複合材料の開発を行う。その結果得られた異形末端繊維の形状等の知見と共に、高温環境下での強度増大等の成果を示す。

第7章は結論であり、本研究の成果を総括して述べる。

第 2 章 ガラス・炭素単一繊維の 強度分布について

第 1 節 緒 言

第 1 章で複合材料の強度を決定する上で繊維強度の分布が重要であることを論じてきた。そして試験片の疲労中の残留強度や束強度を測定しても、その試験片を構成するガラス単繊維の強度分布が実測されていなければ、疲労中の繊維損傷の大きさや程度と繊維強度分布の変化を対応づけて検討出来ない事も明らかにした。

ガラス繊維については、Weibull や Griffith を始め多くの研究者がその強度を測定している⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。炭素繊維も高弾性化、高強度化に伴い多くの測定がなされている⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。ガラス繊維の強度の低下とその要因はGurney が検討している⁽³⁸⁾。実際の製造工程では紡糸後にサイジング材で表面を薄くコーティングして傷の付くのを防いでいる。ここでは疲労試験に先立ち市販のガラス繊維と炭素繊維を用いて自作の鎖式試験機を使用し、繊維の強度や寸法効果を測定する。その結果を統計的に処理をして、繊維損傷のための基礎的データを得ようとするものである。

第 2 節 理 論

2 - 1 複合材料の強度

複合材料は高強度な繊維とそれを包みかたち作る樹脂とからなり、樹脂は接着力により応力を繊維に伝えると共に繊維を保護する。そして単繊維の強度とその分布は複合材料の強度を決定する。それゆえ強度の分布を有する単繊維の束強度や複合材料としたときの強度の算出法を明らかにする事は、疲労過程で生じる繊維強度低下に基づく複合材料の束強度や残留強度を求める上で重要である。複合材料の強度は相加則である'複合則'により理解されている⁽³⁹⁾。'複合則'は複合材料中の同一ひずみを受ける繊維

・樹脂それぞれの体積分率に機械的性質が比例すると言うものであり、一方向材（一方向繊維と単軸応力方向が同じ）にのみ成立しているが、係数を乗ずる事により多軸方向でも用いられる。複合材料の定義は「複数の素材を合体、あるいは複数の相を生成させて得られるもので、もとの材料より優れた特性を有するものである⁽⁴⁰⁾。」とされている。定義によればそれぞれの素材の元の強度を足し合わせるだけでは優れた複合材料とはいえ、その意味で複合則は特性の下限値を表すことになる。以後複合則に基づいて繊維強度と複合材料の強度の関係を明らかにする。

いま断面積 A が等しく、強度の速度依存性のない、長さ l の単繊維を考え、その強度の分布 $F(\sigma)$ を 2 母数ワイブル分布で表すと⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left\{ -l \left(\frac{\sigma}{\beta_0} \right)^\alpha \right\} \quad (2-1)$$

ここで σ は応力、 α は形状母数、 β_0 は単位長さの繊維の尺度母数である。

この繊維の平均強度 $\sigma_{fm(l)}$ は

$$\sigma_{fm(l)} = \beta_0 l^{-1/\alpha} \Gamma(1 + 1/\alpha) \quad (2-2)$$

ここで $\Gamma(\cdot)$ はガンマ関数である。

この強度分布を有する繊維束の強度を Coleman は次式で表した⁽⁴³⁾。つまり最大繊維応力 $\sigma_{b(l)}$ は破壊時に束の受けもつ荷重（繊維応力 × 繊維 1 本の断面積 × 破断していない繊維の数）が最大の値である

$$\left. \frac{d \{1 - F(\sigma)\}}{d\sigma} \right|_{\sigma = \sigma_b} = 0 \quad (2-3)$$

として求められる。結局繊維束強度は

$$\sigma_{b(l)} = \beta_0 (l \alpha e)^{-1/\alpha} \quad (2-4)$$

Rosen は一方向複合材料において繊維の強度分布から、次のように複合材料

の強度を求めた⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。図2-1に示すように、長さ l の繊維からなる複合材料がある領域 δ でほとんど繊維が破断したとする。複合材料の破壊応力 σ_{BC} は長さ δ の繊維束強度 $\sigma_{b(\delta)}$ と考えると、複合則より、

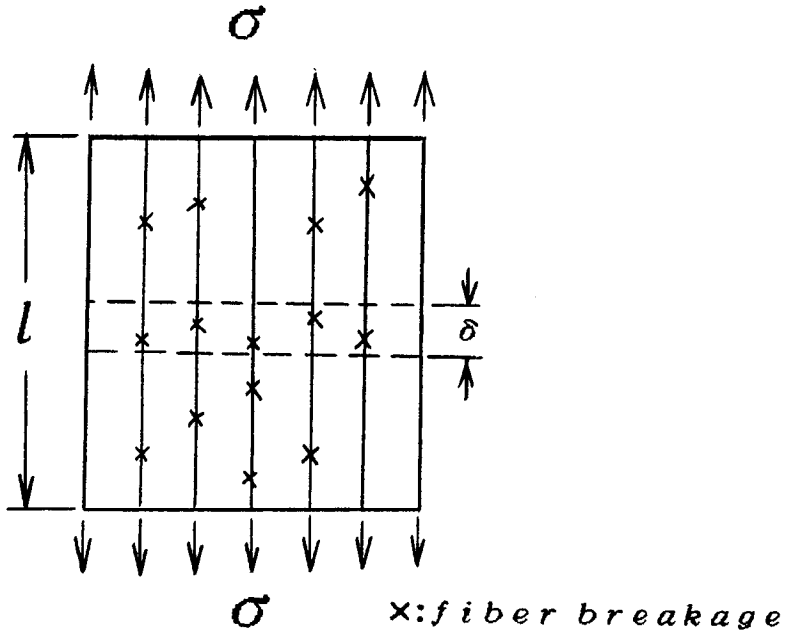


図2-1 複合材料の強度モデル⁽⁴⁵⁾

$$\sigma_{BC} = V_f \sigma_{b(\delta)} + V_m \bar{\sigma}_m^* \quad (2-5)$$

ここで V_f 、 V_m は繊維と樹脂の体積含有率。 $\bar{\sigma}_m^*$ は破断時の樹脂の平均応力である。

$$\sigma_{BC} = \beta_0 (\delta \alpha e)^{-1/\alpha} V_f + V_m \bar{\sigma}_m^* \quad (2-6)$$

β_0 を式(2-2)により消去して

$$\sigma_{BC} = \frac{1}{(\alpha e)^{1/\alpha} \Gamma(1+1/\alpha)} \left(\frac{l}{\delta}\right)^{1/\alpha} V_f \sigma_f + V_m \bar{\sigma}_m^* \quad (2-7)$$

となる。 δ は繊維の直径を d としたとき次式で表される⁽⁴⁴⁾。

$$\frac{\delta}{d} = 2 \left(\frac{\sigma_{fm}}{4\tau_v} \right)^{\frac{\alpha}{\alpha+1}} [(\alpha+1)l/d]^{\frac{1}{\alpha+1}} \quad (2-8)$$

ここで、 τ_v は繊維・樹脂間の界面せん断力である。これから繊維に強度分布があっても複合材料としたときには、その強度は繊維の強度の平均値を上まわることがわかる。また繊維強度分布のばらつきが大きいほど、強化効率 $(\sigma_{BC} - V_m \sigma_m) / (V_f \sigma_f)$ がよい。

疲労中に繊維束強度や引張強度を測定すれば、以上で求めた式(2-4)に繊維束強度を、式(2-7)に引張強度を代入して、単繊維強度分布をWeibull分布として当てはめたときのパラメータである α と β が得られる。これにより疲労中の単繊維強度の分布を知ることができる。

2-2 繊維の強度

紡糸された直後のガラス繊維は約3.5 GPa引張強度を有するが、その後引き揃えられたり巻き取られると強度は1~2 GPaに低下する⁽⁴⁶⁾。このガラス繊維の強度低下の原因の一つには水による応力腐食も考えられるが、主として製造過程でのガラス繊維同志の擦れ合いによる機械的損傷である。そのため紡糸炉から単繊維作成後直ちに接着性と潤滑性のある集束材(サイジング材)により表面を保護しながら繊維束としていく。織り工程が終わるとサイジング材は除去され接着性改善のためシリコン等のカップリング材の処理を受ける。複合材料となるまで繊維強度が余り低下しないのはこれらの技術のためである。Griffith⁽⁴⁷⁾やProctor⁽⁴⁸⁾の測定したガラス繊維強度結果は1.0~2.5 GPaで、市販されているガラス繊維の強度と良く一致している⁽⁴⁶⁾。Griffithはガラス繊維の強度を測定し説明するために破壊力学の基礎となる式を見いだした⁽⁴⁷⁾。

著者がガラスの強度に着目するのは次のような理由による。複合材料中に存在しているガラス繊維は樹脂により、お互いの接触から保護されている。しかし疲労による繰返し負荷のため樹脂は損傷し始め、繊維から界面

剥離していく。剥離した繊維は樹脂による保護を受けず繊維同士が接触を始める。この様にして生じた接触や摩擦からガラス繊維にどのような損傷が生じるかを明らかにする。そのため接触による変形の大きさがどの程度かを材料力学より求める。またこうした変形の大きさと同程度の損傷がガラス表面に発生し、これをGriffithの示す脆性材料のき裂とみなすと、そのき裂のために繊維強度はどのくらいに低下するのかを破壊力学より求める。これらの結果よりガラスの損傷強度を考察する。

平織GRPの織目での縦糸と横糸の交差によるガラス繊維の損傷を考えるために、半径 r の2本のガラス繊維が直交している場合を考える。荷重 P で相互に押しつけられたとき、弾性的にガラスの接触面は半径 b の円となる⁽⁴⁹⁾。ここで E_f は繊維の弾性係数である。

$$b = 1.12 \left(\frac{Pr}{E_f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-9)$$

図2-2に市販の直径 $7.5 \mu\text{m}$ の炭素繊維と $15 \mu\text{m}$ ガラス繊維の特性値を用いて式(2-9)から求めた押しつけ力と接触円径の関係を示す。図よりガラスの場合わずか 0.1 gf の押しつけ力でも $1 \mu\text{m}$ の接触円ができる。またGurneyはガラス同士を擦り合わせると容易に塑性変形し、損傷が

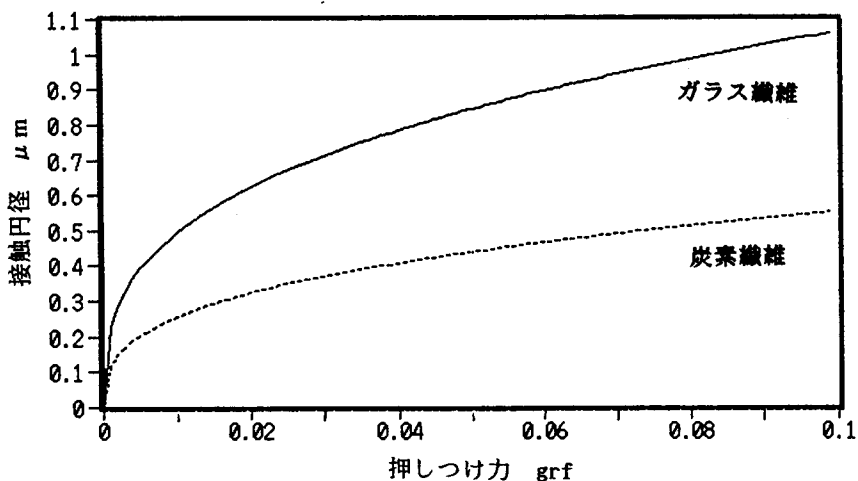


図2-2 押しつけ力と接触円径の関係

発生することを報告している⁽³⁸⁾。さらに平織クロスの織布構造を考える

と、繰返し疲労荷重により繊維に損傷の生じる可能性は十分ある。

Griffithによるとガラスやセラミック等の脆性材料の強度は、微少な欠陥やき裂の応力集中により決まる。これを証明したGriffithのガラス繊維の実験⁽⁴⁷⁾を前提として、ガラス繊維表面に $2a$ の長さのき裂があると考ええる。き裂は繊維径に対して小さく、かつガラス繊維に曲げやねじりひずみがなく、軸方向にのみ引張応力が作用していると考え平板上のき裂とみなすと、ガラスの破壊応力 σ_f は

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-10)$$

ここで γ_s は自由表面エネルギーである。 γ_s にBarrettらの実験値 $7.15 \times 10^{-4} \text{kgf/mm}^{(50)}$ を用いてき裂長さ $2a$ とガラスの破断強度 σ_f の関係を得ると、図2-3となる。き裂長さ $0.1 \mu\text{m}$ で 2.5GPa ある繊維の強度も $0.5 \mu\text{m}$ では 1.0GPa に低下する。

図2-3と図2-2の接触円径と押しつけ力の結果を比べて次の事が明かになった。疲労負荷から求まるガラス繊維1本の引張荷重を基に織布の幾何形状から縦横繊維交差部の押しつけ力がもとまる。接触部にはその押しつけ力に応じた大きさの変形が生じる。その変形と同程度のき裂が発生したとすると繊維強度はどれ位になるかが見積もれる。図2-2と図2-3から押しつけ力と繊維強度の関係が求まり、それを図2-4に示す。押しつけ力が 0.1mgf から 4mgf のあいだで強度は $1/2$ に低下し、小さい力の少しの変化でも大きな強度の低下を示すことを指摘したい。参考に炭素繊維の場合の接触円径も付記したが、炭素繊維に $0.5 \mu\text{m}$ の接触円径をつくるにはガラスと比べ7倍の押しつけ力が必要となることから、疲労時に生じる接触円径は小さく強度低下も少ない事が予想できる。

以上に述べてきたように複合材料に用いている単繊維の強度分布が求まれば、その繊維束強度も求まり、引き続き複合材の強度も求まることがわかる。それらの強度は相互に関連しており、複合材の強度に変化があれば、繊維強度が変化している為であることがわかる。同様に繊維強度分布に変

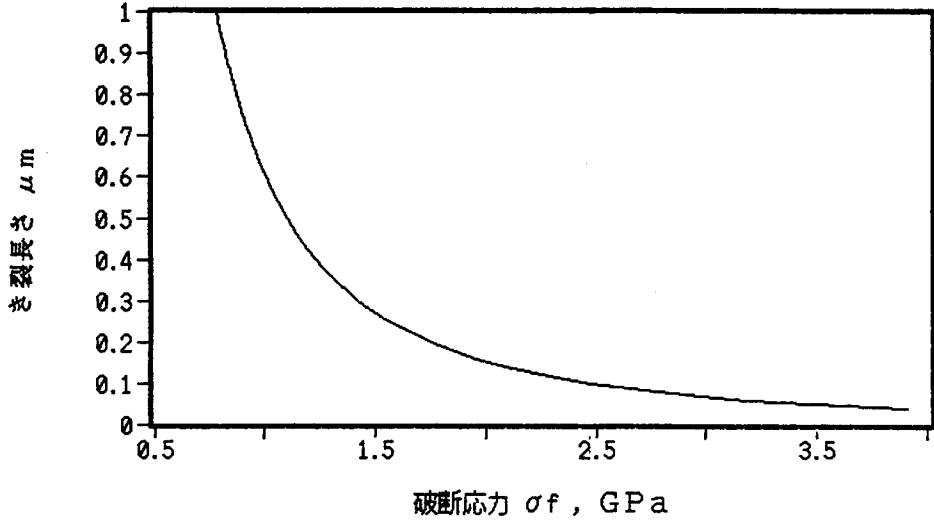


図 2 - 3 き裂長さ $2a$ とガラスの破断強度 σ_f の関係

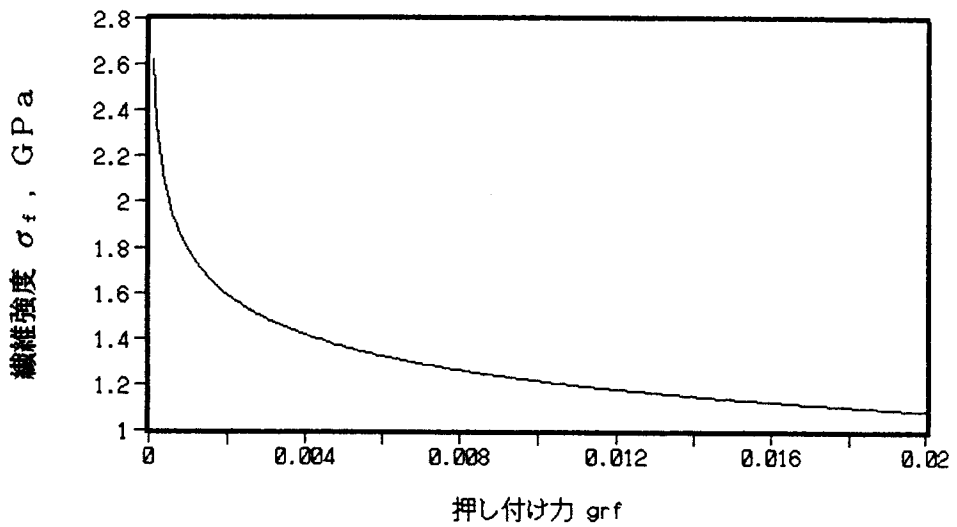


図 2 - 4 押し付け力と繊維強度の関係

化があれば繊維束や複合材の強度も変わることは明かである。

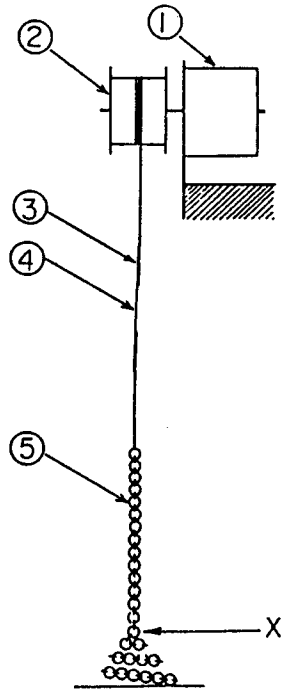
一方、繊維強度が疲労中に繊維同志の接触により低下する事も考えてみよう。単一の繊維同志の接触力がわかれば変形の大きさがもとまり、同程度のき裂がガラス表面に生じれば繊維強度も求まる。こうして求まる繊維強度は測定された疲労途中の繊維束や残留強度の実験結果と一致するはずである。この視点で行った実験を3章で展開する事にする。

第3節 供試材および試験方法

単繊維の強度測定には三木ら⁽³⁴⁾と同様な鎖荷重式の試験機を製作して行った。一定負荷速度で実験を行うために鎖上昇用にシンクロンモータを使用した。図2-5に試験機の原理図を、表2-1に諸元を示す。ガラス繊維の長さはFRP試験片の平行部と同じく20mmとした。直径は光学顕微鏡とリニアエンコーダにより0.01μmの精度で測定した。ローピングクロス繊維束から注意深く1本の繊維を取り出し、切断後グリップに接着剤で固定した。グリップ内部や端部で破断した試験結果は全て省いた。

表2-1 試験機諸元

method of loading	by increasing the length of suspended chains
length of the chain	1,885 (mm)
speed of rotation on the spool	1/60 (Hz)
diameter of the spool	36 (mm)
rate of loading	6.23×10^{-3} (N/s)



①motor ②spool ③grip
④specimen ⑤loading chain

図 2 - 5 鎖式試験機

第 4 節 実験結果および考察

表 2 - 2 に単繊維の寸法をワイブル分布に当てはめたときの統計量を示す。変動係数 (C.V.) や形状母数 (α) の値をみると、両材料ともに正規分布 (Weibull 分布なら α で約 4 に相当する) よりばらつきが小さく良く作られていることがわかる。図 2 - 6 および図 2 - 7 はガラス繊維および炭素繊維の単繊維強度実験結果に対して破壊強度 x の分布関数として 2 母数ワイブル分布の式 (2 - 1) をあてはめたものである。表 2 - 3 にワイブル分布に当てはめた単繊維の強度の統計値を示す。三木らが行ったガラス繊維の単繊維強度実験結果⁽³⁴⁾は 1.78 GPa (直径 13 μ m, 繊維長 100 mm) で、著者の結果の 1.70 GPa とほぼ同様な結果といえる。

三木の結果とともにガラス繊維強度について考察する。三木の測定結果によれば測定した140本の繊維の内14本が2.42 GPa (試験機の能力の上限)以上である事を認めている。Thomasの注意深く作られた繊維は3.8 GPaの強度を示しており⁽³³⁾、表面処理の改善で市販の繊維でも強度の大きいものがかなり含まれている。三木の測定データの最小強度は0.8 GPaであり、最大値とは3倍の強度の幅がある。

一方著者らのデータは最大と最小値の幅が小さく、ばらつきを示すバラ

表2-2 ワイブル分布に当てはめた単繊維の寸法

	Diameter	Sectional area
Mean	15.25 (μm)	184.15 (μmm) ²
S. D.	1.38 (μm)	33.89 (μmm) ²
C. V.	9.05 (%)	18.4 (%)
α	12.72	6.36
β	15.87	197.65

表2-3 ワイブル分布に当てはめた単繊維の強度の統計値

	Glass	Carbon
Mean	1700 (MPa)	2725 (MPa)
S. D.	302 (MPa)	737 (MPa)
C. V.	17.73 (%)	27.0 (%)
α	6.77	4.16
β	1820	3000

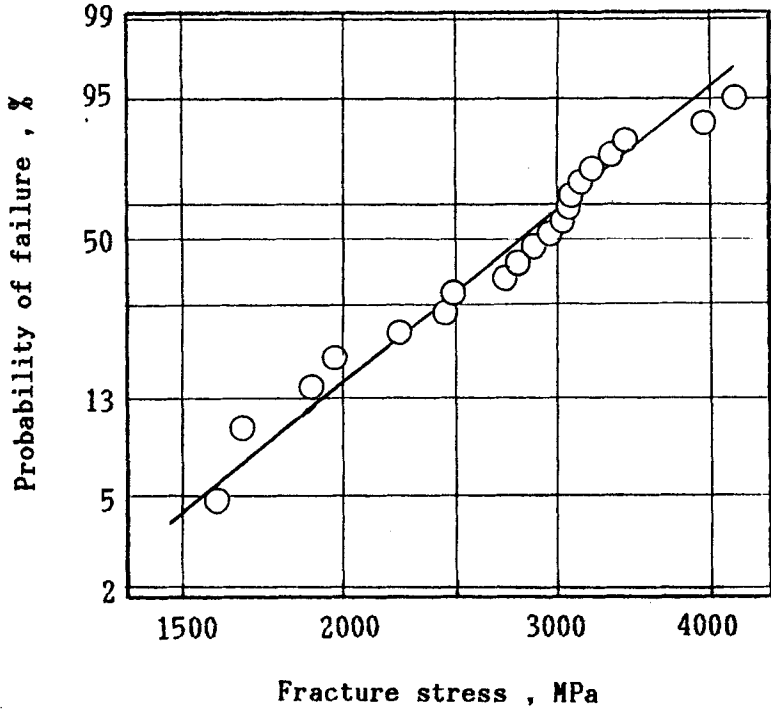


図 2 - 6 炭素繊維の破壊強度の分布

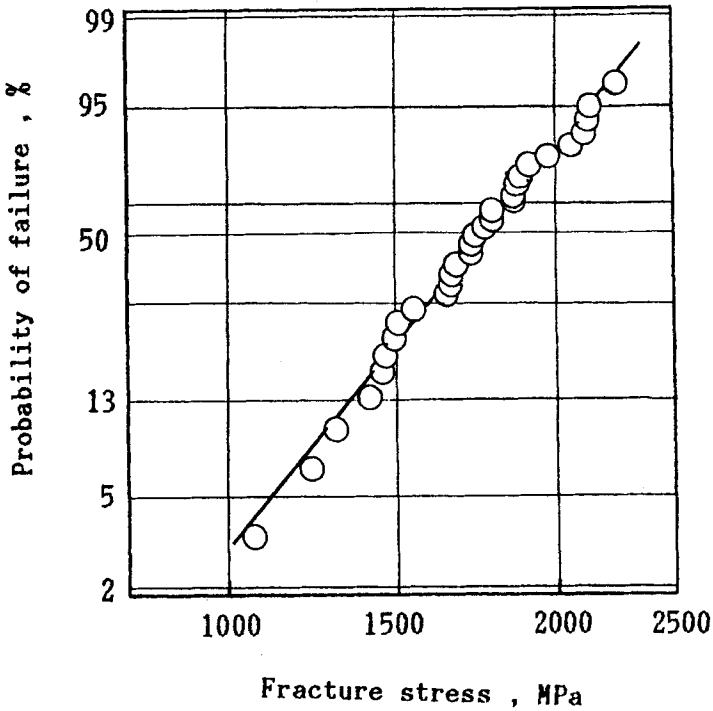


図 2 - 7 ガラス繊維の破壊強度の分布

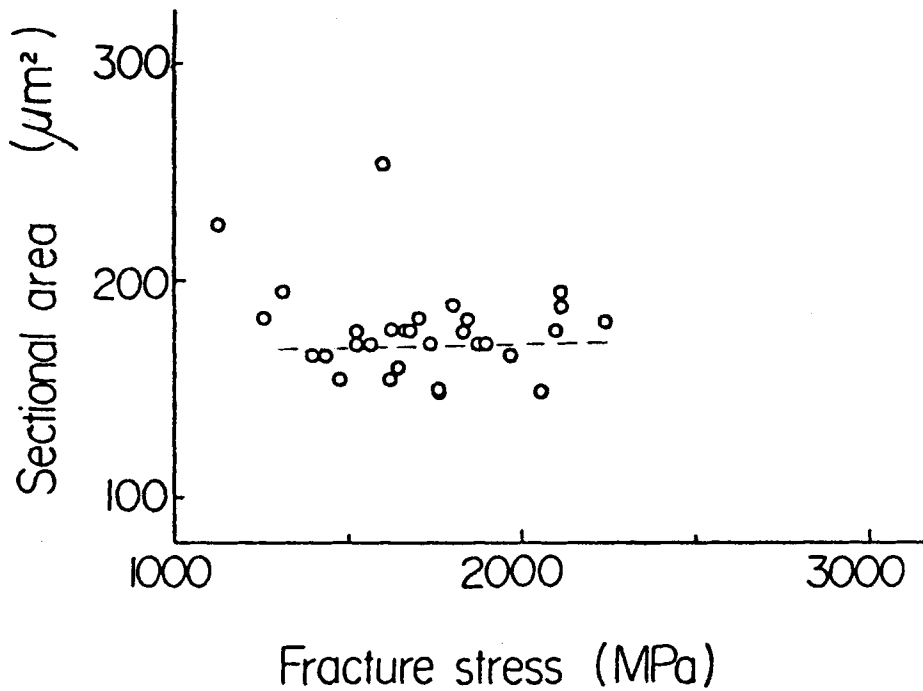


図 2 - 8 ガラス繊維の断面積と破断応力の関係

メータ α が三木の 3.9 から 6.77 と大きいとその分布の形状はほぼ同じである。強度のばらつきについて三木は、Schmitz の指摘した⁽⁵¹⁾ A 型の欠陥 (平均間隔 20 mm 以上で鋭い末端を持った穴または引っかき傷) より深い傷が表面に存在するとしている。しかし Schmitz の欠陥の分類は繊維長増大による強度低下を考察する為に欠陥の平均間隔により行われているので、この指摘はもっと長い間隔の大きな傷を意味するものと考えられる。また繊維の断面積のばらつきは著者らの 18.4% に対し、Schmitz の測定では 13.6% と小さい。三木はこの断面積のばらつきが強度分布を広げていると予想しているが、著者の図 2-8 のガラス繊維の断面積と破断応力の関係を見ると、断面積が近い多くのデータで破断応力は大きくばらついており、Thomas が報告している⁽³³⁾ ようにガラスの強度には寸法効果がないことが、著者らの実験でも確認された。これはガラス繊維の強度が損傷の大きさに支配される事からも明かである。

