

博士論文

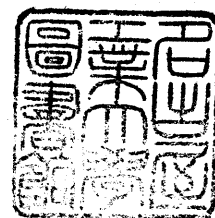
炭素繊維／PEEK複合材料の  
破壊靱性と熱膨張係数

1993年

尹 昊圭

博士論文(課程博士)

フリガナ	ユン	ホギユ
氏名	尹	昊圭
国籍	韓	国
専攻名	物質工学専攻	
指導教官	高橋清久	教授
審査員主査	高橋清久	教授
審査員	原川和久	教授
審査員	日比貞雄	教授
学位授与年月日	平成 5年 3月23日	
学位記番号	第 101 号	



## 目次

第1章 序論	1
1.1 複合材料の歴史的概略	2
1.2 炭素繊維強化複合材料の応用	3
1.3 熱可塑性樹脂マトリックス複合材料	5
1.3.1 熱可塑性樹脂マトリックス複合材料を使用する理由	8
1.3.2 ハイブリッド複合材料	9
1.4 炭素繊維複合材料の破壊特徴	11
1.5 炭素繊維複合材料の熱膨張係数	15
1.6 本論文の内容	17
参考文献	
第2章 一方向炭素繊維／PEEKコニングルド複合材料の横方向引張りに 対する抵抗	24
2.1 緒言	25
2.2 一方向炭素繊維複合材料の横方向弾性率	27
2.2.1 基礎的關係式	27
2.2.2 変位と応力	30
2.2.3 弾性率の解析	36
2.3 歪エネルギー解放率	38
2.4 実験	39
2.4.1 試料	39
2.4.2 試料の作製方法	40
2.4.3 測定方法	45



(1) 引張試験	-----	45
(2) へき開試験	-----	45
2.5 結果及び考察	-----	45
2.5.1 引張試験	-----	45
2.5.2 層内破壊靱性	-----	45
2.6 結言	-----	60

参考文献

付録1. 一方向炭素繊維強化複合材料の平面歪み体積弾性率

付録2. 解析モデル

第3章 炭素繊維／PEEKコニングルド複合材料積層板の 開口様式層間破壊靱性	-----	64
3.1 緒言	-----	65
3.2 実験	-----	66
3.2.1 コニングルド糸	-----	66
3.2.2 単層板	-----	66
3.2.3 積層板	-----	66
3.2.4 測定方法	-----	69
3.2.5 破壊靱性	-----	69
3.3 結果及び考察	-----	73
3.3.1 荷重－変位曲線	-----	73
3.3.2 破壊靱性	-----	77
3.3.3 電顕観察	-----	83
3.4 結言	-----	93

参考文献

第4章	平面ランダム配向炭素繊維複合材料の熱膨張係数の解析	95
4.1	緒言	96
4.2	解析	98
4.2.1	等価介在物法	98
4.2.2	積層理論	104
4.3	数値計算例	108
4.3.1	一方向複合材料	108
4.3.2	斜交積層板	108
4.3.3	平面ランダム配向	111
4.4	結言	123
	参考文献	
	付録 Eshelbyのテンソル	
第5章	炭素繊維/PEEKコニングルド複合材料の熱膨張係数	127
5.1	緒言	128
5.2	実験	129
5.2.1	試料	129
5.2.2	測定方法	131
5.3	結果	135
5.4	考察	139
5.5	結言	158
	参考文献	
第6章	結論	161

關連發表論文 ----- 165

謝 辭 ----- 167

# 第 1 章

## 序 論

## 1. 1 複合材料の歴史的概略

複合材料とは種々の材料を組み合わせて、必要な方向に所望の特性をもたせるように設計して作り上げた材料として定義される。複合材料は個々の材料を用いては取得できない優れた性能及びユニークな力学特性をも与える[1]。

複合材料の歴史は自然そのものほど古い歴史をもつ。自然の中での複合材料の例としては動植物及び人体の組織や地球の地殻構造などがある。また人間によって作られた複合材料もやはり古い歴史をもち、古代エジプトの日干し煉瓦は人類が最初作った複合材料としてよく引き合いに出される[1, 2]。この煉瓦はナイル川の粘土に切れ藁を入れ、壁材として強度を保った。このような異なる物質の組み合わせによって個々のものとは比べられないほど優れた性能をもつことは昔から知られていた。

より最近の複合材料の例は強化コンクリート及び合板が挙げられる。強化コンクリートは、金属系のスチールを用いて引張りに対する強度を支え、砂、石及びセメントなどを用いて圧縮強度を与えた。一方の合板では、薄いベニア層を用いて引張り強度を保ち、木のベニア層を結合する樹脂は強力な接着剤として働き、積層構造においての剛性をもたせた。

近代的な複合材料が生まれるのは、繊維で強化したゴムを用いた空気入りのタイヤが最初（1888年）とも、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル（1942年）ともいわれるが、繊維の強度を利用するという面からみれば、後者を始祖としてもおかしくない[3]。ここから、軽くて強い構造材料の研究開発が始まっている。

しかし一般のガラス繊維は弾性率が低いため、ポロンやアルミナ繊維、さらに1970年代初頭には炭素繊維、アラミド繊維などの種々の繊維が開発された。これら繊維の高性能化にともなって、使用環境の拡大のために、マトリックスの改良も行われた。したがって、樹脂も不飽和ポリエステルからエポキシへ、そうして耐熱性の高いポリイミド、量産性及び靱性の高い熱可塑性樹脂（PEEK, PAIなど）、と選択の幅が広がってきたのである。さらに高温用途などのため、セラミックスもマトリックスとして考えられるよう

になってきた。現在，工学的面からの複合材料の最も重要なタイプは，これら炭素繊維やガラス繊維に代表される，繊維強化複合材料である[4]。

## 1. 2 炭素繊維強化複合材料の応用

複合材料はマトリックスによって樹脂系，金属系及びセラミックス系に大別されるが，繊維を強化材とする樹脂系複合材料をFRP (Fiber-Reinforced Plastics)，金属系の場合はFRM (Fiber-Reinforced Metal)，セラミックス系の場合はFRC (Fiber-Reinforced Ceramics)と呼ばれる。Fig.1-1に各種複合材料の比剛性－比強度の関係を，金属材料を含めて示す[5]。FRPは他の材料と比べ優れた比剛性・比強度を示しており，複合材料の応用に対して炭素繊維強化プラスチック(CFRP:Carbon Fiber-Reinforced Plastics)などFRPの適用が急速に進められているのは，高い比剛性・比強度に起因する軽量化である。さらにFRPは複雑な曲面形状への成形が容易であることや腐食を生じないことなど構造材として好ましい性質を有し，より膨大な応用範囲が開発されつつある。構造部材への応用の観点から強化繊維は，炭素繊維(CF)が比剛性・比強度，疲労特性，成形加工性及びコストなどの面で優位である点から最も期待されており，本論文では炭素繊維を強化材とする炭素繊維強化樹脂系複合材料あるいはCFRPを対象とした。

CFRPの応用の代表的な例は旅客機などの航空機であり，航空機構造の軽量化は，燃料経済性を向上させ直接的にコスト低減を可能にするため，一次構造材として利用されるようになった。航空機へのCFRP適用の代表的例は，B-757，B-767などの民間機である。B-767型機は設計の初期段階から先進複合材料を取り入れた旅客機として注目されており，B-747のジャンボよりかなり小さいが，B-747が構造重量の1%に主にGFRPを使っているのに対して，B-767では3%に増加しその内訳もcarbon, kevlar及びそのハイブリッドが圧倒的に多くGFRPは非常に少ない。全体で1.5tonの複合材料が使われ，アルミ合金を使用したときの想定重量に比べ27%の重量軽減になっている[6]。またこうした重量軽減によって同一路線1飛行当たりの燃料費が約8%節約できる

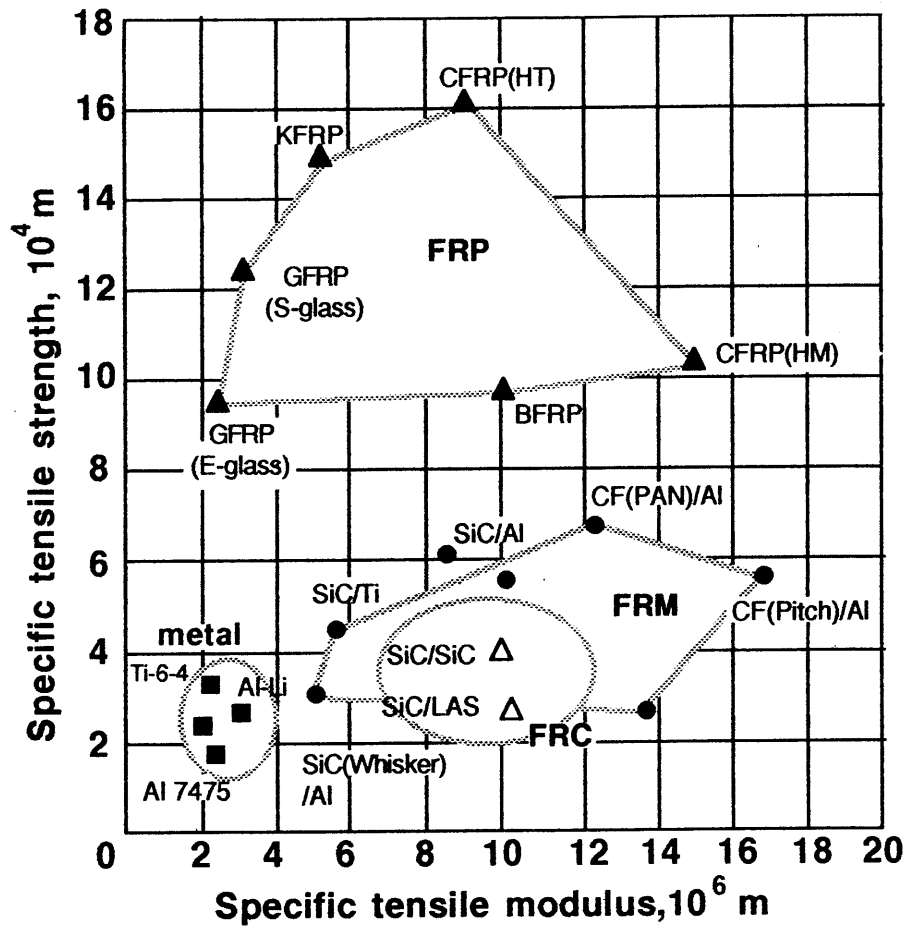


Fig.1-1 Approximate ranges of values of strength/weight and stiffness/weight ratios for structural metals and for composites of various reinforcements.

[7]. 応用の代表的な部位としてB-767の補助翼及び方向舵をFig.1-2と1-3にそれぞれ示す[8]. 小さい部品を除いて, この旅客機のほとんどの複合材料構成部品は Honey-Comb Sandwich構造になっている. 特に後者の方向舵は最も大きい部品の例であり, 長さ11m, 幅約3mである.

民間機の分野での複合材料の本格的な一次構造材への利用はヨーロッパの方がアメリカより一歩進んでいる. ヨーロッパの主要国が共同参加しているエアバスインダストリはA300-600(1983年), A310-300(1985年)で初めて垂直尾翼をCFRP化した. 1987年に初飛行したA320では, 垂直, 水平尾翼をCFRP化することにより, 構造物重量に占める複合材料の割合は15%以上に達している[9]. Fig.1-4にA320の複合材料の使用箇所を示す.

現在航空機に適用されているCFRPは, エポキシをマトリックスとするCF/エポキシが主体であるが, 破断伸びが金属と比べ非常に小さく, 破壊が極めて脆性的であるため, 靱性が要求される構造物への応用は特に問題になる[10]. また航空機のより軽量化を実現するために, 2次から1次構造材へ, 小形から大形構造材へ, 単純部品から複雑形状部品へ応用が拡大する傾向がある. この適用拡大に伴い, 先端複合材料の物性, 加工性の向上が求められ, 靱性と耐熱性に優れた熱可塑性樹脂マトリックスが注目されてきた[11-15].

### 1. 3 熱可塑性樹脂マトリックス複合材料 (FRTP)

熱可塑性樹脂は日常生活の中で多く使用されているが, ほとんどのものが耐溶剤や耐熱性が低いなどの理由で, 航空宇宙分野での構造材としての使用実績は少なかった. しかし最近開発されたPEEKをマトリックスとする熱可塑性樹脂複合材料は航空及び高性能産業機器など, 先端材料の候補として急に浮上してきた[11-15]. 今までこれらの応用には熱硬化性樹脂複合材料がほとんどを留めていたにもかかわらず, 熱可塑性樹脂及びこれらの短繊維強化複合材料はモールド材料の分野を支配しており, 射出成形のように複雑な形状をより早く成形できる点で非常に注目を浴びてきていたのである.



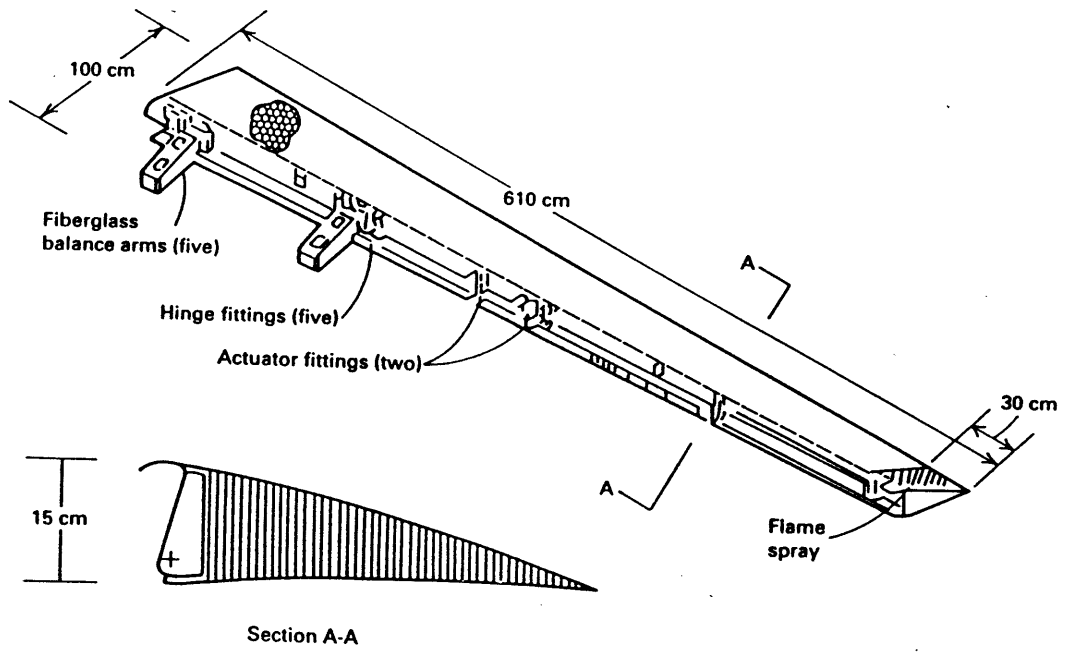


Fig.1-2 Boeing 767 outboard aileron.

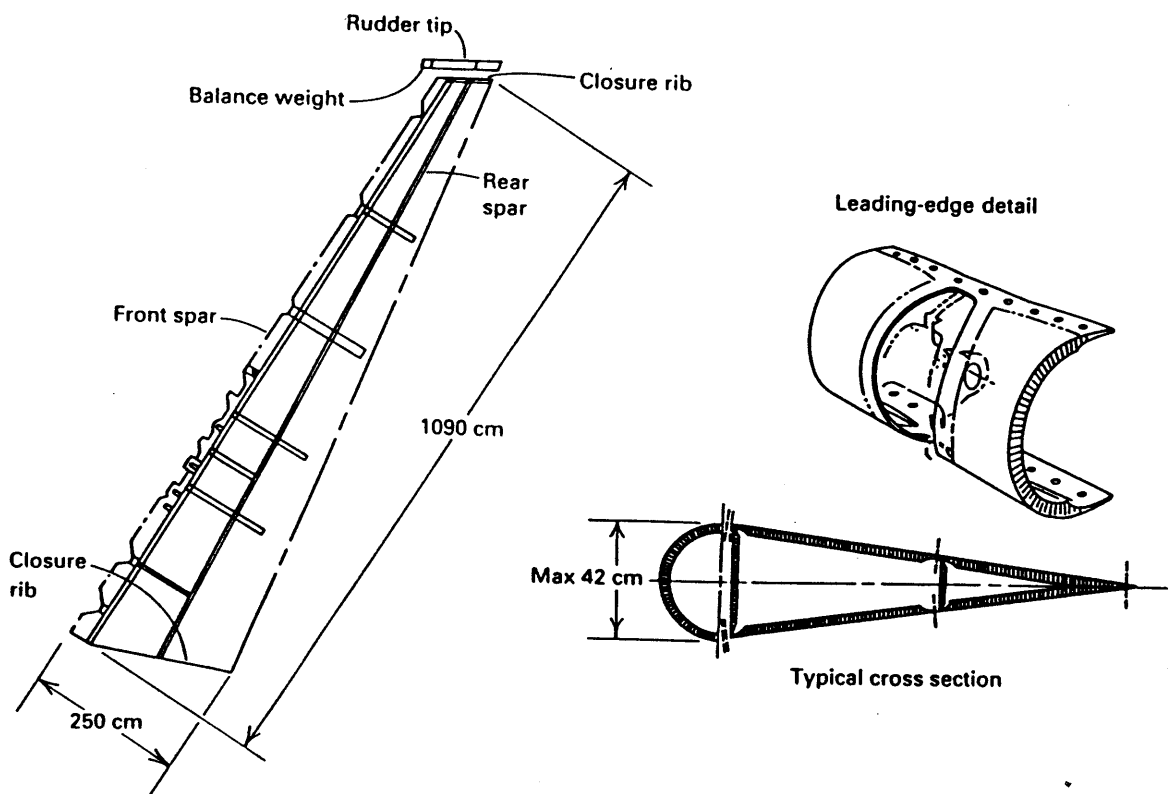


Fig.1-3 Boeing 767 carbon fiber reinforced rudder.

# A320 composite structures

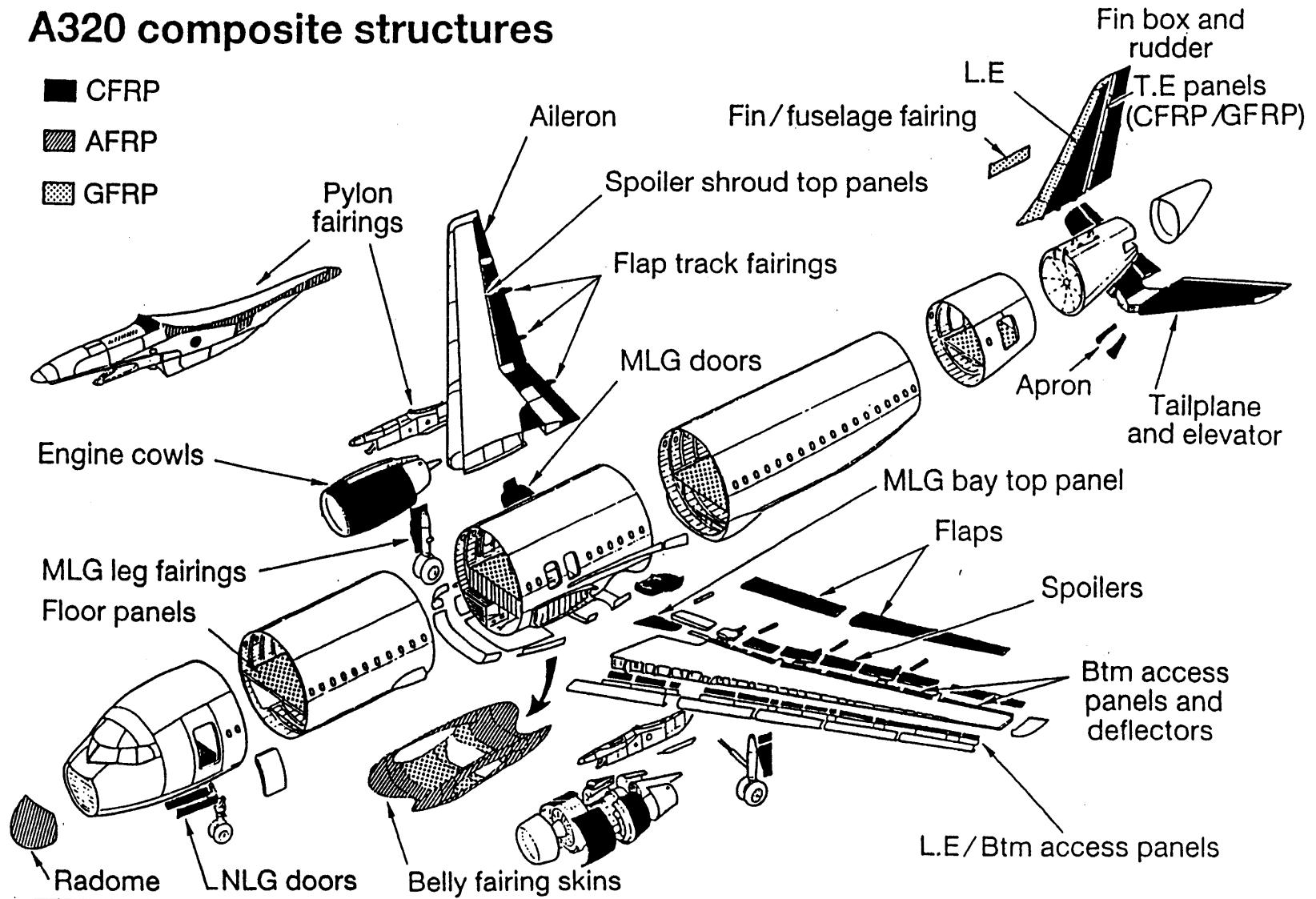


Fig.1-4 Application of composite structures in Airbus A320 planes.  
MGL=Main landing gear, NLG=Nose landing gear,  
L.E=Leading gear, T.E=Trailing gear, and Btm=Bottom.

1. 3. 1 熱可塑性樹脂マトリックス複合材料を使用する理由

熱可塑性樹脂は次に示すように、大きく二つのメリットに起因し将来の応用の面で大きなポテンシャルを有する[16].

(1) エポキシと比べ改善された成形加工技術及び取扱いに起因するコストの低減.

(2) 高靱性, 耐湿性等の特性.

また熱可塑性樹脂をマトリックスとして使用した場合のいくつかの利点及び問題をTable Iに要約する[17]. 熱硬化性樹脂複合材料は樹脂の化学的反応

Table I. Advantages and Problems of Thermoplastic Matrix Composites.

	<i>Advantages</i>	<i>Problems</i>
Storage and Handling	-Indefinite shelf life. -No special Storage conditions required	-Prepreg stiff and boardy with no tack.
Properties	-High toughness. -Good environmental resistance(semi- and liquid-crystalline matrix polymers only).	-Limited evaluations of long-term properties(creep, fatigue) and environmental resistance.
Processing/fabrication	-No chemistry during fabrication(true thermoplastic only). -Potential for rapid, low cost fabrication. -Potential to re-process (true thermoplastics only) -Scrap recovery. -Potential for easy quality control.	-Fabrication processes still being development. -High temperature processing -Tooling, bagging materials, sealants expensive. -May need capital investment for new equipment.

に起因し貯蔵寿命が短い。プリプレグは室温以下で貯蔵しなければならないが、積層作業に許容される時間が限られている。したがってコントロールに深い注意を要し、特別の貯蔵条件を必要とする。これは結局コストを高くするが、熱可塑性樹脂複合材料は一般に無限の貯蔵寿命をもち、特別の貯蔵条件などは必要としない。製造コストの低減をもたらす他の要因として、熱可塑性樹脂の高い耐衝撃性、高靱性及び耐環境性がよいことが挙げられる。靱性は樹脂の含浸状態と強化繊維／マトリックスの界面特性とともに、高分子量の線状高分子に固有の靱性に起因するものである[18]。これらの高靱性化により、非破壊検査などの必要が少なくなるため、コストが低減する。

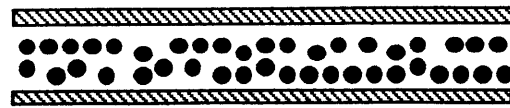
熱硬化性樹脂は化学反応が必要であるため、数時間に及ぶ長い硬化時間が必要であるが、熱可塑性樹脂複合材料は加熱、成形及び冷却などの成形サイクルが短い。また熱可塑性樹脂複合材料は、ポットライフがないこと、補修が容易であることなど、熱硬化性樹脂にはない特性を有しており、成形加工技術においても熱硬化樹脂以上の自由度があり、種々のアイデアを盛り込むことができる。

### 1. 3. 2 ハイブリッド複合材料

複合材料の完全な性能を得るためには、強化繊維間への樹脂の含浸がよくなければならない。またよい含浸は、複合材料の特性を決定する繊維－マトリックスの界面接着を完全にするためには必要不可欠である。しかし熱可塑性樹脂は完全に重合したものをを用いるため、樹脂の熔融粘度が高く、熱硬化性樹脂の場合より含浸が難しい。さらに5～15 $\mu$ mの小さい直径もつ繊維を、50%以上充填する場合はより含浸しにくくなる[17]。したがって熱可塑性樹脂複合材料の成形加工技術の開発が重要問題となっており、Fig.1-5に示すように様々な成形方法が検討されている[17, 19-21]。

Fig.1-5に示した含浸方法は熱可塑性樹脂マトリックスと強化繊維を物理的に混合するものである。このようにハイブリッド化したものを加熱、加圧することによって、樹脂の粉末及び繊維が強化繊維間に溶融合浸し、複合材

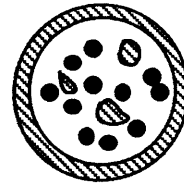
Film Stacking



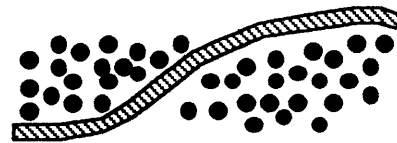
Powder Coating



Powder Coating Plus Skin



Coweaving



Commingling



Fig.1-5 Impregnation techniques for the thermoplastic composites.

料が作られる。これに対して最も一般的なプリプレグによる成形法があるが、プリプレグは、熱硬化性樹脂複合材料のそれとは異なり、板の様 (boardy) で、複雑形状のもの成形が困難とされる (Table I参照)。熱可塑性樹脂複合材プリプレグの "boardy problem" を解決するとともに、ドレープ性に富むこと、マトリックスと強化繊維の比率のコントロールが容易であること、及び優れた含浸を得ることなど、熱可塑性樹脂をマトリックスとする目的に応

じて、近年注目されてきたのがコミングルド糸及び交織布を用いる成形方法である[19, 21-23]。コミングルド糸と交織布を用いると、プリプレグとほぼ同じ程度の含浸が得られ、織布、組紐または編物技術と組み合わせて3次元構造の複合材料の成形にも応用できる[24-26]利点がある。特にコミングルド糸を用いる方法は、成形時の濡れ、及びマトリックス樹脂の分散均一性に優れ、高物性が得られるものと期待されている。しかしながら、良質のコミングルド糸を得るためには、無燃、無糊の強化繊維と熱可塑性樹脂繊維とを強化繊維に損傷を与えずに緊密かつ均一に混合することが不可欠であり、高度な技術を必要とする。しかも、こうして得られたコミングルド糸の巻き取りや製織に際し、その良好な混織状態を維持するにはかなりの工夫が必要である[19]と報告されている。

#### 1. 4 炭素繊維複合材料の破壊特徴

炭素繊維強化複合材 (CFRP) 積層板の破壊は金属のような等方性材料とは大きく異なり、均質材料の引張、圧縮、剪断といった破壊モードの他に、層間剥離が加わる[27-29]。特に衝撃を受けた場合、円孔をもつ場合に層間の破壊または層内繊維に沿った破壊が主要な破壊モードになる。このように層間剥離が発生した後に圧縮荷重を加えると、圧縮強度が著しく低下するため、衝撃後圧縮 (CAI ; Compression after impact) 試験として、航空機の構造材料の選定の重要な指標にまでなっている。Figs.1-6, 1-7に引張り及びCAIによる典型的破壊モードをそれぞれ示す。これらのような破壊モードの原因として、一方向強化材あるいは積層板の構成要素である単層板の弾性率及び強度に極端な異方性のあることと、積層板に面内荷重を負荷した場合に、各層の弾性異方性によって自由縁近傍に面外の層間応力が発生することの、二つの主な要因があげられる。

古典積層理論では、一様な面内荷重を受ける積層板の応力は一様と取り扱ってきたが、実際の積層板では、層間応力が存在し、特に自由縁近傍でこの応力は最大に達することが解析された[30, 31]。また層間垂直応力も共に発

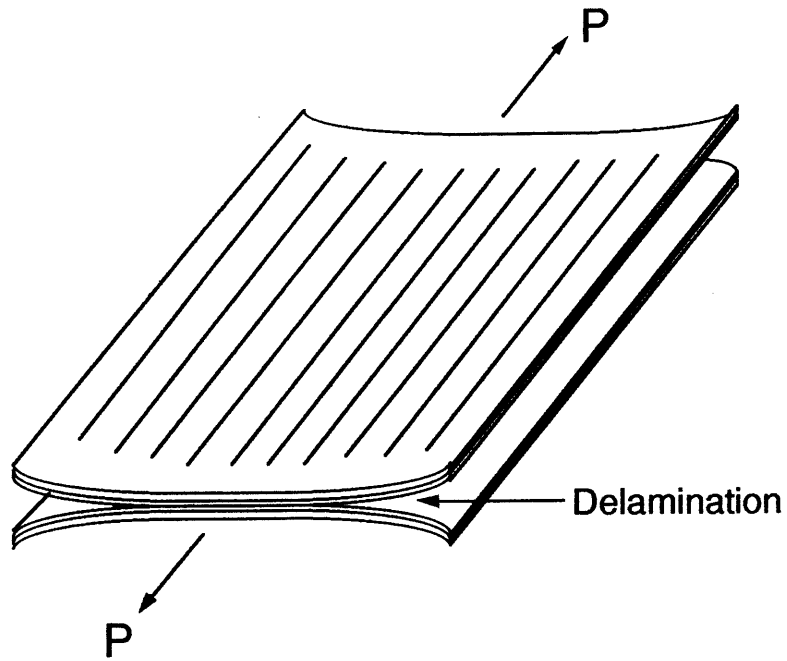


Fig.1-6 Schematic of laminate with free-edge delaminations subjected to tensile load(Edge delamination tension).

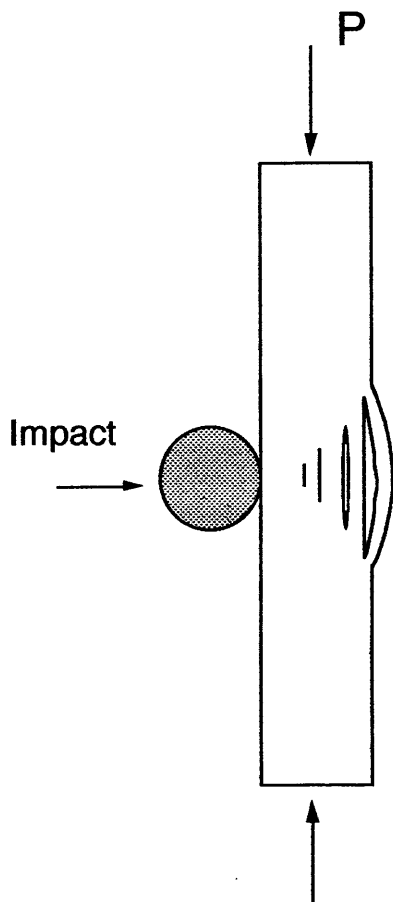


Fig.1-7 Schematic of deformation in compression impact test.

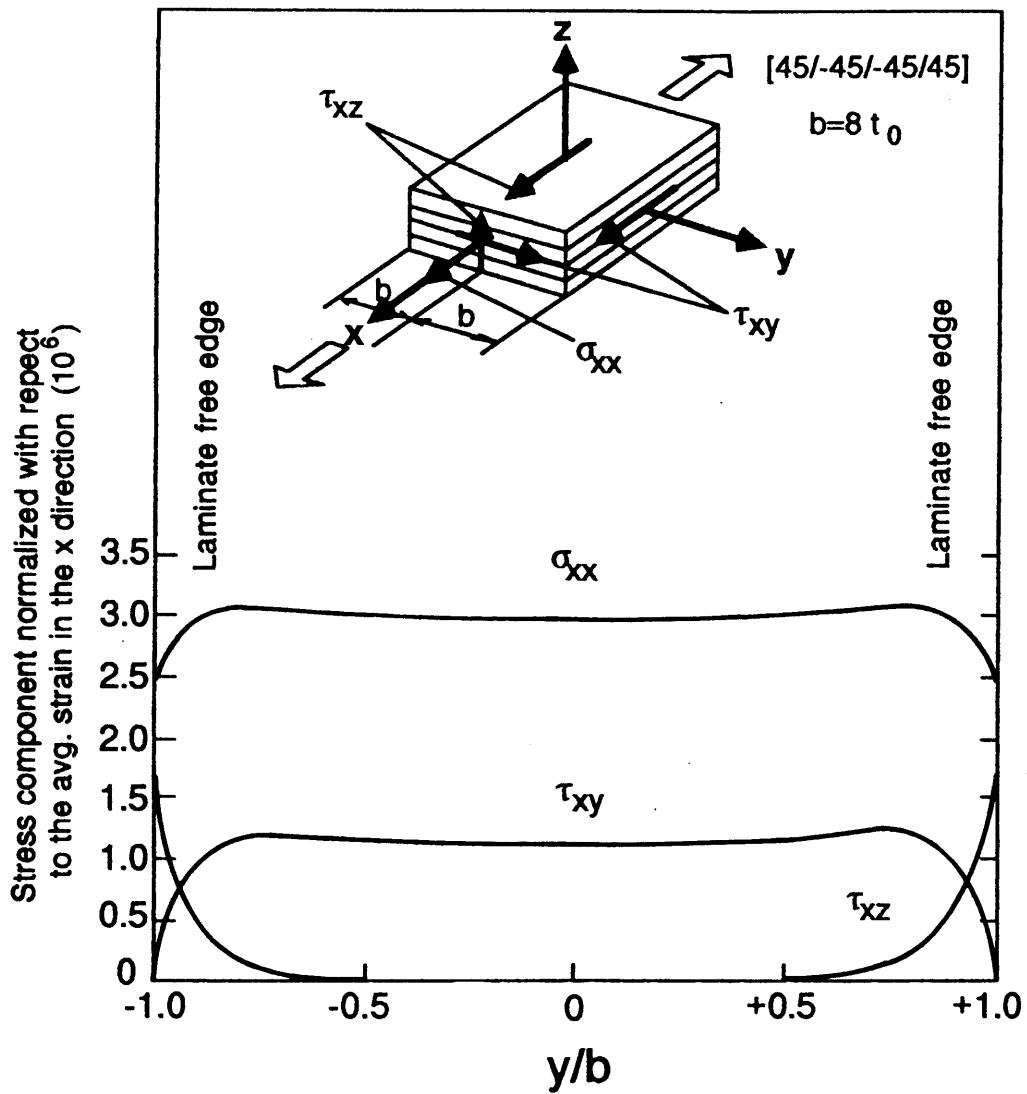


Fig.1-8 Interlaminar shear stress  $\tau_{xz}$  between the +45 and -45° plies at the free edge of a [ $\pm$ 45] laminate.



生し，複合材料の力学挙動に大きな影響を与える[32, 33]. Pipes and Pagano[29]による方法を用いて斜交積層板 ((+45/-45)s) の層間剪断応力の解析例をFig.1-8示す. 層間応力は自由縁 ( $y/b=1$ ) 近傍で特異性をもち非常に大きな値となる. したがって前述の強度異方性を考慮すれば，層間剥離の発生は容易に理解できる.

金属材料は巨視的にモードIによる亀裂伝播を示すが (Fig.1-9参照)，複合材料の層間剥離は積層構成，負荷状態などによりモードI, II, IIIの混合モードと，複雑となる. 複合材料の層間破壊靱性の評価を，DCB(Double Cantilever Beam)試験片を用いて初めて行ったのは1980年の第3回国際複合材料会議 (ICCM III) でのde Charentenayら[34]によるものである. また，O'Brien[35]はEDT(Edge Delamination Test, Fig.1-6参照) 試験片を用いて，積層板の引張りによる自由縁からの剥離の進展を破壊力学的に解析し，積層構成，積層枚数による剥離発生歪の違いを，エネルギー解放率で表した層間の破壊靱性値で説明した. さらに，CLS (Crack Lap Shear) 試験片による混合モードでの層間破壊靱性値の評価も行われた[36]. 以後，DCB試験片，CLS試験片，EDT試験片，孔を有する板などの引張り及び圧縮試験法の標準化が図られ，CFRPを構造物として用いる場合の材料の靱性を評価する方法として，材料開発及び評価の立場から注目を集めるようになってきた.

熱可塑性樹脂マトリックス複合材料の破壊靱性は熱硬化性樹脂複合材料のそれと比べ著しく高い値をもち，特に炭素繊維/PEEK複合材料は最も注目されている複合材料として幅広く研究されてきた[37-49]. PEEK樹脂は樹脂の靱性を画期的に変えたものであり耐熱性にも優れている. また樹脂の破断伸びが150%，吸水率もエポキシと比べ1桁低いため，水環境中での劣化もほとんどなく[49, 50]，CFRP積層板の破壊靱性も非常に大きい. しかしPEEK複合材料の成形プロセス等が十分確立されていないことから，前述のハイブリッド化した複合材料，特にコミングルド糸を用いた成形法が注目されているが，これら複合材料の破壊靱性及びこれに及ぼす界面接着などの影響はまだ報告されていない.

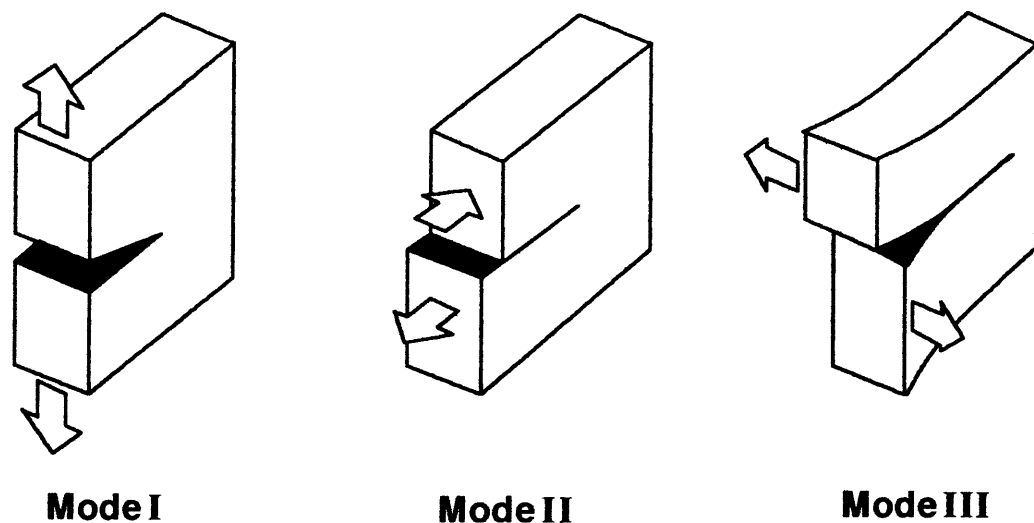


Fig.1-9 The three mode of loading of a defect : opening, sliding and tearing.

### 1. 5 炭素繊維複合材料の熱膨張係数

CFRPの熱膨張係数 (CTE) に関する研究は、厳しい熱的環境にさらされる宇宙関連機器の寸法安定性や内部残留応力、その結果起こり得る熱劣化などに関連して特に重要となっており[51]、比較的多くの研究がなされた。これは、炭素繊維は弾性率及び強度だけでなく、CTEにおいても大きな異方性を示し、特に繊維方向のCTEは負の値をもつため、ゼロに近いCTEを示す積層板が設計できることから寸法安定性が要求される構造材などへの応用が期待されるからである[52-54]。

CFRPのマトリックスとして主に用いられるエポキシやPEEK樹脂のCTEは温度の関数であって、 $T_g$ 付近まではほぼ直線的に上昇するが、その後は2次曲線的に急激に増大する[55, 56]。エポキシをマトリックスとするCFRPのCTEはより複雑になり、繊維と直角方向の場合は、マトリックスそのものとはほぼ同じ挙動を示すのに対し、繊維方向は、特にある温度域において負の値

を示すことが注目になる[55, 57]. またCF/PEEK複合材料においてもCF/エポキシ複合材料と同様であり,  $-50\sim 0$ ℃の間で最も低い値をもつU字形の温度依存性を示す[56, 58]. このように一方向CFRPの繊維方向とそれに直角方向ではCTEが大きく異なるので, 繊維を交差して積層させた材料では, 熱膨張による熱応力, 熱歪, それによるクラックの発生が生じやすいので注意が必要である.