また炭素繊維の平均引張強度 2.73 GPa は野口らの報告した値⁽³⁷⁾、2.48 GPa とほぼ一致している。野口は単繊維強度から束強度を求め、

単繊維強度分布から複合材の強度を推測する手法で、無効長さ(図2-1の δ)を0.6mmと決めて複合材の強度と比較し良好な結果を得ているが、無効長さの決定に物理的な意味がなく、著者の複合材の実験強度と対応した手法の使用が良い。

束強度実験は繊維束の両端を樹脂で含浸し複合材料としてチャック部を作成した。平行部長さは20mmで単繊維強度試験や複合材試験片と同じにしたが、束数は4である。表2-4にWeibull分布に当てはめた繊維束強度を示す。繊維束の強度のばらつきは少なく、実験結果は良好な再現性を示した。長さ l の繊維束の理論強度 $\sigma_{b(l)}$ は式(2-4)から求めた。実験値/理論値は両素材とも0.94であり良好な一致を示した。並列モデルは繊維束強度の推定に有効であることが判明した。

複合材料試験片の束数は20であり5倍多い。算出に使用した式(2-2)と式(2-4)より明らかのように、繊維強度分布のばらつきが大きくなれば(α が小さくなれば)、繊維の平均強度と束強度は小さくなる。また β (尺度母数:平均値に近い)の変化は直ちに強度に影響する。以上のように繊維の強度分布と繊維束の間には定まった関係があることを明確にしておく。これにより疲労途中の繊維束強度と単繊維強度の関係が定まることになるからである。

表2-4 ガラス及び炭素繊維の繊維束強度

	Glass bundle	Carbon bundle
Calc. value(MPa)	1180	1539
Exp. value(MPa)	1118	1640
Coeff. of Var. (%)	12.6	15.9
α	8.87	7.39
β (MPa)	1180	1639

第5節 結 論

繊維損傷の大きさや程度と繊維強度分布の変化を対応づけて検討するためにはガラス単繊維の強度分布の測定が必要なため、疲労試験に先立ち市販のガラス繊維と炭素繊維を用い自作の鎖式試験機を使用して、繊維の強度や寸法効果を測定し、繊維損傷のための基礎的データを得たところ次の事が明らかになった。

- 1) 直交する単繊維同志を押しつけた時に生じる変形の大きさに等しい損傷が繊維表面に生ずるとすると、Griffithの繊維強度と繊維を押しつける力の間の関係が求められた。
- 2) ガラスおよび炭素単繊維の強度分布を測定した。Weibull分布にあてはめたところ良好な一致を示した。分布の形状はガラス繊維、炭素繊維ともにばらつきが少なく強度も他の研究者の結果と同様だった。
- 3) 測定した繊維の断面積のばらつきの範囲では、断面積と強度の間には相関はなかった。これは強度が表面損傷の大きさだけに依存しているとするTomasの主張を認め、寸法効果により繊維強度がばらつくとする三木の主張を否定した。
- 4) 得られた分布の母数を用いて繊維束理論強度を求めたところ、実験で得られたガラスおよび炭素繊維束強度と良い一致を示した。破断ひずみの小さいものから順次破断していくとするColemanの繊維束モデルは妥当である。

第 3 章 平織 G R P 複合材料の 疲労損傷過程

第 1 節 緒 言

平織 G R P 複合材料は静的強度に優れ、直交異方性を有し、取り扱いが容易なため広く用いられているが、その疲労過程は複雑で、横繊維束の樹脂き裂に始まり、そのき裂の漸進的な増大と縦横繊維束間の層間の剥離の開始、さらには軸方向き裂の発生が続いて起こり、樹脂繊維間の界面の剥離を導きやがて破壊する⁽¹³⁾とされている。平織 G R P と一方向複合材料の静的強度を比べると、引張強度は変わらない場合であっても、疲労寿命は平織 G R P の方が大きく低下している。また疲労を中断してその残留強度を調べると初期強度の 1 / 2 以下にもなる。これは第 1 章でも述べたように、平織 G R P が、その織布構造のため、横繊維方向のき裂や縦繊維束と横繊維束間の剥離が生じやすく、樹脂層による繊維への複合効果が減少するためと思われるが⁽⁵²⁾、この減少だけでは大幅な寿命の低下や残留強度の低下は説明できない。また Rosen らの疲労中の繊維破断による累積損傷説⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾で説明するには、疲労破断直前での荷重方向繊維の破断が極めて少なく⁽²⁰⁾、これだけの残留強度の低下を説明できない。よって著者の主張する繊維強度の低下による損傷モードなしにはこれらの強度低下は解明されない。

本章では平織 G R P の疲労強度と繊維束強度および残留強度を測定し、それぞれの強度の変化から疲労中の単繊維強度分布を求める。そして負荷応力から見積もられる繊維損傷の大きさと強度を、実験から得られた繊維強度分布と比較する事により、繊維損傷による疲労強度低下の機構を証明しようとするものである。また炭素繊維とのハイブリッド材の疲労強度もこの観点より検討し繊維損傷による疲労機構を補強する。

第2節 供試材および試験方法

基材として不飽和ポリエステル、補強材として同一の繊維束密度を持つ平織ガラスクロスと平織カーボンをクロスを用い、ハンドレイアップにより積層板を成形した。図3-1に試験片形状を、表4-1に繊維体積含有率を示す。プライ数は5プライとした。ハイブリッド材はCRPを表面層に各1層と内部層にGRPを3層用いた。積層構成は[C/G₃/C]で表される。

FRP試験片をアセトン溶液中で200時間以上浸透しておくこと、樹脂マトリックス相は溶解、膨潤して試験片の剛性は大きく低下する。この処理を施した処女材の引張強度は、処女材の束引張強度とほぼ一致したので、樹脂の繊維に対する影響は取り除かれたものと判断できた⁽⁵⁵⁾。

引張試験はオートグラフ（島津製作所製、IS2000、19.6kN）によりひずみ速度2.5%/minで行った。疲労試験は、万能疲労試験機（島津製作所製、UF500型、容量4.900kN）を用いて応力比R = 0の片振疲労試験を行った。

表3-1 繊維体積含有率

Materials	Vf (Vol%)			Thickness (mm)
	CF	GF	Total	
GRP	0.0	35.0	35.0	1.03
CF/GF Hybrid	12.5	20.8	33.3	1.77
CRP	33.0	0.0	33.0	1.77

第3節 実験結果および考察

3-1 平織GRPの引張強度

複合材の引張強度を表3-2に、表3-3に複合材の材料特性を示す。

応力-ひずみ線図を図3-2に示す。ただしハイブリッド材の強度はC層の破断ひずみが小さいため、先に破断するのでC層の破断時の強度である。これら引張強度を式(2-8)に代入し繊維・樹脂間のせん断強度を求めると、GRPで15.6MPa, CRPで1.26MPaとなった。GRPの値は一般的な値である。炭素繊維は接着性向上のための表面処理技術がまだ確立しておらず、接着性の良いエポキシ樹脂を用いる事が多い。

引張強度はCRPがGRPより少し強いが破断ひずみは1/2と小さい。強度のばらつきはハイブリッド材が大きく、層間強度のばらつきが重なるためと思われる。弾性係数は繊維の体積含有率に比例している。CRPでは横繊維束の弾性拘束が大きいため、ポアソン比は小さくなっている。

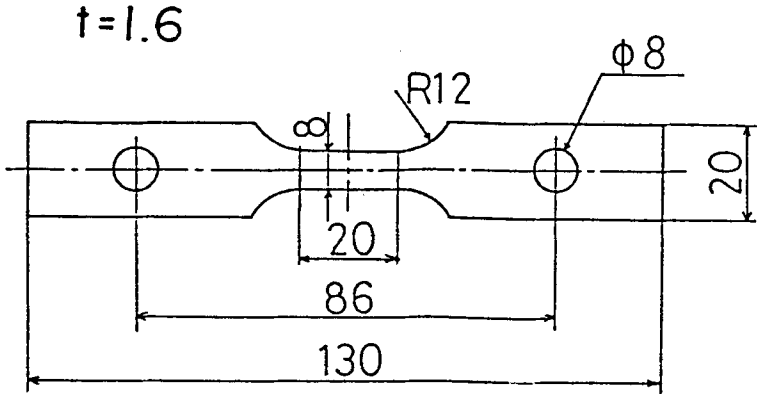


図3-1 試験片形状

表3-2 複合材の引張強度

	GRP	CRP	Hybrid
Mean value (MPa)	314	323	260
Coeff. of Var. (%)	11.4	6.4	19.7
α	10.82	13.67	5.94
β (MPa)	329	335	281

表 3 - 3 複合材の材料特性

	CFRP	GFRP	Hybrid
Young's modulus E (GPa)	36.0	22.4	26.4
Tensile strength σ_B (MPa)	329	314	260
Poisson ratio ν	0.10	0.17	0.12
Fracture strain (%)	0.95	1.9	1.03

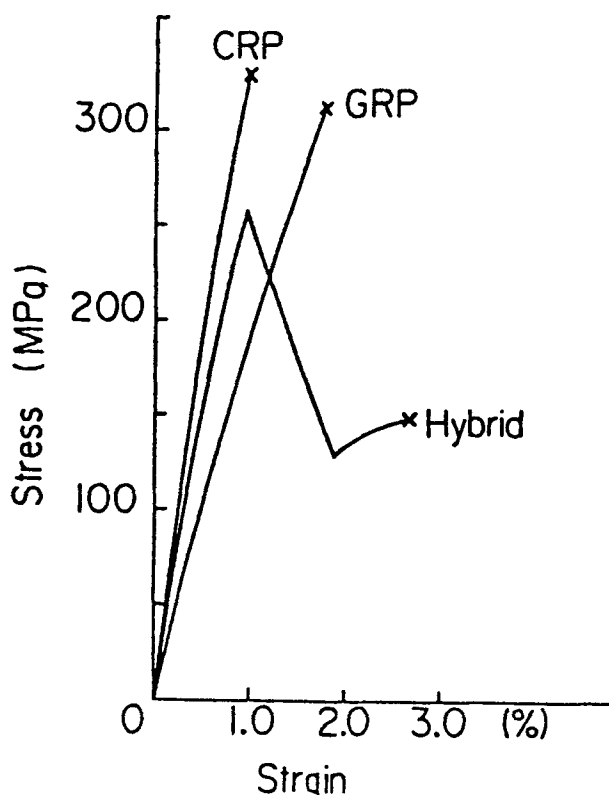


図 3 - 2 複合材の応力-ひずみ線図

ハイブリッド材は表面のCRP層が破断してもただちに全破断せず、GRPとの層間が完全に剥離するまで荷重が下降し、その後GRP層だけの破断強度まで強度は上昇する。破断伸びが増大する理由が各層間の接着によるのかは不明である。

3-2 複合材の疲労試験結果

3-2-1 S-N線図

平織GRP, 平織CRPおよびハイブリッド材のS-N線図を図3-3に示す。図中の一方向材は平織クロスより横繊維束を取り去り試験片を作成した。寸法形状は同一である。図からも明らかなように、平織ガラスGRPの疲労強度は低サイクルでは一方向材とあまり変わらないが、高サイクルになるに従い低下し、 10^7 回付近では一方向材の60%となる。応力 σ_n と破断繰返数 N_f の対数を直線で近似すると次のようになる。

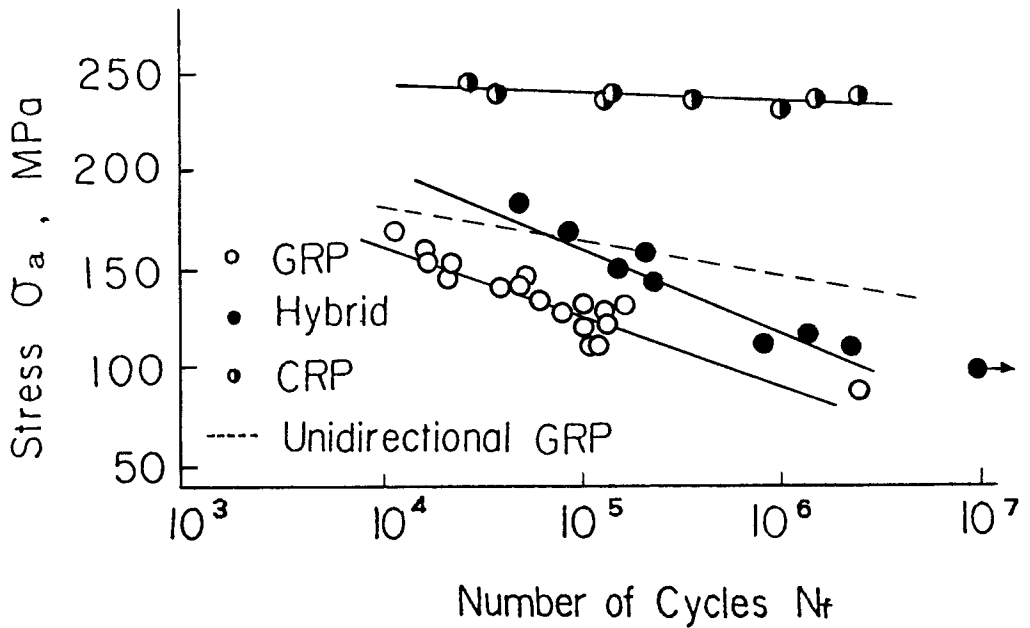


図3-3 S-N線図

$\sigma_n = 265.0 - 4.5 \log N_f$	平織CRP
$\sigma_n = 253.2 - 17.2 \log N_f$	一方向GRP
$\sigma_n = 301.8 - 35.0 \log N_f$	平織GRP
$\sigma_n = 373.1 - 42.5 \log N_f$	ハイブリッド材

平織CRPのS-N線図の傾きは4.5で水平に近い寿命を有している。次いで一方向材のS-N線図の傾きが小さく疲労限強度も高い。しかし平織GRP値とハイブリッド材の傾きは大きく値も近い。え、疲労限度も低い値を示している。

3-2-2 平織GRPの疲労強度

平織GRPの疲労損傷については、増田はGRP中に含まれる縦方向繊維以外の部分に生じる損傷、すなわち横繊維束間の樹脂き裂の発生と伝播および増加、そして縦横繊維束の層間剥離の蓄積過程である⁽²⁰⁾としている。あるいはRosenは縦方向繊維自身の破断による蓄積過程ととらえている⁽¹⁹⁾。増田の主張どおり、仮に平行部全てで樹脂が剥離したとしても、平行部長さの繊維束強度は複合材の引張強度の63%も存在(繊維束強度の実験値(1118MPa)×繊維体積含有率(17.5%)÷引張強度(314MPa))しており、疲労試験での応力範囲の60~24%を上回っている。すなわち繊維束自身の強度低下を考慮しなければこの様な低下は説明できない。また同時に増田は疲労の最終段階の試験片を観察し、繊維束や繊維自身の破断は生じていないことを報告している。著者も疲労末期の数本の試験片の樹脂部分をアセトンで膨潤し取り除いて顕微鏡観察したが繊維破断は見いだせなかった。これらの観察結果は多数の繊維破断の蓄積による疲労強度の低下を主張するRosenの繊維破断累積説を退ける。

3-2-3 平織CRPの疲労強度

炭素繊維は高強度を有する材料として期待されており、既に基礎的な特性については多くの報告がある⁽⁵⁶⁾。浜口らは疲労の進行とともにCRPの剛性は80%に低下する事を報告している⁽⁵⁷⁾。始めに横繊維束内の樹脂き裂が発生し増大する。次に繊維束間の層間剥離が生じ、さらに樹脂と繊維が剥離を起こし、それが漸進的に増大していく事が観察される。樹脂が全て剥離してしまえば、繊維束だけが残る。炭素繊維の繊維束強度は1539MPaで、これに断面積をかけて荷重とし、複合材の断面積で割って見かけ上の応力とすると254MPaとなる。この値は平織CRPの疲

労限応力の235MPaに近い。つまり増田が主張したGRPの疲労損傷機構はCRPにこそあてはまるものである。S-N線図の勾配が水平に近い実験結果は、平織CRPでは疲労により繊維損傷などの、損傷蓄積のない事を示唆している。

3-2-4 ハイブリッド材の疲労強度

図3-3からも明らかなように一方平織GRPとハイブリッド材ではS-N曲線の傾きが大きく、35.0と42.5で近い値を示している。そこで両材料のひずみ振幅の値と寿命の関係を図3-4に示した。近似された2本の ϵ_a -N直線を有意水準1%で有意差検定(t, F検定)した結果、同等であった。このことからハイブリッド材のGRP層が平織GRPと同じ寿命をもっていることを示しており、GRP層だけに疲労損傷が蓄積しているためGRP層の破損後直ちにCRP層が破断する。疲労強度が優れたCRPを用いてハイブリッド化しても疲労寿命はGRPに支配されるので、ハイブリッド化のメリットは小さい。

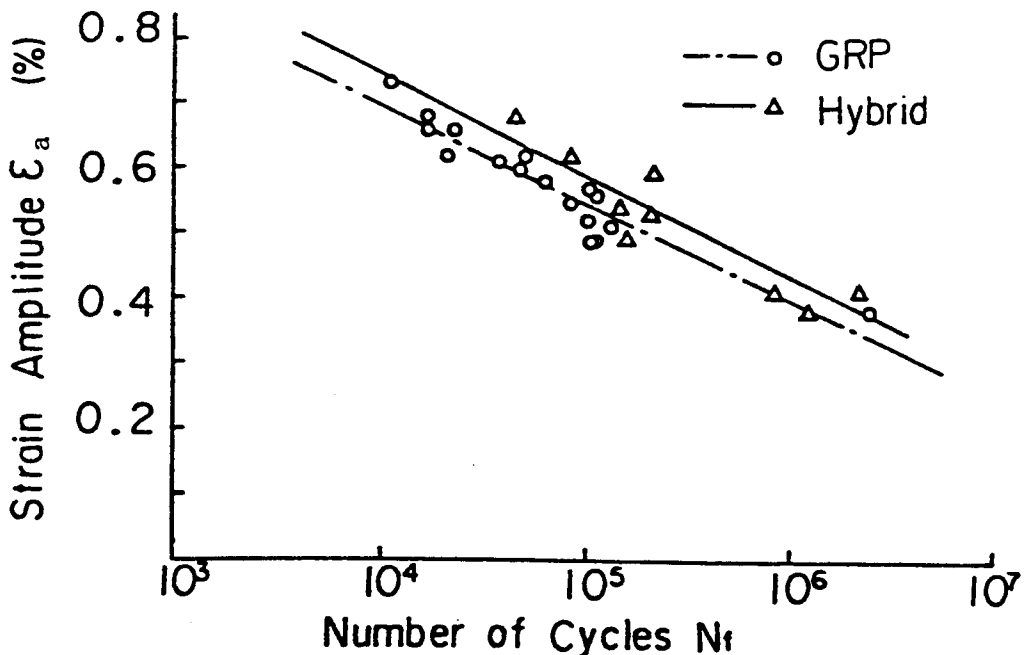


図3-4 GRPとハイブリッド材のひずみ振幅-寿命線図

3-3 疲労中の繊維強度の低下

これまで述べてきたように、平織GRPは疲労強度の低下が大きい。一方平織CRPは優れた疲労強度を示していた。しかし両者をハイブリッド材として用いると、その疲労強度はGRP層が支配していた。これらの実験結果を、疲労中のGRPのガラス繊維の強度低下に基づき考察する(58)。

複合材料の平織構造の写真を図3-5に示す。引張荷重を負荷すると縦繊維束と横繊維束の接触部は相互に圧縮応力を受ける。

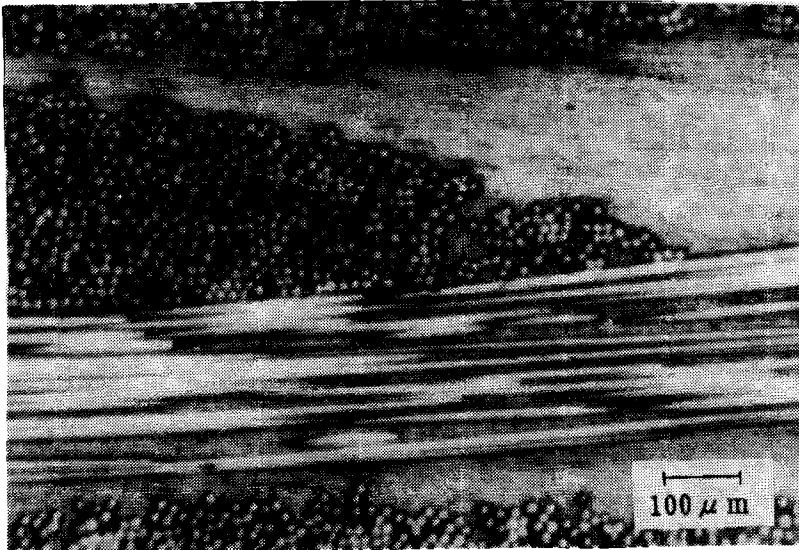


図3-5 ガラス繊維の織布構造

複合材の疲労負荷150MPaの応力は縦糸1本当たりの荷重で14gf(780MPa)となる。織布の交差角度は 4.6° なので横繊維束にかかる圧縮荷重は1.12gfとなる。1つの繊維束には約500本の繊維があり、そのうち表面に存在する繊維の数は平均70本である。これらの繊維が仮に均等に荷重を分担すると、押しつけ力は0.016gfとなる。1本の縦糸と横糸がこの荷重で押しつけられたときにできる接触円径は、図2-2から $0.55\mu\text{m}$ と求まる。いま繰返し荷重の作用で縦横繊維が相対的にこすれ、ガラス繊維表面に接触円径と同寸法のき裂が発生したと仮定する。図2-3によればこのサイズのき裂を有するガラスのGriffith破断強

度は 1.1 GPa となる。そのうえ実際の繊維束はねじれており⁽⁵⁹⁾、(図3-6参照) 接触箇所はもっと少なくなるので、繊維への押しつけ力は増し、Griffithの破断強度はこれより下がるであろう。この様な接触箇所は 20 mm 平行部の荷重方向に、1本の縦繊維に対して最大 700 箇所ある。繊維束の断面形状から表面に存在する繊維の割合は約 14% だが、繊維束のねじれ角を 15° とすると平行部長さに対し繊維は1回転しており、さらに多くの縦繊維が横繊維と接触する。

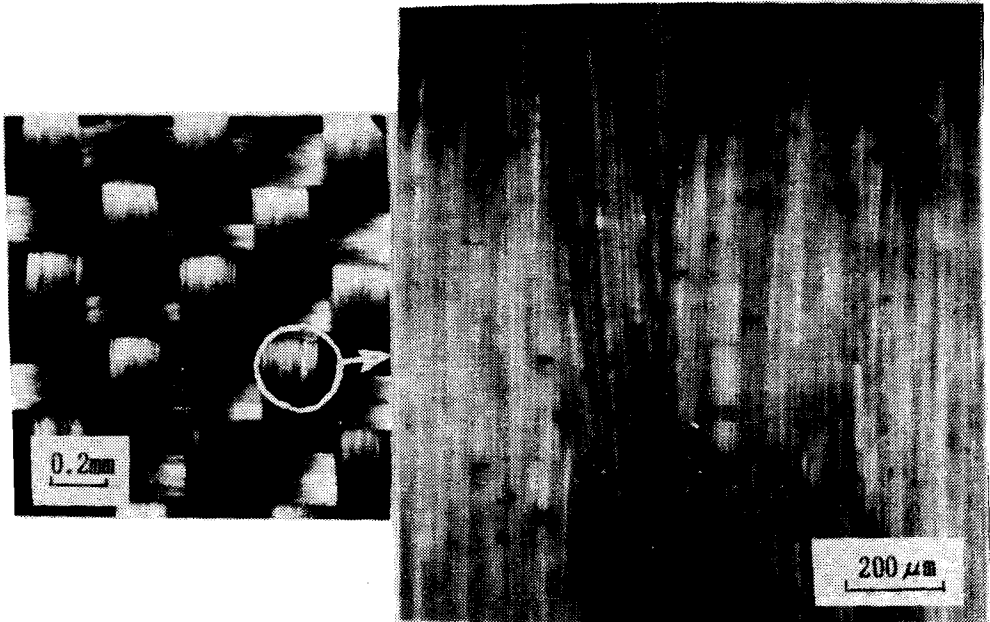


図3-6 繊維束写真

これらの繊維が損傷を受け繊維の強度分布を下げれば、複合材の強度も大きく低下する事が予想される。同時に繊維同志の接触は縦方向繊維束内でも生じるが、接触面積が大きいので接触圧力は非常に小さく、損傷はほとんど生じない。平織CRPの場合にも同様の機構が働くが、ガラス繊維に対して炭素繊維では繊維径が $1/2$ で、そのうえ弾性係数は 3.6 倍あり、繊維束に含まれる繊維数も $2,000$ 本もあるため、疲労時の応力 250 MPa では、押しつけ力は 0.0023 gf となり、接触円径は $0.16 \mu\text{m}$ となる。このサイズのき裂を有するGriffithの破断強度を、炭素繊維の表面エネルギーにRiggsらの測定値⁽³⁶⁾ $4.22 \times 10^{-4} \text{ kg/mm}$ を用いて求めた

ところ、炭素繊維の引張強度を上回ってしまう。すなわち平織CRPの場合では、この様な損傷は強度低下の原因にならない。また炭素繊維の繊維軸に垂直な方向の弾性係数は $1/10$ 以下であり⁽⁶⁰⁾、そのため柔軟性を有しているので、織り布構造の横繊維束は横方向に変形し易く、縦繊維束の交差角（織り角）は小さくなり接触圧はさらに低下するものと考えられる。

3-4 繊維束強度と残留強度の関係

次に実験結果について考察する。アセトンによる膨潤処理を行った処女材試験片の強度は 220MPa で、繊維束強度 200MPa にほぼ等しい。また破面を観察すると繊維と樹脂は界面剥離を起こしているので白化が全面に生じていた。繊維は平行部長さで引抜けて破断しており樹脂の接着強度が全くない事を示していた。疲労途中に試験片を試験機から取り外し、アセトンによる膨潤処理を行った試験片の残留強度を図3-7に示す。処理材では寿命比の増大に従って強度は大きく低下している。さらに繊維束の破断箇所は平行部内で生じ、繊維束は全て引抜け破断した。これは応力の高い平行部で繊維強度が低下するので必ず平行部で破断することを示している。この強度を繊維束に置き換えたのが図3-8である。この繊維束の強度が繊維の損傷によってもたらされたとすると、相当多数の繊維にき裂が生じた事になる。繊維束強度は初期に大きく低下した後、寿命中期から一定の値を示している。これらの変化は残留強度の変化に良く似ているが、繊維束強度は負荷応力の差によらず疲労寿命比に従い同様の低下を示す。しかし、同じ束強度でも繊維強度分布の違いがあるので、残留強度は負荷応力の低下にともない低下していく⁽⁵⁸⁾。この傾向は谷本の結果⁽³¹⁾と同様である。残留強度と束強度の関係はガラス単繊維の強度の分布によって決まるのでこれについては次節で言及する。

ここで残留強度について、引張とせん断の組合わせ応力による網島らの研究⁽⁶¹⁾を参考に考察を加える。網島らは寿命初期 ($n/N_f \sim 0.1$) の残留強度の急激な低下に対し、樹脂き裂数の増加率は大きくないとしている。また、せん断応力だけが負荷された時には相対的に残留強度も低下が少な

いとしている。この理由として引張応力成分がある場合は、縦横繊維束の交点での剥離から縦繊維束内へき裂が入り Debonding (界面剥離) を起こす為、引張応力が残留強度低下の原因としている。しかしき裂の発生が残留強度低下の原因とするなら、実験結果を見るとき裂密度の比例的な増分はせん断応力のみが負荷された場合でも起こっており、このとき疲労初期の残留強度の急激な低下も同様に起こるはずである。また一方でせん断応力だけが負荷されて Debonding の生じない時も残留強度が低下するとしている。

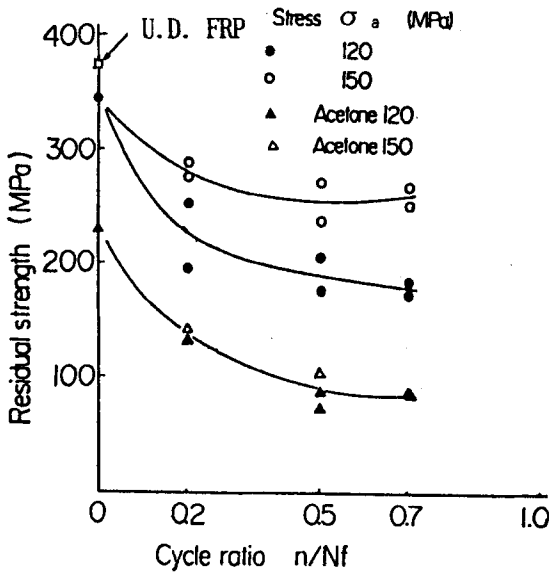


図 3 - 7 残留強度と寿命比の関係

そして試験片の観察では、せん断応力だけでも引張応力が加わっても層間剥離はどちらも生じる事を認めている。以上の主張では 20% を越える残留強度の低下は十分説明出来ない。これに対し著者は剥離していれば交差部で繊維の接触が生じるので繊維強度は低下すると考える。ガラス棒による Ward の研究⁽⁶²⁾ではガラスの接触面に垂直に力がかかり、さらにガラス同志の相対的な動きが斜めの時、その強度は初期値の 1/8 にも下がるとしており、せん断や引張りに関わらず損傷は起きるとしている。このことから繊維摩擦が生じる事を考えることで繊維損傷も生ずると考えると、網島らの結果をうまく説明できる。

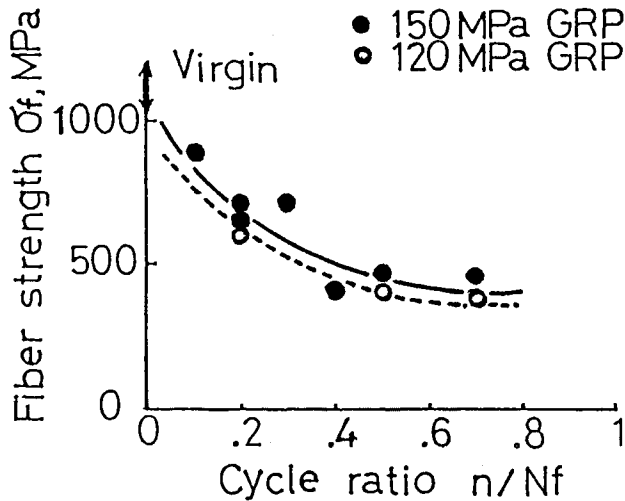


図 3-8 繊維束強度と寿命比の関係

また谷本は疲労途中で試験を中断し、治具により注意深く圧縮残留強度を測定しており、その結果圧縮残留強度の低下は極めて小さい事を示している⁽³¹⁾。この実験事実では樹脂き裂が激しくなく、ガラス繊維に座屈がないなら、き裂損傷によるガラス繊維の強度は引張方向にのみ弱くなる(圧縮ではき裂が閉じる)ので、繊維損傷の事実があれば引張残留強度と圧縮残留強度の差は説明できる事を示している。

3-5 残留強度と疲労寿命

残留強度を測定した試験片全ての、破断強度と破断ひずみの関係を図3-9に示す。これらのデータ点を最小2乗近似したのが実線である。繰返し応力が小さいほど、あるいは繰返し数が大きいほど、破断強度と破断ひずみは、処女材の点からこの直線に沿って左下に向かって低下していき、それぞれの値は処女材の1/2にもなっている。また、この実線の切片は約70MPaであった。この残留強度の減少について信頼性工学の立場から次のように考察する。繰返し応力を時間の関数として $S(t)$ とし、残留強度を $R(t)$ とすると

$$S(t) \geq R(t) \quad (t = t_f) \quad (3-1)$$

となったときに破壊が起こり、そのときの時刻 t_f が寿命を与えるとする強

度劣化過程をS-Rモデルと言う⁽⁶³⁾。これによれば、時刻(t_f)での残留強度は負荷応力となるので、図3-10の残留強度の減少を寿命比1.0まで外挿すれば繰返し応力と一致するはずだが、残留強度の方が大きい。これは破断直前には急激に繊維破断が起こるので、残留強度も急激に低下し、測定できない為である。このS-Rモデルによれば、図3-9の近似直線の切片の値70MPaは、これ以上低下しない残留強度、すなわち耐久疲労限と関係するはずである。ここで 10^7 回繰返し数の応力はS-N線図の近似式が $\sigma_n = 301.8 - 35.0 \log N_f$ なので、これによれば応力は57MPaとなり切片の値とほぼ近い。また引張試験による応力-ひずみ関係から70MPaでのひずみは0.4%であり、これは平織GRP横繊維束の樹脂の静的き裂発生ひずみの0.3%に近い⁽⁶⁴⁾。これらから次の事が言える。樹脂にき裂が生じない応力(70MPa以下)では樹脂き裂が生じずその後の層間剥離も生じない。したがって繊維の擦れ合いも起こさないので、疲労現象そのものが存在しない。Talrejaは繰返しひずみ-寿命線図を用いて多くの研究者の複合材料の疲労データを検討し、疲労中の複合材料のマトリックスに何の損傷も生じないひずみを「疲労ひずみ限度」とし、最小のひずみが0.43%であり、 10^7 回繰返し寿命について繊維の種類に依存しないことを示した⁽⁶⁵⁾。そして著者の試験でも 10^7 回未破断の試験片

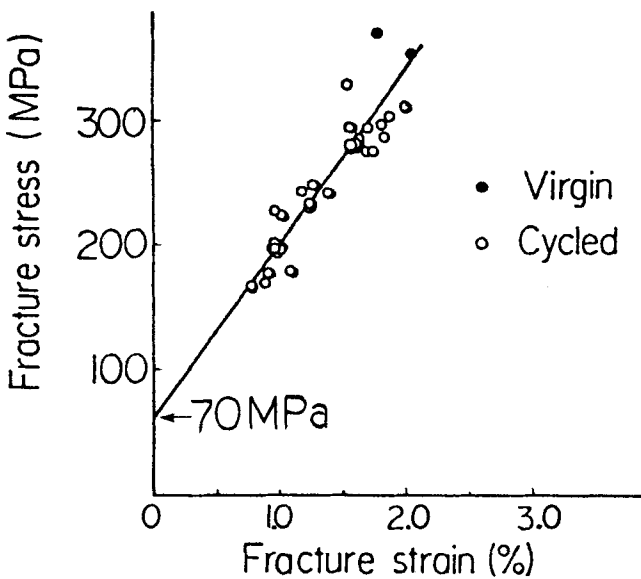


図3-9 平織GRPの残留強度と破断ひずみの関係

の残留強度は低下が認められなかった。これより疲労限(10⁷回)の存在が樹脂損傷の下限値であり、疲労繊維損傷モードのしきい値である事が判明した。

残留強度と寿命比の関係を図3-10に示す。残留強度は応力が大きいほど低下も少ない。応力が小さいと寿命初期から強度は低下し、その変化は繊維束の強度低下に類似している。この類似は束強度が繊維強度分布の変化に依存し、残留強度は束強度に依存するとする著者の主張から理解される。ハイブリッド材ではそれぞれの材料の弾性係数を考慮して内部のGRPに120MPaが負荷されるように応力を決めた。ハイブリッド材は

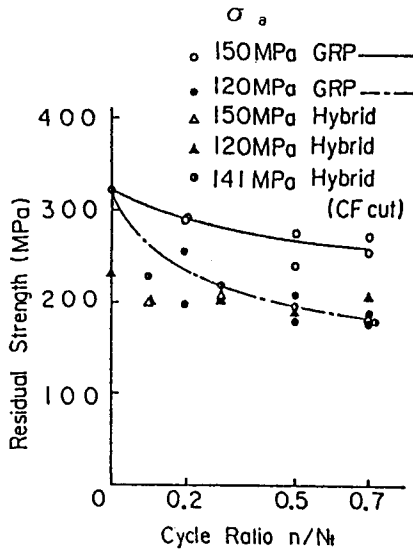


図3-10 ハイブリッド材の残留強度と寿命比の関係

残留強度の低下がわずかしきみられない。GRP材の残留強度は低下しないので、ハイブリッド材の表層であるGRP層を取り除いて残留強度を測定したのが(CF cut)のデータである。これは120MPaのGRPと同様の变化を示しており、ガラス繊維のみに損傷が蓄積している事が判明した。谷本は詳細に平織りガラスクロスGRPの残留強度を測定しているがこれらの点には全く触れていない⁽³¹⁾。

平織GRPのS-N曲線は水平に近く寿命を定められないため、残留強度は実験中断繰返数にたいしてプロットした。図3-11にその結果を示

す。図中の水平な実線は処女材の引張強度を示す。残留強度と寿命との相関は認められず、疲労負荷は残留強度を低下させない。そこで引張応力を負荷し、いくらの応力から強度低下が起こるのかを調べるため、最初に引張応力をいくらか負荷後除荷し、その後最負荷して破断させるプルーフ試験を行った。破断応力とプルーフ応力の差とプルーフ応力の関係を図3-12に示す。差が負になるプルーフ応力が損傷を起こし始める応力になるが、その値は少なくとも平均強度以下にはならなかったことから、損傷は

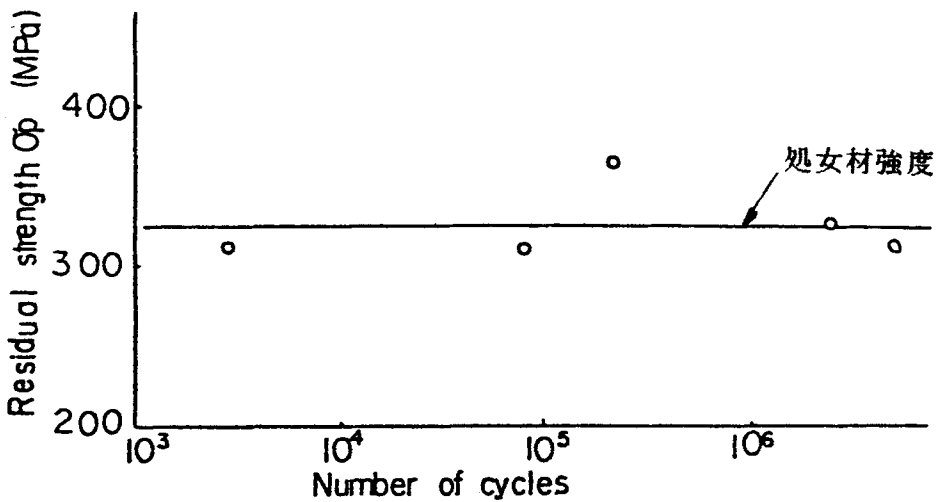


図3-11 平織CRPの残留強度と繰返数の関係

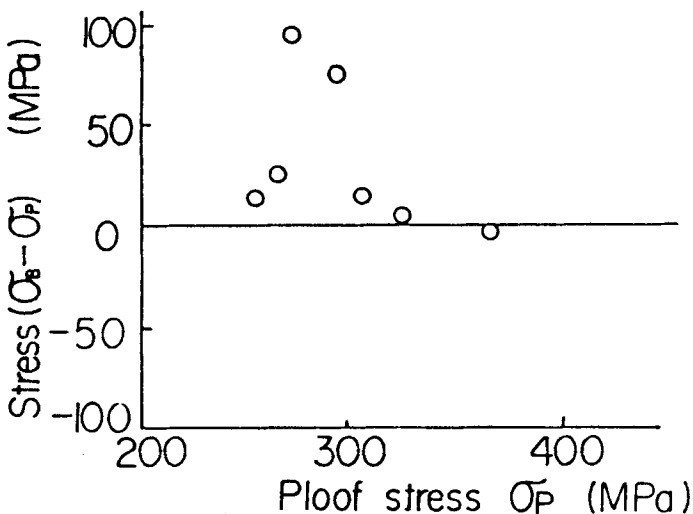


図3-12 プルーフ応力と破断応力の関係

破壊直前まで生じない事がわかる。平織CRPの疲労は漸進的に生じるのではなく、寿命直前に起こる何らかの損傷で応力バランスが崩れ、急激に樹脂の剥離が起こるものと理解される。一方ハイブリッド材の残留強度は表面のCRP層が損傷を受けていないので、その分荷重負担できるため、疲労の進行に従いあまり低下しない。

3-5 疲労中の繊維強度分布の変化

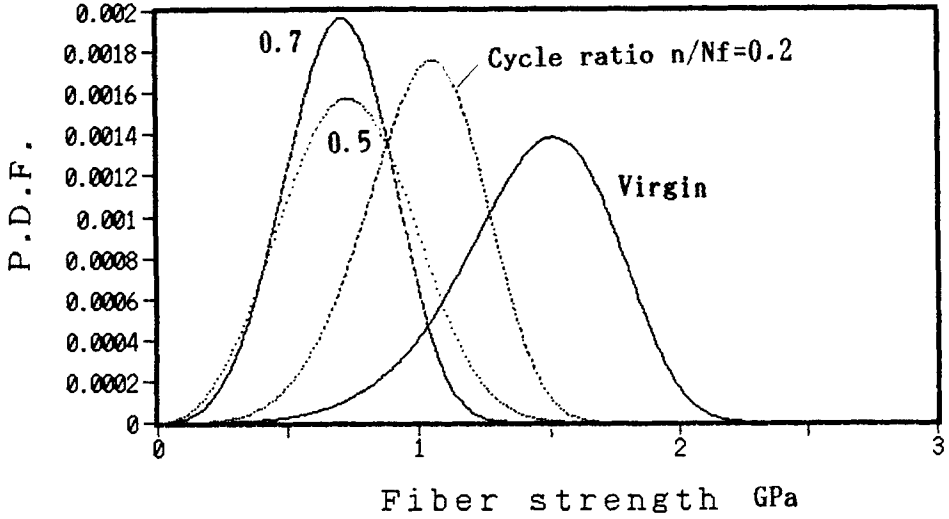
以上に述べてきたように疲労負荷により平織GRPとハイブリッド材内のGRP層はその繊維束強度と残留強度が繰返数とともに、大きく低下する。この疲労途中の繊維束強度と残留強度を第2章の式(2-4)と式(2-7)に代入すると繊維強度をWeibull分布に当てはめたとした場合の形状母数と尺度母数が求まる。各寿命比に対する強度分布の母数を表3-4に示す。

表3-4 各寿命比に対する強度分布の母数(α, β)

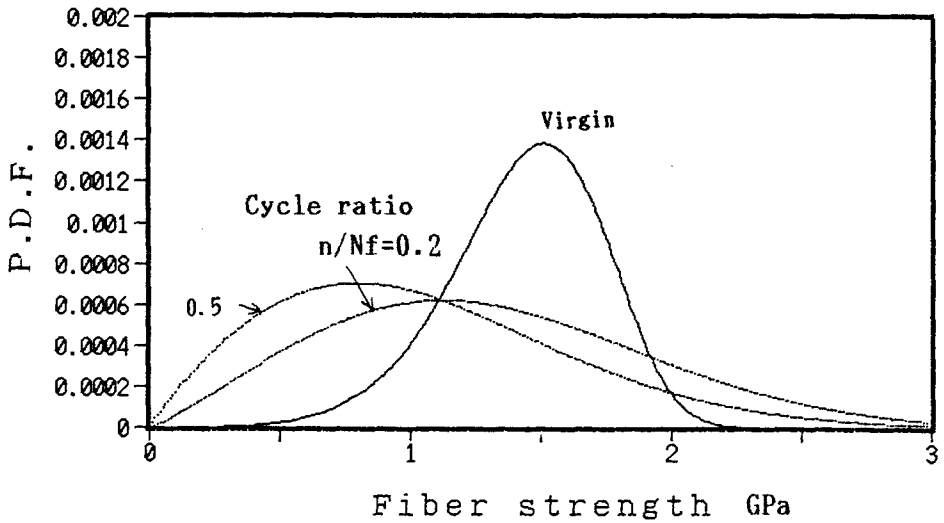
Cycle ratio n/N_f		0.0	0.2	0.5	0.7
Sterss (120MPa)	α	6.77	5.15	3.32	3.94
	β	1820	1100	816	765
Sterss (150MPa)	α	6.77	2.21	1.9	1.9
	β	1820	1480	1180	1180

またその母数によって得られる繊維強度分布の密度関数を図3-13に示す。応力120MPaでは疲労寿命の進行とともに繊維強度の分布は低強度側へ変化しており、最頻値が処女材の1/2近くに減少している。応力150MPaでは分布が低強度側へ変化するとともに、そのばらつきも増大している。繰返数が増すにつれて樹脂のき裂が発生し縦繊維束と横繊維束の層間剥離が生じ、繊維同志の触れ合う割合が増加するので、損傷繊維数は繰返数に比例すると考えると、次のような組み合わせが考えられる。

繰返し応力	繊維への押しつけ力 (接触円径)	繊維強度低下 (Griffith強度)	損傷繊維数 (繰返数に比例)
大きい	大きい	大きい	少ない
小さい	小さい	小さい	多い



(a) 応力 120 MPa



(b) 応力 150 MPa

図 3 - 13 繊維強度分布の密度関数

高応力では繰返数が少なく、繊維損傷を受ける繊維の割合も少ない。しかし応力は大きいので損傷の大きさも大きい為、低い強度を有する繊維と元の強度を有する繊維が混在する。これが繊維強度分布のばらつきの大きい理由と思われる。一方低い荷重では繰返数が多く、損傷は小さくとも多数の繊維が損傷を受ける。そのため分布のばらつきはあまり変わらず強度が全体に低下すると思われる。

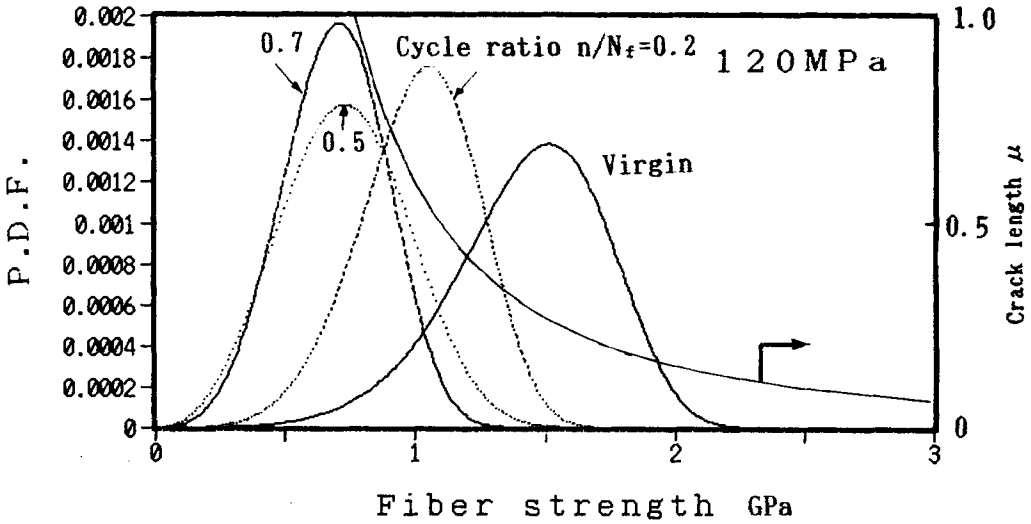


図 3 - 1 4 Griffith強度と繊維強度分布

前出のGriffith強度の図 2 - 3 と繊維強度分布図を重ねてみると、図 3 - 1 4 になる。疲労の進行とともにき裂の大きさが増大して行くのがわかる。分布の中央でのき裂寸法は処女材では $0.25 \mu\text{m}$ 、寿命比 0.2 では $0.45 \mu\text{m}$ 、寿命比 0.5 以上では $1.0 \mu\text{m}$ 近くのき裂の存在が予想される。また繊維同志が触れ合ったときに出来る接触円径は図 2 - 2 を見ると、このサイズならば押しつけ力 0.02 gf あれば十分であり、3 - 3 で考察した繊維 1 本にかかる値 0.016 gf と良い一致を示した。しかしガラス繊維のき裂はその先端を判定する事が不可能な為、走査電子顕微鏡による観察では表面のき裂そのものは確認できなかった。

第4節 結 論

平織GRPの疲労強度や残留強度が一方向積層材に比べて特に大きく減少する理由について平織CRPやそれとのハイブリッド材を用いて、繊維損傷の観点から検討した結果、次の結論を得た。

- 1) 引張強度は平織GRPと平織CRPはあまり大差なかったが、ハイブリッド材は表面CRP層の破壊が先に起こりその強度は低かった。ハイブリッド化するメリットは剛性の改善に認められる。
- 2) 疲労試験の結果、平織CRP、一方向GRP、ハイブリッド材、平織GRPの順に疲労強度が優れている。平織CRPはS-N線図が水平で、その強度は炭素繊維の束強度を示した。一方向GRPも良好な疲労強度を示した。平織GRPは強度低下が大きく、疲労限度は一方向材の1/2近くにもなる。またハイブリッド材は疲労強度の傾きがGRPと等しく、CRPを使用してGRPの応力を低減した分だけ強度は増すが、寿命はGRP層に支配される。
- 3) 疲労によりGRP材の繊維束強度は大きく低下した。これは織目の縦繊維束と横繊維束の擦れ合いにより、ガラス繊維自身が損傷し繊維自身の強度を大きく低下させたためである。このため複合材の残留強度も大きく低下した。この損傷機構が他の材料には存在しないため、平織GRPだけが、疲労強度を減少させることが判明した。
- 4) 平織GRPで疲労途中の繊維束強度と残留強度から、疲労過程での単繊維強度分布を求める事が出来た。これら強度分布の結果から疲労による繊維損傷の大きさや強度の推定に合理的な説明が出来た。
- 5) S-Rモデルより疲労限の存在が疲労損傷モードのしきい値である事が残留強度と関連づけて明かになった。

第4章 高疲労強度複合材料の開発

第1節 緒言

第3章までに論じてきたことを再びまとめると、複合材料は繊維の形態例えば1方向材とクロスGRPとでは引張強度は変わらなくとも残留強度や疲労強度が大きく異なる⁽⁵⁵⁾。それは繰返し負荷により繊維束同志の擦れ合いが生じ、繊維自身の強度低下がその原因になっていると言うことであった⁽⁵⁸⁾。このことは逆に繊維束同志の接触を生じない構造の平織GRPを作れば、その材料の疲労強度は1方向材複合材料の値になることを示唆している⁽⁶⁶⁾。あるいは直径の小さい繊維を用いれば擦れ合いによる損傷も小さく、従って寿命も延びるのであろう事が予想される。そこで本章では高分子フィルムを使って繊維束が接触しない構造の平織GRPを開発し、その残留強度や疲労強度を試験する⁽⁶⁷⁾。また横繊維束に直径が1/2の炭素繊維を用い、接触による損傷の大きさが異なると予想される試験片を作成しその影響を検討する。フィルムの種類の違いによる弾性係数や強度への影響、あるいは非接触構造にしたことにより他の機械的性質たとえば衝撃特性などに影響を及ぼさないかを検討する。また疲労試験中の応力-ひずみヒステリシスの挙動を観察し、複合材料の疲労挙動についても考察する。

第2節 供試材料および実験方法

2-1 供試材料

使用した材料は基材に不飽和ポリエステル樹脂（武田薬品㈱ポリマール8285AP）（以後UPと表す）を、補強材に平織ガラスロービングクロス（日本ガラス繊維㈱,FWR33）と平織カーボンクロス（㈱東レ, #6343）を用いた。この樹脂に硬化材としてメチルエチルケトン^{*}-オキサイト^{*}（武田薬品㈱）、パ

ーメック N)を用い、ハンドレイアップ法により5層の積層板に成形した。

この積層板をホットプレスにより1MPa、60℃で加圧、加熱して硬化後、80℃、6時間のキュアリングを行った。試験片形状は図4-1に示す。繊維束非接触のために使ったポリマーフィルムの諸元を表4-1に示す。フィルムは樹脂との接着性を良くするため、#320のエメリー紙で荷重方向に垂直に表面を研磨した。これらのフィルムを繊維束幅に切断し、表裏から横繊維束を覆うように被覆し縦繊維に織込んだ。試験片の厚さは同じなので、フィルムと樹脂が置き変わったことになる。成形後の樹脂とフィルムとの接着性の良否はフィルムの種類により異なり、これについては後述する。また単繊維直径が15.25μmのガラス繊維に対して炭素繊維は7.5μmと1/2のサイズであるうえ弾性係数も3倍以上大きいので、平織GRPの横繊維束をCRP繊維束に置き換えて、織目での縦束と横束の擦れ合いによる損傷の大きさを小さくし、疲労寿命に与える影響を調べた。図4-2に織布の構造を示す。表4-2に各積層板の繊維体積含有率を示す。

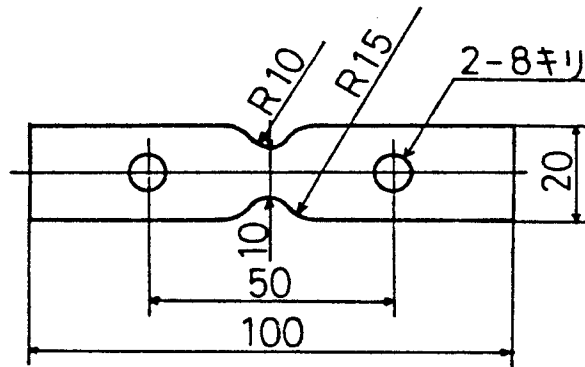


図4-1 試験片形状

表4-1 フィルムの諸元

Materials	Young's modulus (GPa)	Thickness (μm)
PVC	2.94	25
PMMA	4.00	25
PE	1.20	20