[0/90/0]の直交積層板でみられるように (Fig.1-10),  $0^\circ$  プライと $90^\circ$  プライの熱膨張が異なるため, 残留応力が発生する. すなわち, 高温で成形し

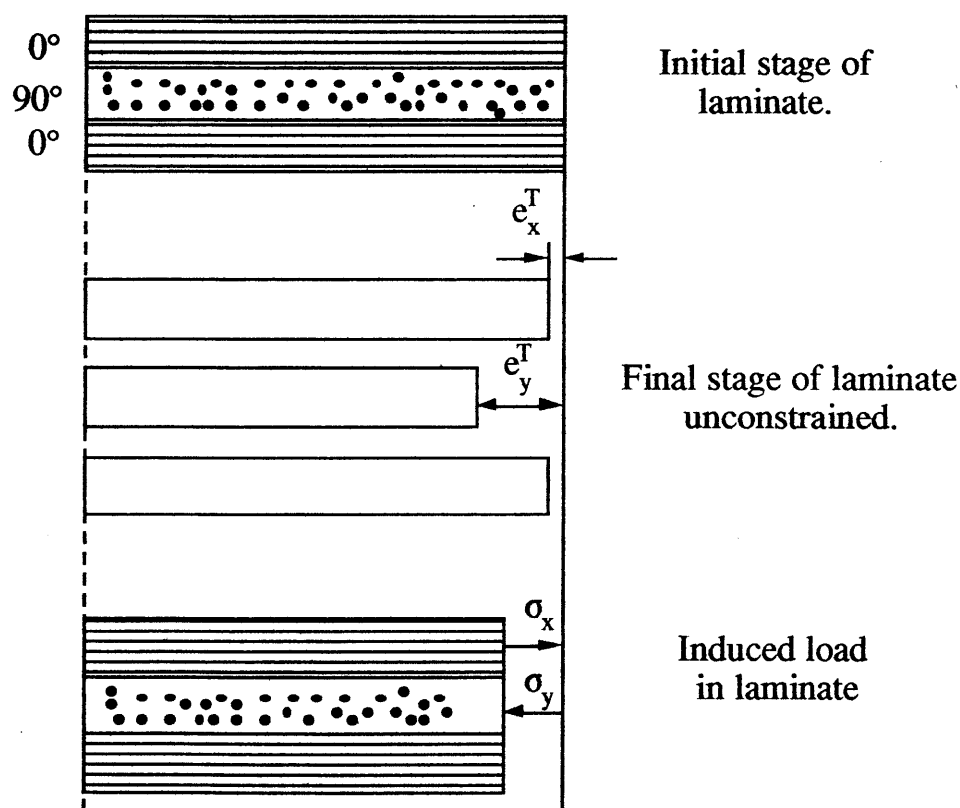


Fig.1-10 Thermally induced in a (0/90/0) laminate.

てから室温まで冷却する過程で0° プライには圧縮応力が、一方の90° プライには引張応力が発生するが、90° プライでの引張強度は非常に小さいため、残留応力により90° 方向亀裂を生じやすく、しばしば成形割れの原因となる[59, 60].

複合材料のCTEを予測する理論は数多く報告されているが、ほとんどの場合が等方性繊維強化複合材料に限られている。この中で Eshelby の等価介在物法 (Equivalent inclusion method) [61]を用いると、強化繊維のアスペクト比及び強化繊維の形態、または配向分布によるCTEの予測が可能となる[62-65]。しかしながら、等価介在物法を用いて複合材料のCTEを予測した多くの報告は、ガラス繊維のような等方性繊維を充填した場合に限られ[62, 64], CFRPの場合においても一方向複合材料に限定されている[65, 66]。これは炭素繊維のような異方性繊維が配向分布している複合材料のCTEを、等価介在物法を用いて予測する場合、矛盾が生じるためである[67]。本論文で用いたコニングルド複合材料は炭素繊維とPEEK繊維をハイブリッド化するときの撚りに起因して炭素繊維が配向分布をもつ。したがって、炭素繊維が配向分布をもつ場合のCTEを検討する必要がある。

## 1. 6 本論文の内容

炭素繊維強化プラスチックは軽量、高剛性、高強度で疲労特性にも優れ、航空宇宙機器等に用いられているが、最大の欠点は、耐熱性と破壊靱性に劣る点である。これらはマトリックス樹脂の特性を反映したものであり、従来のエポキシ樹脂に替わってポリエーテルエーテルケトン (PEEK) を用いた複合材料が最近注目されている。本研究は、炭素繊維 (CF) とPEEKフィラメントとのコニングルド糸からCF/PEEK複合材料を作製し、その破壊靱性と熱膨張係数を検討したものである。炭素繊維複合材料は繊維方向の熱膨張係数が著しく低い特徴をもち、その異方性挙動と温度依存性を明らかにすることは重要な課題である。本論文の後半では、コニングルド糸から作製した複合材料の熱膨張係数を測定し、炭素繊維の配向分布と力学異方性に基づく理

論的予測を試みている。

本論文は6章から構成されており、以下にその内容を要約する。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、一方向強化連続繊維複合材料について、繊維と垂直な方向の応力-ひずみ関係を定式化した。この解析法の特徴は、繊維/マトリックス界面の接着状態として完全接着、界面すべり、及び空隙形成の3つのモデルを設定し、強化繊維の異方性を考慮している点にある。実験では、一方向炭素繊維/PEEK複合材料を、プリプレグ、及び炭素繊維とPEEKフィラメントとの交織布から作製し、その横方向ヤング率を解析結果と比較した。その結果、プリプレグから作製した試料の横方向ヤング率は、完全接着を仮定した計算値とよい一致を示し、交織布から作製した試料では完全接着よりも低く、界面すべりモデルの計算に近い値を示した。これは、交織布では炭素繊維3,000本で1本の糸(経糸)を形成しており、熱プレス成形でPEEKの糸(緯糸)が融けたとき、樹脂の繊維間への含浸が不十分なためと考察した。

第3章では、炭素繊維とPEEKフィラメントとのコミングルド糸を用いて、複合材料を作製し、その開口様式層間破壊靱性を検討した。コミングルド糸は、炭素繊維とPEEK繊維をストレッチブレーキング法により長さ約12cmに切断し混紡されている。この混織糸を経糸、PEEKのフィラメント糸を緯糸とする平織布を熱プレス成形すると、PEEKは融けてマトリックスになる。このためPEEK樹脂の炭素繊維間への含浸がよく、かつ燃りのかかった炭素繊維が成形後も糸の形のまま残っている。このため、炭素繊維が平行配列しているプリプレグから作製した複合材料よりも、亀裂の進展に対する抵抗が大きいことが期待される。開口様式層間破壊実験の結果、コミングルド糸から作製した複合材料の亀裂進展に対する抵抗は、プリプレグから作製した試料より約30%高く、また従来の炭素繊維/エポキシ複合材料と比べて一桁高いことを明らかにした。この結果と破断面の走査電顕観察から、コミングルド糸を用いた複合材料では炭素繊維の配向の乱れにより破断面を横切って橋渡しを形成する繊維の数が増え、その結果破壊靱性を高めることを明らかにした。

第4章では、炭素繊維がマトリックス樹脂内で配向分布している複合材料の熱膨張係数を、積層理論と Eshelbyの等価介在物法とを用いて理論的に解析した。等価介在物法は同一層中の繊維が配向分布をもつ場合にも適用でき、一方、積層理論は繊維の配向分布を一方向繊維複合材料（単層板）の配向分布で近似するものである。理論値を既存の実験データと比較した結果、炭素繊維の配向の乱れが小さい場合、積層理論と等価介在物法による熱膨張係数予測値の差は、測定精度と比べて小さく、どちらの理論も充分実用的な予測を与えることを明らかにした。

第5章では、炭素繊維とPEEKフィラメントとのコミングルド糸から作製した複合材料の熱膨張係数を測定し、炭素繊維の力学的異方性と配向分布に基づく理論的予測を試みた。一方向強化の場合、繊維方向熱膨張係数の測定値は、炭素繊維が平面内で約 $\pm 10^\circ$ の配向分布乱れをもつことを考慮した理論値とよい一致を示した。また、繊維方向熱膨張係数の温度依存性は $0^\circ\text{C}$ 付近で極小をもつU字形挙動を示した。このU字形挙動は、炭素繊維自体の熱膨張係数に温度依存性があると仮定することにより理論的予測が可能となった。また、経糸、緯糸ともにコミングルド糸を用いた二方向強化複合材料の場合、繊維密度の高い経糸方向が緯糸方向より低い熱膨張係数を示すことを明らかにした。

第6章では、各章の結果をまとめた。

## 参考文献

1. F. Scardino, "An Introduction to Textile Structures and their Behavior", in Textile Structural Composites, ed. by T.-W. Chou & F.K. Ko, Compos. Mater. Series 3, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1989), Chapter 1.
2. 森田幹朗, 金原勲, 福田博, "複合材料", 日刊工業新聞社, 東京, (1988), p3.
3. in Ref.2, p4.
4. Z. Hashin, "Theory of Fiber Reinforced Materials", NASA Contract Report; NASA CR-1974, (1972), Chapter 1.
5. 山口泰弘, 高分子可能性講座講演要旨集—先端複合材料の新展開, (1990), p9.
6. 東レリサーチセンター, "「アドバンスト・コンポジット」の新展開, 用途開発の全容と将来動向", (1986), p57.
7. J.M. Anglin, "Applications and Experience", in Composites, Engineering Materials Handbook, Vol.1(1987), ASM International, USA, p801.
8. in Ref.2, p227.
9. 植田昭夫, "航空宇宙機器を支えるACM", 日経マテリアル, 71(1989), 170-181.
10. 北條正樹, "炭素繊維強化複合材料の層間剥離疲労亀裂伝播挙動の破壊力学的研究", 博士論文, (1989).
11. I.Y. Chang, *Composites '86: Recent Advances in Japan-the United States*, ed. by K. Kawata, S. Umekawa and A. Kobayashi, Proc. Japan-U.S. CCM-III, (1986), Tokyo, 615-622.
12. J.T. Hartness, *SAMPE J.* Sep/Oct(1984), 26-31.
13. I.Y. Chang, *SAMPE Quarterly*, 19(1988), 29-34.
14. J.A. Barnes and F.N. Cogswell, *SAMPE Quarterly*, 20(1989), 22-27.
15. 南雲隆, 高分子可能性講座講演要旨集—先端複合材料の新展開, (1990),

- 33-38.
16. W. Smith, "Resin System", in Processing and Fabrication Technology, ed. by L. A. Carlsson and J. W. Gillespie Jr., Delaware Composite Design Encyclopedia, Vol.3(1990), Technomic Publishing Co. Inc., p42.
  17. D.C. Leach, "Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Matrix Composites", in Advanced Composites, ed. by I.K. Partridge, (1989), Elsevier Applied Science, London, Chapter 2.
  18. B. Fife, J.A. Peacock and C.Y. Barlow, *Proc. 6th Int./2nd Euro. Conf. Compos. Mater.*, Vol.5(1987), Elsevier, London, 439-447.
  19. 清原信隆, 強化プラスチック, 35(1989), 131-137.
  20. J.T. Hartness, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 1(1988), 210-220.
  21. A.C. Handermann, *Proc. 20th Int. SAMPE Techn. Conf.*, (1988), 681-688.
  22. M.T. Harvey, "Thermoplastic Matrix Processing", in Composite, Engineering Materials Handbook, Vol.1(1987), ASM International, USA, p546.
  23. E.M. Silverman and R.J. Jones, *SAMPE J.*, 24(1988), 33-40.
  24. F.K. Ko, J.-N. Chu and C.T. Hua, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 47(1991), 501-519.
  25. J.-N. Chu, F.K. Ko and J.W. Song, *SAMPE Quaterly*, 23(1992), 14-19.
  26. 福多健二, 強化プラスチック, 32(1986), 160-165.
  27. E.F. Rybiki, D.W. Schmueser and J. Fox, *J. Compos. Mater.*, 11(1977), 470-487.
  28. A.S.D. Wang and F.W. Crossman, *J. Compos. Mater. Suppl.*, 14(1980), 71-106.
  29. G.P. Sendeckyj, H.D. Stalnaker and R.A. Kleismit, *ASTM STP 636*, (1977), 123-140.
  30. A.H. Puppo and H.A. Evensen, *J. Compos. Mater.*, 4(1970), 204-220.
  31. R.B. Pipes and N.J. Pagano, *J. Compos. Mater.*, 4(1970), 538-548.



32. N.J. Pagano and R.B. Pipes, *J. Compos. Mater.*, 5(1971), 50-57.
33. *idem*, *Int. J. Mech. Sci.*, 15(1973), 679-688.
34. F.X. de Charentenay and M. Benzeggagh, *Proc. 3rd Int. Conf. Compos. Mater. (ICCM III)*, 1(1980), 186-19 Pergamon Press, Oxford.
35. T.K. O'Brien, *ASTM STP 775*, (1982), 140-167.
36. D.J. Wilkins, J.R. Eisenmann, R.A. Camin, W.S. Margolis and R.A. Benson, *ASTM STP 775*, (1982), 168-183.
37. S.S. Wang, H. Suemasu and N.M. Zahlan, *J. Compos. Mater.*, 18(1984), 574-594.
38. P.E. Keary, L.B. Ilcewicz, C. Shaar and J. Trostle, *J. Compos. Mater.*, 19(1985), 154-177.
39. J.A. Nairn, *J. Compos. Mater.*, 21(1987), 798-808.
40. K. Kageyama, T. Kobayashi and T.-W. Chou, *Composites*, 18(1987), 393-399.
41. L.B. Ilcewicz, P.E. Keary and J. Trostle, *Polym. Eng. Sci.*, 28(1988), 592-604.
42. P. Davies and D.R. Moore, *Compos. Sci. Tech.*, 38(1990), 211-227.
43. M.G. Manoharan and C.T. Sun, *Compos. Sci. Tech.*, 39(1990), 99-116.
44. S. Hashemi, A.J. Kinloch and J.G. Williams, *J. Compos. Mater.*, 24(1990), 918-956.
45. *idem*, *Compos. Sci. Tech.*, 37(1990), 429-462.
46. Q. Wang and G.S. Springer, *J. Compos. Mater.*, 23(1989), 434-447.
47. J.W. Gillespie Jr., L.A. Carlsson and A.J. Smiley, *Compos. Sci. Tech.*, 28(1987), 1-15.
48. K. Friedrich, R. Walter, L.A. Carlsson, A.J. Smiley and J.W. Gillespie Jr., *J. Mater. Sci.*, 24(1989), 3387-3398.
49. A.J. Smiley and R.B. Pipes, *J. Compos. Mater.*, 21(1987), 670-687.
50. R.F. Dickson, C.J. Jones, B. Harris, D.C. Leach and D.R. Moore,

- J. Mater. Sci.*, 20(1985), 60-70.
51. 北野武, " 複合材料の劣化と寿命" , 高性能高分子系複合材料, 先端高分子材料シリーズ4, 高分子学会編, 丸善(1990), 東京,
  52. T. Ishikawa and H. Fukunaga, *Composites '86 : Recent Advances in Japan and the United States, Proc. Japan-U.S. CCM-III*, Tokyo, (1986), 701-708.
  53. 石川隆司, 林洋一, 福永久雄, 松嶋正道, 野口建, 日本複合材料学会誌, 15(5)(1989), 185-193.
  54. 石川隆司, 福永久雄, 林洋一, 松嶋正道, 野口建, 航空宇宙技術研究所報告, NAL TR-1058, (1990).
  55. K.F. Rogers, L.N. Phillips, D.M. Kingston-Lee, B. Yates, M.J. Overy, J.P. Sargent and B.A. McCalla, *J. Mater. Sci.*, 12(1977), 718-734.
  56. J.A. Barnes, I.J. Simms, G.J. Farrow, D. Jackson, G. Wostenholm and B. Yates, *J. Mater. Sci.*, 26(1991), 2259-2271.
  57. D.E. Bowles and S.T. Tompkins, *J. Compos. Mater.*, 23(1989), 370-388.
  58. J.M. Gaitonde and M.V. Lawson, *Compos. Sci. Tech.*, 40(1991), 69-85.
  59. S.W. Tsai and H.T. Hahn, "Introduction to Composite Materials", Technomic Publ.; 藤井太一監訳, " 複合材料の強度解析と設計入門" , p271, 日刊工業新聞社 (1986).
  60. G. Jeronimidis and A.T. Parkyn, *J. Compos. Mater.*, 23(1988), 401-415.
  61. J.D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc., London Ser. A*, 241(1957), 376-396.
  62. T. Takahashi, K. Harakawa and T. Sakai, *J. Compos. Mater.*, 14(suppl.) (1980), 144-159.
  63. W.J. Craft and R.M. Christensen, *J. Compos. Mater.*, 15(1981), 2-20.
  64. Y. Takao, *Reports of Research Institute for Applied Mechanics*, Kyushu Univ. Vol.16(97)(1983), 15-27.
  65. Y. Takao and M. Taya, *Trans. ASME J. Appl. Mech.*, 52(1985), 806-810.
  66. 京野哲幸, 高橋清久, 材料, 38(1989), 307-311.
  67. Y. Takao, *Private Communication*.

## 第2章

一方向炭素繊維／PEEKコニングルド複合材料の

横方向引張りに対する抵抗

## 2. 1. 緒言

PEEK (Poly(ether-ether-ketone)) は半結晶性の熱可塑性樹脂であり、PEEK をマトリックスとする炭素繊維複合材料は、炭素繊維／エポキシ複合材料と比べて破壊靱性や耐熱性、耐湿性及び保存安定性などに優れており、先端複合材料の基材として注目されている[1-4]。

しかしPEEKは融点(約335℃)が高く成形性に問題がある。溶融PEEKの炭素繊維中への含浸を助長し複合材料中に炭素繊維を均一に分散させるための、プリプレグに代わる方法としてコミングルド糸を用いた成形法が検討されている[5, 6]。炭素繊維とPEEKのフィラメントとのコミングルド糸は、織布または組紐技術と組み合わせて3次元構造の複合材[6-8]の成形にも応用できる利点がある。

強化繊維とマトリックスとの界面接着は、複合材料の横方向引っ張りに対する抵抗だけでなく、力学性能全般に大きな影響を及ぼす。一般に繊維強化複合材料では、主に繊維が剛性と強度を受け持ち、マトリックスは繊維から繊維へ荷重を伝達する役目をもつ[9]。したがって界面の接着が不完全な場合、マトリックスによる荷重伝達が不十分となり、繊維方向の引張り強度[10]、圧縮強度及び繊維と垂直方向の強度と剛性も著しく低下する。繊維とマトリックスとの界面接着は樹脂の炭素繊維間への含浸に大きく依存し、この意味でコミングルド糸を用いる成形方法は有望と考えられる。

高橋ら[11-14]はHashinの提案した複合材円柱モデル[15]を用いて繊維とマトリックス界面が完全接着している場合と、界面が剥離し空隙を生ずる場合及びこれらの中間状態として界面がすべる場合をモデル化し、一方向繊維複合材料の横方向弾性率の理論値を求めた。これらのモデルによる理論値と一方向複合材料の横方向引張弾性率を比較することにより繊維とマトリックスの界面接着状態が判断できる。

本章では、炭素繊維とPEEKフィラメントとのコミングルド糸及び交織布を用いて一方向CF／PEEK複合材料を作製し、その横方向弾性率及び層内破壊靱性を、CF／PEEKプリプレグ及びCF／エポキシのプリプレグから作製した

試料と比較する。また高橋らのモデルを、炭素繊維のような異方性繊維強化複合材料にも適用できるように拡張し実験値と比較する。最後に走査電顕写真から各試料における繊維／マトリックス界面の接着及び繊維間へのPEEK樹脂の含浸状態を検討し横方向引張り挙動と破壊靱性に及ぼす影響を考察する。

## 2. 2. 一方向炭素繊維強化複合材料の横方向弾性率

### 2. 2. 1 基礎的關係式

横等方性の繊維または繊維複合材料の歪-応力關係は、繊維方向をL、横方向をx及びyとすると (Fig.2-1) , 次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \begin{pmatrix} \epsilon_L \\ \epsilon_x \\ \epsilon_y \end{pmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{E_L} & -\frac{\nu_{LT}}{E_L} & -\frac{\nu_{LT}}{E_L} \\ -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & \frac{1}{E_T} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} \\ -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & \frac{1}{E_T} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_L \\ \sigma_x \\ \sigma_y \end{pmatrix} \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{G_{TT}} \tau_{xy} \\ \gamma_{yL} &= \frac{1}{G_{LT}} \tau_{yL} \\ \gamma_{Lx} &= \frac{1}{G_{LT}} \tau_{Lx} \end{aligned} \right\} \quad (2-1)$$

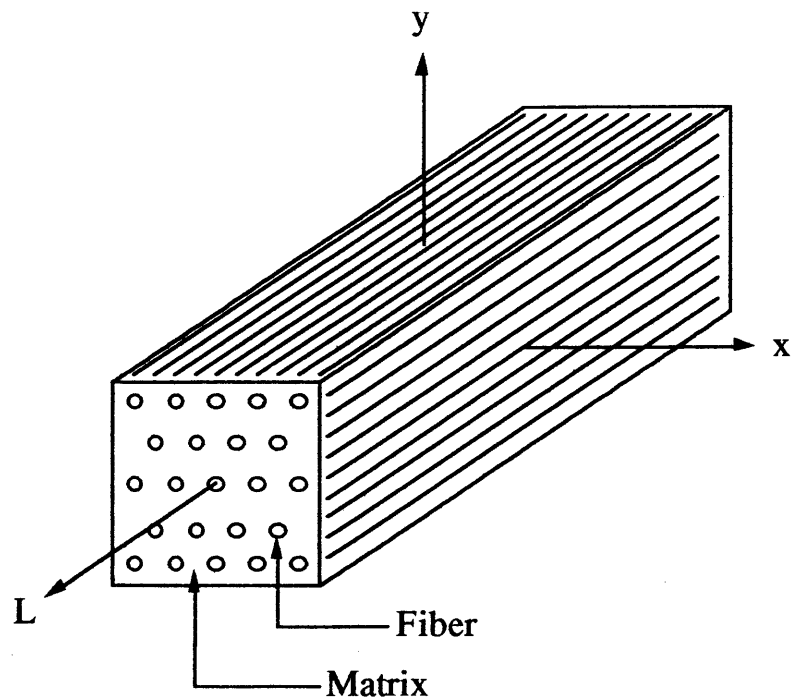


Fig.2-1 Unidirectional fiber composite and the definition of the coordinates.

横等方性材料の弾性率成分は、ヤング率の $E_L$ ,  $E_T$ , 剪断弾性率の $G_{LT}$ ,  $G_{TT}$ , 及びポアソン比の $\nu_{LT}$ ,  $\nu_{TT}$ ,  $\nu_{TL}$ の七つがあるが、これらの間には

$$\frac{\nu_{LT}}{E_L} = \frac{\nu_{TL}}{E_T}, \quad G_{TT} = \frac{E_T}{2(1 + \nu_{TT})} \quad (2-2)$$

という関係があるため、独立な弾性率成分は五つとなる。平面歪み状態 ( $\epsilon_L=0, \gamma_{Lx}=0, \gamma_{yL}=0$ ) における横等方性複合材料の応力は、(2-1)式を用いると次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= (\lambda^* + 2 G_{TT}) \epsilon_x + \lambda^* \epsilon_y \\ \sigma_y &= \lambda^* \epsilon_x + (\lambda^* + 2 G_{TT}) \epsilon_y \\ \tau_{xy} &= G_{TT} \gamma_{xy} \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

ここで横等方性物体に関するLame定数を

$$\lambda^* = \frac{(\nu_{TT} + \nu_{LT} \nu_{TL}) E_T}{(1 + \nu_{TT})(1 - \nu_{TT} - 2 \nu_{LT} \nu_{TL})} \quad (2-4)$$

と定義した。また平面歪み場での、変位と歪みとの関係は

$$\epsilon_x = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad \epsilon_y = \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad \gamma_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (2-5)$$

で定義され、(2-5)式を(2-3)式に代入すると

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= 2 G_{TT} \frac{\partial u_x}{\partial x} + \lambda^* \Delta \\ \sigma_y &= 2 G_{TT} \frac{\partial u_y}{\partial y} + \lambda^* \Delta \\ \tau_{xy} &= G_{TT} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (2-6)$$

となる。ここで  $\Delta = \partial u_x / \partial x + \partial u_y / \partial y$  を用いた。

力学的に平衡状態にある連続物体は次の平衡方程式を満足しなくてはならない。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xL}}{\partial L} &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yL}}{\partial L} &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{Lx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{Ly}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_L}{\partial L} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-7)$$

したがって (2-6) 式を (2-7) 式に代入すると、平面歪み状態での変位に関する微分方程式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} (\lambda^* + G_{TT}) \frac{\partial \Delta}{\partial x} + G_{TT} \nabla^2 u_x &= 0 \\ (\lambda^* + G_{TT}) \frac{\partial \Delta}{\partial y} + G_{TT} \nabla^2 u_y &= 0 \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \end{aligned} \right\} \quad (2-8)$$

この式を満足する解は平面調和関数  $\phi$  または  $\omega_n$

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2-9)$$

$$\nabla^2 \omega_n = 0 \quad (2-10)$$

を用いて求められる。

直交座標系を円筒座標系に変換した  $\phi$  型の解は



$$\left. \begin{aligned} u_r &= \frac{\partial \phi}{\partial r} \\ u_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \end{aligned} \right\} \quad (2-11)$$

となり、 $\omega_n$  型の解も同様に

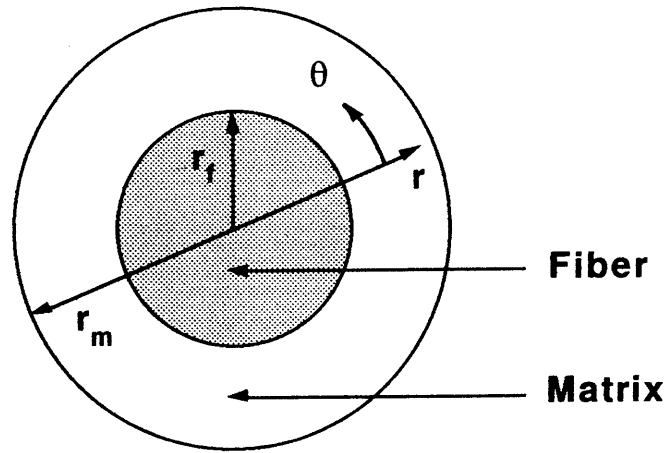
$$\left. \begin{aligned} u_r &= r^2 \frac{\partial \omega_n}{\partial r} + \alpha_n r \omega_n \\ u_\theta &= r \frac{\partial \omega_n}{\partial \theta} \end{aligned} \right\} \quad (2-12)$$

となる。一方、(2-6) 式を円筒座標系に変換し、(2-11) 及び (2-12) 式から得られた変位を用いると、応力  $\sigma_r$ 、 $\sigma_\theta$ 、 $\tau_{\theta}$  が計算できる。

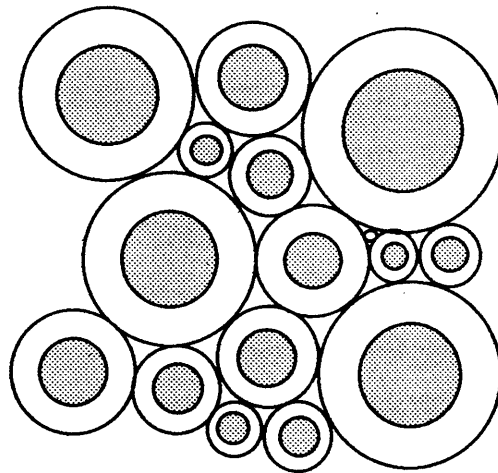
## 2. 2. 2 変位と応力

以下の解析では Hashin と Rosen [15] の提案した複合材円柱モデルを用いる。複合材円柱モデルは半径  $r_f$  の連続繊維の周りを半径  $r_m$  のマトリックスが取り巻いていて (Fig.2-2a)、 $r_f$  と  $r_m$  の比が一定 (一定の体積分率) の種々の大きさの複合材円柱 (Fig.2-2b) が、隙間なく充填し複合材料を形成するモデルである。各々の複合材円柱が外側表面 ( $r = r_m$ ) で、繊維複合材 (円柱の集合体) 全体と同じ外部荷重条件を満足するような変位と応力を定式化することにより弾性率が求められる。繊維とマトリックスとの界面で荷重及び変位が連続的である ( $u_r^m = u_r^f$ ,  $\sigma_r^m = \sigma_r^f$ ,  $u_\theta^m = u_\theta^f$ ,  $\sigma_\theta^m = \sigma_\theta^f$ , at  $r = r_m$ ) と仮定すると、完全接着となり、界面で互いに自由にすべり ( $\tau_{\theta} = 0$ , at  $r = r_f$ )、かつ界面に空隙を生じない ( $u_r^m = u_r^f$ ,  $\sigma_r^m = \sigma_r^f$ , at  $r = r_f$ ) と仮定すると、界面すべりとなる。

Fig.2-3 のように横方向断面における一軸引張りを、等方応力と純粋剪断応力の重ね合わせと見なし、前述の平面調和関数を用いると、平面歪み状態に



(a)



(b)

Fig.2-2 (a) Composite cylinder, and (b) composite cylinder assemblage model.

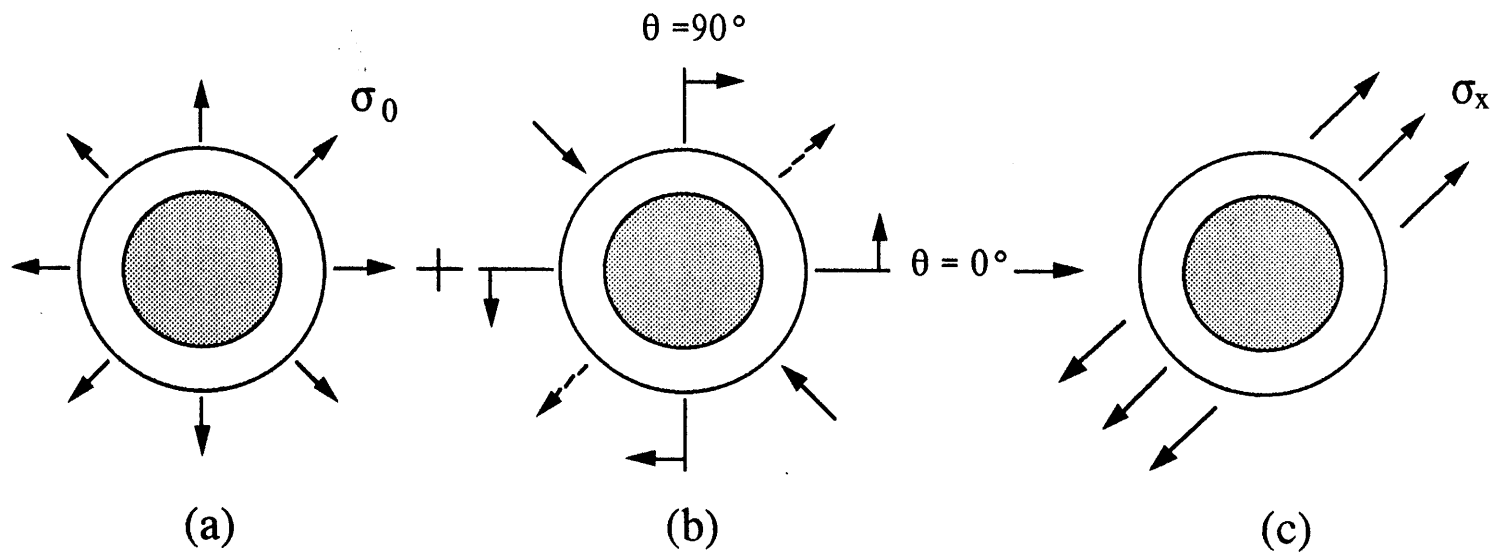


Fig. 2-3 (a) Isotropic stress, (b) pure shear stress and (c) uniaxial stress applied to the composite cylinder.

おける変位と応力が計算できる。複合材料が等方応力のみを受ける場合 ( Fig.2-3a) , 材料内部の変位と応力は, 完全接着と界面すべりともに次式のような同じ式で与えられる[12, 13]. 但し, 簡単のため $G_{TT}$  を $G_T$  と記す.

マトリックス中;

$$\left. \begin{aligned} u_r^m &= -\frac{1}{2\kappa_T^m} (CV_f - 1) \frac{1}{1-V_f} r \sigma_o - \frac{1}{2G_T^m} (C-1) \frac{V_f}{1-V_f} \frac{r_m^2}{r} \sigma_o \\ \sigma_r^m &= -(CV_f - 1) \frac{1}{1-V_f} \sigma_o + (C-1) \frac{V_f}{1-V_f} \frac{r_m^2}{r^2} \sigma_o \\ \sigma_\theta^m &= -(CV_f - 1) \frac{1}{1-V_f} \sigma_o - (C-1) \frac{V_f}{1-V_f} \frac{r_m^2}{r^2} \sigma_o \end{aligned} \right\} \quad (2-13)$$

繊維中;

$$\left. \begin{aligned} u_r^f &= \frac{1}{2\kappa_T^f} C r \sigma_o \\ \sigma_r^f &= \sigma_\theta^f = C \sigma_o \end{aligned} \right\} \quad (2-14)$$

ただし $\kappa_T$  は平面歪み体積弾性率 (付録1 参照) ,  $G_T$  は剪断弾性率であり, 添字 f と m はそれぞれ繊維とマトリックスを表わす. また $V_f$  は繊維の体積分率,  $r$  は繊維の中心からの距離であり, 係数 C は次式で与えられる.

$$C = \frac{\kappa_T^f (G_T^m + \kappa_T^f)}{\kappa_T^m (G_T^m + \kappa_T^f) + G_T^m (\kappa_T^f - \kappa_T^m) V_f} \quad (2-15)$$

複合材円柱が等方応力のみを受ける場合には円柱方向の変位と剪断応力はともにゼロとなる.

一方、複合材料がFig.2-3bに示すような剪断応力を受ける場合には、

マトリックス中；

$$u_r^m = \frac{r}{2G_T^m} \left\{ A_1 + \frac{2(v_{TT}^m + v_{TL}^m v_{LT}^m)}{3 + v_{TT}^m - 2v_{TL}^m v_{LT}^m} \frac{r_f^2}{r^2} A_2 - \frac{r_f^4}{r^4} A_3 + \frac{2(1 - v_{TL}^m v_{LT}^m)}{1 - v_{TT}^m - 2v_{TL}^m v_{LT}^m} \frac{r_f^2}{r^2} A_4 \right\} \tau_0 \sin \theta$$

$$u_\theta^m = \frac{r}{2G_T^m} \left\{ A_1 + \frac{r^2}{r_f^2} A_2 - \frac{r_f^4}{r^4} A_2 + \frac{r_f^2}{r^2} A_4 \right\} \tau_0 \cos 2\theta$$

$$\sigma_r^m = \left\{ A_1 + 3 \frac{r_f^4}{r^4} A_3 - \frac{2(1 + v_{TT}^m)}{1 - v_{TT}^m - 2v_{TL}^m v_{LT}^m} \frac{r_f^2}{r^2} A_4 \right\} \tau_0 \sin 2\theta \quad (2-16)$$

$$\sigma_\theta^m = - \left\{ A_1 + \frac{6(1 + v_{TT}^m)}{3 + v_{TT}^m - 2v_{TL}^m v_{LT}^m} \frac{r^2}{r_f^2} A_2 - 3 \frac{r_f^4}{r^4} A_3 \right\} \tau_0 \sin 2\theta$$

$$\tau_{r\theta}^m = \left\{ A_1 + \frac{3(1 + v_{TT}^m)}{3 + v_{TT}^m - 2v_{TL}^m v_{LT}^m} \frac{r^2}{r_f^2} A_2 - 3 \frac{r_f^4}{r^4} A_3 + \frac{1 + v_{TT}^m}{1 - v_{TT}^m - 2v_{TL}^m v_{LT}^m} \frac{r_f^2}{r^2} A_4 \right\} \tau_0 \cos \theta$$

纖維中；

$$\left. \begin{aligned}
 u_r^f &= \frac{r}{2G_T^m} \left\{ B_1 + \frac{2(v_{TT}^f + v_{TL}^f v_{LT}^f)}{3 + v_{TT}^f - 2v_{TL}^f v_{LT}^f} \frac{r^2}{r_f^2} B_2 \right\} \tau_0 \sin 2\theta \\
 u_\theta^f &= \frac{r}{2G_T^m} \left\{ B_1 + \frac{r^2}{r_f^2} B_2 \right\} \tau_0 \cos 2\theta \\
 \sigma_r^f &= \frac{G_T^f}{G_T^m} B_1 \tau_0 \sin 2\theta \\
 \sigma_\theta^f &= -\frac{G_T^f}{G_T^m} \left\{ B_1 + \frac{6(1 + v_{TT}^f)}{3 + v_{TT}^f - 2v_{TL}^f v_{LT}^f} \frac{r^2}{r_f^2} B_2 \right\} \tau_0 \sin 2\theta \\
 \tau_{r\theta}^f &= \frac{G_T^f}{G_T^m} \left\{ B_1 + \frac{3(1 + v_{TT}^f)}{3 + v_{TT}^f - 2v_{TL}^f v_{LT}^f} \frac{r^2}{r_f^2} B_2 \right\} \tau_0 \cos 2\theta
 \end{aligned} \right\} \quad (2-17)$$

Table I. Boundary conditions of a composite cylinder model subjected to pure shear stress.

	<i>Perfect adhesion</i>	<i>Interfacial slippage</i>
$r = r_m$	$\tau_{r\theta} = \tau_0 (\theta = 0^\circ)$ $\sigma_r = \tau_0 (\theta = 45^\circ)$	$\tau_{r\theta} = \tau_0 (\theta = 0^\circ)$ $\sigma_r = \tau_0 (\theta = 45^\circ)$
$r = r_f$	$u_r^m = u_r^f$ $u_\theta^m = u_\theta^f$ $\sigma_r^m = \sigma_r^f$ $\tau_{r\theta}^m = \tau_{r\theta}^f$	$u_r^m = u_r^f$ $\sigma_r^m = \sigma_r^f$ $\tau_{r\theta} = 0$ $\tau_{r\theta} = 0$

のように変位と応力関係が与えられる[14]. (2-16), (2-17) 式中の係数 $A_1 \sim A_4$  及び $B_1, B_2$  は繊維／マトリックス界面の接着状態によって異なる. 複合材料が純粋剪断応力を受ける場合の計算に用いた境界条件をTable I (完全接着と界面すべりの境界条件) にまとめて示す. これらの条件を (2-16), (2-17)式に代入し連立方程式を解くことにより完全接着, 界面すべり, それぞれの場合について各々の係数が決定される.

なお, 空隙形成の場合は, 繊維とマトリックスが単純に引張りによって剥離し空隙を生ずると仮定して計算ができる (付録2 参照) [11].

### 2. 2. 3 弾性率の解析

一方向複合材料が, 繊維に垂直な平面内で一軸引張り応力 ( $\sigma_0$ ) を受ける場合を考える. この状態はFig.2-3のように等方応力 ( $\sigma_0 = \sigma / 2$ ) と剪断応力 ( $\tau_0 = \sigma / 2$ ) に分解でき, この物体が蓄えるエネルギーは

$$U = \frac{1}{2} \int_{\bar{V}} \left( \frac{\sigma_0^2}{\kappa_T^*} + \frac{\tau_0^2}{G_T^*} \right) dV \quad (2-18)$$

で表される. ここで添字\*は複合材料の見かけの弾性率を示し,  $V$  は複合材料円柱の体積である. またこの試料と同一形状, 同一寸法のマトリックスのみからなる均質材料がこれと同じ外力を受けるとき, 貯えるエネルギーは

$$U_0 = \frac{1}{2} \int_{\bar{V}} \left( \frac{\sigma_0^2}{\kappa_T^m} + \frac{\tau_0^2}{G_T^m} \right) dV \quad (2-19)$$

となる. マトリックス中に繊維を充填することによる弾性率エネルギーの増分  $\delta U$  は Eshelbyの公式[16]によって

$$\delta U = \frac{1}{2} \int_S (T_i^0 u_i - T_i u_i^0) dS \quad (2-20)$$

で与えられる。ここで  $T_i$  は面力であり  $T_i = \sigma_{ij} n_j$  で与えられる。  $i, j$  は  $r, \theta$  または  $x, y$  を表す。右肩の添字 0 は繊維を含まない均質材料を、0 のないものは繊維を含んだ複合材料についての変位または面力を表す。

コンプリメンタリエネルギー極小原理を用いると、

$$U \leq U_0 + \delta U \quad (2-21)$$

を満足しなければならない。これらの関係式 (2-18) ~ (2-21) から一方向複合材料の見かけの弾性率が計算できる。一方向複合材料に等方応力のみが加わる場合を考えると、体積弾性率  $\kappa_T^*$  は Hashin が導いた計算結果 [17] と一致し、次式で表れる。

$$\kappa_T^* \geq \kappa_T^m + \frac{V_f}{\frac{1}{\kappa_T^f - \kappa_T^m} + \frac{1 - V_f}{\kappa_T^m + G_T^m}} \quad (2-22)$$

また複合材料に純粋剪断応力  $\tau_0$  のみ加わる場合を考え、複合材料の剪断弾性率を計算すると、

$$G_T^* \geq \frac{G_T^m}{1 + \frac{2(1 - \nu_{TL}^m \nu_{LT}^m)}{1 - \nu_{TT}^m - 2\nu_{TL}^m \nu_{LT}^m} V_f A_4} \quad (2-23)$$

が得られる。横方向ヤング率  $E_T^*$  は  $\kappa_T^*, G_T^*$  から計算できる。すなわち平面歪み状態では次式のような関係があり (付録 1 参照) ,

$$\frac{1}{\kappa_T^*} = \frac{4}{E_T^*} - \frac{4\nu_{LT}^{*2}}{E_L^*} - \frac{1}{G_T^*} \quad (2-24)$$

ここで、Hashin が導いた  $E_L^*$  及び  $\nu_{LT}^*$  に関する次の式を、式 (2-24) に代入す



ると、横方向ヤング率 $E_T^*$  が求められる。

$$E_L^* = E_L^f V_f + E_L^m (1 - V_f) + \frac{4(v_{LT}^f - v_{LT}^m)^2 (1 - V_f) V_f}{\frac{1 - V_f}{\kappa_T^f} + \frac{V_f}{\kappa_T^m} + \frac{1}{G_T^m}} \quad (2-25)$$

$$v_{LT}^* = v_{LT}^f V_f + v_{LT}^m (1 - V_f) + \frac{(v_{LT}^f - v_{LT}^m)^2 \left( \frac{1}{\kappa_T^m} - \frac{1}{\kappa_T^f} \right) (1 - V_f) V_f}{\frac{1 - V_f}{\kappa_T^f} + \frac{V_f}{\kappa_T^m} + \frac{1}{G_m}} \quad (2-26)$$