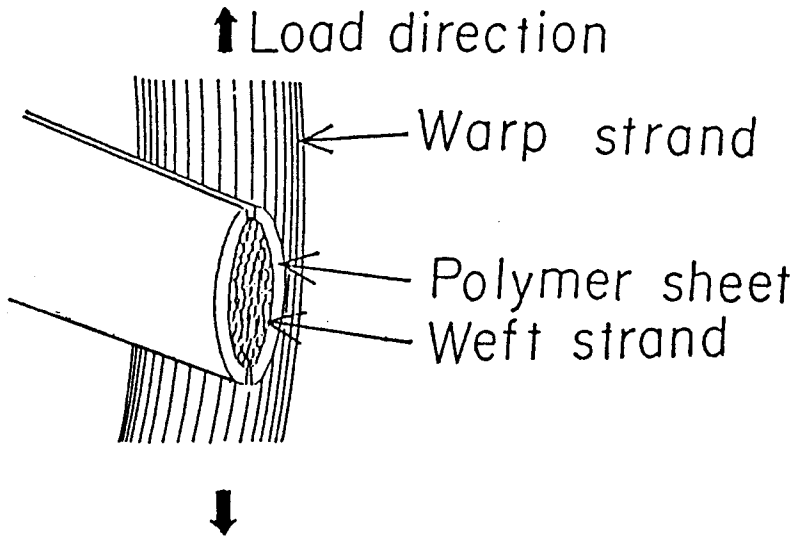


図 4 - 2 織布構造

表 4 - 2 積層板の繊維体積含有率

Materials	Vf (Vol%)			Thickness (mm)
	CF	GF	Total	
G R P	0.0	35.0	35.0	1.03
CF Blended	17.0	18.0	35.0	1.03
Enhanced Film	0.0	35.0	35.0	1.03
CF/GF Hybrid	12.5	20.8	33.3	1.77
C R P	33.0	0.0	33.0	1.77

2 - 2 実験方法

引張試験はオートグラフ（島津製作所製, IS-2000, 19.6kN）を用いた。疲労試験は万能疲労試験機（島津製作所製, UF-500, 4.9kN）で、応力比 $R = 0$

の片振引張疲労試験を行った。繰返し速度は16.7 Hzである。応力-ひずみヒステリシスループの測定はロードセルと変位計から応力とひずみの波形をA-D変換器よりマイクロコンピュータ(株)日本電気、PC8801)にとりこみ、フロッピーディスクに記録した。衝撃試験はシャルピ式衝撃試験機(島津製作所(株),294N·m)を用いた。

第3節 実験結果および考察

3-1 引張試験結果

ポリマーフィルムで横繊維束を覆い、非接触構造とした試験片を以後(フィルム強化材)と呼ぶ。そして横糸を炭素繊維で置き換えた試験片をCF混紡材と呼ぶ。処女材と強化材の引張強度を表4-3に示す。

表4-3 引張試験結果

Matrix	Materials (Emery No.)	Tensile strength(MPa)
U P	Cloth GRP	3 1 4
	Enhanced (PVC) (#320)	2 9 1
	Enhanced (PVC) (#180)	3 0 5

フィルム強化材の引張強度は少し低下している。フィルムの表面をエメリーで研磨した影響のためか、#180研磨のほうが強度が大きい、加工時にフィルムが破れ易いため作業性を考慮し#320とした。

3-2 疲労試験結果

3-2-1 残留強度及び残留繊維束強度

谷本の報告⁽³¹⁾にもあるようにクロスGRPの残留強度は繰返数の増大とともに低下し繰返し応力が小さいほど低下が大きく、疲労末期には処女材の1/2以下にもなる。図4-3に残留強度と処女材強度の比率と繰返数の関係を示す。CRP混紡材では残留強度はクロスGRPほど低下していない。フィルム強化材ではばらつきがあるが、残留強度の低下は全く現れていない。図4-4に残留繊維束と寿命比の関係を示す。繊維束強度は寿命比の増大とともに減少していき、寿命中期にはほぼ一定値を示す。疲労の進行にともない平織クロスGRPでは処女材の束強度から60%、そしてCF混紡材では30%も低下する。フィルム強化材でも10%低下しているが他の材料と比べると小さい。これはばらつきと考えている。寿命比0.4のときのCF混紡材の繊維束強度は、平織クロスGRP材の強度の1.7倍である。

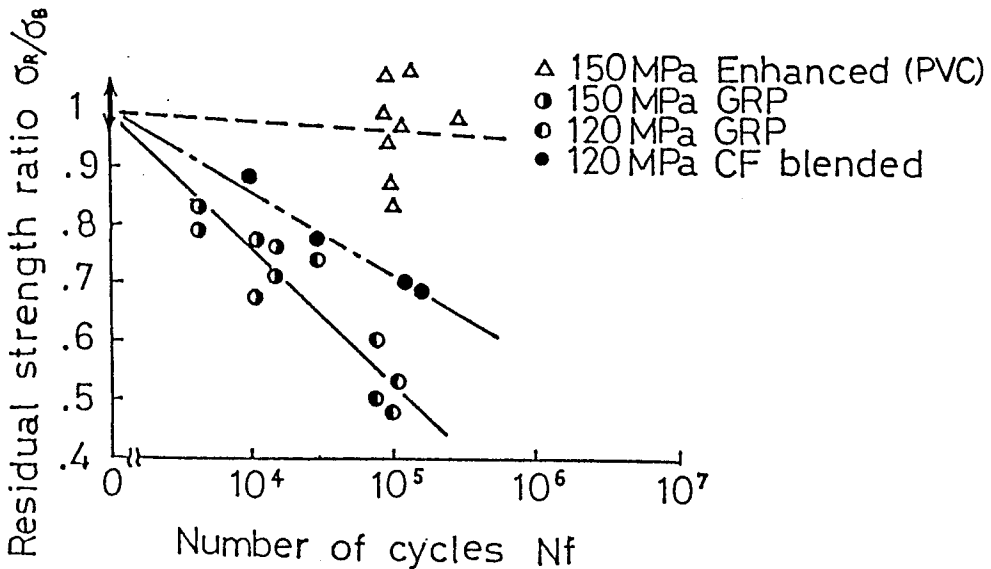


図4-3 残留強度と処女材強度の比率と繰返数の関係

3-2-2 損傷サイズの違いによる繊維強度分布の変化

そこでこれら繊維径の違いにより、縦繊維束の損傷がどの程度違ってく

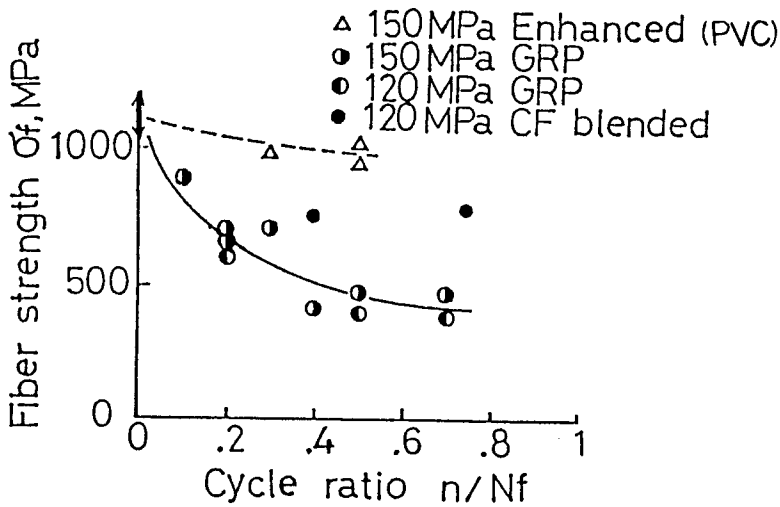


図 4-4 残留繊維束と寿命比の関係

るかを次のように検討した。フィルム強化材の結果や3章でクロスCRP材の疲労中の残留強度に全く低下がなかったことから(図3-11)、界面せん断力やマトリックス強度の低下がないものと考えて、繊維強度分布を考慮したTsaiによる複合材強度の式(2-7)に残留強度を、繊維束強度の式(2-4)に実験結果をそれぞれ代入することにより、単繊維強度分布の母数をもとまる。表4-4に疲労途中の単繊維強度分布を示す。

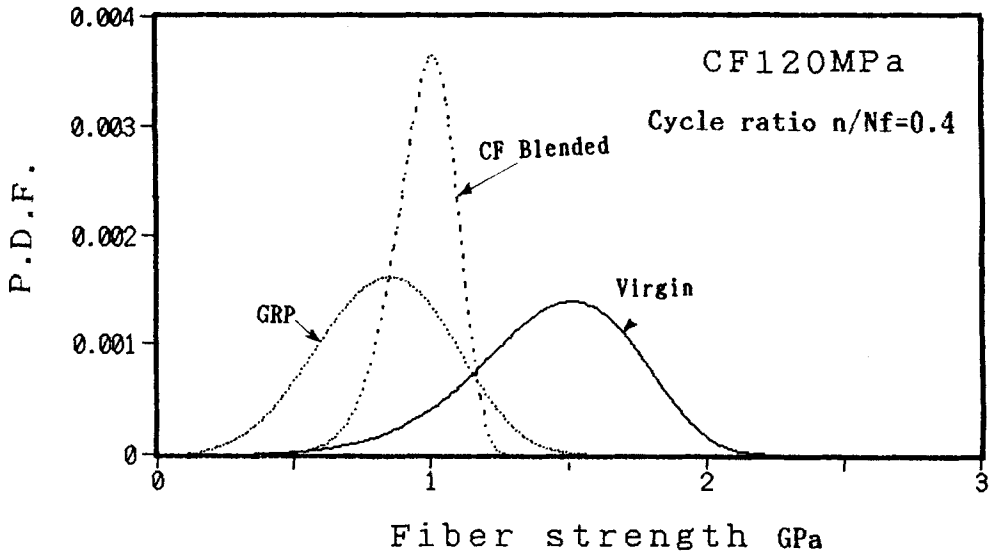
表 4-4 疲労途中の単繊維強度分布

Materials	Shape parameter	Scale parameter
	α	β
GRP	3.9	920
CF Blended	10.0	1020

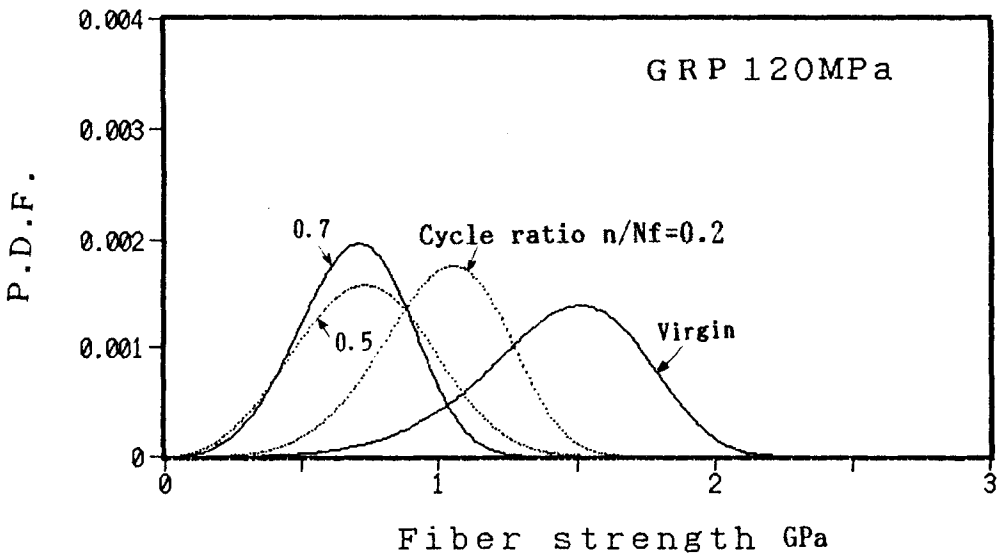
Weibull distribution

$$F = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^\alpha\right\}$$

Cycle ratio = 0.4, Stress = 120MPa



(a) 寿命比 0.4 の単繊維強度の密度分布



(b) 平織 GRP の密度分布

図 4-5 単繊維強度分布

表 4-4 で示した結果から図 4-5 に寿命比 0.4 の単繊維強度の密度分布を示す (a)。比較のために平織 GRP の密度分布を (b) に示す。図を比較して見ると (a) の寿命比 0.4 の平織 GRP の分布は (b) の寿命比 0.2 と 0.5 の分布の間にあるのに対して、CRP 混紡材はピークの高

い分布をしている。この分布は同一の強度の繊維が数多く存在する事を示しており、平織GRPに対し損傷の大きさや分布が明らかに異なっている。横繊維束の1束中に炭素繊維は約2,000本の単繊維からなっており縦繊維束の受ける損傷の大きさは繊維径の違いにより小さく、かつ縦横繊維の接触箇所は横繊維数の違いのため約2倍多い。つまり傷は小さいがその数は多いことになり、このことは分布の形状を定性的に説明している。

そこでGriffithの強度式(2-10)から寿命比0.4の単繊維強度分布の平均値に相当するき裂長さを求めると、平織GRPは $0.82\mu\text{m}$ 、CRP混紡材では $0.62\mu\text{m}$ となり、その比率は1.32である。一方、直交する単繊維にできる接触円径は式(2-9)により得られる。

織布構造により生ずる繊維束同志を押しつける力は軸方向 120MPa の応力から 0.9gf と求まる。CRP横繊維束は接触繊維数が2倍と考えて接触部の円径を求めた。その結果平織GRP= $0.53\mu\text{m}$ 、CRP混紡材= $0.43\mu\text{m}$ となり、その比率は1.23である。

先のGriffith強度の検討により得られたき裂長さの寸法や比率の値とほぼ等しい。以上の事より疲労過程における繊維の損傷の大きさの変化は残留強度や繊維束強度の変化と対応しており、疲労強度を決定する大きな要因になっていることが明らかになった。また直径の小さな繊維を使用した方が疲労強度が大きくなる事が理解された。

3-2-3 疲労強度

疲労試験結果を図4-6に示す。負荷応力と繰返数の対数を直線で最小二乗近似すると

$$\sigma_n = 301.8 - 35.0 \log N_f \quad \text{平織GRP}$$

$$\sigma_n = 317.0 - 35.3 \log N_f \quad \text{CF混紡材}$$

$$\sigma_n = 253.2 - 17.2 \log N_f \quad \text{一方向GRP}$$

$$\sigma_n = 258.7 - 18.7 \log N_f \quad \text{フィルム強化GRP}$$

これより一方向材とフィルム強化材の傾きや係数はほぼ等しく、疲労寿命はほとんど同一線上に存在することがわかる。そして 10^7 回繰返し強度は平織GRPの2.26倍である。

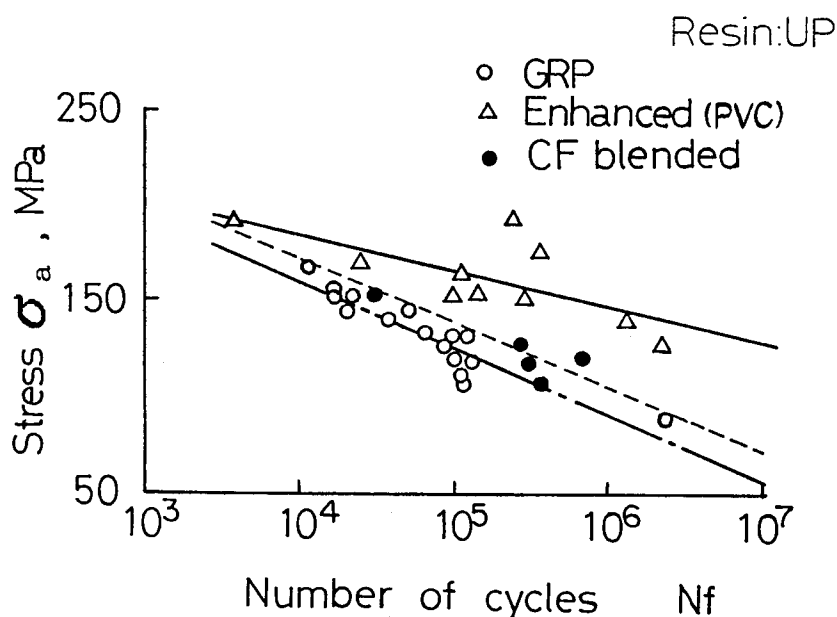


図 4 - 6 疲労試験結果

疲労損傷が繊維束同志の擦れ合いによる繊維損傷の蓄積とした第 3 章の結論は正しい事が実験的に証明された。また先の最小二乗近似によると C F 混紡材の寿命の傾き (35.3) は平織 G R P の傾き (35.0) と等しいが寿命は増大しており、損傷の機構は同じで擦れ合う繊維径の違いにより、損傷の程度が異なっている事が理解される。

3 - 2 - 4 疲労中の応力-ひずみ挙動

疲労中の試験片の応力-ひずみヒステリシスループを測定し、動弾性係数と、損失正接の変化を観察した。複合材料の疲労中の弾性係数の変化は疲労挙動のパラメータとして知られており⁽⁶⁸⁾、A S T M では弾性係数が初期値の約 80% に減少する繰返数を疲労寿命と定めることにしている。また複合材料の疲労中の損失正接の変化は著者らが詳しく調べており⁽⁶⁹⁾、特に繊維の形態の違いにより損失正接の変化が明瞭に違うため、疲労損傷のパラメータになることを明らかにしている。複合材料は繊維の剛性が大きいので、樹脂の平均ひずみも小さいので、き裂先端以外の樹脂部の応力負担は小さく、樹脂繊維間の摩擦による温度上昇も小さいことから損失正接

($\tan \delta$)は樹脂き裂や層間剥離の発生と伝播、繊維と樹脂の界面での剥離や摩擦など樹脂部の疲労損傷に伴い増大する⁽⁷⁰⁾。

図4-7に疲労破断した試験片の平行部表面の縦繊維束と横繊維束の交差部における顕微鏡写真を示す。写真上部に縦繊維束、下部に横繊維束がある。平織GRPの横繊維束には90°層の樹脂き裂が見られるが、フィルム強化材にはまったく損傷は見られない。これは荷重方向の変形が繊維束間のフィルムによってまかなわれるため、90°層は変形を抑えられき裂の発生は非常に少ない。

図4-8に寿命比と損失正接($\tan \delta$)の関係を示す。(a)図の平織GRPでは弾性係数の低下率は寿命末期には0.8になっており、 $\tan \delta$ は疲労の進行に伴って漸増し、破断直前には倍以上となっている。一方向GRP(b図)では弾性係数はほとんど低下せず、 $\tan \delta$ も初期に増加し寿命比0.4以後は一定の値を示している。フィルム強化材では弾性係数は低下するがその傾きは小さい。その後寿命比0.8で急に減少して破断に至った。

一方 $\tan \delta$ は初期の増加の後ほとんど増大せず一方向材と同じ変化をする。先ほどの顕微鏡写真の観察でも一方向材と同じ挙動をしており、フィルムを繊維束間にいれる事で樹脂の損傷も防いでいる事がわかる。

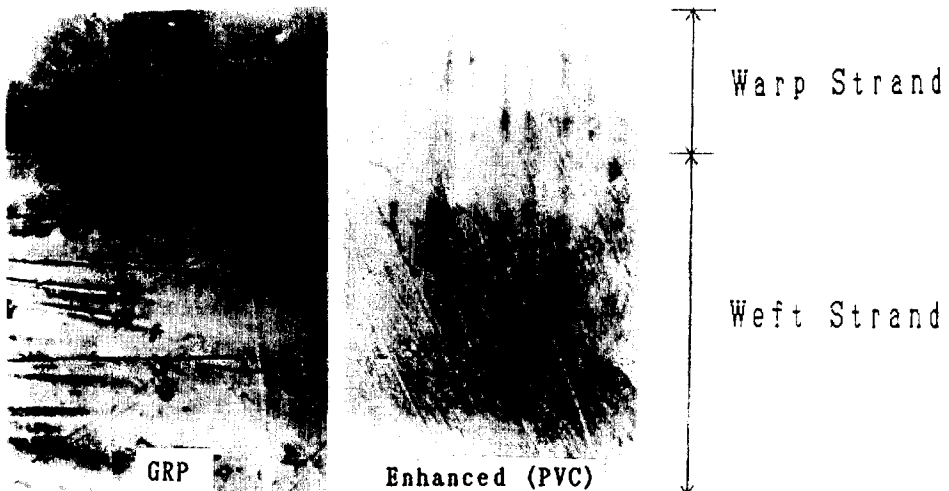
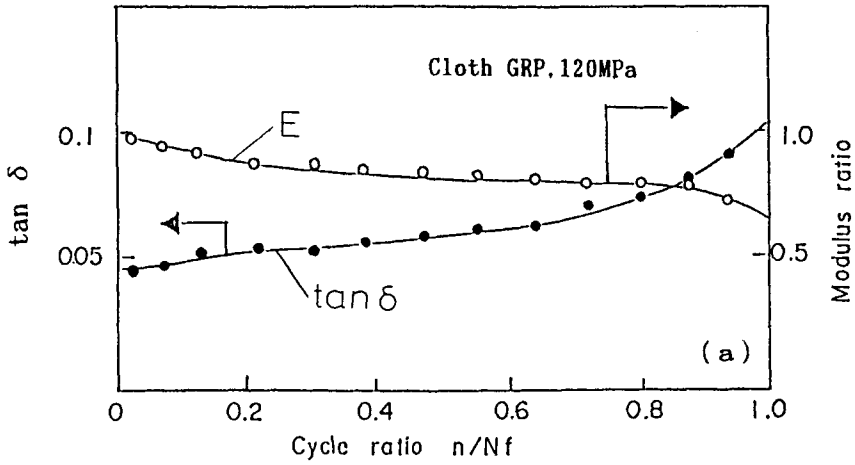
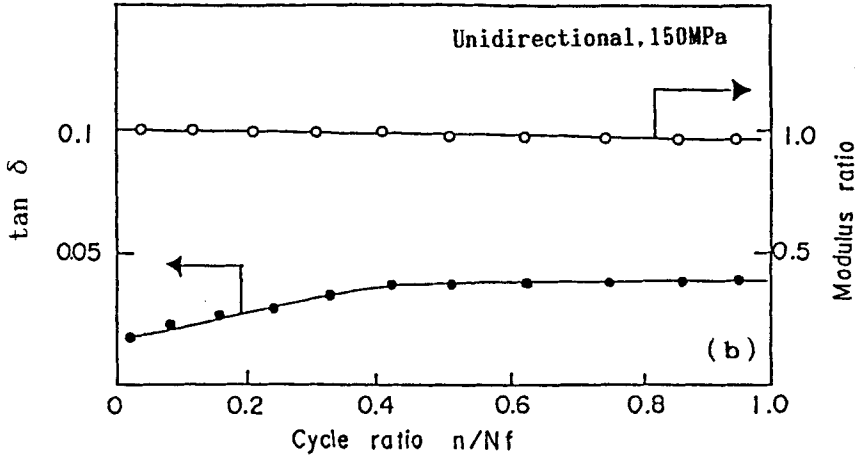


図4-7 疲労破断した試験片の表面の顕微鏡写真



(a) 平織GRP, 120MPaの場合



(b) U.D.材, 150MPaとフィルム強化材の場合

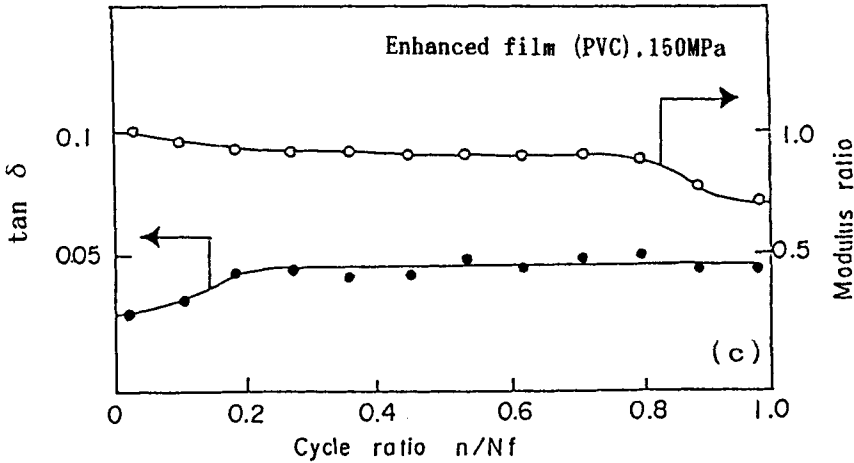


図4-8 寿命比と損失正接(tan δ)の関係

3-2-5 フィルム強化材のハイブリッド材への適用

フィルム強化材を用いた応用として平織CRPとのハイブリッド化を試みた。積層構成は[C/G₃/C]の5層で表面層に平織GRPを使用したのがハイブリッドA材、フィルム強化材を使用した材料がハイブリッドB材である。S-N線図を図4-9に示す。

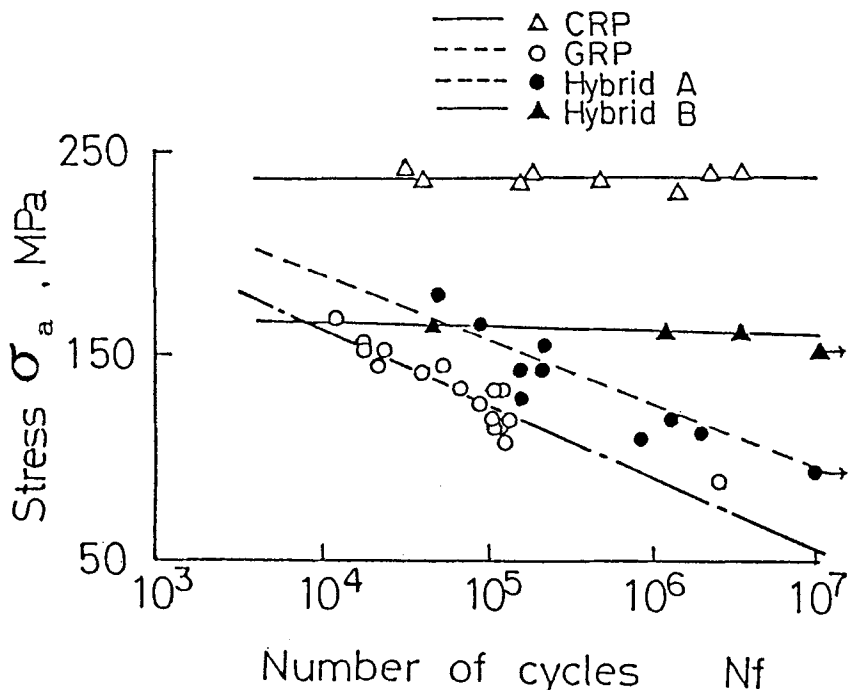


図4-9 ハイブリッド材のS-N線図

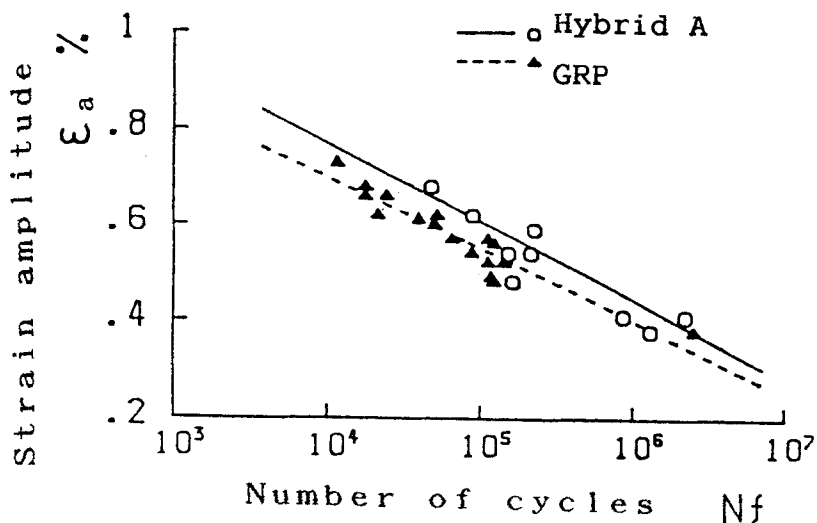


図4-10 ハイブリッド材の ϵ -N線図 (a)平織GRPを使用したもの

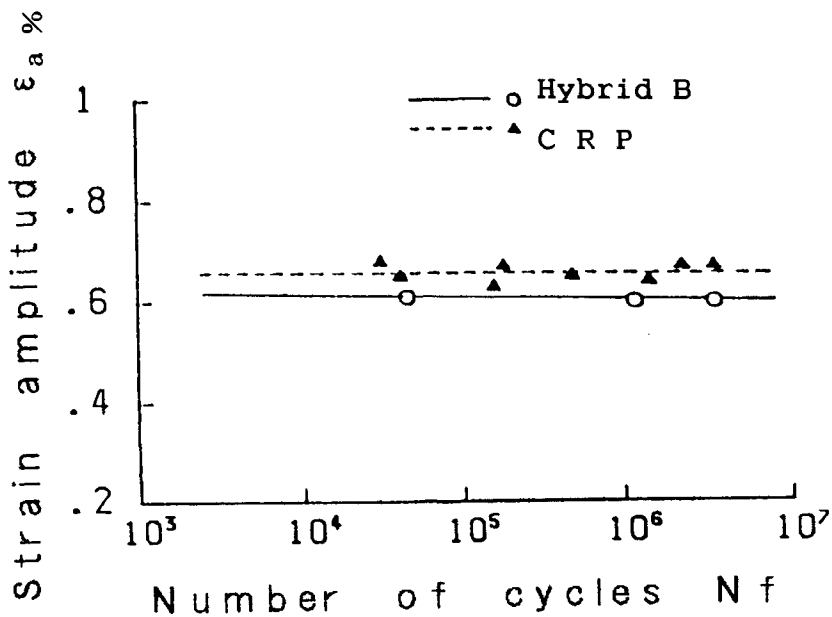


図 4 - 1 0 (続 き) ハイブリッド材の $\epsilon - N$ 線図 (b) フィルム強化材を使用したもの

フィルム強化材を用いないハイブリッド A 材は平織 G R P と同じ S - N 線図の傾きを持っている。一方フィルム強化材を含むハイブリッド B 材は平織 C R P とほぼ同じ S - N 線図の傾きを持っている。図 4 - 1 0 に負荷応力をそれぞれの縦弾性係数で割ったひずみと寿命の関係を示す。ほぼ両材料とも同じ直線とみなせる。複合則よりハイブリッド材のそれぞれの層の応力はひずみにそれぞれの弾性係数を乗した値となるので、ハイブリッド A 材の G R P 層は平織 G R P と同じ値となる。疲労寿命は平織 G R P により決まるので $\epsilon - N$ 線図は等しくなる。一方ハイブリッド B 材ではこのひずみではフィルム強化材の疲労限を下回っているので G R P 層は疲労しない。そのため疲労は平織 C R P 層で起こるので同じ S - N 線図の傾きをもっていると判断される。

使用する応力範囲に合わせてうまくハイブリッドの比率を考えれば、C R P の強度を生かした高強度材料を作ることが出来る。

3-2-6 荷重方向と角度がある場合の疲労強度

複合材料として使用されるときには、応力は軸方向だけに負荷されるとは限らないので、ここでは45°と90°方向にそれぞれ単一軸引張りを与えて疲労強度を調べた。図4-11に45°方向の疲労強度を示す。45°方向の疲労強度は高応力では大きな改善がみられるが、低応力ではむしろ低下する。複合材の45°方向の変形機構は繊維樹脂間のせん断変形に依存しているため、フィルムと樹脂との界面で剥離が生じ応力集中が生じていると思われる。そして図4-12に90°方向の疲労強度を示す。縦束繊維と横束繊維のピッチの違いを考慮して一束繊維当たりの荷重で整理したものである。この場合疲労強度は0°方向と変わらない。

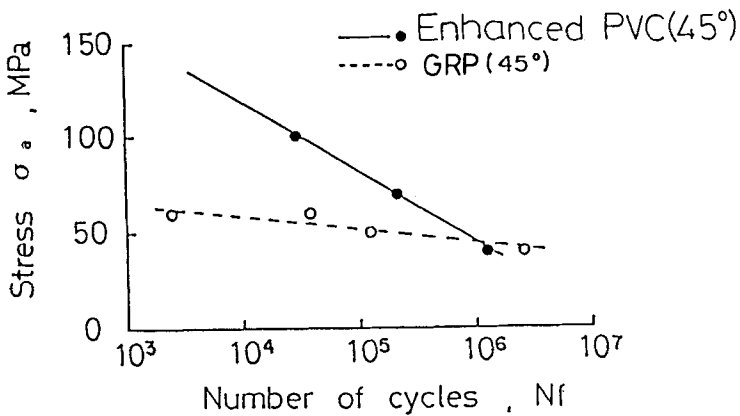


図4-11 45°方向の疲労強度

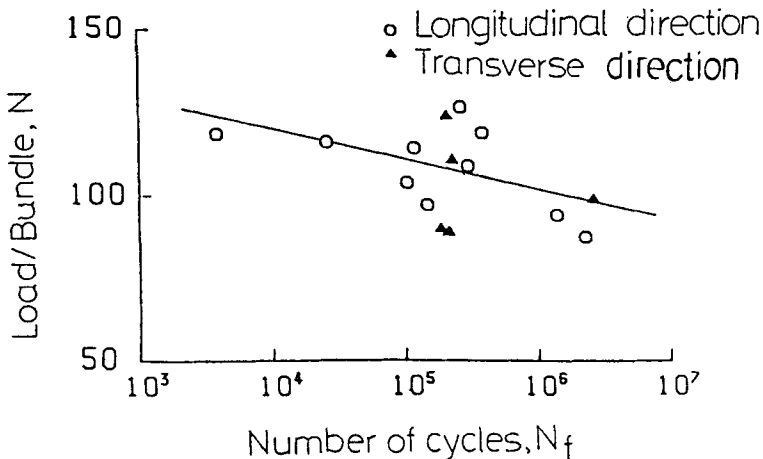


図4-12 90°方向の疲労強度

3-2-7 フィルム強化材の衝撃強度

フィルム混入のため特に構造敏感な衝撃強度に影響を与えないかを調べた。試験片はJ I S 5号小型試験片（表面切り欠き）を作成し、シャルピー衝撃試験機を用いて試験した。その結果、平織クロス材の衝撃強度は305 kN・m/m²、フィルム強化材は295 kN・m/m²で大差なかった。

3-2-8 使用するフィルムの違いについて

フィルムの性質は理想的には樹脂と同じ機械的性質で接着強度も同じだが、横方向にき裂は発生しないものがよい。つまり応力は伝達するが損傷は与えないことが望まれる。図4-13に平織GRP繊維束構造の疲労過程での変化を概念的に示す。疲労限以上の疲労荷重が負荷されると横繊維束は荷重方向に0.3%以上のひずみを受けるので横繊維束に平行なき裂（横き裂）が発生する。繰返数の増大とともにその数は増し、同時に縦繊維束との界面で剥離が生じる。こののち縦横繊維は相互に擦れ合いを起こし繊維損傷を受ける。フィルム強化材では界面の剥離が生じても繊維同志は触れ合わないので損傷は受けない。しかし剥離のため横繊維束の縦繊維束へのPoisson比を小さくする効果は減少する。さらにフィルムと樹脂の弾性係数が大きく異なれば、フィルム層は切り欠き効果を起こしてしまう。そこで弾性係数と樹脂との接着性が違うフィルムにより試験片を作り、それらの機械的性質に及ぼす影響を調べた。フィルムに用いた樹脂の諸元は表4-1に示したものである。

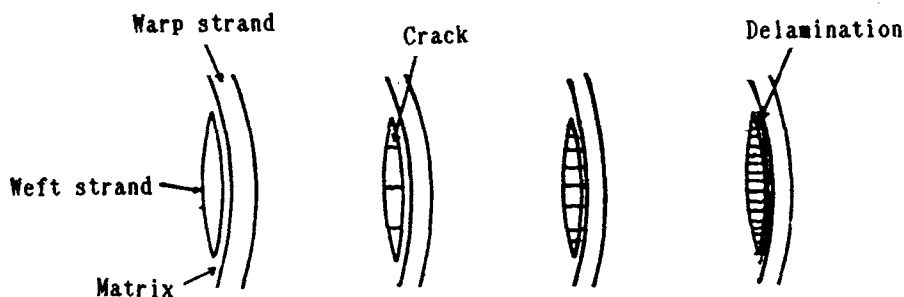


図4-13 平織GRP繊維束構造の疲労過程での変化(概念図)

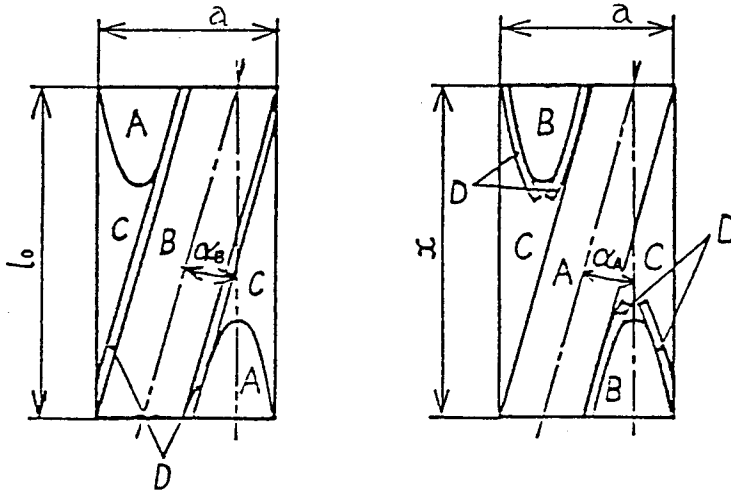


図 4-14 フィルム強化材の織布構造モデル

裕、川端、河合ら⁽¹⁴⁾は平織構造の複合材料を、構成するいくつかの部分に分け、それぞれの弾性率と体積含有率とを複合則に代入して弾性定数を求め、よい結果を得ている。そこで新たにこれらの部分にフィルムを加えることで、フィルム強化材の引張弾性係数を求める式を導く。図 4-14 にそのモデルを示す。全体を 4 つの部分に分け、樹脂が含浸した縦繊維束を A、樹脂が含浸した横繊維束を B、樹脂だけの部分を C、そしてフィルムの部分を D とする。積層板の弾性係数 E と各部分の弾性係数 E_A 、 E_B 、 E_C および E_D は複合則の

$$E = V_A E_A + V_B E_B + V_C E_C + V_D E_D \quad (4-1)$$

(ここで $V_A + V_B + V_C + V_D = 1$)

で求まり、各部分の弾性係数はそれぞれ求める事が出来るので、各部分の体積含有率を求めればよい。ここでフィルムの厚さを t 、幅を b 、縦繊維束ピッチを l_0 、横繊維束ピッチを x 、ガラスクロス厚さを d 、そして縦繊維束と横繊維束の屈曲角をそれぞれ α_a 、 α_b とすると、幾何学的配置から

$$\cos \alpha_a = \frac{x}{\sqrt{x^2 + (d/2 + 2t)^2}} \quad (4-2)$$

$$\cos \alpha_b = \frac{l_0}{\sqrt{l_0^2 + (d/2 + 2t)^2}} \quad (4-3)$$

縦繊維束の体積分率を p 、縦繊維束の繊維密度を N (本/mm²)、繊維の断面積を S (mm²) とすると

$$p = \frac{\frac{NS}{\cos \alpha_a}}{\frac{NS}{\cos \alpha_a} + \frac{l_0 NS}{x \cos \alpha_b}} = \frac{x \cos \alpha_b}{x \cos \alpha_b + l_0 \cos \alpha_a} \quad (4-4)$$

また、織物の単位当たりの重さを M (g/cm³) (織物のある部分を取り、その厚み×面積をその部分の体積とする)、繊維の体積含有率を V_f 、繊維の密度を ρ_f としてその部分の体積の繊維の占める割合を P とすると、

$$P = M / (V_f \rho_f) \quad (4-5)$$

となり、積層状態の A の縦繊維と B の横繊維の体積分率 V_A と V_B は

$$V_A = P \cdot p \quad (4-6)$$

$$V_B = (1-p) \cdot P \quad (4-7)$$

となる。フィルム自体の体積分率 V_D と樹脂の体積分率 V_C は

$$V_D = \frac{2}{l_0} \cdot \frac{b t}{a} \quad (4-8)$$

$$V_C = 1 - V_A + V_B + V_D$$

以上の式に数値を代入し、得られたフィルム強化材の弾性係数 E とフィルムの弾性係数 E_D の関係を図 4-15 に示す。実線は式 (4-1) から求めた値である。図中の点はそれぞれの材料の弾性率の実験値である。平織

GRPおよびPMMAフィルム強化材は理論値にほぼ良い一致を示しているが、PVCフィルム強化材は少し小さく、PEフィルム強化材は特に実験値が小さい。上の式は等ひずみを前提にしていることから、PEフィルムは樹脂との接着性が極めて悪く、最初から樹脂との剥離を起こしている事がわかる。

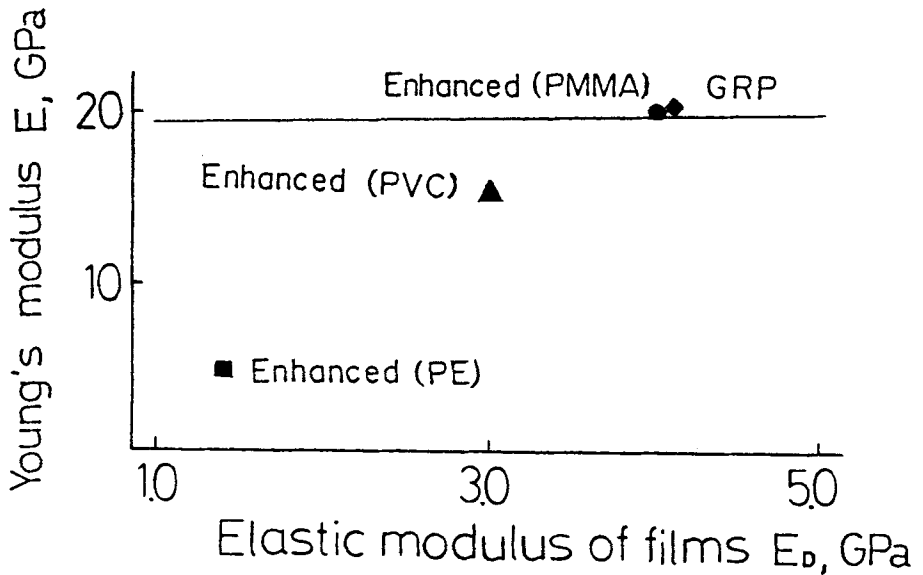


図4-15 フィルム強化材の弾性係数とフィルムの弾性係数の関係

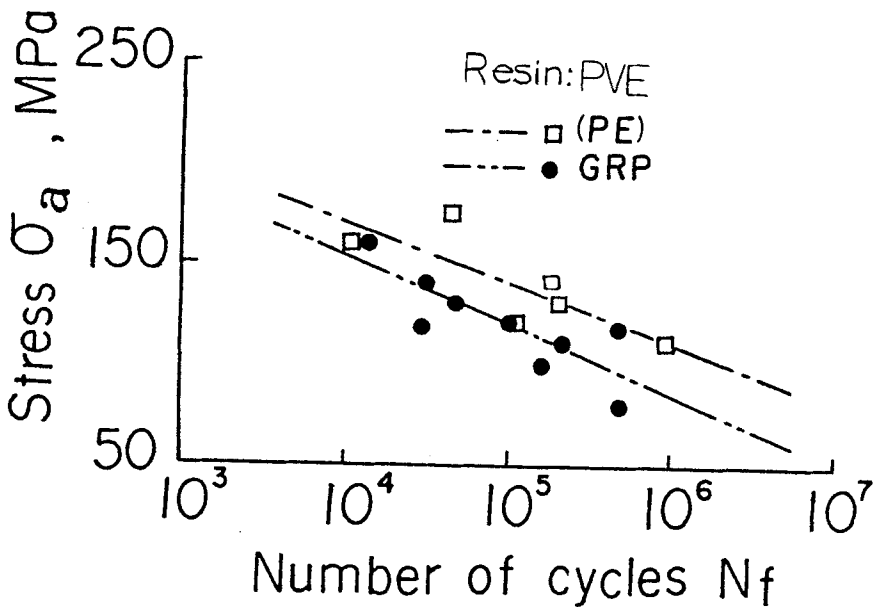


図4-16 GRPのS-N線図(PEフィルム強化の影響)

このような接着性の悪いフィルムを使用すると応力集中の原因となって疲労強度は低下する。図4-16にPEフィルム強化GRP材のS-N線図を示す。樹脂はビニルエステル(PVE)に変わっているが、平織GRPのS-N線図は不飽和ポリエステル(UP)の場合と比べ低寿命範囲で少し弱いものの大差ない。PE強化材はUP樹脂+PVEフィルムの場合より疲労強度はかなり低下している。しかしそれでも繊維損傷を防いでいるので処女材より疲労強度は高い。以上の事からフィルムを選択するについては

- ①.フィルムと樹脂間の接着強度が大きくて界面剥離の起きない場合にはフィルムと樹脂の弾性係数は大きい方がよい。
- ②.フィルムと樹脂間の接着強度が小さくて界面剥離が起き易い場合にはフィルムと樹脂の弾性係数は近い値がよい。

以上の条件を満たす材料を選択すれば良い。

第4節 結 論

本章では縦横繊維束の摩擦を起こさない平織GRPを開発し、疲労強度や残留強度を測定した結果次の事が明らかになった。

- 1) フィルム強化材の弾性係数はフィルムの弾性係数および樹脂との接着性に依存する。PE等接着性の低いフィルムを用いると弾性係数、引張強度は処女材より低く、疲労強度は他のフィルム強化材より劣る。
- 2) 一方向材とフィルム強化材の疲労寿命はほとんど同一であった。疲労限強度(10^7 回)は平織GRPの2.26倍であった。このことから平織GRP材の疲労損傷が繊維束同志の擦れ合いによる繊維損傷の蓄積とした第3章の結論は正しい事が実験的に証明された。
- 3) 荷重方向の変形が繊維束間のフィルムによってまかなわれるため、

90°層は変形を抑えられ樹脂き裂は起こらない。tan δの観察でも一方向材と同じ挙動をしており、フィルムを繊維束間にいれる事で樹脂の損傷も防げる事がわかった。

- 4) CF混紡材の寿命は平織GRPと傾きが等しく寿命は増大しており、損傷の機構は両者の間で同じで擦れ合う繊維径の違いにより、損傷の程度が異なっている事が繊維強度分布からも理解された。
- 5) フィルム強化材とCRP材をハイブリッド化する事により、S-N線図の傾きはCRPと同様となり、大幅に疲労寿命を伸ばす事が出来た。さらにこのハイブリッド材の残留強度は低下しないという優れた特性をもっている。

第5章 金属繊維を添加した 機能性複合材料の開発

第1節 緒 言

近年、自動車用構造部材として複合材料の使用が増大している。しかしエンジン付属部品ではエンジンから、あるいはディスクホイールではブレーキ等の熱源からの伝熱により、熱伝導率のよくない高分子複合材料に熱蓄積による温度上昇と温度のばらつきが生じる。このために材料は強度の低下と剛性の偏りを起こす。そのため熱的機能の優れた機能性複合材料の必要が生じている⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾。機能性複合材料とは「単一材料ではもち得ない複数の機能をもたせたり、複合化することによって新たな機能を負荷した材料」⁽⁷³⁾である。例えばGRPと炭素繊維によるハイブリッド材で、熱的機能(伝熱特性)等を改善することはすでに可能であり、また複合材料の強度の耐熱性の向上はPEEKやPPS等の出現に見られるようにもっぱら樹脂の耐熱性の改善に依存しているが、ここではさらに低コストでより優れた特性を得るため銅や鋼などの金属繊維の添加を試みる。複合材料に対するこの様な手法による特性の改善は全く新しいもので著者らの独自のものである⁽⁷⁴⁾。

試作した材料を常温から200℃までの高温環境下における力学的特性(静的強度および疲労強度)を調べ、金属繊維添加による耐熱性や強度の向上を検討する。

第2節 供試材及び試験方法

樹脂は、ポリビニルエステル(ダウケミカル工業㈱, デラケン#790)、繊維はチョップドストランドマット(旭ファイバーグラス㈱, CM455FA)を用いた。添加した金属繊維としては、①電気銅線(直径50 μ m)、②鋼線(直径90 μ mおよび160 μ m, 表面プラスメッキ処理)を用いた。伝熱

特性の比較のため炭素繊維(東レ㈱, W-3101)をも使用した。金属繊維は樹脂との接着性を向上させるため一次処理材としてシラン系カップリング剤を塗布後乾燥し、二次処理材として常温試験用にウレタン系接着剤を、高温環境試験用にフェノール系接着剤による表面処理を施した。これらカップリング剤の濃度と添加した複合材料の引張強度には相関があったので、実験により最適値を求めた。金属繊維の体積含有率は添加による重量増加のデメリットを考慮して1%以下とした。金属繊維の添加方法を図5-1に示す。3プライのGRPの2つの層間に荷重方向に沿って金属の長繊維を添加した。

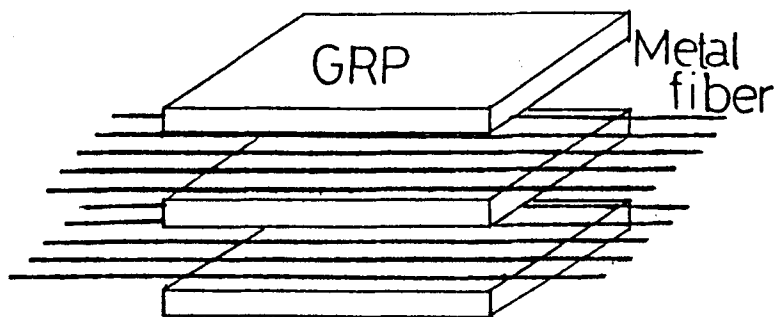


図5-1 金属繊維の添加法

引張試験はオートグラフ(島津製作所㈱, IS2000, 19.6kN)によりひずみ速度2.5%/minで行った。疲労試験は片振引張疲労試験($R=0$)とし、万能疲労試験機(島津製作所㈱, UF-500, 4.9kN, 16.7Hz)を用いて行った。熱特性の測定には対称性を考え、2プライ(金属繊維体積含有率 $V_{fm}=0.6\%$)のものを用いた。それぞれの試験片の体積含有率と物理定数を表5-1に示す。熱特性として物質の温度変化の指標としてよく用いられる温度伝導率(熱伝導率/比熱×比重)を、試験片平行部2点間に熱電対を埋め込み、その温度変化の位相差から測定した。また、試験片の表面温度は輻射温度計で測定した。

第3節 実験結果及び考察

3-1 温度伝導率

簡単のため複合材料の温度伝導率 α_c が複合則に従う⁽⁷⁵⁾として、金属繊維方向の理論値を式(5-1)により表5-1の値から算出した。

表5-1 材料の物理定数と試験片の繊維体積含有率

	Volume fraction (%)				Thermal conductivity (W/m°C)	Specific gravity (kg/m ³)	Specific heat (J/kg°C)
	GFRP	mixed Copper fiber	mixed Steel fiber	mixed Carbon fiber			
Glass	22.5	22.5	22.5	22.5	1.5	2500	795
Copper		0.6			393.7	8960	385
Steel			0.6		75.3	7870	460
Carbon				0.5	23.8	1300	1464
Resin	77.5	76.9	76.9	77.0	0.3	2250	690

$$\alpha_c = K_{fg} \frac{\lambda_{fg}}{c_{fg} \gamma_{fg}} V_{fg} + K_{fm} \frac{\lambda_{fm}}{c_{fm} \gamma_{fm}} V_{fm} + \frac{\lambda_m}{c_m \gamma_m} V_m \quad (5-1)$$

ここで γ は比重量、 λ は熱伝導率、 c は比熱、 V は体積含有率、 K は定数でマット材の場合3/8である。添字はfgがガラス繊維、fmは金属繊維、mは樹脂を表す。

図5-2に金属繊維の温度伝導率と添加複合材料の温度伝導率の関係を示す。銅繊維添加材の温度伝導率は無添加GFRP材の4.2倍を示した。理論値よりも実験値が大きいのは厚さ方向に挿入した熱電対の位置が金属繊維に近すぎた為と思われる。しかし理論値と実験値の傾向はほぼ一致しており、複合則により温度伝導率の改善がおこなえる。また、試験片一端の温度を一定(200°C)にしたときの試験片の表面温度変化から放熱量を

求めて比較したところ、銅繊維による改善は無添加GRPに比べると2.4倍、鋼繊維で1.8倍、炭素繊維では1.5倍となった。この値は添加材の温度伝導率に比例している。

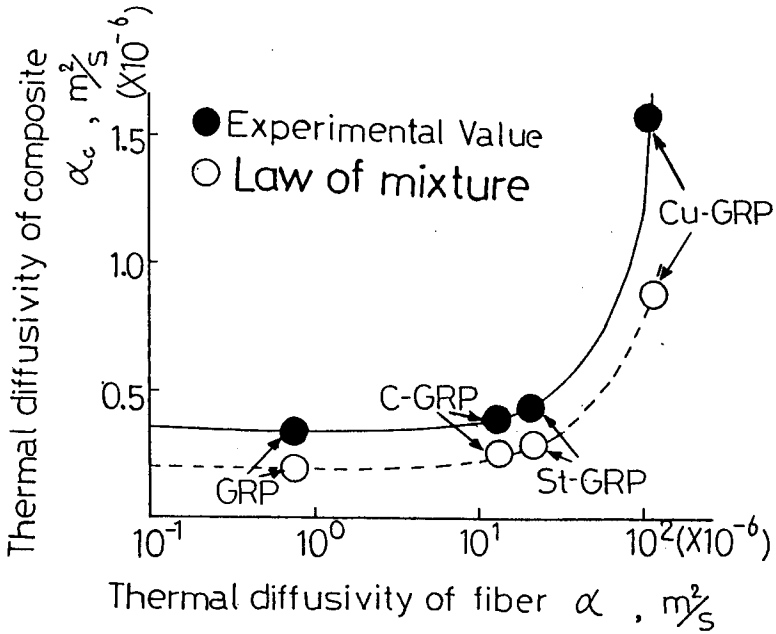


図5-2 複合材料の温度伝導率

3-2 引張強度

応力-ひずみ線図を図5-3に示す。いずれも金属繊維の添加率は約1%である。ここでSt-GRPは鋼線添加材、Cu-GRPは銅線添加材である。(添字の0.16, 0.09および0.05は線径(mm)を示す)。無添加GRPに比べ金属繊維添加材は引張強度が50%増大している。また、鋼線と銅線の単繊維の引張強度はそれぞれ3100MPaと700MPaであった。金属繊維添加材の縦弾性係数は複合則に従いGRP材の7.8GPaから9.8GPaに増大している。また、破断ひずみ ϵ_{cf} は両者ともほぼ同じ2%を示した。しかし、ひずみ1.5%における加工硬化率 E_n は未添加材の4.5GPaに対して7.1GPaに増大しており、金属繊維の添加により塑性変形抵抗が増している。