### 2. 3 歪エネルギー解放率

弾性体が外力を受けて亀裂が進展していく場合、亀裂の進展過程に新生亀裂面を形成するのに必要な一定のエネルギーが解放される。この単位面積当りのエネルギーがエネルギー解放率、 $G$ と呼ばれ、 $da$ だけの亀裂を進展させるのに必要なエネルギー解放率 $G_I$ は、外力 $P$ によって生ずる仕事 $P d \Delta$ および物体中に蓄えられているポテンシャルエネルギー $U$ の変化 $d U$ から与えられる。すなわち

$$G_I = \frac{1}{B} \left( P \frac{d\Delta}{da} - \frac{dU}{da} \right) \quad (2-27)$$

ここで $B$ は試料の幅である。一方、弾性体中の変位 $\Delta$ は次式により外力 $P$ と結び付けられる。

$$\Delta = C P \quad (2-28)$$

ここで $C$ はコンプライアンスである。物体中のポテンシャルエネルギーは、外力が0から現在の大きさになるまでになされた仕事に等しいから

$$U = \frac{P \Delta}{2} = \frac{C P^2}{2} \quad (2-29)$$

となる。ここで微分に関する次の関係

$$\frac{d}{da} = \frac{\partial}{\partial a} + \frac{dP}{da} \frac{\partial}{\partial P} \quad (2-30)$$

及び (2-28) , (2-29) を用いると, 式 (2-27) は

$$G_I = \frac{P^2}{2 B} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (2-31)$$

を得る。

式 (2-31) において式 (2-30) の  $dP$  を含む項は消えるので, 亀裂の微小増分に必要な歪エネルギー解放率  $G$  は, 外力の作用条件 (例えば変位固定, 一定荷重あるいはその中間の状態など) に依存しない。したがって種々の形態の外力が混在する場合にも成立することが証明されている。

荷重-変位曲線よりコンプライアンス  $C$  を求め, それぞれの亀裂長さ  $a$  に対応する  $\partial C / \partial a$  を式 (2-31) に代入すると,  $G_I$  が計算できる。ここではコンプライアンス  $C$  と亀裂の長さ  $a$  との関係を次式で近似した[18]。

$$C = R a^n \quad (2-32)$$

ここで  $R$  及び  $n$  は実験から決まる定数である。

## 2. 4 実験

### 2. 4. 1 試料

CF/エポキシ一方向複合材は日本石油化学の P25 X C/T300 を使用し, CF/PEEK一方向積層板の場合は以下の3種類の基材から作製した。

(1) プリプレグ : 一方向炭素繊維/PEEKプリプレグ (ICI社製, APC-2) . プリプレグシートの炭素繊維の体積分率は62%である。

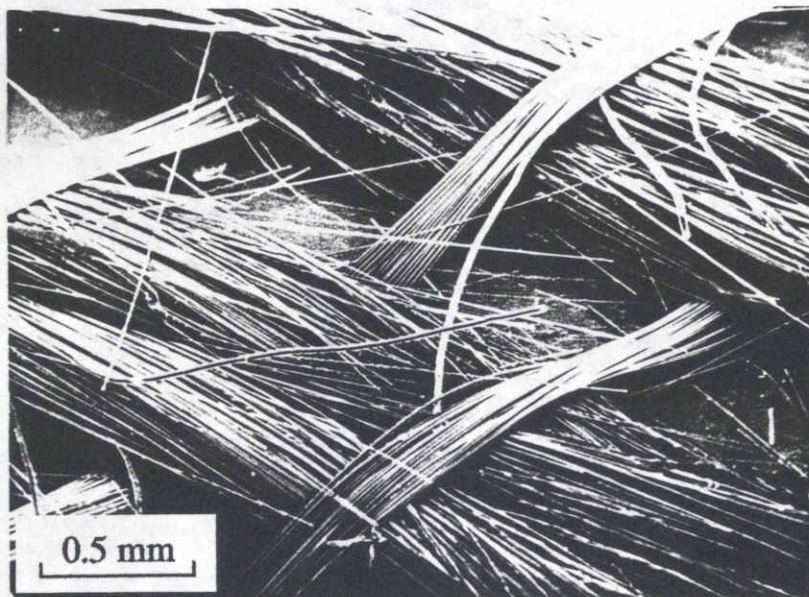
(2) コミングルド : 炭素繊維とPEEK繊維とのコミングルド糸(フランス Schappe 社製, シャップスパン 1800d) を経糸, PEEK繊維(帝人社製 70 d) を緯糸とする平織布 (Fig.2-4) . 熱プレス成形によりPEEK繊維は融けてマトリックスになる. Fig.2-5aはコミングルド糸の顕微鏡写真である. コミングルド糸は炭素繊維とPEEK繊維をストレッチブレーキング法により長さ約12cmに切断し紡績したものであり, 繊維の端部が糸から毛羽として出ている. この毛羽の存在によって複合材の破壊靱性の向上が期待される. Fig.2-5bはFig.2-5aを拡大したもので, 太い繊維がPEEK繊維, 細い繊維が炭素繊維である. コミングルド糸における炭素繊維の体積分率は53%であるが, PEEK繊維との織布では49.8%になる.

(3) 交織布: 東邦ベスロン社製連続炭素繊維(直径 $7\mu\text{m}$  $\times$ 3000本:1800d) を経糸, PEEK繊維(帝人社製70 d) より紡績した糸(900 d) を緯糸とする5枚朱子織布 (Fig.2-6) である. 交織布の片面 (Fig.2-6: 写真面) は炭素繊維の割合が大きく, 他方の面はPEEKの割合が大きくなっている. 炭素繊維の体積分率は67%であった.

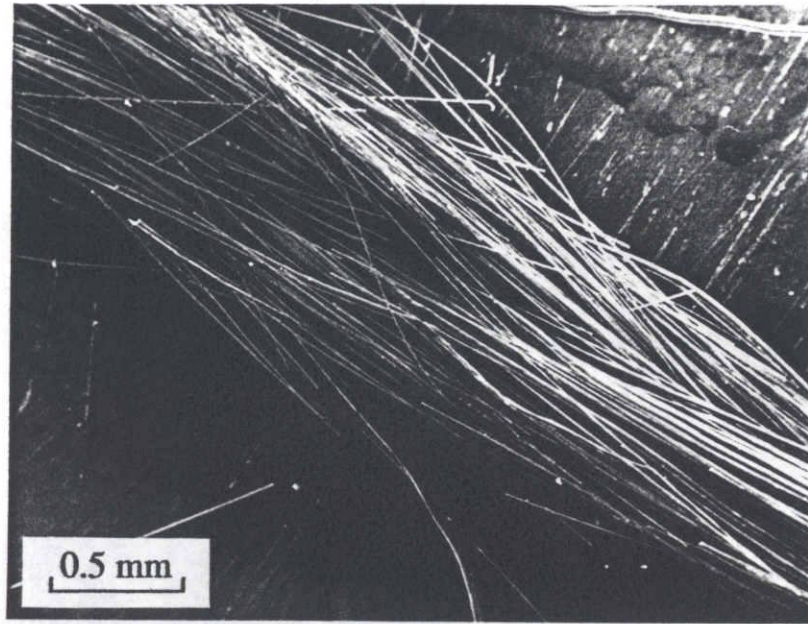
#### 2. 4. 2 試料の作製方法

CF/PEEKの3種類の試験片の積層方法をFig.2-7に示す. ただし, CF/エポキシの場合はCF/PEEKプリプレグと同じである. また交織布の場合は炭素繊維の割合が多い表面にPEEKのシート(住友ベークライト社製; 厚さ $25\mu\text{m}$ ) をあてて成形した.

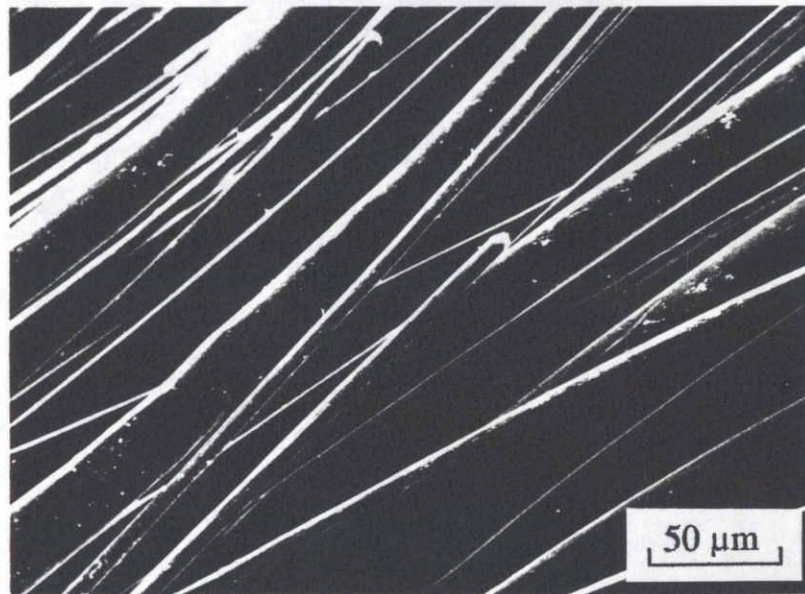
CF/PEEKの場合, Fig.2-7に示したように積層した試料を, 離型剤(平泉洋行社製フリコート44) を塗った鋼製の板にはさみ, これをポリイミド(宇部興産社製ユーピレックス) の真空バッグに入れる. この真空バッグを $200^{\circ}\text{C}$  に予熱したプレス機に載せ, 真空中に引きながら $200^{\circ}\text{C}$  から $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で $400^{\circ}\text{C}$  まで昇温する. その後, 酸化防止のため $\text{N}_2$  ガスを吹き込み, 自然冷却(約 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温) で約 $100^{\circ}\text{C}$  まで温度が低下してから試料を取り出した. 圧力は $400^{\circ}\text{C}$  まで $6\text{kg}/\text{cm}^2$  で加圧を続け, その後加圧をやめると30分ほ



**Fig.2-4 Plain weave cloth of commingled yarn and PEEK yarn. Warp is commingled yarn(1800 d) of carbon fiber with PEEK fiber, and weft is PEEK yarn(70 d).**



(a)



(b)

Fig.2-5 (a) Commingled yarn of carbon fibers with PEEK filaments.  
(b) Magnification of (a) ; The thicker fibers are PEEK and the thinner fibers are carbon.



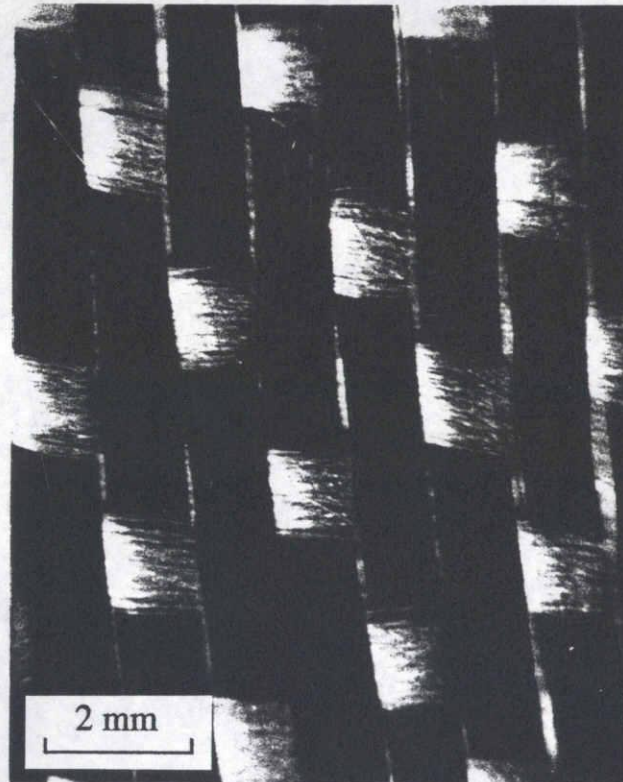


Fig.2-6 5-shaft satin cowoven cloth. Warp is carbon fiber(1800 d), and weft is PEEK yarn(900 d).

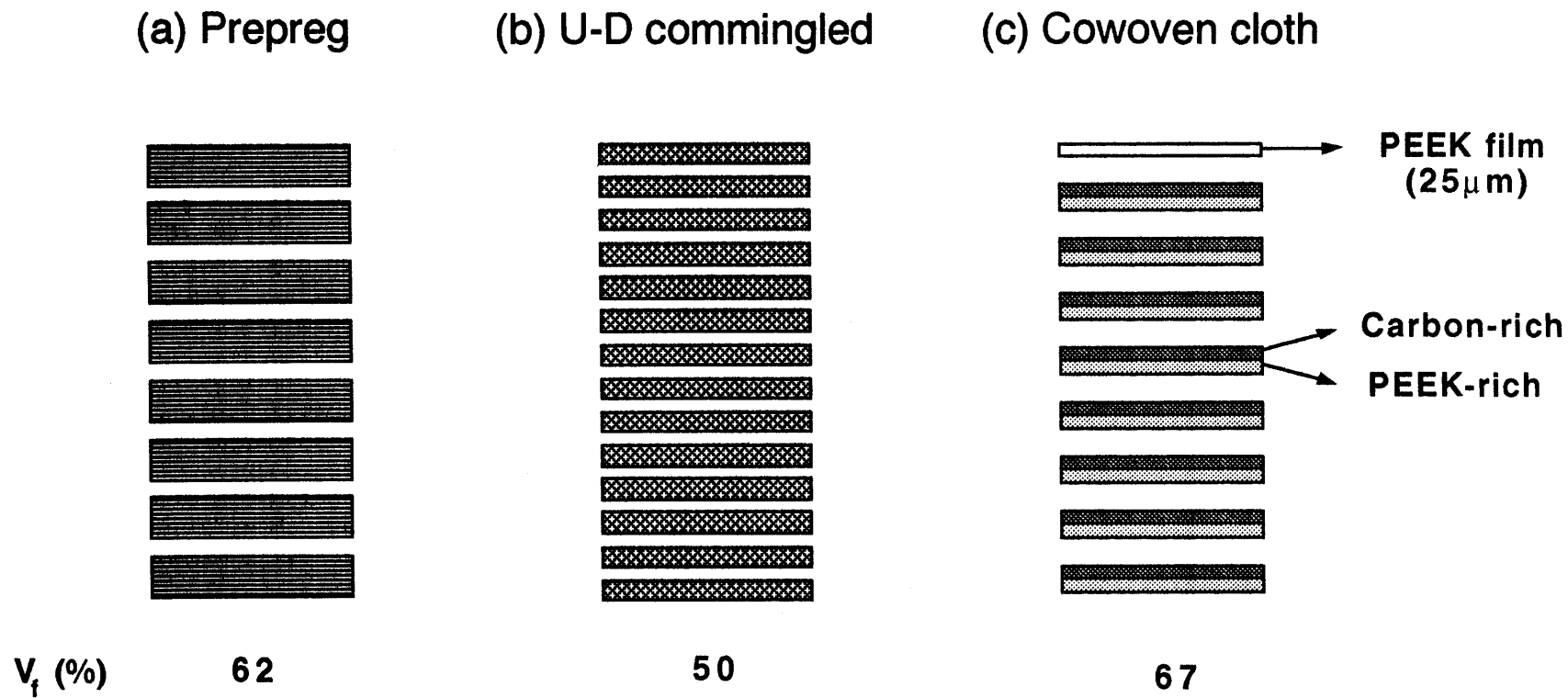


Fig.2-7 Stacking sequence of the three types of the carbon fiber/PEEK specimens.

どで圧力は約 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ に低下した。試料をプレス機から取り出すまでこのままの圧力を保った。ただし、コミングルド試料の場合は $400^\circ\text{C}$ まで $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧を加えた。これは圧力が低いとポイドができやすく、均一な試料ができにくいためである。加圧をやめると圧力は30分ほどで $16\text{kg}/\text{cm}^2$ まで低下した。この場合も同様に試料を取り出すまでそのままの圧力を保った。CF/エポキシプリプレグは $120^\circ\text{C}$ のオーブンで45分間前硬化した後、 $180^\circ\text{C}$ の熱プレスで $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で2時間加熱成形して試料を作製した。

### 2. 4. 3 測定方法

#### (1) 引張試験

引張試験ではオリエンテック社製 TENSILON UTM-4 を使用し、試料の寸法は長さ150mm、幅10mm、厚さ0.5または1mmとし、引張速度1 mm/min、測定温度は $30^\circ\text{C}$ とした。

#### (2) ヘキ開試験

ヘキ開試験では、横方向破壊挙動の比較によりFig.2-8のような形状の試料を使用した。チャックの側面とノッチの先端が合うように固定し、引張速度0.5m/minで引張る。亀裂が進んで荷重が下がったら、引張をやめ、試料中の進んだ亀裂先端をマークし、その後荷重がゼロになるまで除荷する。これを破断するまで繰り返し、得られた荷重-変位曲線より破壊靱性を評価した。

### 2. 5 結果及び考察

#### 2. 5. 1 引張試験

Fig.2-9に引張試験結果を示した。三つのCF/PEEK複合材料で初期ヤング率はプリプレグ複合材料が最も高く、コミングルド、交織布の順に低くなった。しかし交織布の場合は、破断伸び及び強度の高いプリプレグ及びコミングルドと、マトリックスがPEEKで同じであったが、非常に低い破断延伸を示しており、エポキシとほとんど変わらない。一方、CF/エポキシプリプレグ複合材料はCF/PEEKプリプレグより低いヤング率及び破断強度を示した。



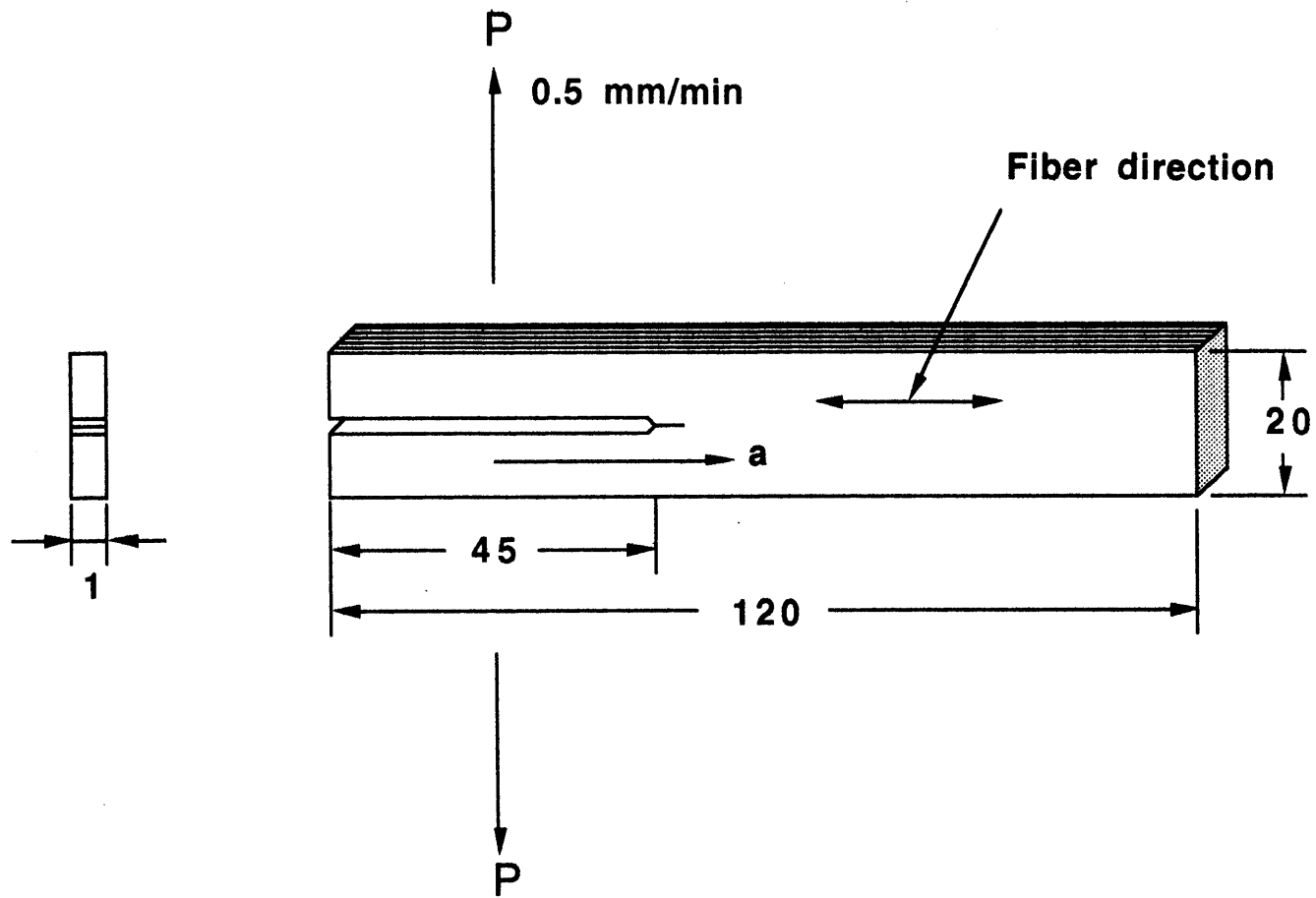


Fig.2-8 Geometry of the specimen used for the cleavage test.