図5-4に金属繊維添加材の強度と線種の関係を示す。破線は金属繊維

添加材の複合則強度 σ_c で後述の式(5-3)より求めた⁽⁷⁶⁾。

GRP材の強度はガラス繊維の強度 σ_{fg} 、破断時の樹脂の応力を σ_m^* 繊維の形態による係数K (マットは3/8) とすると

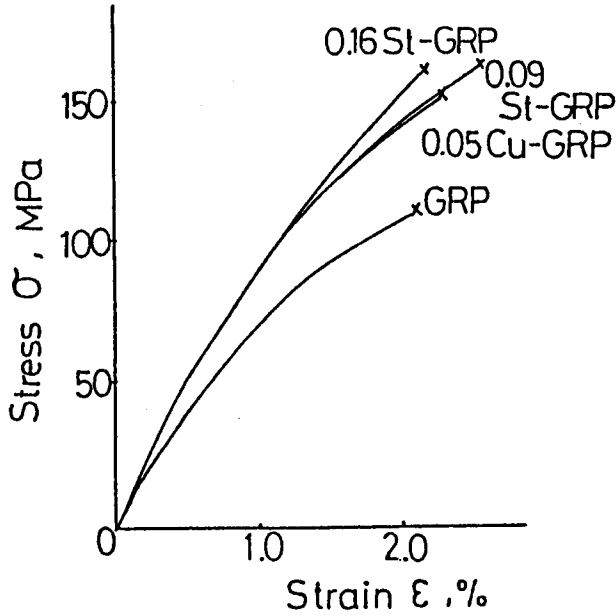


図5-3 応力-ひずみ線図

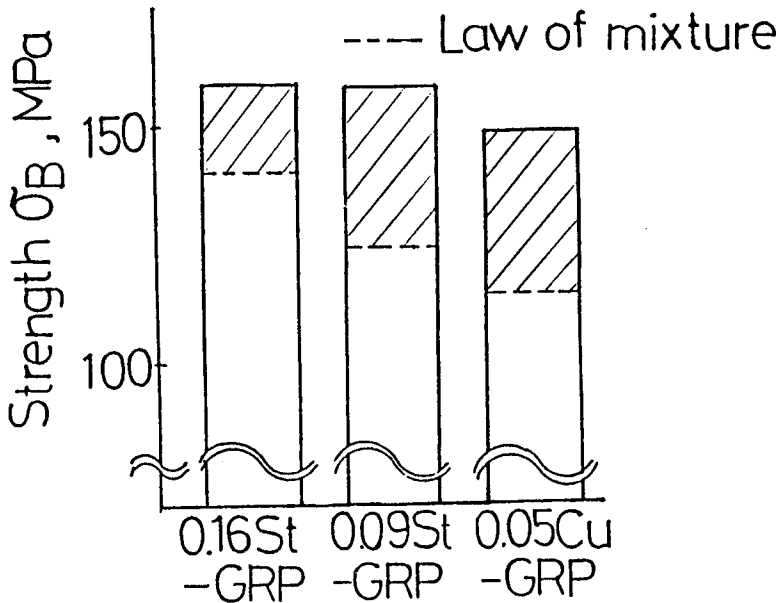


図5-4 金属繊維添加材の強度と線種の関係

$$\sigma_{GRP} = K \sigma_{fg} V_{fg} + \sigma_m^* (1 - V_{fg}) \quad (5-2)$$

となるが、GRP材の強度の実験値はこの値より小さかった。これは繊維束の荷重方向への角度のばらつきがあり、弱い部分で破断するためと思われる。一方、金属繊維添加GRP材の複合則は次式で示される。

$$\sigma_c = \sigma_{fm} V_{fm} + \sigma_{GRP}^* (1 - V_{fm}) \quad (5-3)$$

ここではGRP材の破断ひずみが、金属繊維添加材と等しいことから σ_{GRP}^* にGRP材の引張強度を用いた。実験結果は式(5-3)より求まる複合強度を上回っており、添加による強度の上昇は見かけ上の σ_{GRP} が増大したように思われる。また、金属繊維線径の細かい方が本数も増えるためか複合則強度に対する強度上昇効果が増大しており、この効果はCu-GRPで顕著である。そこで、市販のガラス繊維束を金属繊維と同様な方法で同量添加して引張強度を調べたが、実験結果は添加したガラス繊維から得られる複合強度と同程度であり、金属繊維の場合のような強度上昇効果は示さなかった。

200℃近くまでの引張強度を図5-5に示す。無添加GRPでは温度の上昇とともに強度が減少していき、樹脂の軟化温度の150℃を越えると急激に強度は減少する。一方St-GRPでは温度の上昇とともに強度

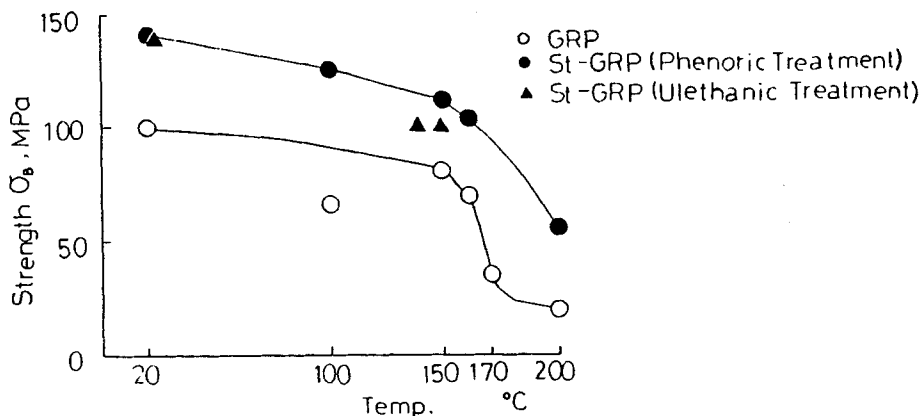


図 5-5 高温での引張強度

は減少するが、150℃に至っても無添加GRPの常温強度を越える値を示しており、優れた耐熱性を有している。高温での応力-ひずみの関係において、塑性変形の始まる点や加工硬化率 E_n は常温と変わらなかったが、破断ひずみが両材料とも同様に減少した。

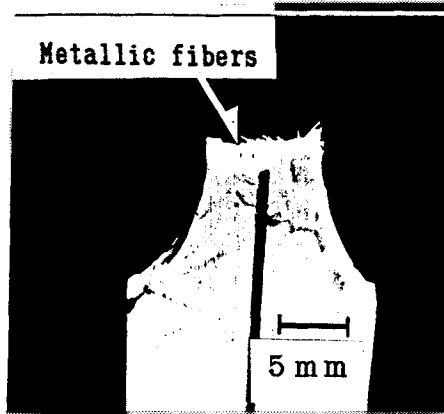


図5-6 金属繊維添加材の引張り破面写真

図5-6に金属繊維添加材の引張り破面の写真を示す。破面の観察から金属繊維の引抜け長さは1mm以下であり、界面の接着強度はマトリックス部の破断強度に匹敵して十分であった。この複合材料に荷重を负荷した時、繊維と樹脂の界面のせん断方向の降伏強度 τ_y により、マトリックスの応力が繊維に伝えられるとすると、金属繊維が最初に破断したとして金属繊維の応力伝達の臨界長さ l_c は力の釣合条件より

$$\tau_y \pi d \cdot \frac{l_c}{2} = \sigma_{fm} \cdot \frac{\pi d}{4}$$

これから式(5-4) (77)が求まる。

$$l_c = \frac{\sigma_{fm} d}{2 \tau_y} \quad (5-4)$$

ここで d は金属繊維直径で $160 \mu\text{m}$ である。 $l_c/2$ を引抜け長さと考え、これを1mmとすると界面強度 τ_y は 110MPa となる。この強度はGR

P材の引張強度に匹敵しており、金属繊維に施したカップリング処理が優れていることがわかる。

一方、層間強度に関しては4層GRPの中央の層間に鋼繊維を5本添加し、図5-7のような試験片を作成して層間せん断強度を測定した。6本の試験の結果、金属繊維を含む面内でのせん断破断は全く起こらず、すべて他のGRP層間でせん断破壊し、その強度は約10MPaで、添加しない試片も同様の値であった。結果的に金属繊維を添加することで層間のせん断強度が増大した。

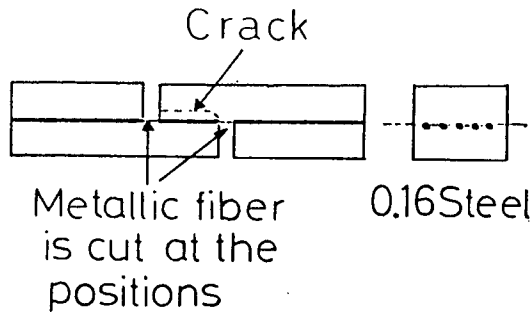


図5-7 層間せん断強度測定試験片。

3-3 St-GRP材の強度上昇の理由

St-GRPの金属繊維方向に対する各方向のひずみをひずみゲージにより測定したのが図5-8である。45°方向のひずみが1/2近くに減少しており、せん断変形に対する抵抗が増大している。

以上の強度の上昇を考察するために次のような4種類の試験片を作成した。金属繊維を①樹脂の中央に添加する。②一方向GRP2層の層間の90°層に添加する。③45°層に添加する。④±45°斜交積層に添加する。この場合金属繊維は160μm鋼線を4本添加した($V_{fm}=0.4\%$)。これらの試験片の引張り強度を図5-9に示す。図中の破線の値は複合則から求めた強度を示す。その結果±45°斜交層の実験値だけが複合則の強度を越えている。つまり金属繊維の添加により層内のせん断方向の変形に対する抵抗が増加していることを示している。そこでこの斜交積層板の繊維方向のせん断弾性係数⁽⁷⁸⁾ G_{LT} を測定してみたところSt-GRP/G

RPの比で1.6倍に増大したが荷重方向のせん断弾性係数 G_{xy} の値は変化が小さく、金属繊維を交差する方向の剛性が増大していた。

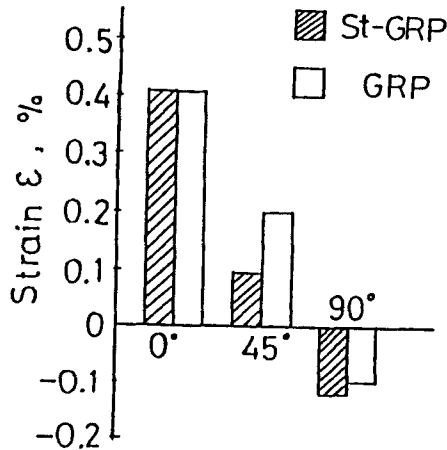


図5-8 GRPとSt-GRPのひずみの比較

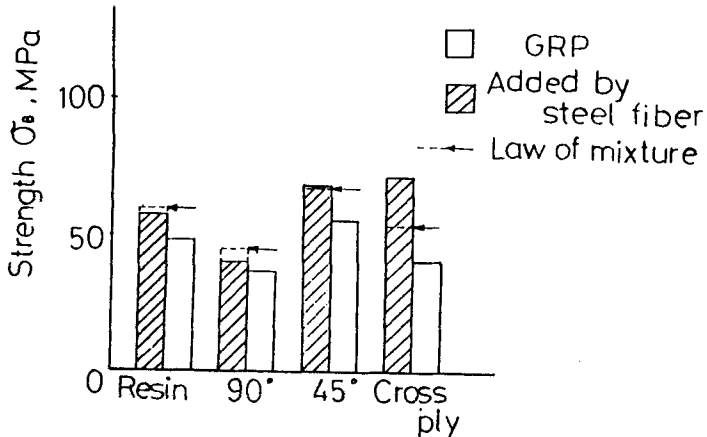


図5-9 GRPとSt-GRPの強度の比較

GRPに添加した金属繊維の応力-ひずみ挙動を直接的に調べるのは困難である。そこで、GRPに添加した金属繊維と金属単線のひずみに対する電気抵抗値の変化を調べ、両者を比較することによって金属繊維の変形挙動を評価することにした。その実験結果を図5-10に示す。ここで、実線がGRPに添加した金属繊維、破線が金属単線である。また、図5-11に鋼線（高張力鋼）の応力-ひずみ線図を示す。図5-10より、破線で表した金属単線の電気抵抗の変化は、ひずみが0.8%まではほぼ直線的

に変化し、そこから傾きが増大している。この増大は、図5-11に示した鋼線の応力ひずみ線図から、鋼線がひずみ0.8%付近で降伏し、塑性変形をするために生じていると思われる。

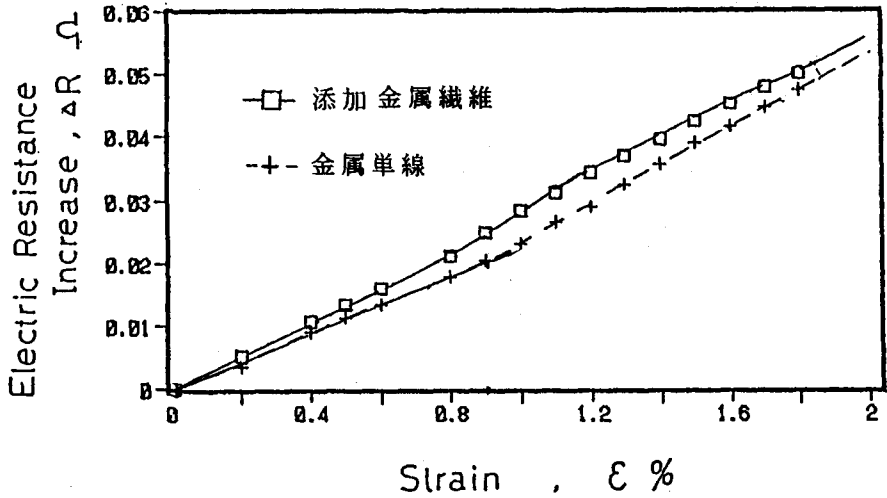


図5-10 電気抵抗値の変化とひずみの関係

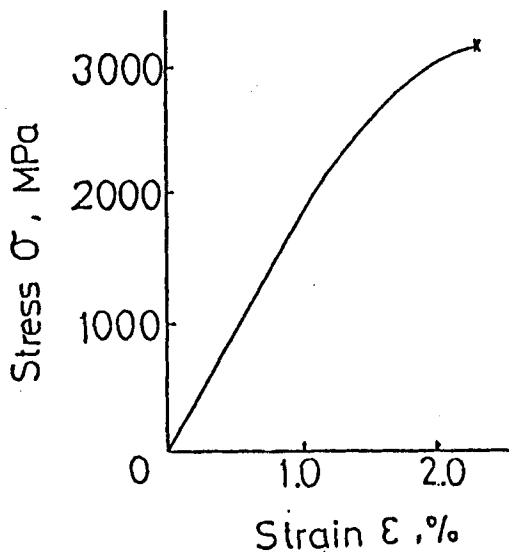


図5-11 鋼線の応力ひずみ線図

一方、GRPに添加した金属繊維の電気抵抗値は金属単線を上回っている。そして、GRPに添加された金属繊維と金属単線の抵抗値と等しいと

きの両者のひずみの差は、0.2%程度である。もし何らかの機構が働いて金属繊維だけが余分に伸ばされたとすると、複合材料に添加された金属繊維はそれだけ、応力増大を生じていることになる。図5-10を見ると金属繊維添加材では例えばひずみが1.2%の場合には金属繊維が0.2%の伸びを生じており、これは図5-11を見ると350MPaの応力増になる。これを複合材の強度上昇に換算すると3.5MPaとなる。この値はSt-GRP材のひずみ1.2%における複合則を上回る強度上昇にほぼ等しいもので、複合材料に何らかの機構が働いて、金属繊維にひずみ増分が生じたと考えれば強度上昇の理由が説明できる。次にこの機構について母材の側から考える。

母材に使用しているチョップドストランドマットはガラス繊維の配向角がランダムであるので、その応力-ひずみ挙動は一方向材や斜交積層材と比べて複雑である。しかしせん断変形機構は同じなので斜交積層材を用いて強度上昇を考察する。まず、斜交積層材に金属繊維を添加してその引張強度を調べ、複合則を上回る強度上昇を求めた。図5-12に各積層材における強度上昇とひずみの関係を示す。

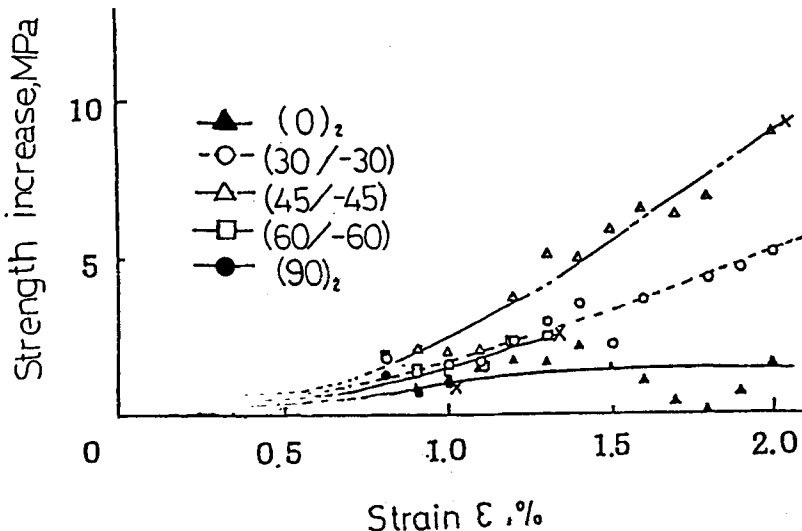


図5-12 各配向角における強度上昇とひずみの関係

図において、(0)₂や(90)₂の一方向積層材にはほとんど強度上昇は認められないが、(30/-30)や(45/-45)の斜交積層材では、強度上昇が顕著である。

引張荷重による斜交積層材の変形は、引張軸に対して角度を有するガラス繊維が軸方向に回転する様に変形し、相互の上下2層の変形挙動が異なってくる。このため、斜交積層材はカップリングと呼ばれるねじれを起し、面外に曲げモーメントが生じる。それは層間せん断力および層内せん断力に大きく依存する。そのため、配向角が $\pm 45^\circ$ の斜交積層材でせん断変形が最大になる。この実験結果は、せん断変形が大きく生じる斜交積層材に金属繊維を添加すると、強化効果があることを示している。

またマットGRP材はガラス繊維が様々な角度に積層している材料で、巨視的にはカップリングは生じないが、その変形は微視的には斜交積層材の場合と同様のガラス繊維の面内せん断変形が生じており、この変形は金属繊維の存在により抑制される。図5-13にSt-GRPと各斜交積層材の応力-ひずみ線を重ね合わせて得られる疑似マットGRP材の強度上昇の比率を示すが、よい一致を示しておりマットGRP材も斜交積層材の場合と同様な機構で、複合則を上回る強度上昇を生じていると考えられる。

GRPに添加した金属繊維と母材の変形挙動を調べた結果から、複合則を上回る強度上昇が生じる理由を以下の様に考えた。

マットを用いたGRPや斜交積層材は引張荷重を与えると、ガラス繊維と樹脂間にせん断変形を生じる。この様な材料に金属繊維を添加すると、金属繊維がガラス繊維と樹脂間のせん断変形を阻止するため、見かけ上、母材の剛性が上昇したことになり、強度上昇が生じる。このとき、金属繊維

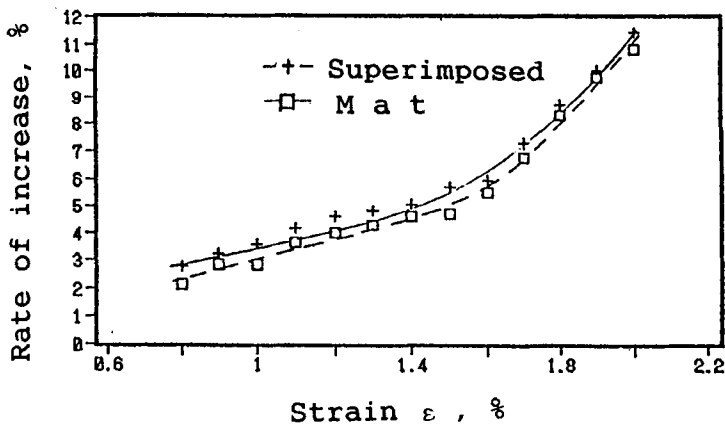


図5-13 St-GRPと各斜交積層材の応力-ひずみ線を重ね合わせて得られる疑似マットGRP材の強度上昇の比率

維もせん断力を受けて、わずかであるが変形するので、図5-10で示した電気抵抗の値が上昇していたことも説明される。

3-4 曲げ強度

三点曲げ（アスペクト比（長さ／板厚）＝17）による曲げ強度試験結果を表5-2に示す。破断強度は約40%の増大を示し曲げ弾性係数は60%増となった。破断はすべて引張り側表面で生じており金属繊維の破断長さは引張試験と同じであった。また破断時のたわみは金属繊維の添加の有無によらずほぼ一定であり、引張り側GRPの破断ひずみが破壊を決めているようである。組合わせばりの計算⁽⁷⁹⁾によると複合則による強度は354MPaとなるが、実験値はこれを大きく上回っている。

表5-2 St-GRPとGRPの曲げ強度

	Bending strength (MPa)	Deflection (mm)
St-GRP	450	3.35
GRP	330	3.23

3-5 疲労試験

常温での疲労試験結果を図5-14に示す。鋼線は直径90 μ mを使用した($V_{fm}=0.8\%$)。カップリング処理せず金属繊維を添加した試験片は界面強度が弱いため疲労強度を低下させている。金属繊維添加材では低寿命域でSt-GRPの強度の増大が認められる。また、Cu-GRPでは 10^7 回の時間強度が10MPa増大している。これらの強度上昇は金属繊維添加によるGRP部の負担応力の減少によると考えられる。

高温環境での疲労強度を図5-15に示す。鋼線は直径160 μ mを使用した($V_{fm}=1.0\%$)。無添加GRPは150 $^{\circ}$ CではS-Nの傾斜がわずかなうえ、 10^7 回疲労強度が22MPaであるのに対してSt-GRPでは170 $^{\circ}$ Cでも疲労限度(10^7 回)は45MPaを示し耐熱性が向上している。こ

の強度上昇は金属繊維によるGRP部の負担応力の減少を考慮してもそれを上回っている。ウレタン接着材で表面処理した試験片は、接着剤の軟化温度である120℃を越えると強度が低下するが、フェノール接着剤によるものは強度を維持しており表面処理法として優れている。

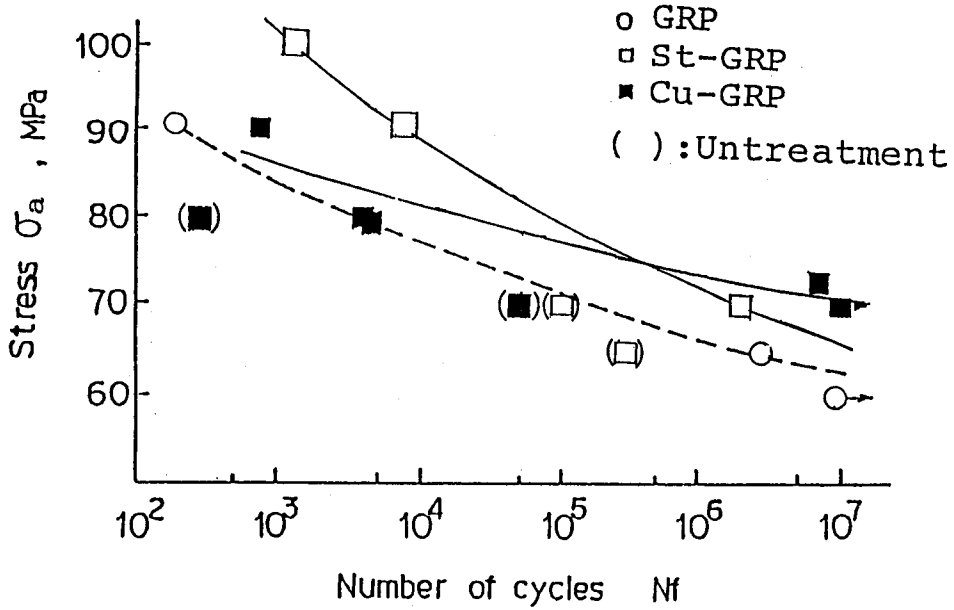


図5-14 常温の疲労試験結果

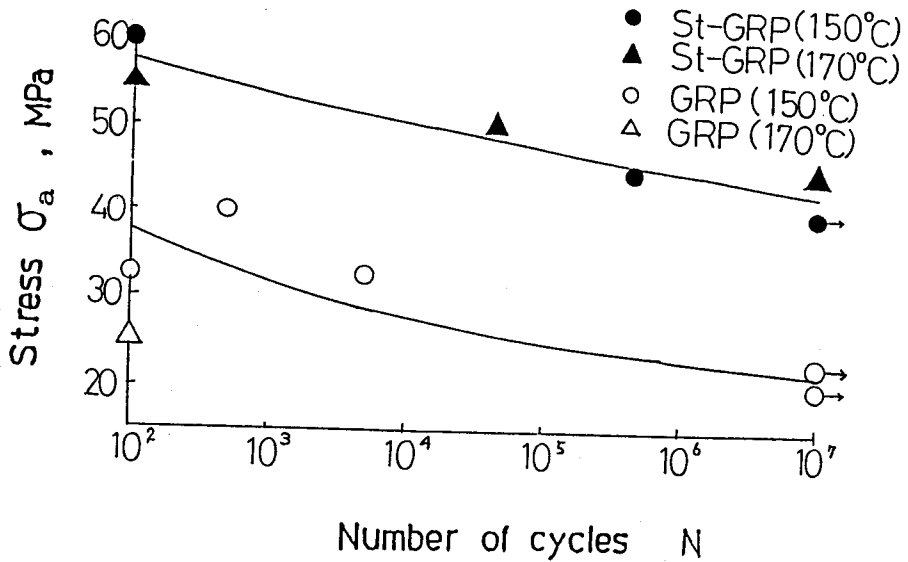


図5-15 高温環境の疲労強度

第4節 結 論

チョップドストランドマットGRPに金属繊維を1%以下添加し熱特性と強度の改善を検討した結果、次のことが明らかになった。

- 1) 金属繊維添加複合材の金属繊維方向の温度伝導率は複合則に従い、熱の放散は金属繊維の温度伝導率に比例する。
- 2) 金属繊維添加複合材では引張強度が無添加GRP材に対して約50%増大し、曲げ強度は40%増大した。これらは複合則による強度を上回った。また、高温での引張強度は樹脂の軟化温度の150℃を越えても無添加GRPの常温強度を上回り耐熱性が増大した。
- 3) 金属繊維添加による強度上昇は斜交積層材でも生じ、(45/-45)材に顕著であった。添加による強度上昇は、金属繊維がガラス繊維-樹脂間のせん断変形に対する抵抗として働き、GRPの層内と層間のせん断強度を増大させたためである。
- 4) 鋼繊維添加複合材の疲労強度はGRP材の負担応力を減少させただけで寿命を延ばす。150℃以上の高温環境下での疲労強度は金属繊維添加による効果がさらに増し耐熱性が向上した。

第6章 異形末端繊維による 複合材料の開発

第1節 緒 言

近年複合材料は車両用のエンジン部品やサスペンション等のより高負荷で高温の環境で使用される機会が増してきた⁽⁸⁰⁾。しかしFRPは高分子樹脂を母材としているため温度の上昇が起こると樹脂の剛性が低下して、複合材料の剛性もまた低下する⁽⁸¹⁾。この問題に対して母材に耐熱性樹脂(PEEK, PESあるいはPPS等)を用いる事が行われているが、高価格なことや高圧、高温そして高粘度による成形性の悪さの為にその使用にはまだまだ問題を残している⁽⁸²⁾。また繊維と樹脂の応力伝達は界面の接着力によるせん断力で行われており、これもまた温度の上昇と共に低下するので複合材料の強度も大きく低下を示す⁽⁸³⁾。著者らが行った7つGRPの試験では、温度上昇による複合材料の強度低下は樹脂の強度低下よりかなり大きい(1.5倍(20~200℃の範囲))⁽⁶⁹⁾。これは温度上昇による樹脂の変形抵抗の低下に界面強度の低下が加わったものと考えられる。界面強度はいわゆる化学的な接着強度によるものと、物理的な接着強度とからなるが、後者の複合強化の機構は、既に鉄筋で実用化されており、炭素繊維の表面処理の中にもそうした側面をもっているものがある⁽⁸⁴⁾。そしてこれらマクロな意味でのアンカー効果を更に拡大し、繊維強度を生かした手法として異形末端繊維がある。藤井らはモデルによる実験と力学解析により、異形末端繊維はストレート繊維に対し8倍の繊維荷重が負担できることを認めた⁽⁸⁵⁾。この手法を用いて界面強度が小さくても繊維強度が発揮できる複合材料を開発出来れば、耐熱性の向上や強度の増大が可能と考えられる。

この研究の目的は弾塑性有限要素法により異形末端繊維近傍の樹脂の応力状態を求め、異形末端複合材料の力学解析を行い、複合可能な末端形状を決定する。また実際に異形末端繊維を試作しチョップドストランドマッ

トGRP積層材に添加して複合材料としたとき、どのような問題点が生じるのかを実験的に把握する。両者の結果を考察して実用可能な異形端末繊維複合材料の開発を行おうとするものである。

第2節 2次元弾塑性有限要素法による複合材料の応力解析

荷重方向に配列した短繊維複合材の界面せん断強度を τ 、臨界繊維長を l_c 、繊維径 d および繊維長を l とすると繊維の破断応力 σ_f^* とFRPの強度は σ_c は式(5-2)と式(5-4)より⁽⁸⁶⁾

$$\sigma_f^* = 2 l_c \tau / d \quad (6-1)$$

$$\sigma_c = (1 - l_c / 2l) \sigma_f^* V_f + \sigma_m^* (1 - V_f) \quad (6-2)$$

σ_m^* は破断時のマトリックスの応力、 V_f は繊維の体積含有率である。いま $d = 0.16 \text{ mm}$ 、 $\sigma_f^* = 2500 \text{ MPa}$ の鋼繊維を埋め込んだ樹脂から引き抜き、 $\tau = 4.0 \text{ MPa}$ の値を得た。この結果、式(6-1)より l_c は 50 mm となる。連続繊維強化FRPの約90%の強度を得るには式(6-2)で、 $l = 4 l_c$ とした場合になり繊維長は 200 mm にもなる。

一方、繊維の端末に直径 D の球がある場合では、マトリックスの平均引張応力を σ_m とすると、繊維端末の表面積 S に近傍のマトリックスの圧縮応力 σ_{mc} をうける。繊維と樹脂の界面に摩擦力が働かないと仮定した場合に、異形端末はマトリックスから図6-1に示すような圧縮応力 $\sigma_{mc} \cos \theta$ を受ける。微小面積 dA にかかる繊維方向の荷重 dP は、

$$dP = \sigma_{mc} \cos^2 \theta \cdot dA \quad (6-3)$$

ここで dA は

$$dA = \pi D \sin \theta \cdot \frac{D}{2} d\theta = \frac{\pi}{2} D^2 \sin \theta d\theta \quad (6-4)$$

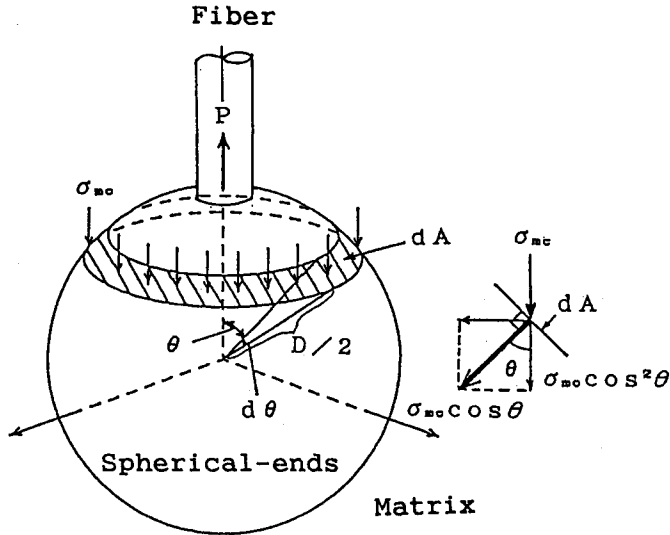


図6-1 異形末端がマトリックスから受ける圧縮応力

であり、繊維径を無視したときの異形末端が受ける荷重 P' は dP を上半球で積分して

$$P' = \int_0^{\frac{\pi}{2}} dP = \frac{\pi}{6} \sigma_{mc} D^2$$

となる。繊維径を考慮すると、末端が受ける荷重 P は近似的に

$$P = \sigma_{mc} \left(\frac{\pi D^2}{6} - \frac{\pi d^4}{4} \right) = \sigma_{mc} \cdot \frac{\pi}{12} (2D^2 - 3d^2) \quad (6-5)$$

これが末端がマトリックスから受ける荷重であり、この荷重が繊維の破断荷重より大きいとき繊維はマトリックスより先に破断する。繊維破断に必要な末端径を D_c とすると、次の等式が成り立つ。

$$\sigma_{mc} \cdot \frac{\pi}{12} (2D_c^2 - 3d^2) = \sigma_f^* \cdot \frac{\pi d^4}{4} \quad (6-6)$$

その時の球直径 D_c と繊維径 d の比率は

$$D_c/d = \sqrt{\frac{1.5(\sigma_f^* + \sigma_m)}{\sigma_m}} \quad (6-7)$$

先の繊維で圧縮強度 $\sigma_{mc}^* = 90 \text{ MPa}$ のマトリックスの場合、 D/d は 6 あればよい。これが異形末端繊維による強化機構である。実際には形状による応力集中や界面の拘束が加わるので、あらかじめ異形末端の形状について弾塑性有限要素法により形状、寸法を算出しておき、それに基づいて材料の開発を試みる事とした。

2次元弾塑性有限要素法による複合材料の応力解析の研究は数多いが⁽⁸⁷⁾、⁽⁸⁸⁾、末端が異形である場合の解析はない。異形末端繊維を解析する際に生じる主な問題点は、

- ① 異形末端の形状によっては母材の応力集中が大きくなり、かえって破断強度が小さくなる。 (形状依存性)
- ② 母材となる複合材料は積層方向の強度が弱いので層間剥離を起こすと、繊維が引き抜ける。 (積層材依存性)
- ③ 界面強度の存在で異形末端繊維への応力負担が変わる。 (界面依存性)

以上の点を考慮した上で弾塑性有限要素法を用いなければならない。

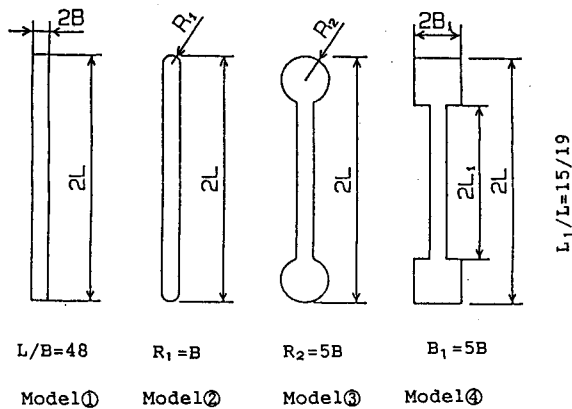
解析に用いた有限要素法プログラムは「NISA II」(株ゼクセル)であり、パーソナルコンピュータ(株SONY, TCB-300, IBM-PCコンパチブル)上で使用した。解析は全て2次元モデルを用いて行い、計算に用いた要素は8節点四角形要素である。図1に検討した異形末端繊維の形状を示す。これらの繊維の軸を含む断面を2次元モデルとして考えた。

表 6 - 1 に計算に用いた各材料の物性値を示す。ここで E は弾性定数、 ν はポアソン比、そして σ_s は降伏応力である。界面強度は実際の繊維の引抜き実験から求めた値を用いた。この時の応力-ひずみ関係は完全弾塑性であった。母材の弾性係数は変わらないとし、加工硬化率 E_h だけを三種類に変えた。

図 6 - 2 に検討した異形末端形状のモデルの種類を示す。(a) に 4 種類の異形末端繊維の形状を示す。ここで①は比較のために用いたストレートなもの②はストレートで先端形状が丸いもの③は末端が球状のもの④は先端が太い円柱になっているもので、それぞれの先端部の大きさは繊維直径を $2B$ としたときに下図のようになる。(b) に有限要素法解析に用いた 2 次元モデルを、(c) に計算に用いた 2 次元モデルのメッシュ分割図を示す。

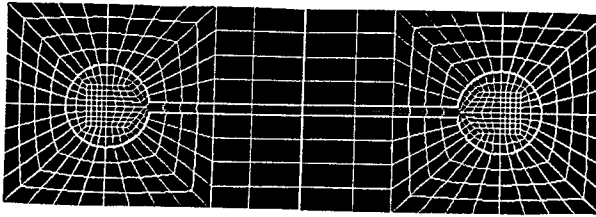
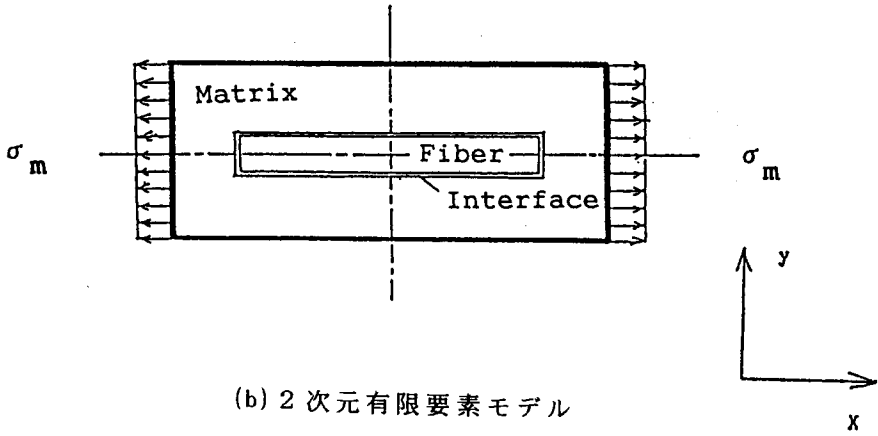
表 6 - 1 計算に用いた各材料の物性値

	E (GPa)	σ_s (MPa)	E_h (GPa)
Fiber	210.0	1420.00	119.35
Interface	1.0	4.00	0.00
Matrix A	4.0	2.72	3.62
Matrix B	4.0	2.72	2.48
Matrix C	4.0	2.72	1.00

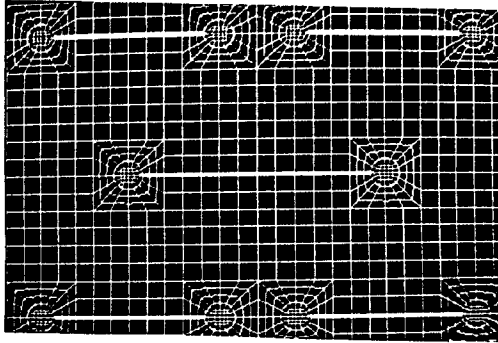


(a) 4 種類の異形末端繊維の形状

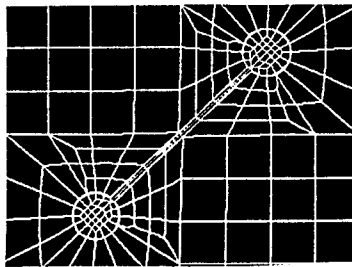
図 6 - 2 検討した異形末端形状のモデルの種類



Expanded-ended single fiber.



Discrete distribution of fibers



45 degrees oriented fiber
to the load direction

(c) メッシュ分割図

図6-2(続き) 検討した異形端末形状のモデルの種類

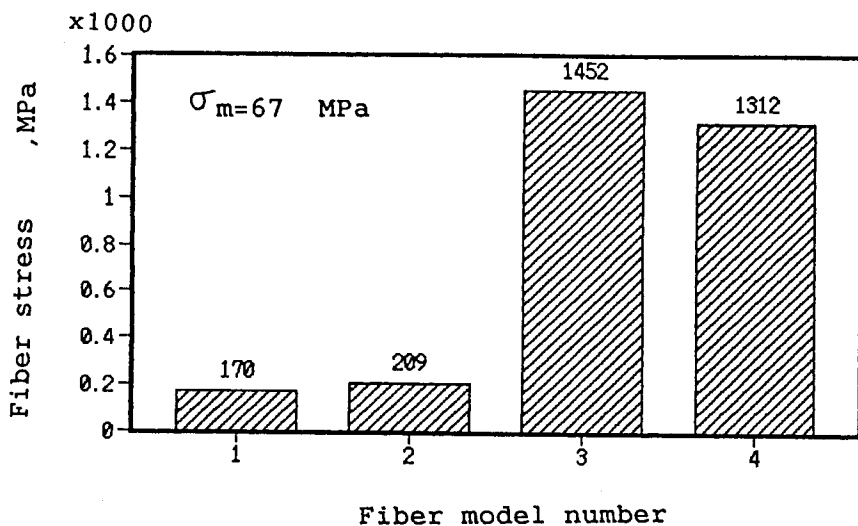


図 6 - 3 繊維負担応力 σ_f の比較

計算結果について以下に述べる。要素全体に 100 MPa 加えた時の繊維負担応力 σ_f を図 6 - 3 に示す。モデル①の様なストレート繊維でも界面のわずかな拘束で 170 MPa もの繊維応力を示す。末端が丸いモデル②では応力集中が少し小さくなり繊維負担応力は若干増す。一方、異形末端繊維であるモデル③では、繊維負担応力は 1400 MPa を越えており、ストレート繊維の 8 倍の荷重負担を示している。これは藤井らのモデル実験の結果⁽⁸⁵⁾と一致している。モデル④では母材の応力集中が増し、繊維負担応力は減少した。図 6 - 4 に繊維末端近傍の母材の応力集中係数の最大値を示す。モデル①や④のようにかどのある末端では応力集中係数は 3 を越えるが、②や③のモデルではこれより小さく、③では 2 に近い値とな

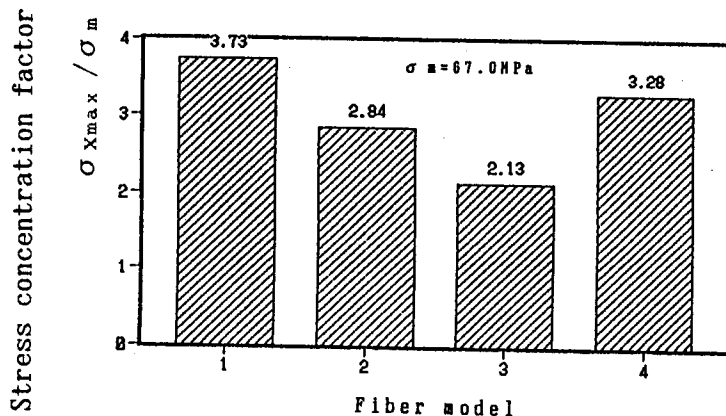


図 6 - 4 母材の応力集中係数の最大値の比較

っている。以上のことから繊維負担応力が大きく、母材の応力集中の小さい形状としてモデル③の球状末端を選択した。

図6-5に計算で得られた繊維軸方向の応力分布図を示す。ここで平均応力は67.0 MPaである。(a)のストレート繊維ではマトリックスのどの部分も引張りを受け、繊維端前方と繊維に平均応力を越える領域がある。一方(b)の異形末端繊維では末端と繊維の根元に大きな圧縮(最大-67.0 MPa)領域があり、繊維平行部近傍のマトリックスの応力はストレート繊維に対して1/3に減少している。

図6-6に母材の加工硬化率と母材の最大圧縮応力比との関係を示す。図より、加工硬化率によって圧縮応力がほとんど変わらないので、柔らかい母材でも繊維の応力負担が可能である。また、 D/d が5.0のとき最大圧縮応力が引張応力の約2倍となっている⁽⁸⁹⁾。

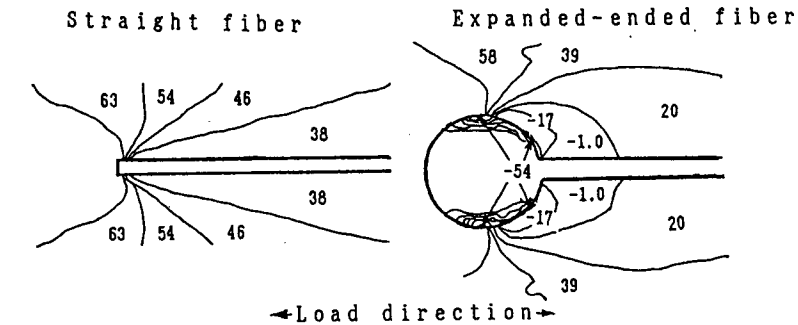


図6-5 計算で得られた荷重方向の応力分布図

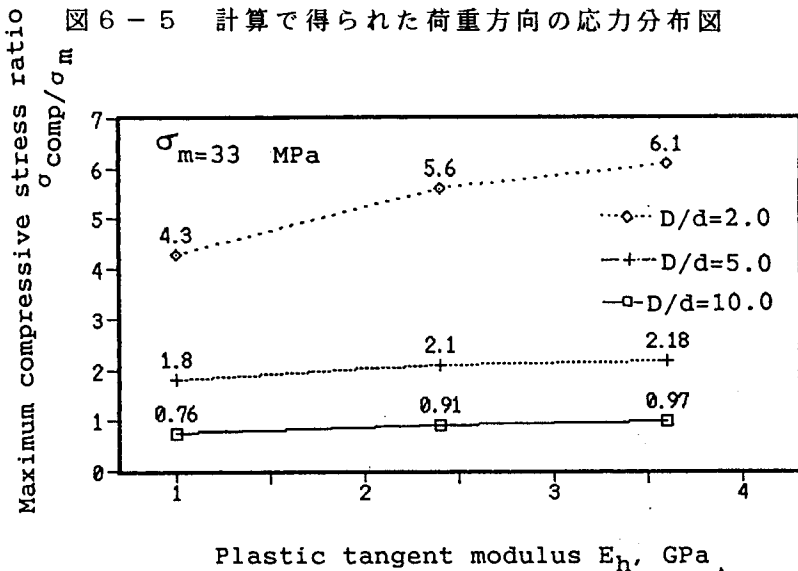


図6-6 マトリックスの加工硬化率と圧縮応力比の関係

一般に母材の圧縮強度は引張強度の1.5倍程度なので、異形末端の根元で母材が圧縮破壊を起こすと繊維は引き抜けてしまうため、末端径は繊維径に対して5倍以上は必要である。図6-7は母材の加工硬化率と繊維応力との関係を示したものである。図より母材の加工硬化率は2.5 GPaあれば繊維応力はほぼ飽和してくるので、この程度で十分である。またこの結果からもD/dの比は5.0以上あれば十分で、式(6-7)式の結果と一致する。

繊維を荷重方向にジグザグに分布させたときでは、最大応力が生じる位置は繊維が単独で存在する場合と同じであるが、隣接する繊維の影響で繊維端での応力集中が減少している。

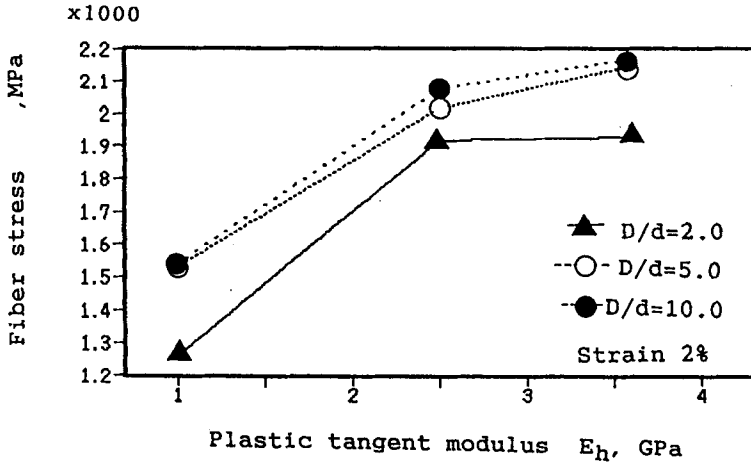


図6-7 母材の加工硬化率と繊維応力の関係

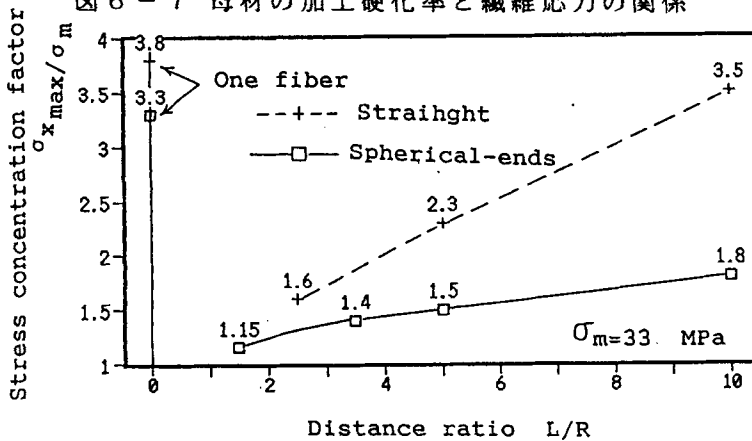


図6-8 繊維間距離Lと異形末端の半径Rとの比L/Rに対する母材の最大応力集中係数の関係

図6-8は繊維間距離 L と異形末端の半径 R との比 L/R に対する母材の最大応力集中係数の関係を表す。異形末端繊維の場合、応力集中係数は繊維が単独で存在する場合の3.3と比べると、繊維間距離 L/R が10.0と広がってもジグザグ分布の場合は応力集中は1.8にしかならず大きく低減している。このときに繊維間距離は $50d$ となり、これを繊維の体積含有率に換算すると2.0%である。この値は複合材料として添加するのに十分に製作可能な数値である。

以上の事から開発されるべき異形末端の寸法と母材の特性が次のように求められた。

端 末 形 状 : 球 状
端末径と繊維径の比 : 5以上
母材の塑性特性 : 2.5 GPa以上
繊維間距離 : (25 × 繊維径) 前後

しかし繊維方向に垂直な応力の集中係数は異形末端の方が大きくなる。異形末端繊維を積層材の層間に添加すると、強度の小さい層間で剥離を起こすので注意がいる。

第3節 異形末端繊維による複合材料の開発

3-1 供試材料および実験方法

異形末端繊維は弾塑性有限要素法の結果から、破断強度が2500MPa、直径160 μ m、長さ20mmの鋼線を用いて作成した。異形末端部は銀ろうを鋼線の端に球状に付着させ、圧延により平らな円板状にした。異形末端繊維及びビストレート繊維の形状を図6-9に示す。樹脂はポリビニルエステル(タウケミカル工業(株)、テラケツ#790)、ナイロン12(タイル化学工業(株)、タイルフィルムNo.3100、#80)の2種類を、ガラス繊維はチョップドストランドマット(旭ファイバーガラス(株)、CM455FA)を用いて、ハンド・レイ・アップ法

で試験片を作成した。図6-10のように異形末端繊維を3層のチョップドストランドマットの2層間に、ジグザグに分散させて並べた。また異形末端繊維の体積含有率は添加による重量増を考慮して1%とした。

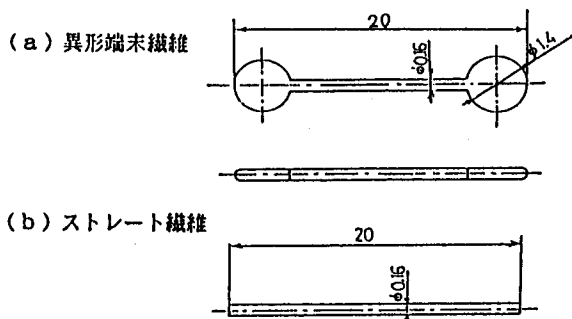
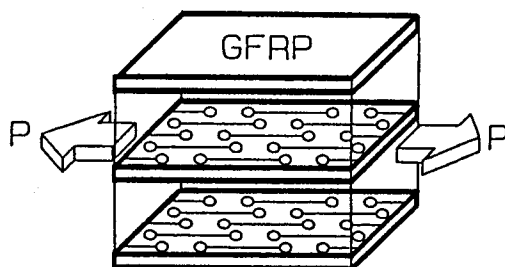
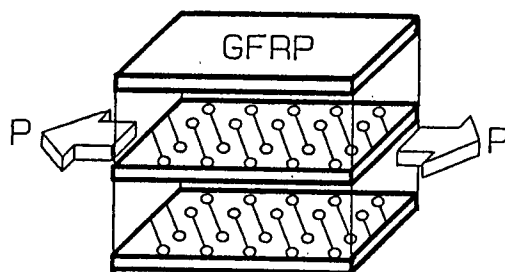


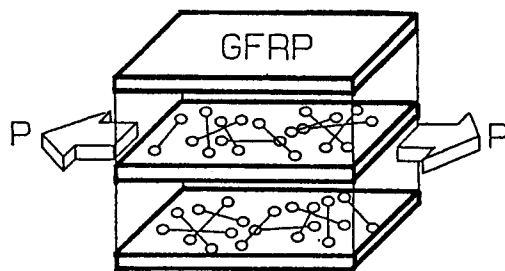
図6-9 異形末端繊維とストレート繊維の形状



(a) 異形末端繊維の添加方法 (0° 方向)