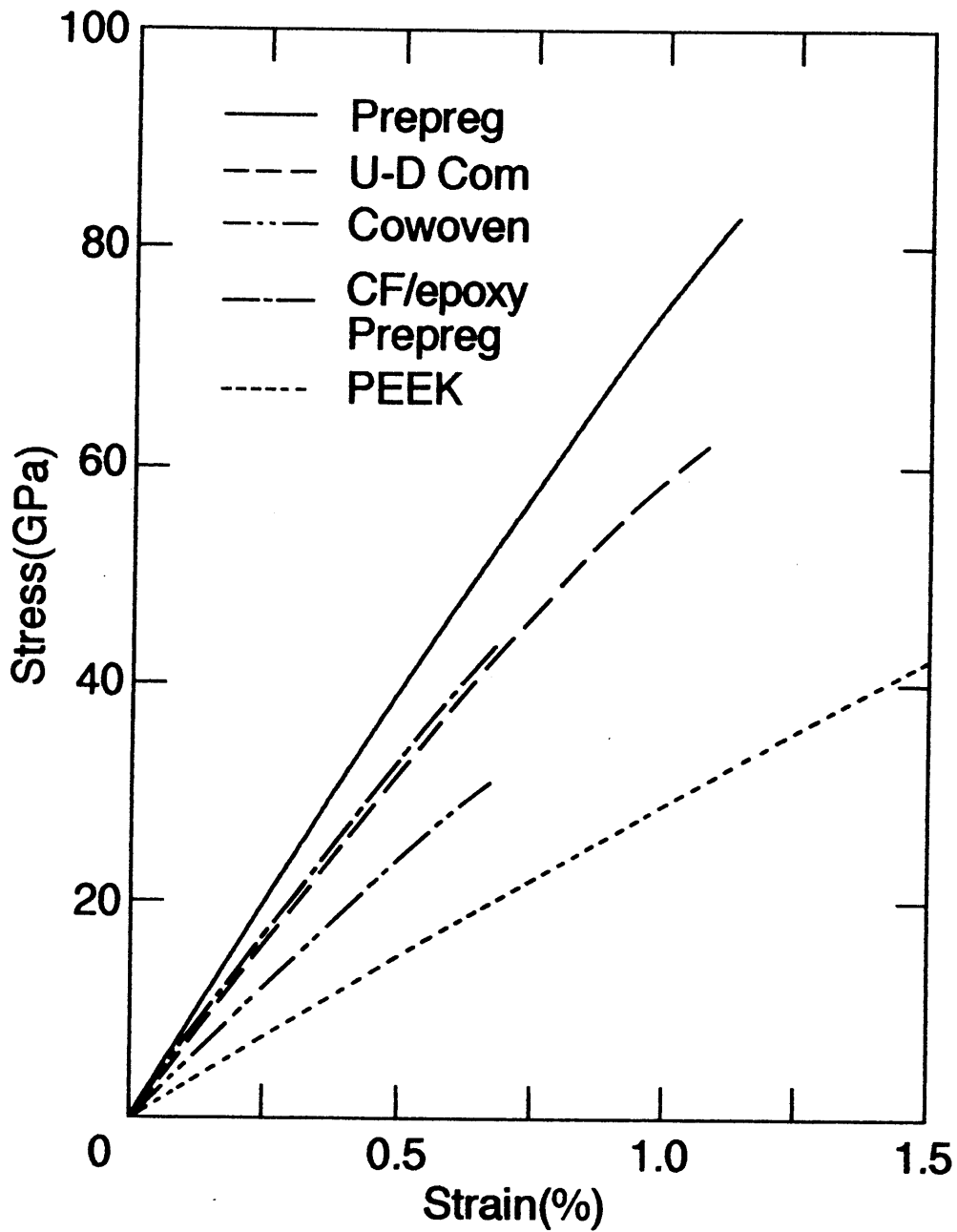


Fig.2-9 Transverse stress-strain relations of the specimens.  
 PEEK(- - -) yields at strain≈5% and stress≈100MPa  
 and breaks at strain≈20% and stress≈90MPa.

点線は純粋PEEK樹脂の応力-歪曲線であり、100MPaの応力と5%の歪で降伏し、それぞれ90MPaと20%で破断した。

繊維とマトリックスとの界面接着を、完全接着、界面すべり、及び空隙形成の三つのモデルを想定し、一方向複合材料の横方向ヤング率を計算した結果をFig.2-10に示す。またFig.2-9などから得られた実験データと比較した。但し、計算に用いた炭素繊維とPEEK樹脂の弾性係数はTable IIに示した。プリプレグ及びコニングルド複合材料のヤング率は完全接着と仮定した理論値とよい一致を示しているのに対して、交織布は完全接着より低く、界面すべりと仮定した理論値に近い値を示した。したがってCF/PEEKのプリプレグ及びコニングルド複合材料は繊維とマトリックスとの界面接着がいいが、交織布はよくないことが推測できる。

## 2. 5. 2 層内破壊靱性

Fig.2-11に負荷及び除荷の結果得られた典型的な荷重-変位曲線を示す。ほとんどの試料が不安定の亀裂成長を示した。ただし、用いた試料の厚さは1mmの薄いものを使用したため、荷重を加えることにより試料の荷重点反対側にねじりなどが発生しやすくなる。したがってこれらを防止するために、Fig.2-8での右側にガラスのガイド板を設ける必要があった。

荷重-変位曲線から得られたコンプライアンスと進んだ亀裂の長さの関係をFig.2-12に示す。両対数でプロットすることによりほぼ直線で近似できた。これから式(2-32)のR及びnが求められ、この関係を(2-31)式に代入して歪エネルギー解放率が得られた。

亀裂の長さaに対する歪エネルギー解放率Gを求めるとFig.2-13及び2-14となる。まず最も高いヤング率及び破断強度を表したCF/PEEKプリプレグと一方向コニングルドを比較すると、両方ともに亀裂長さの増加とともにやや増加する破壊靱性値を示している。しかしコニングルド複合材料が遥かに高い破壊靱性値を示した(Fig.2-13)。また交織布はプリプレグより低いものの、エポキシの熱硬化性樹脂複合材料と比べて非常に高い(Fig.2-14)。す

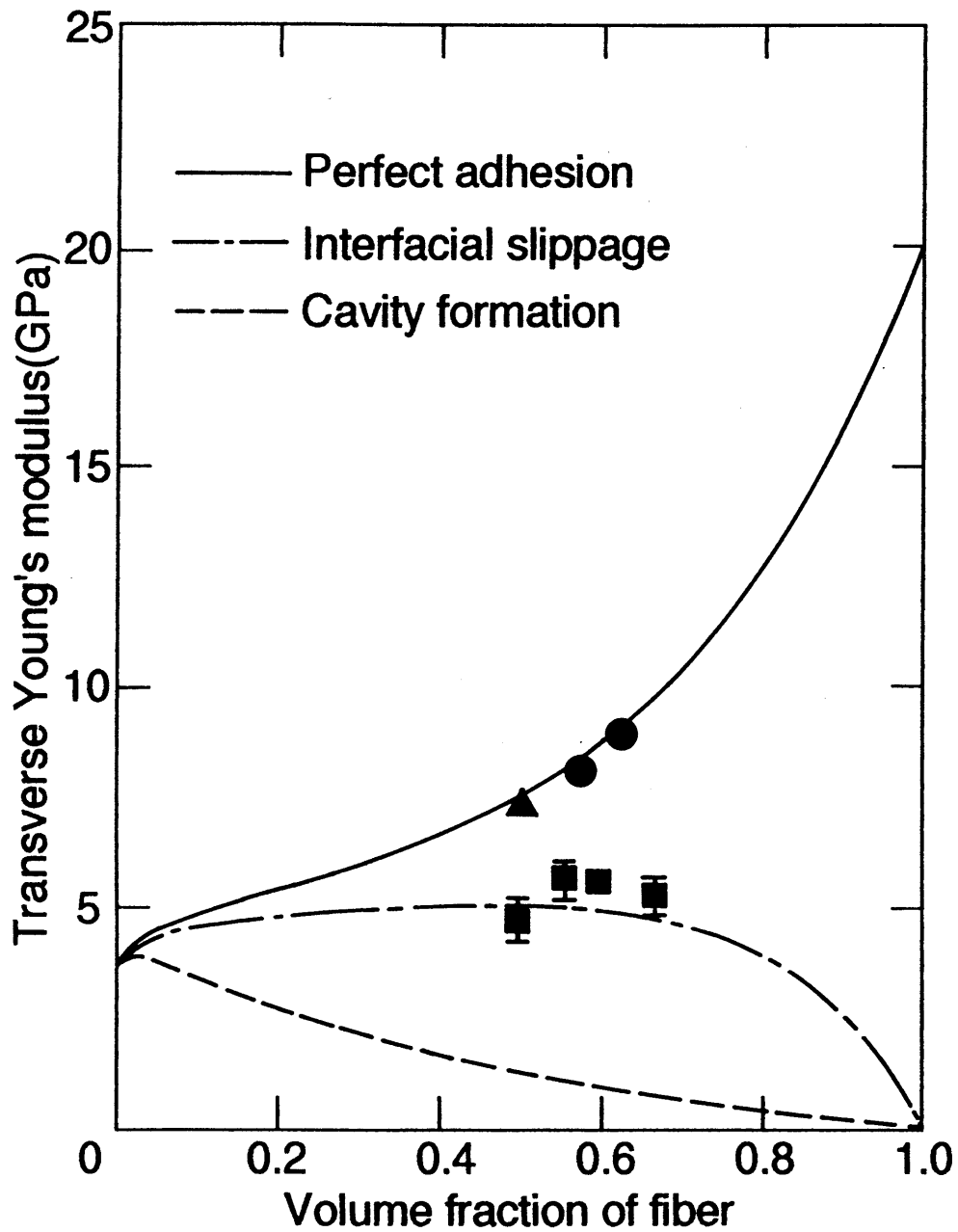


Fig.2-10 Theoretical transverse Young's modulus vs. volume fraction of carbon fiber : The theoretical results are compared with the experimental data : ●; prepreg, ▲; commingled, ■; cowoven cloth.

Table II. Elastic constants of constituents.

	Young's modulus (GPa)		Shear modulus (GPa)	Poisson's ratio	
	$E_L$	$E_T$	$G_T$	$\nu_{LT}$	$\nu_{TT}$
Carbon fiber	230	23	8.65	0.31	0.33
PEEK		3.66	1.30		0.40

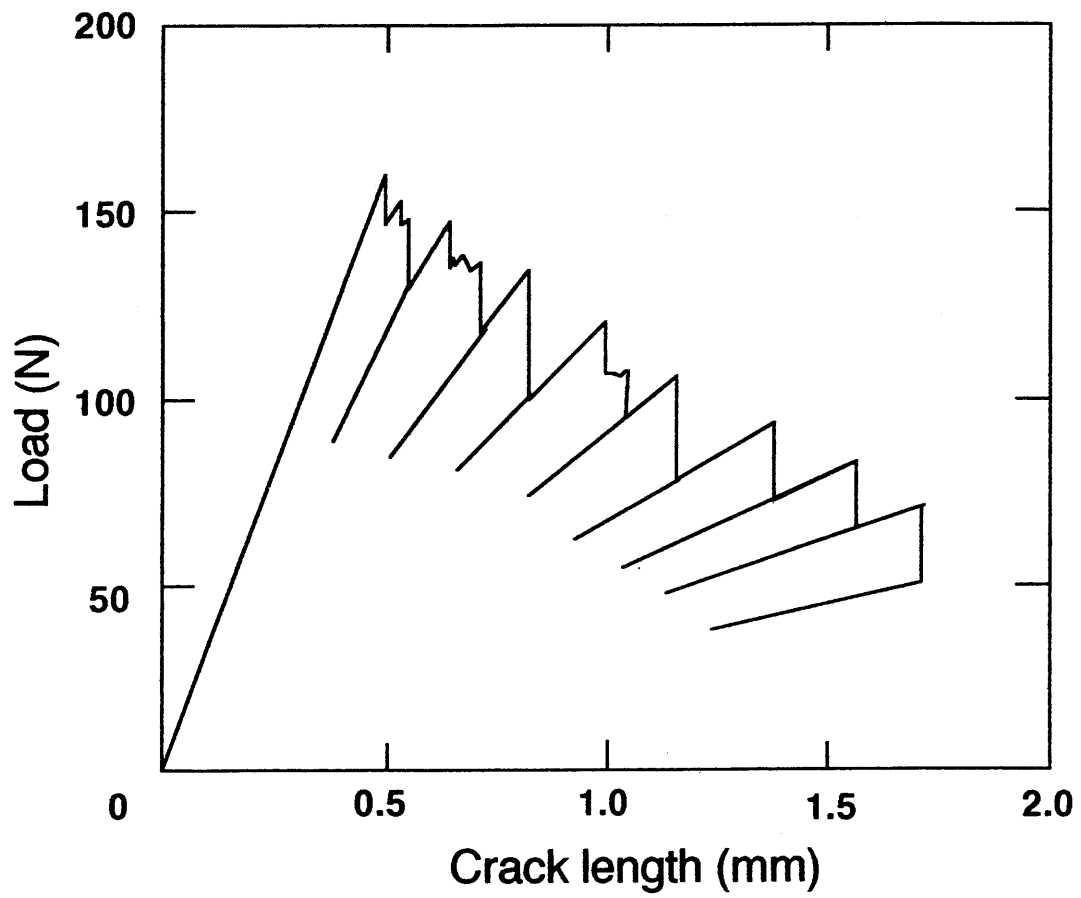


Fig.2-11 Typical load-displacement curve.

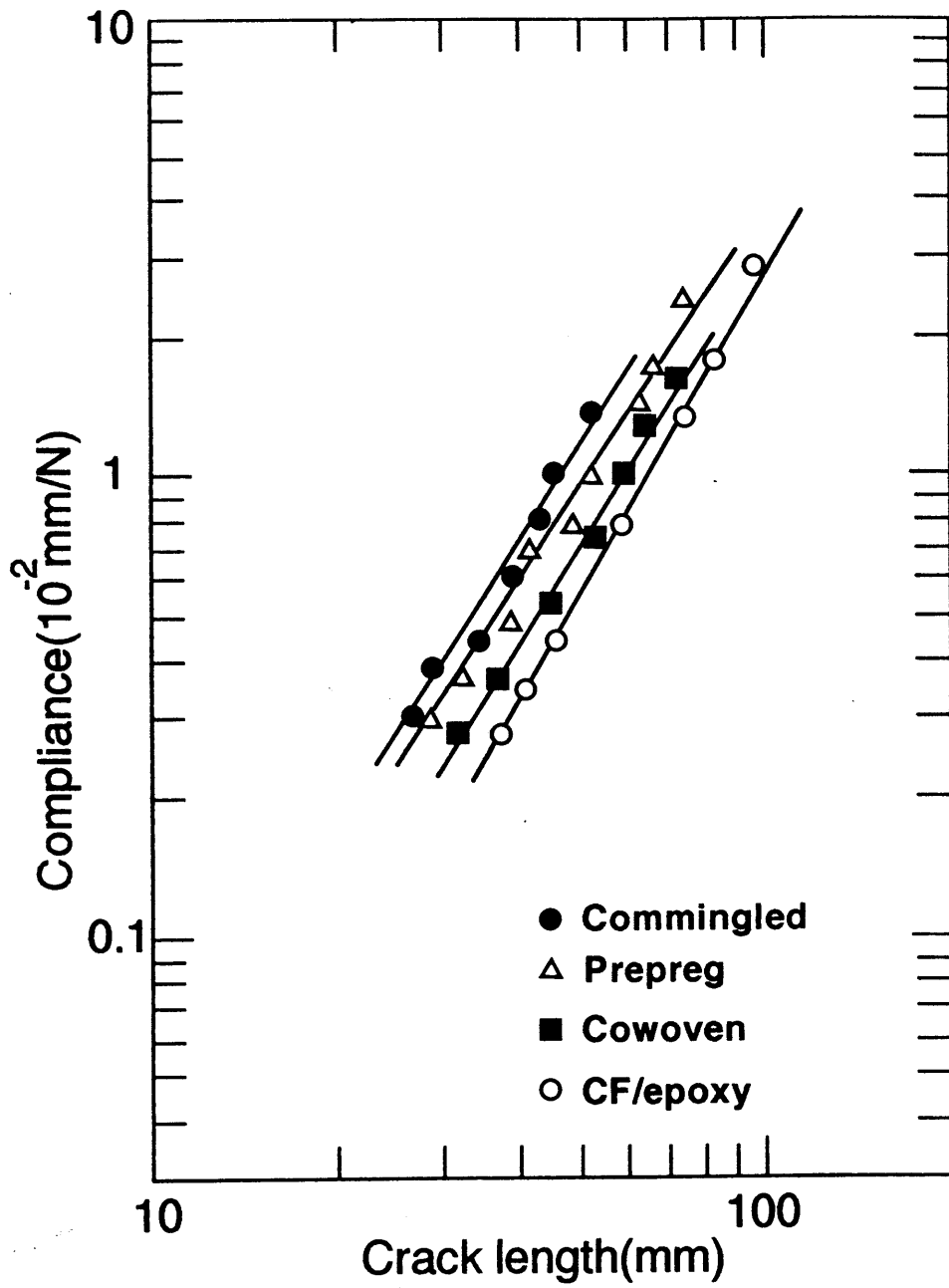


Fig.2-12 Double logarithmic plot of the typical C-a relations, where the C is the compliance and a is the crack length.

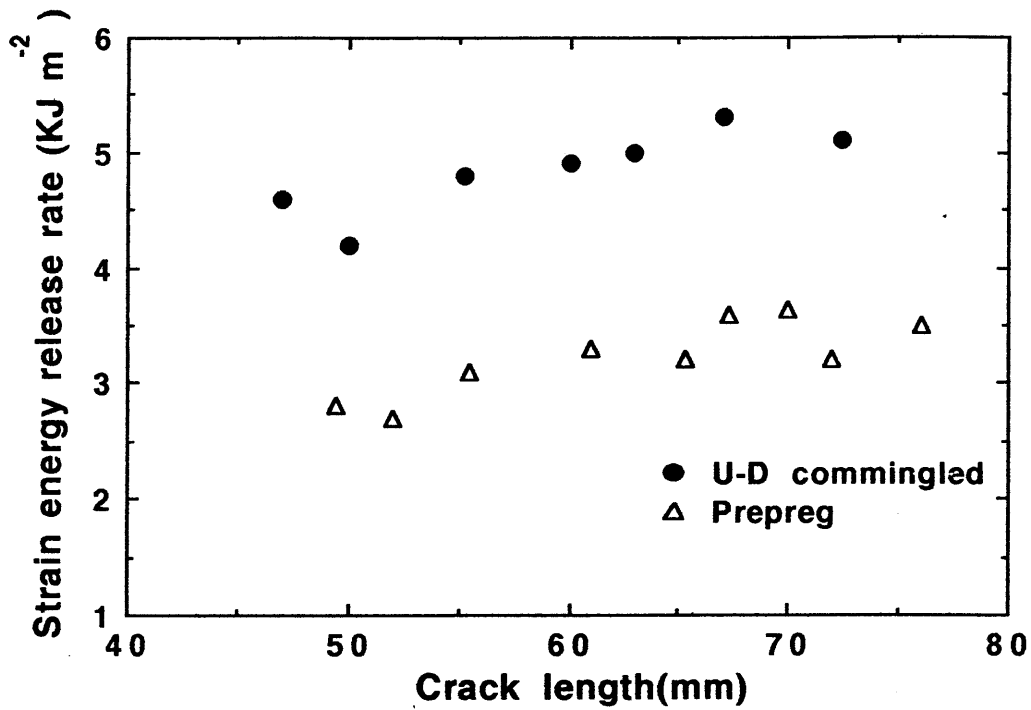


Fig.2-13 Critical strain energy release rates,  $G_{Ic}$  of CF/PEEK U-D commingled (●) and prepreg composite( $\Delta$ ) vs. crack length, a.