(b) 異形末端繊維の添加方法 (45° 方向)



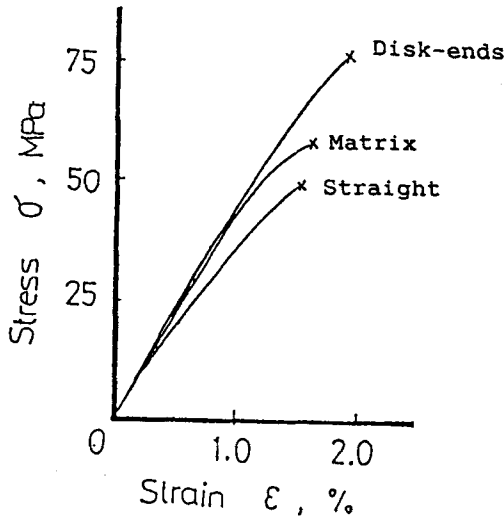
(c) 異形末端繊維をランダムに添加する方法

図6-10 異形末端繊維の添加方法

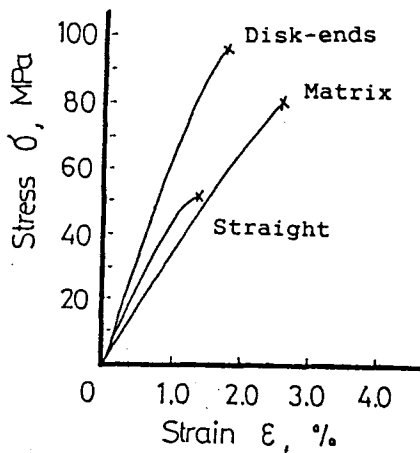
引張試験はオートグラフ(島津製作所製, IS-2000, 19.8KN)を用いてひずみ速度2.5%/min.で行なった。高温引張試験は、試験片の周囲を円筒状の炉で囲み、試験片の温度を一定(設定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$)とした。

3-2 実験結果および考察

図6-11に高温引張試験結果を示す。無添加のマトリックス材の引張強度は常温の130MPaから160 $^{\circ}\text{C}$ では57MPaに低下していた。



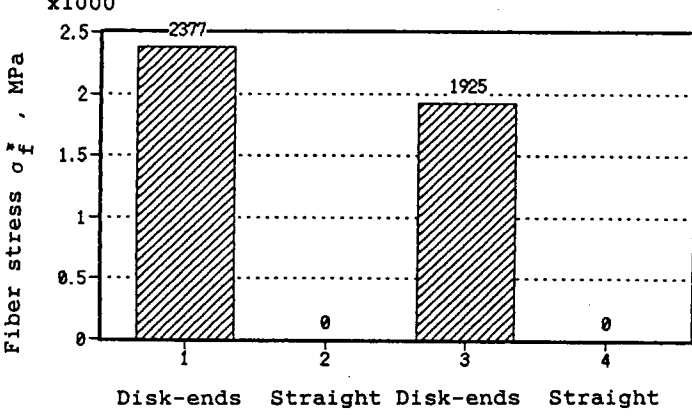
(a) Poly-vinyl-ester GRP, 160 $^{\circ}\text{C}$



(b) Nylon 12 GRP, 60 $^{\circ}\text{C}$

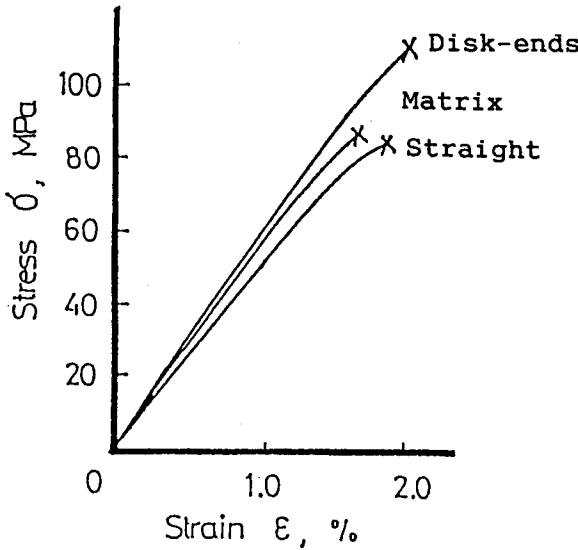
図6-11 0 $^{\circ}$ 方向添加材の高温引張試験結果

高温雰囲気での破面を観察するとガラス繊維束はほとんど引き抜けており、界面強度の著しい低下が認められた。しかし異形末端繊維を荷重方向に添加したディスクエンド材では異形末端繊維が引き抜けず全て破断し、その強度はマトリックス材の強度を約30%上回った。一方、ストレート繊維添加材はすべて引き抜け、繊維端における応力集中のためと考えられる破断ひずみ、引張強度の低下がみられた。ナイロン樹脂の場合はさらに顕著に添加の違いが表れており、この手法の有効性が確かめられた。



1,2: Poly-vinyl-ester GRP
3,4: Nylon 12 GRP

図6-12 試験片破断時の鋼繊維応力



Poly-vinyl-ester GRP, 160°C

図6-13 ランダム方向添加材の高温引張強度(160°C)

異形末端添加材とマトリックス材との強度の差が、添加繊維の応力負担だけによると考えたときの添加繊維応力 σ_f^* を図6-12に示す。両母材とも添加繊維の応力は高く、強化効率（繊維破断応力と比べて）は良好であった。末端を円盤にしたため、荷重負担できる面積は大幅に減少しているにも関わらず、この様な高い強化効率を示したのは、母材のGRP内のガラス繊維が末端に絡まり予想外の強度となったものと思われる。これとは別に行った樹脂とGRPに埋め込んだ末端繊維の引き抜け試験からも、GRP母材での高い引き抜け強度を示しており上の結果を裏付けた。

図6-13にランダム方向添加材の高温引張強度(160℃)を示す。ストレート繊維は強度低下を起こしているのに対し、異形末端繊維は20%以上の強度上昇を示している。図6-14に有限要素法による計算結果と実験結果を比較した。処女材の強度が違うので上昇比率で示したが、良い一致を示している。

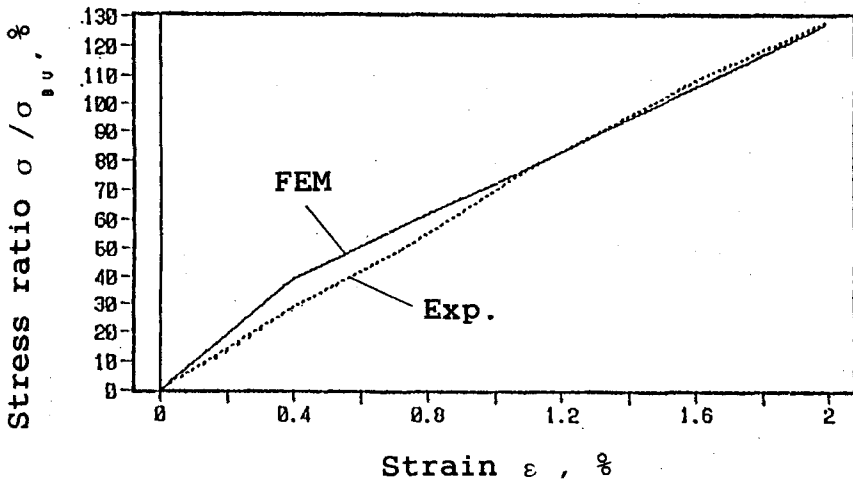


図6-14 ランダム添加材の応力-ひずみ挙動の有限要素法計算結果と実験結果の比較

以上の高温引張試験結果を考察すると、異形末端繊維添加材では配向角や鋼繊維同志の重なり合いにかかわらず強度上昇が得られるのに対して、ストレート繊維添加材ではマトリックスの強度を上回るものや下回るもの

が現れる。これは藤本の短繊維複合材料に対する強化機構への指摘⁽⁹⁰⁾にあるように、繊維末端の応力集中による負の効果のためであり、異形末端繊維では末端形状による応力集中がストレート繊維に比べて小さいからである。また、実際に添加した繊維はディスク状の末端にしたことで、大きな繊維応力が得られないと予想していたが、末端での樹脂やガラス繊維の変形抵抗や摩擦により、金属繊維を破断させることができたと思われる。これらの結果より母材が軟らかいとか温度が上昇して軟化温度付近である場合などの界面強度の小さい場合でも、異形末端繊維を用いる事で複合材料の強度が改善できる事が明らかになった⁽⁹¹⁾⁽⁹²⁾。

第4節 結 論

複合材料で母材が軟らかいものであったり、繊維との接着性が悪く界面強度が小さい場合や高温環境で同様の界面挙動となった場合でも、繊維強度が生かせる複合材料を異形末端繊維の添加により開発した。予め弾塑性有限要素法を用いて末端の形状や分布が母材に与える応力を算出し、それに基づいて複合材料を製作試験したところ次のような事が結論された。

- 1) 2次元弾塑性有限要素法による力学解析の結果、開発可能な異形末端繊維の形状と寸法及び繊維間の距離が求まった。繊維径を d とすると形状は球(円形)で末端径は $5d$ 以上とし、ジグザグ配置の場合の、繊維間距離は $2.5d$ あればよい。
- 2) 母材の特性は塑性係数 $2.5GPa$ 以上あれば繊維の強度を引き出せる。これはポリエチレンGRPよりも小さな値であり、軟らかい母材でも充分可能である事がわかった。
- 3) 鋼繊維で作成した異形末端繊維をチョップドストランドマットGRPに1%添加して $160^{\circ}C$ の高温環境で引張試験をした結果、未処理材より30%の強度上昇が得られた。これは複合則による強度から数%

上回っている。

これらの成果より、異形末端繊維を用いる事で複合材料の高温環境下での強度が改善できる事が判明した。

第 7 章 結 論

本論文は複合材料の疲労損傷機構に新たに繊維損傷の概念を導入し、この材料特有の低い疲労強度と残留強度が繊維損傷による繊維強度分布の変化といった損傷モードの存在を明確にした。また疲労強度を向上させた複合材料の開発も行った。それらの成果を「繊維強度低下に基づく複合材料の疲労損傷と高強度複合材料の開発に関する研究」と題してまとめたものである。

各章で得られた主な結論は、以下の通りである

第 2 章では単一の繊維の強度と複合材料の強度の関係を繊維強度分布の観点から論じ、繊維自身の強度分布と束強度の関係、そして複合材料としたときの強度を複合則に基づいて考察した。また予想される繊維損傷の大きさや強度を算出した。その結果、繊維が損傷しその強度が低下したときの複合材の強度を残留強度や束強度と関連づけてとらえる事が出来た。そして繊維損傷モードの基礎的データとなる単一の繊維強度分布を測定し Weibull 分布で近似した。また繊維束強度を測定し単一の繊維強度分布と対応させて検討したところモデルの有用性が確認され、複合材料の疲労中の繊維強度分布や束強度の検討についての手法が確立できた。

第 3 章では平織 G R P の疲労強度と残留強度について、疲労により発生する繊維強度低下の損傷モードを確立する観点から論じた。単一の繊維強度測定の結果から求まる繊維束強度の理論値と実験値は一致した。一方疲労途中の残留強度と繊維束強度の関係から疲労中の繊維強度分布を求めた。そして疲労負荷から得られる繊維損傷の大きさを見積もり、その大きさの繊維強度を求めたところ、疲労試験結果から得られる繊維強度分布と一致した。このことから、疲労中の繊維損傷とそれによる強度低下が、残留強度や残留繊維束強度の低下をもたらす新たな損傷モードが存在する事が確認された。さらに平織 G R P と疲労強度の優れた平織炭素繊維複合材料と

のハイブリッド化を行い、その疲労挙動についても考察した結果、その疲労寿命が強度の弱い平織GRPに支配されている事を明らかにし、同一の損傷モードが働いている事がわかった。これらの繊維損傷モードはCRPにも適用して検討した結果、炭素繊維はその高剛性から損傷が小さく強度低下を起こさない事が解った。このことからCRPのS-N線図が高強度でその傾きが水平に近い事も説明できた。

第4章では3章までの結論を受けて繊維損傷が小さい、あるいは起こらない構造の複合材料を用いて、繊維損傷の大きさが複合材料の強度に与える影響について論じた。繊維接触防止のポリマーフィルムや直径の異なる炭素繊維を平織GRPに織込む事で荷重負担繊維と接触しない、あるいは接触径が小さい試験片を用いて、これの疲労強度や残留強度を測定し、疲労中の繊維強度分布を求めた。その結果損傷が小さい場合は疲労寿命と残留強度は少し増大した。損傷が全く起こらない場合は疲労寿命は一方向材と一致し、残留強度は低下しなかった。これにより新しい繊維損傷のモードの存在は確固としたものになりその定量化や阻止の方法について知見を得られた。次いでこの強化された材料を炭素繊維とハイブリッド化することにより、炭素繊維の強度を生かした高強度なハイブリッド材を開発する事ができ、複合材料の効率的な材料設計に有効な手法を見いだした。

以上の成果から平織GRP複合材料の疲労機構に以下のような概念を導く必要があると考えられた。

複合材料の疲労は繊維、樹脂およびその界面の強度が基本的な特性を決める。しかしそれ以上に繊維の分布形態により疲労強度は大きく変化する。これは複合材料では強化繊維の分散形態により疲労損傷モードが異なってくるため、それぞれの繊維形態に応じた疲労損傷を検討し、累積損傷則を組み立てなければ、疲労挙動は説明や予測が出来ないことを示している。

ところで平織GRPは強度と扱い易さの点で多く用いられているが、特に疲労強度や残留強度の低下が著しい。このことについて従来の損傷モードにより検証を加えたところこれだけの大幅な疲労強度の低下は全く説明が出来なかった。この構造を持つ材料の疲労機構を説明するには新たな損傷モードを見いだす必要があり、著者は「繊維強度の低下」という概念の導

入を試みた。'繊維強度の低下'は次のように起ると考えた。

平織構造は織目での縦糸と横糸の交差が存在し、ここでは繰返負荷により樹脂は容易に剥離を起こす。その後接触が可能となった繊維同士が擦れ合い、摩擦を起こして損傷が発生するというものである。

この材料に対して残留強度と繊維束強度を測定し疲労中の繊維強度分布の変化に対応させたところ、負荷荷重から得られる繊維損傷の強度低下と一致し、大幅な強度低下や残留強度の低下が解明できた。この概念は著者らが1985年に発表後、数年間の間にAdamsやKonur等の研究⁽⁹³⁾により理論的にまた実験的に確認されている。

さらに高分子フィルムを用いて繊維損傷モードが生じない構造の新材料を開発した所、この材料は一方向材と等しい高疲労強度を有しているという成果が得られた。これにより繊維強度の低下に基づく新しい疲労損傷モードの妥当性を実験的にも確認出来た。またこの材料も樹脂損傷や層間剥離は生じているが寿命の減少には関係しておらず、初期の樹脂損傷がその後応力方向の繊維に含浸している樹脂に損傷を及ぼさなければ疲労強度は低下しないことが明らかになり、従来の樹脂による複合材料の疲労損傷についての解釈に樹脂損傷のモードの違いにより疲労への影響が違ってくるとする知見をも得る事が出来た。

第5章では材料開発の例として金属繊維を添加した機能性複合材の開発を行いその成果を示した。開発した材料の熱特性は添加する金属繊維の熱特性と添加された複合材料との間で複合則が成立した。鋼繊維添加による温度伝導率の改善は2.4倍にもなった。また引張強度は60%の増大が得られこれは複合則による強度を上回る等の成果が得られた。170℃での高温環境における疲労限強度は100%近く増大した。

第6章では樹脂と繊維界面のせん断強度がない場合でも、繊維強度を引き出せる、異形末端繊維による複合材料を開発した。弾塑性有限要素法により、異形末端繊維の形状、寸法および繊維配置を変えた場合に母材に与える応力集中やその分布についての知見を得た。この条件を満たす異形末端繊維を作成し、複合材料に添加したところ、160℃の高温雰囲気中でも、複合則を上回る引張強度を得る事が出来た。

以上までに得られた成果は今後の複合材料の効果的で効率の良い材料設計や材料開発の一助になると考える。

謝 辞

本論文を作成するに当たり、神戸大学工学部生産機械工学科 中川隆夫教授の終始懇切丁寧な指導を頂きました。心よりお礼申し上げます。そして同学科 猪飼靖助教授から、研究上の教示と助言を数多く頂きました。又、同学科 徳納久睦助手から多くの指導を受けました。厚くお礼申し上げます。

又、論文審査の副査を快諾頂き丁寧に審査下さった神戸大学工学部機械工学科 冨田佳宏教授にお礼申し上げます。さらに副査を快諾下さり、丁寧に審査下さった工業化学科 中前勝彦教授にお礼申し上げます。又、学外副査を快く引き受けて下さった京都工芸繊維大学 前川善一郎教授に心よりお礼申し上げます。

博士論文作成について、惜しみなくご支援下さった機械系教室の皆様方に厚く御礼申し上げます。

研究を共同に行った、元神戸大学工学部大学院生 浅川浩一君（現大阪府勤務）、同 岡田慎一郎君（現㈱大阪ガス）、同 上田俊一君（現㈱ゲロー工業）、同 平井正樹君（現㈱川崎製鉄）、同 馬場昭洋君（現㈱ミノルタ）に感謝します。

本研究の応用実験に多大な協力を頂いた、金井車輪工業(株)の朝野取締役および吉川彰係長に心より感謝します。

本研究の一部は平成元年～3年まで文部省科学研究費(一般研究(C)課題番号01550059)の補助を受けました。ここに謝意を表します。

神戸大学工学部生産機械工学科第1講座の皆さんの協力を感謝します。最後に論文作成に当たり暖かく励ましてくれた妻に感謝します。

参考文献

- (1) 島村昭治著. “複合材料のはなし”. p.5(1982).産業図書.
- (2) *ibid.* , p.15.
- (3) 林毅.” 複合材料工学” .p.5(1971).日科技連出版社.
- (4) 堂山昌男.山本良一.” 複合材料” .p.4(1984).東京大学出版会.
- (5) D.Hull.著.宮入裕夫.池上皓三.金原勲共訳.” 複合材料入門”. p.3
(1984)培風館.
- (6) 林毅.” 軽構造の理論とその応用” .p.88(1966).日科技連出版社.
- (7) M.J.Owen. & T.R.Smith.Proc.23rd SPI.14-A(1968).
- (8) C.K.H. Dharan.” Composite Materials:Testing and Design”.
ASTM STP 569.p171(1975).ASTM.
- (9) P.T.Curtis. Dorey G.Proc. of Int. Cof. on Fatigue and Eng.
Mat. and Struc..I Mech E.London.p297(1986).
- (10) K.H.Boller.ASTM STP 460.p.217(1969).
- (11) H.E.Daniels.Proc.Royal Soc. (London).183A.p.405(1945).
- (12) 岩壺卓三.成松徹.第1回設計における信頼性工学シンポジウム.
p.17(1977).
- (13) 藤井太一.材料.15.151.p209(1966).
- (14) 裕伸夫.川端季雄.河合弘迪.材料.16.170.p.910(1967).
- (15) 竹内守.楠本.材料.20.216.p.1044(1977).
- (16) 藤原庄一.平井恒夫.大槻茂寿.山本光男.日本機械学会論文集.77.663
.p.154(1974).
- (17) 百武秀.萩尾照俊.第17回FRPシンポジウム.p.51(1988).
- (18) 宮入裕夫.強化プラスチック.17.9.p.398(1971).
- (19) C.Zweben.B.W.Rosen.J.Mech.Phys.Solids.18.p.189(1970).
- (20) 増田雄市郎.日本機械学会論文集.A-47.p.1266(1981).
- (21) 藤井太一.座古勝.” 複合材料の破壊と力学” .p.141(1978)実教出版社.

- (22) G.Clark,T.J.van Blaricum,Structures Report, Aeronautical Res. Lab.Melbolurne Australia.p422(1986).
- (23) D.Hull 著.宮入裕夫.池上皓三.金原勲共訳.: '複合材料入門' p.134. (1984)培風館.
- (24) 中西洋一郎.本庄孝子.澤田吉裕.第17回FRPシンポジウム.p.1 (1988).
- (25) J.Tirosh,E.Katz,G.Lifschuetz,A.S.Tetelman,Engng. Fract. Mech. 12.p.267-277(1979).
- (26) 林毅著."複合材料工学" p.282(1971).(株)日科技連出版社.
- (27) *ibid.* .p.291.
- (28) 平井恒夫.木村照夫.西川辰也.第6回FRPシンポジウム.p.49(1977).
- (29) 平井恒夫.仙波卓弥.第9回FRPシンポジウム.p.110(1980).
- (30) 前川善一郎.大阪市立大学博士論文.p.91(1980).
- (31) 谷本敏夫.材料.31.p.1217(1984).
- (32) J.F.Mandell,D.D.Huang and F.J.Mcgarry,36th Annual Conf., Reinforced Plastics Composites Insti.,Session 10-A,p.1(1981)
- (33) W.F.Thomas,Phy.and Chem.of Glass,Vol.1,No.1,p.4(1960).
- (34) 三木光範.吉田治夫.材料.28.315.p.1204(1979).
- (35) W.Watt,L.N.Phillips,W.Johnson.The Engineer 221.p.815(1966).
- (36) D.M.Riggs.and R.J.Diefendorf,Proc.of 14th Biennial Conf. on Carbon,American Carbon Society.p.407(1979).
- (37) 野口一義.第5回FRPシンポジウム前刷.P.1(1976).
- (38) C.Gurney,Proc.R.Soc.(London),Vol.A 282.p.24-33(1964).
- (39) S.W.Tsai,NASA.CR-71.(1964).
- (40) 島村昭治."複合材料のはなし".p.29(1982)産業図書(株).
- (41) H.E.Daniels,Proc.Roy.Soc.(London),Vol.A 183.p.405.(1945).
- (42) W.Weibull,Appl.Mech.,Vol.18,(1951).
- (43) B.D.Coleman,J.Mech.Phys.Solids.,7.p.60(1958).
- (44) B.W.Rosen,'Mechanics of Composite Strengthening',Cap.3(1965) American Soc. of Metals.

- (45) S.W.Tsai, 'Introduction to Composite Materials', p407 (1980) Technomic.
- (46) 林毅, '複合材料工学', p.85 (1971) 日科技連出版社.
- (47) A.A.Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., A, Vol. 222, p. 180 (1922).
- (48) B.A.Proctor, Special Discussions of The Chemical Society', No. 2, p. 63-76 (1972).
- (49) Timoshenko, J.N.Goodier, 'Theory of Elasticity', (1951) McGraw-Hill.
- (50) 岡村弘之, 井形直弘, 堂山昌男共訳: "材料科学 2", p99 (1980) 培風館.
- (51) G.K.Schmitz, A.G.Metcalf, 20th SPI, sec. 3-A, (1965).
- (52) D.Hull 著, 宮入裕夫, 池上皓三, 金原勲共訳, '複合材料入門' p. 205 (1984) 培風館.
- (53) B.W.Rosen, AIAA J., 2-11, p. 1985 (1964).
- (54) C.Zweben, AIAA J., 6-12, p. 2325 (1968).
- (55) 日和千秋, 浅川浩一, 中川隆夫, 第 13 回 F R P シンポジウム前刷, p. 147 (1981).
- (56) 古田敏康, 松嶋正道, 第 9 回 F R P シンポジウム前刷, p. 94 (1980).
- (57) 浜口泰正, 下河利行, 第 10 回 F R P シンポジウム前刷, p. 98 (1981).
- (58) 日和千秋, 浅川浩一, 中川隆夫, 材料, 34, 376, p59 (1985).
- (59) D.Hull 著, 宮入裕夫, 池上皓三, 金原勲共訳, '複合材料入門' p. 60, (1984) 培風館.
- (60) *ibid.*, p. 13.
- (61) 網島貞男, 藤井透, 第 19 回 F R P シンポジウム, p. 28 (1990).
- (62) J.Ward, University College, Cardiff, (Unpublished.) (1963).
- (63) 中川隆夫, '信頼性工学の基礎', p. 53 (1988) 学内出版物.
- (64) 竹鼻三男, 金原勲, 花田佳彦, 須賀康雄, 第 9 回 F R P シンポジウム, p. 114 (1980).
- (65) R.Talreja, Proc. Roy. Soc. (London), A, 378, p. 461 (1981).
- (66) C.Hiwa, S.Okada, K.Asakawa, T.Nakagawa, Memoirs. of Fac. Eng. Kobe Univ., 32, p111 (1985).

- (67) 日和千秋,岡田慎一郎,中川隆夫,材料,36,407,p884(1987).
- (68) A.T.DiBenedetto,J.V.Gauvhel,R.L.Thomas and J.W.Barlow,J.of Materials,7,p211(1972).
- (69) 日和千秋,中川隆夫,上田俊一,材料システム,7,p67(1988).
- (70) L.E.Nielsen,J.of Composite Mat.,9,p149(1975).
- (71) M.Dewan and T.N.Coppock, Proc. of the 36th Annual Conf. Reinforced Plastics, Session 16-B,p.1(1981).
- (72) P.K.Mallick, SAE.Tec.Pap.Ser.,p.8(1981).
- (73) 森田幹郎,日本機械学会第676回講習会教材,p.45(1988).
- (74) 日和千秋,中川隆夫,平井正樹,馬場昭洋,吉川彰,材料,39,438,p.261(1990).
- (75) 牧廣,島村昭治,"複合材料技術集成",p.151(1976)産業研究センター.
- (76) A.Kelly,村上陽太郎訳,"複合材料",p.162(1971)丸善.
- (77) *ibid.* .p.150
- (78) 藤井太一,座古勝,"複合材料の破壊と力学",p.28(1979)実教出版.
- (79) 伊藤和幸,伊藤哲,材料,36,p.119(1987).
- (80) R.A.Ridha,Automotive Engineering,April,p.31(1988).
- (81) 塩田一路,日本機械学会第676回講習会教材,p.31(1988).
- (82) 上村康二,日本機械学会第676回講習会教材,p.7(1988).
- (83) 大石不二夫,工業材料,36,p2(1988).
- (84) 山本準一,高分子論文集,33,p.367(1976).
- (85) 藤井太一,法覚健,日本機械学会講演論文集,864,p.43(1986).
- (86) D.Hull 著,宮入裕夫,池上皓三,金原勲共訳,:"複合材料入門"p.184.(1984)培風館.
- (87) 材料技術研究協会編,"複合材料と界面",p.37(1986)総合技術出版.
- (88) 藤井太一,座古勝,"複合材料の破壊と力学",p.141(1978)実教出版.
- (89) 馬場昭洋,日和千秋,中川隆夫,中原慎二,機械学会第68期全国大会講演論文集,Vol.A,900-59,p.488(1990).
- (90) 日本化学会編,"化学総説",8,p.70(1975).

- (91) 日和千秋,馬場昭洋,中原慎二,中川隆夫,第20回FRPシンポジウム,
p.84(1991).
- (92) 日和千秋,馬場昭洋,中川隆夫,材料,投稿中
- (93) T.Adams,R.F.Dickson,C.J.Jones,H.Reiter,and B.Harris,Proc.Int.
Mech.E 200,C3,p.155(1986).