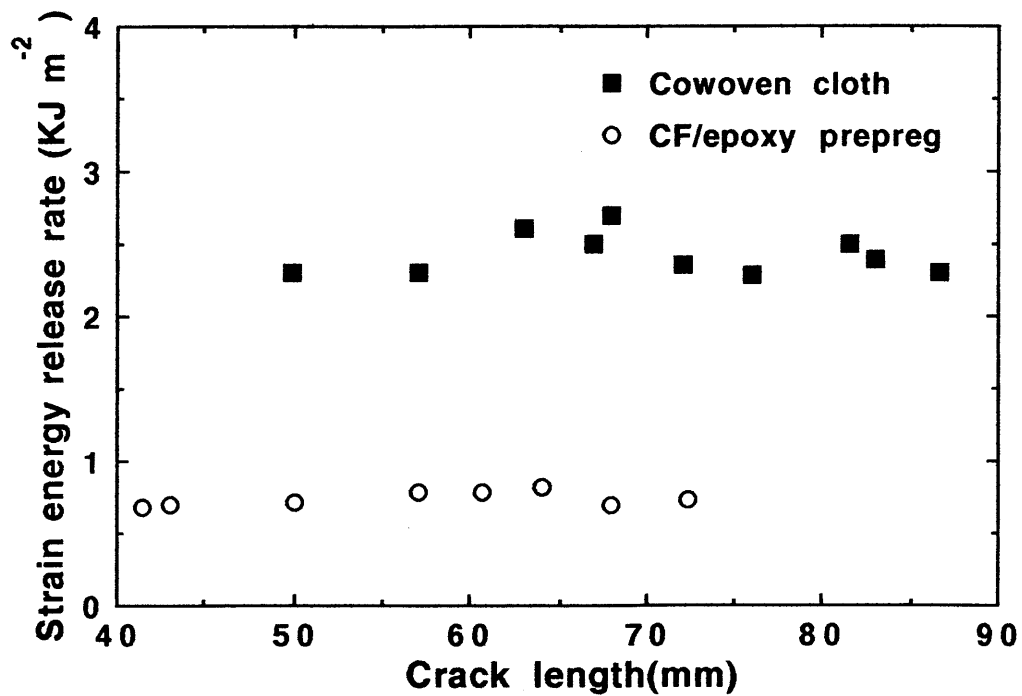


Fig.2-13 Critical strain energy release rates,  $G_{Ic}$  of CF/PEEK cowoven cloth (■) and CF/epoxy prepreg composite( $\circ$ ) vs. crack length, a.



なわち熱可塑性樹脂複合材料と熱硬化性樹脂複合材料の破壊靱性値の差が表れた。結局、CF/エポキシは一番低い破壊靱性を示しているが、CF/PEEKではコニングルド>プリプレグ>交織布の順に破壊靱性が低くなった。

一般に金属材料では、高ヤング率及び高強度を示すと破壊靱性も高くなるといわれているが、本実験ではCF/PEEKコニングルドがプリプレグより低いヤング率及び破断強度を示す (Fig.2-9) のに対して破壊靱性値は高かった。これは試料の基材に関係があると考えられ、それぞれの破断面の断面写真を比較した。

Fig.2-15はCF/PEEKプリプレグの破断面である。繊維の表面がPEEK樹脂によって覆われて、PEEK樹脂が引きちぎられている様子から、繊維間へのPEEKの含浸及び繊維/マトリックス界面の接着がかなりよいと考えられる。したがってFig.2-9のように高い破断応力及び破断伸度を示すことになった。また破断面の形状は場所によらず一様であり、一本一本の繊維が平行配列している。しかし、CF/PEEKコニングルドの破断面は繊維表面をPEEK樹脂がよく覆っているのはプリプレグと同じであるが、破断面の凹凸が激しく (Fig.2-16a)、面積が広がっている。また炭素繊維に撚りがかかっており (Fig.2-16b)、この撚りによって亀裂の直線的な進展が阻止されるとみられる。この理由のためコニングルドはプリプレグより破断応力及び初期ヤング率に劣っているにも関わらず、破壊靱性は高くなったと考えられる。

CF/PEEK交織布複合材料は一本の経糸が炭素繊維3000本でできているため、熔融PEEK (緯糸) がこの3000本の炭素繊維間へ含浸しにくいことが考えられる。このためカーボンリッチの部分と樹脂リッチの部分が観測され (Fig.2-17a)、繊維とPEEK樹脂の界面接着が低下し、ヤング率及び破断強度だけでなく破壊靱性値も低くなったと考えられる。交織布の試料をへき開試験中、チャック間変位が大きくなるにつれてmain crackとは別にside crackが発生したのはこのためである (Fig.2-17b)。

CF/エポキシプリプレグ複合材料の破断面をFig.2-18に示す。CF/PEEKプリプレグと同様に一本一本の繊維が平行に並んでおり、エポキシ樹脂も炭

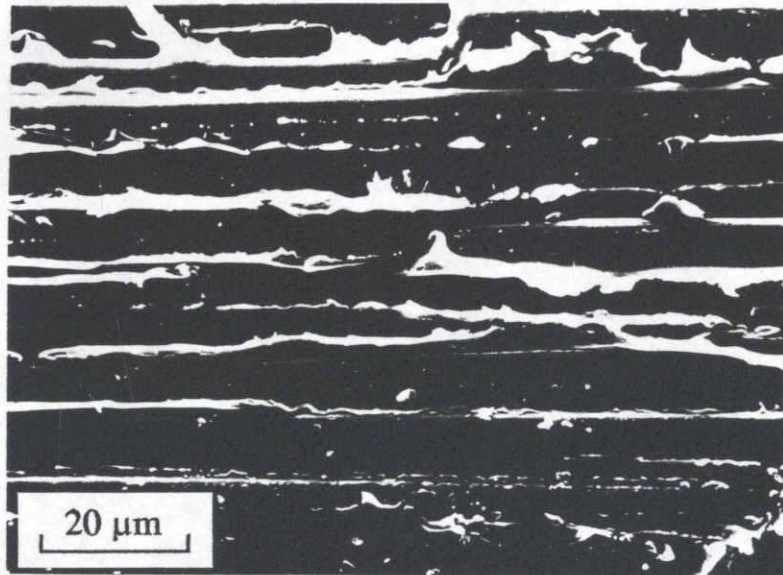
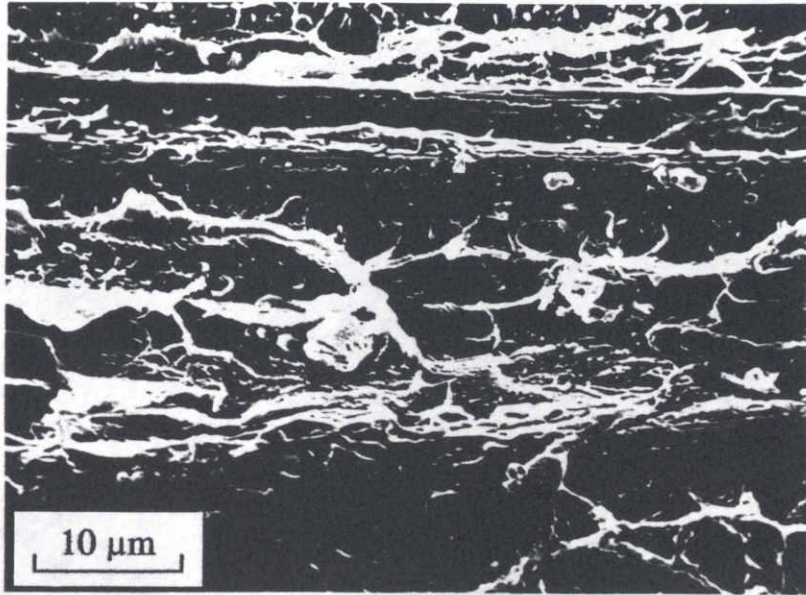
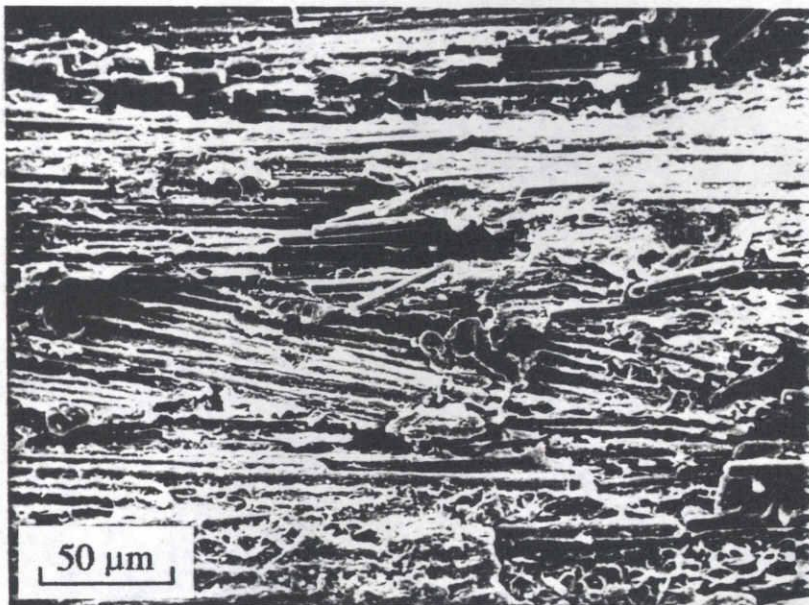


Fig.2-15 Fracture surface of CF/PEEK prepreg composite.



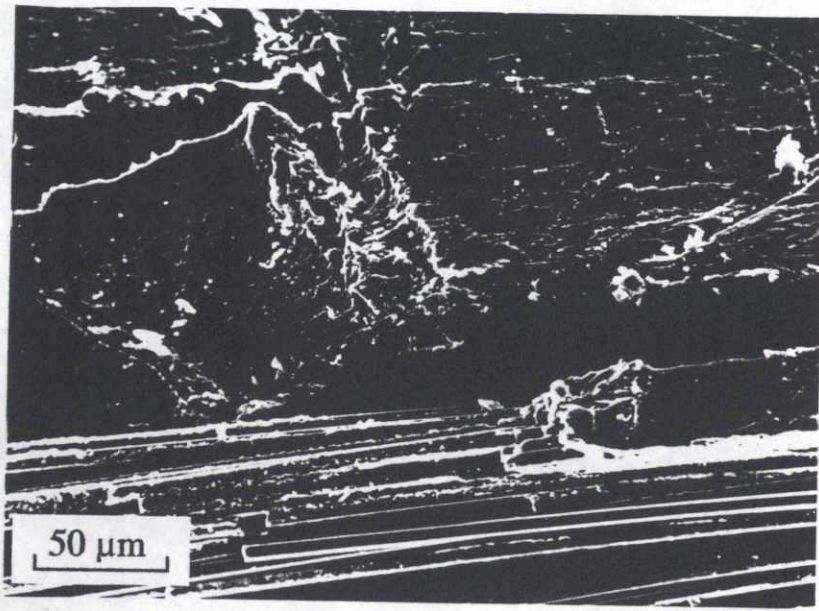
(a)



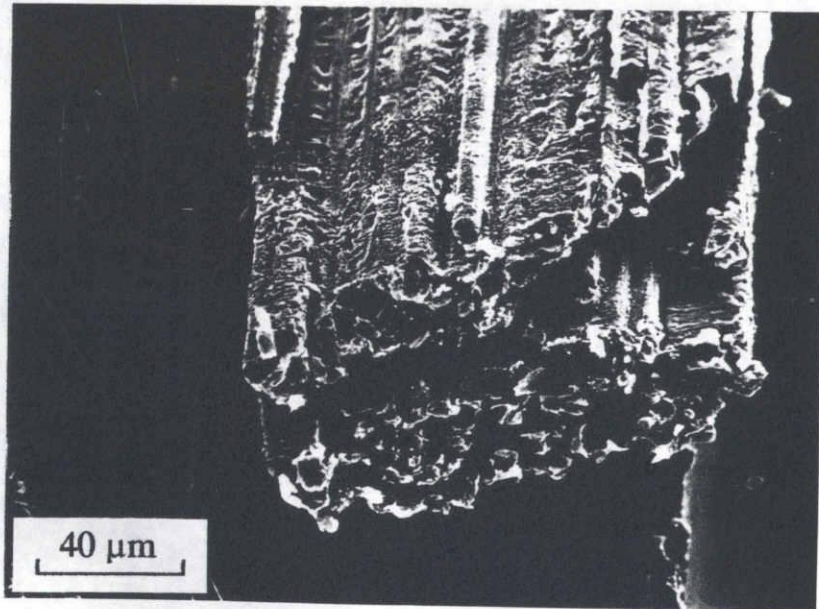
(b)

Fig.2-16 Fracture surfaces of CF/PEEK commingled composite.





(a)



(b)

Fig.2-17 Fracture surfaces of CF/PEEK cowoven cloth composite.

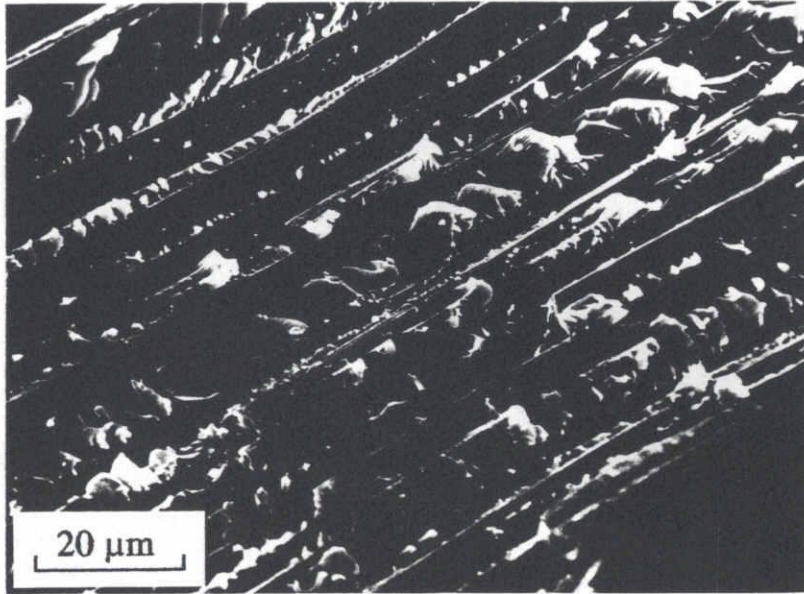


Fig.2-18 Fracture surface of CF/epoxy prepreg composite.

素繊維間によく含浸している。しかしPEEK樹脂は延性的で塑性変形する破壊を示したのに対し、エポキシ複合材料ではエポキシが脆性的に破壊しているため、PEEK複合材料より非常に低い破壊靱性を示した。

## 2. 6. 結言

一方向炭素繊維／PEEK複合材料を3種類の基材から作製し、横方向引張りの抵抗に及ぼす基材の影響を検討した。繊維とマトリックスとの界面接着状態を完全接着、界面すべり、及び空隙形成のモデルによって横方向ヤング率の理論値を求め、引張り試験によるデータと比較した結果、CF／PEEKのプリプレグ及びコニングルド複合材料は完全接着の理論値と一致したが、一方の交織布は界面すべりの理論値とほぼ一致した。これからプリプレグ及びコニングルドは繊維とマトリックスのよい界面接着をもつが、交織布はよくないことを見いだした。プリプレグは最も高いヤング率及び破断強度を示したのに対し、層内破壊靱性はコニングルド複合材料より低かった。コニングルド糸から作製した試料の破断面は凹凸が激しく破断面積が広い。また炭素繊維に燃りがかかっているため、亀裂の直線的進展が阻止され破壊靱性が高くなったと考えられる。プリプレグは繊維間への樹脂の含浸及び界面の接着がかなりよく高い破断応力を示した。一方の交織布から作製した複合材は繊維束内部へのPEEK樹脂の含浸が不十分で、繊維マトリックスとの接着力が低下し、破壊靱性だけでなくヤング率及び破断延伸も著しい低い値を示した。結局、CF／PEEK複合材料の破壊エネルギーはコニングルド>プリプレグ>交織布の順に低くなり、コニングルド糸を用いることにより、破壊靱性を高めることが可能であった。

CF／エポキシの破壊はエポキシの脆性に起因し、一番低い破壊靱性を示した。

## 参考文献

1. I. Y. Chang, *SAMPE Quarterly.*, 19(1988), 29-34.
2. J. T. Hartness, *SAMPE J.*, Sep/Oct (1984), 26-31.
3. K. Friedrich, R. Wallter, L. A. Carlsson, A. J. Smiley, and J. W. Gillespie Jr., *J. Mater. Sci.*, 24(1989), 3387-3398.
4. J. A. Barnes and F. N. Cogswell, *SAMPE Quarterly*, 20(1989), 22-27.
5. A. C. Handermann, *Proc. 20th Int. SAMPE Techn. Conf.*, (1988), 681-688.
6. F. K. Ko, P. Fang and H. Chu, *Proc. 33rd Int. SAMPE Symp.*, (1988), 899-911.
7. 福多健二, 強化プラスチック, 32(4)(1986), 160-165.
8. F. K. Ko, J.-N. Chu and C. T. Hua, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 47(1991), 501-519.
9. H. L. Cox, *Brit. J. Appl. Phys.*, 3(1952), 72-79.
10. S. Ochiai and K. Osamura, *J. Mater. Sci.*, 23(1988), 886-893.
11. T. Takahashi and T.-W. Chou, *Metall. Trans.*, 19A(1988), 129-135.
12. 高橋清久, 久山哲也, 日本複合材料学会誌, 15(1989), 78-84.
13. 久山哲也, 金雄二, 高橋清久, 日本複合材料学会誌, 15(1989), 116-121.
14. 久山哲也, 尹 昊圭, 高橋清久, 日本複合材料学会誌, 16(1990), 139-146.
15. Z. Hashin and B. W. Rosen, *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, 31(1964), 223-232; errata, 32(1965), 219.
16. J. D. Eshelby, *Progress in Solid State Physics*, ed. by F. Seitz & D. Turnbull, Vol.3, Academic Press, NY, 79-107(1956).
17. Z. Hashin, *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, 46(1979), 543-550.
18. J. P. Berry, *J. Appl. Phys.*, 34(1963), 62-68.



## 付録1. 一方向炭素繊維強化複合材料の平面歪み体積弾性率

横等方性の繊維または繊維複合材料の平面歪み状態 ( $\epsilon_L = 0, \gamma_{Lx} = 0, \gamma_{yL} = 0$ ) における体積弾性率は (2-1) 式から

$$\kappa_T^* = \frac{E_T^*}{2(1 - \nu_{TT}^* - 2\nu_{LT}^*\nu_{TL}^*)} \quad (2-A1)$$

で与えられる。また (2-2) 式を用いると、(2-A1) 式は

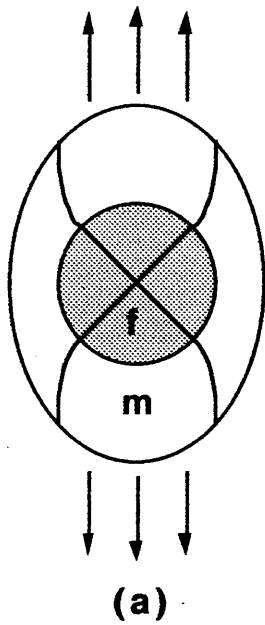
$$\frac{1}{\kappa_T^*} = \frac{4}{E_T^*} - \frac{4(\nu_{LT}^*)^2}{E_L^*} - \frac{1}{G_T^*} \quad (2-A2)$$

となり、(2-24) 式が導かれる。

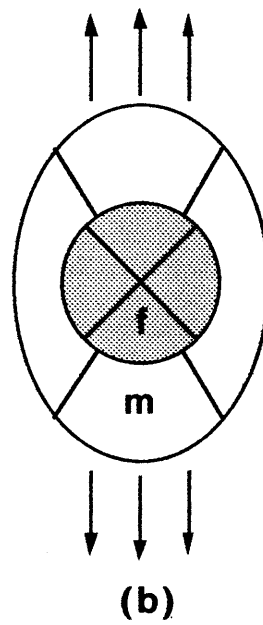
## 付録2. 解析モデル

横方向弾性率を求める際、用いたモデルの引張りに対する複合材の変形様式を Fig.2-A1 に示す。Fig.2-A1 は、各モデルが横方向に一軸引張りを受けた場合の変形後の様子を模式的に示したものである。完全接着、界面すべりは複合材円柱モデル、空隙形成は Takahashi ら[11]のモデルを用いた。完全接着 (Fig.2-A1a) 及び界面すべり (Fig.2-A1b) のモデルで、中心から半径方向にのびた放射状の線は、変形前に引張り方向と  $\pm 45^\circ$  の位置にあった点の変形後の位置を示す。完全接着の場合、繊維とマトリックスの界面における円周方向の変位は繊維とマトリックスで連続的であるのに対して、界面すべりは不連続である。しかし空隙は生じていない。一方、空隙モデル (Fig.2-A1c) は、破線で示すようにマトリックスが繊維から離れて空隙を生ずる。

**Perfect Adhesion**



**Interfacial Slippage**



**Cavity Formation**

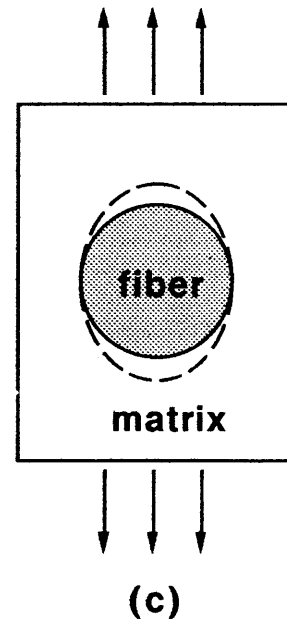


Fig.2-A1 Typical deformation mode of each model: (a) perfect adhesion, (b) free slippage, and (c) cavity formation at the fiber/matrix interface.

## 第3章

炭素繊維／PEEKコニングルド複合材料積層板の

開口様式層間破壊靱性

### 3. 1. 緒言

第2章では一方向CF/PEEK複合材料の横方向引っ張りヤング率及び層内破壊靱性を測定し、コミングルド糸を用いて作製した複合材料がプリプレグから作製した複合材料よりヤング率と破断強度は小さいが、顕著に高い破壊靱性を示すことが分かった。しかし、実際に複合材構造物の破壊はその多くが層間剥離に起因しているため、繊維強化複合材料において層間剥離の強度評価は極めて重要である[1-10]。

CF/PEEK及びCF/エポキシの層間破壊靱性に関する従来の研究[3-5, 9]の結果をTable Iに要約する。PEEK複合材料の歪エネルギー解放率は約1800J/m<sup>2</sup>であってエポキシ複合材料のそれよりも6倍から10倍くらい高い。これは主にマトリックスの特性に起因するものである。すなわち、PEEK樹脂は粘り強くて伸びやすいが、エポキシはPEEKと比べて非常に脆い特性をもつ。しかし、上記の実験データは全てがプリプレグから作製した試料からのものであり、コミングルド複合材料の破壊靱性に関しては報告されていない。

本章では炭素繊維とPEEKフィラメントからなるコミングルド糸を用いて一方向及び2方向コミングルド複合材料を作製し、その層間破壊靱性を評価する。またプリプレグから作製した一方向複合材料とも比較する。走査電子顕微鏡を用いてPEEK樹脂の炭素繊維間への含浸及び界面接着状態を観察し、複合材料の破壊靱性に及ぼす繊維の配列などの影響も検討する。

Table I Fracture toughness of CF/PEEK and CF/epoxy prepreg composite reported in Refs. 3,4,5 and 9.

Composite	CF/PEEK prepreg	CF/epoxy prepreg
G <sub>Ic</sub> (J m <sup>-2</sup> )	1650 <sup>*4</sup>	257 <sup>*3</sup>
	1750 ± 130 <sup>*5</sup>	190 ± 30 <sup>*5</sup>
	1990 <sup>*9</sup>	

### 3. 2 実験

#### 3. 2. 1 コミングルド糸

コミングルド糸 (1800 d, Schappe Co., France) は炭素繊維とPEEKフィラメントをストレッチブレイキングという方法よりそれぞれ12cmに切断して紡績したものである。Fig.3-1aにコミングルド糸の電顕写真を示す。Fig.3-1bはFig.3-1aを拡大したもので、太い繊維がPEEK繊維、細い繊維が炭素繊維である。ここで炭素繊維が毛羽として糸から出ている。熱プレス成形するとき、PEEK繊維は融けてマトリックスとなるが、この毛羽の存在によって繊維とマトリックスの界面接着、すなわち隣接する単層板の間の接着の向上が期待される。これは積層板の層間破壊靱性の向上をも意味する。

#### 3. 2. 2 単層板

本実験に用いたCF/PEEK単層板は次の三つである。

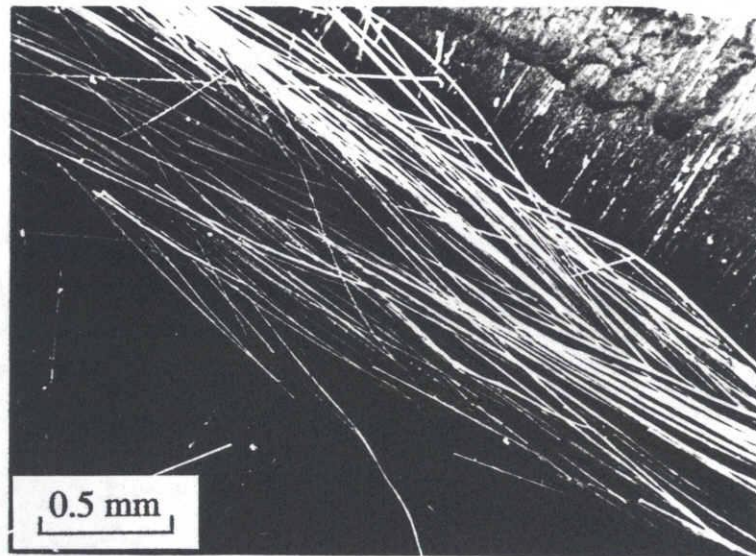
(1) プリプレグ：一方向CF/PEEKプリプレグ；APC-2 (Imperial Chemical Industries, ICI)。炭素繊維の体積分率は62%であった。

(2) 一方向コミングルド (U-D Commingled)：炭素繊維とPEEK繊維とのコミングルド糸 (フランス Schappe 社製, シャップスパン 1800 d) を経糸, PEEK繊維 (帝人社製 70 d) を緯糸とする平織布 (Fig.3-2)。熱プレス成形によりPEEK繊維は融けてマトリックスになる。コミングルド糸の体積分率は63%であるが、単層板では、PEEK糸との織布より60%となる。

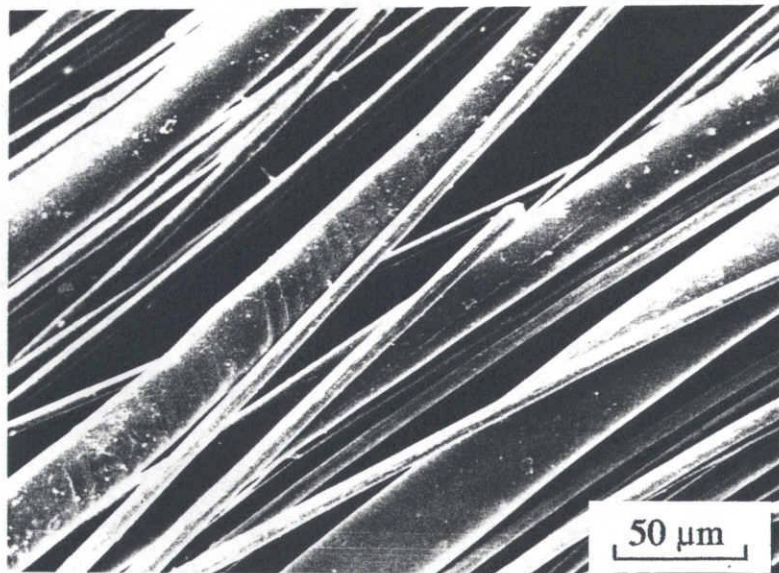
(3) 二方向コミングルド (2-D Commingled)：経糸, 緯糸ともにコミングルド糸とする平織布。炭素繊維の体積分率は63%である。

#### 3. 2. 3 積層板

CF/PEEK積層板の作製方法は第2章を参照されたい。但し、二方向コミングルド複合材料の場合は、プリプレグ及び一方向コミングルドと比べ最もポイドが発生しやすいため、約 $50\text{kg/cm}^2$ の圧力をかけた。これはプリプレグより約8倍、一方向コミングルドよりは約2.5倍に相当する圧力である。



(a)



(b)

Fig.3-1 (a) Commingled yarn of carbon fibers with PEEK filaments.  
(b) Magnification of (a) ; The thicker fibers are PEEK and the thinner fibers are carbon.

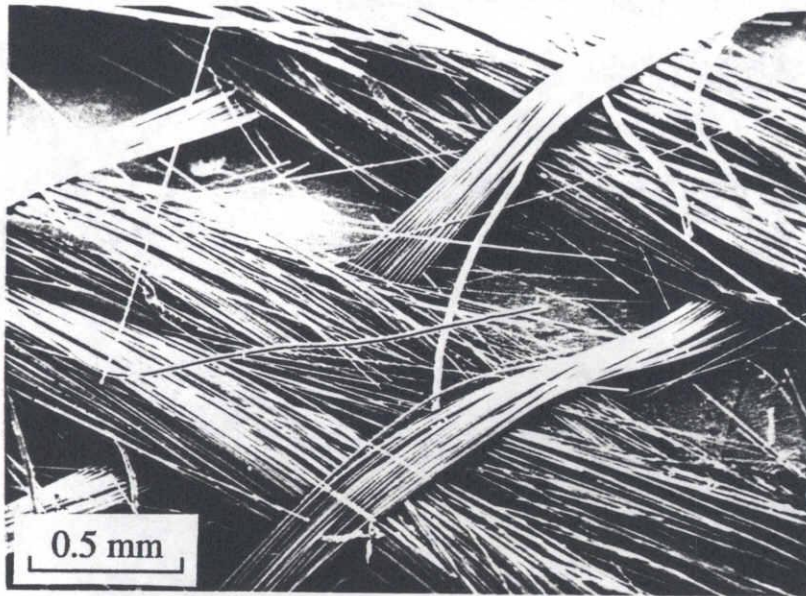


Fig.3-2 Plain weave cloth of commingled yarn and PEEK yarn. Warp is commingled yarn(1800 d) of carbon fiber with PEEK fiber, and weft is PEEK yarn(70 d).

Fig.3-3に一方向コニングルド複合材料の作製課程の概略図を示す。二方向コニングルド複合材料の場合は緯糸のPEEK繊維の代わりに経糸と同じのコニングルド糸を用いると成形できる。

### 3. 2. 4 測定

DCB (Double Cantilever Beam) 試験片を用いて層間破壊靱性を測定した。DCB試験片の形状をFig.3-4に示す。積層板の中央単層板の間に厚さ20 $\mu$ mのポリイミドフィルムを挿入し鋭い開始亀裂を入れた。試料の寸法は幅が25.4mm (B) , 厚さが2 mm (2H) , 長さが150mmである。フィルム接着剤 (チバガイギー, Redux 312UL) を用いて試料の片方にアルミブロックを付着し、この上に引張りを容易にするためにちょうつがいを付着した。アルミブロックとちょうつがいの接着にはエポキシ樹脂系の接着剤 (チバガイギー) を使用した。0.5mm/minのクロスヘッドスピードで荷重を加え亀裂を進展させた。亀裂は炭素繊維または経糸方向にそって成長した。

### 3. 2. 5 破壊靱性

臨界歪エネルギー解放率として破壊靱性を測定した。外力によって弾性体で亀裂が成長すると、新しい亀裂表面を生じながら一定にエネルギーが解放する。このエネルギーの単位面積あたりの値を歪エネルギー、 $G_I$ 、と呼び次式で与えられる。

$$G_I = \frac{P^2}{2B} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (3-1)$$

ここでPは荷重、Bは試料の幅、Cはコンプライアンスであり、aは亀裂の長さを示す。測定したP- $\Delta$ 曲線 ( $\Delta$ は荷重点変位を示す) からコンプライアンスが得られ、亀裂の長さに対して両対数でプロットするとC-aの関係が得られる。これから $\partial C / \partial a$ の値を用いて、 $G_I$  が計算できる。初等はり理論から荷重点コンプライアンスを計算すると



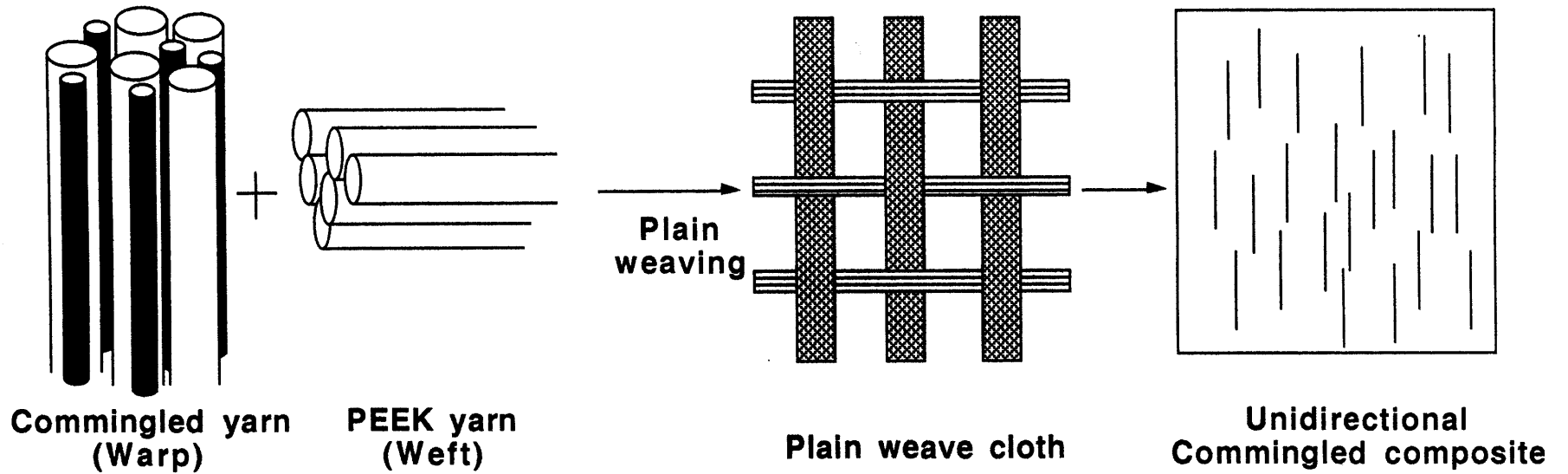


Fig.3-3 The schematic illustration of fabrication procedure of unidirectional commingled composite. During the hot pressing, the PEEK yarns melt to form the matrix of the composite. In the case of the 2-D commingled composite, the weft of PEEK yarn is replaced by the CF/PEEK commingled yarn.

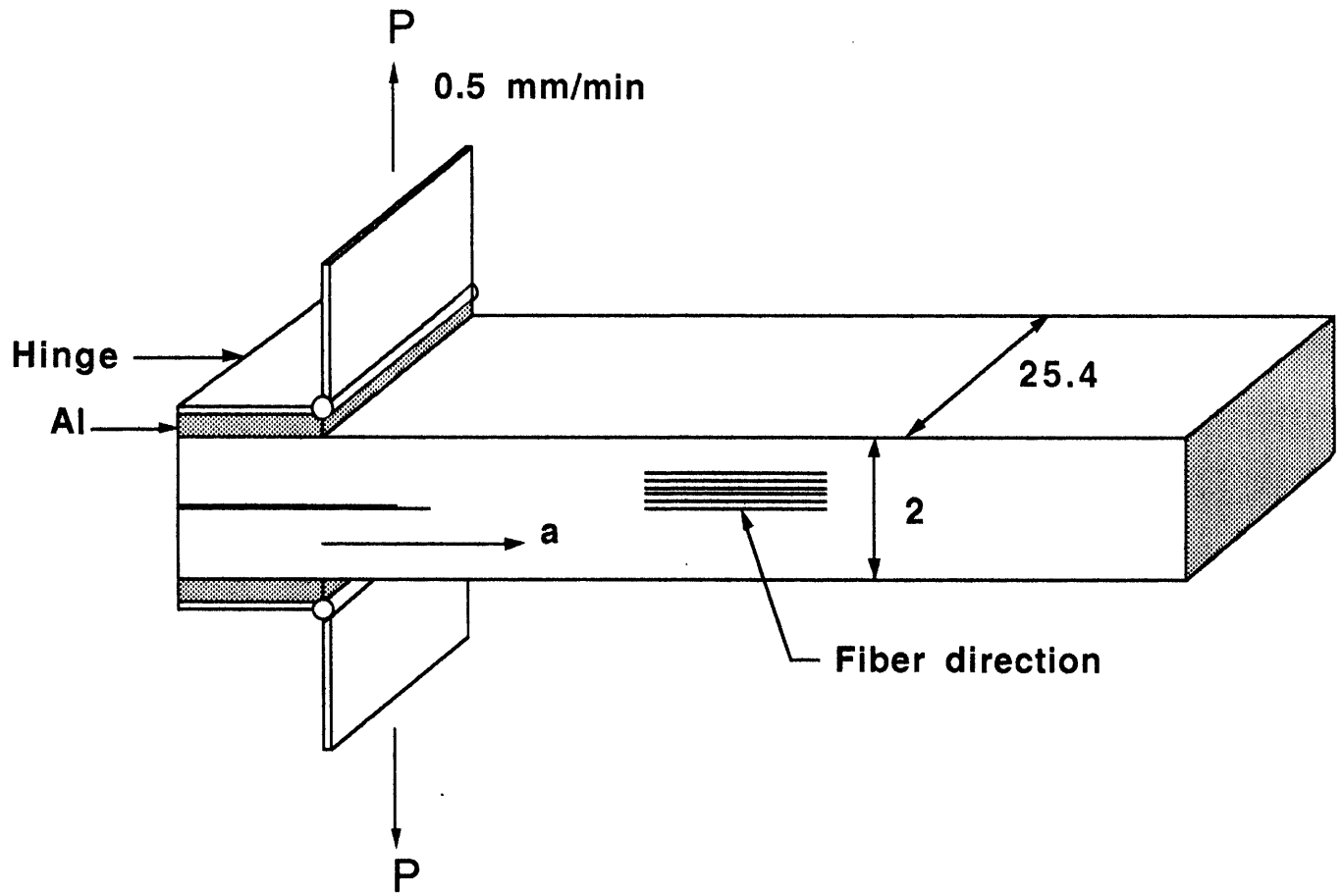


Fig.3-4 Geometry of the double cantilever beam(DCB) used for the measurement of the fracture toughness.

$$C(a) = \frac{2 a^3}{3 E_L I} = \frac{8 a^3}{E_L B H^3} \quad (3-2)$$

となる。ここではコンプライアンス  $C$  と亀裂の長さ  $a$  との関係を次式のように近似した[11].

$$C(a) = R a^n \quad (3-3)$$

ここで  $R$  及び  $n$  は  $C - a$  曲線から求められる定数である。

式 (1) と (2) から臨界歪エネルギー解放率が得られる。

$$G_{Ic} = \frac{n P_c^2 C(a)}{2 B a} \quad (3-4)$$

ここで  $P_c$  は亀裂の開始あるいは再開するところで測定した臨界荷重である。

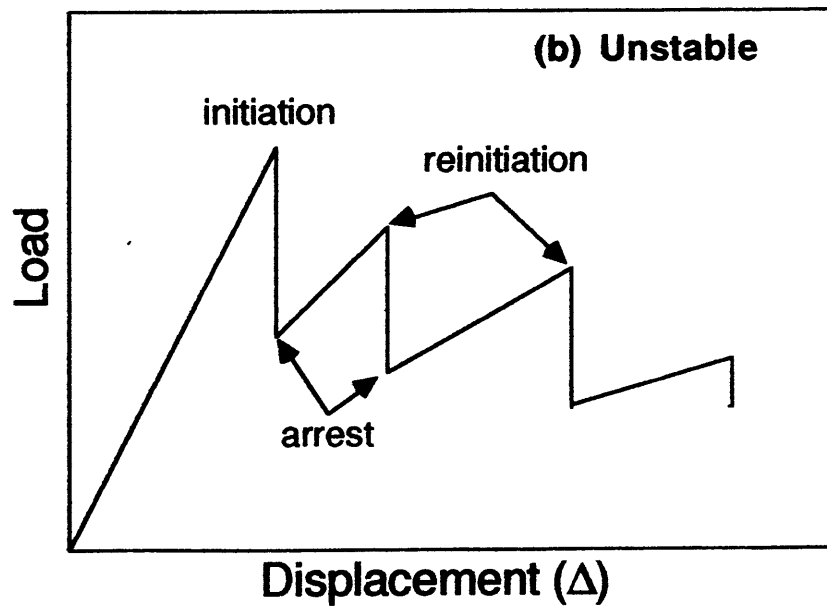
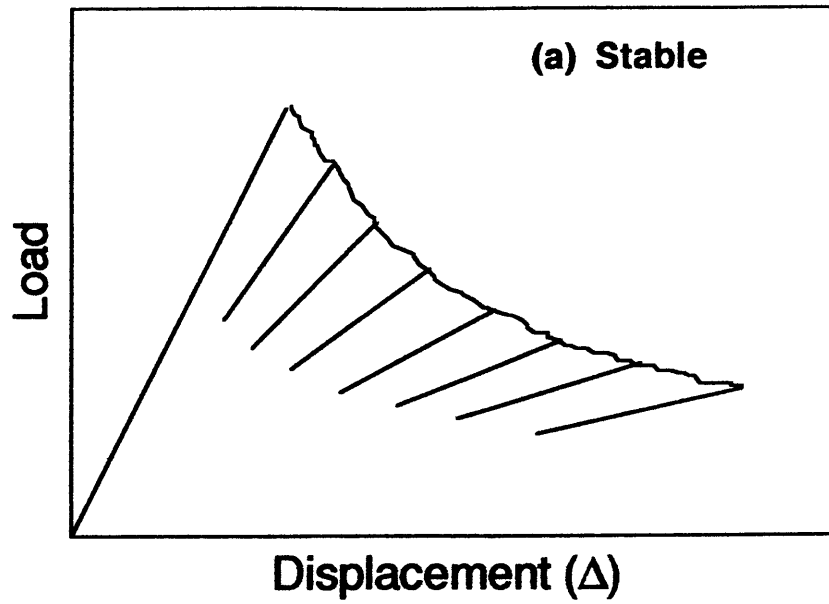
### 3. 3 結果及び考察

#### 3. 3. 1 荷重－変位曲線

三つの典型的な荷重－変位曲線をFig.3-5に示す。プリプレグ複合材料はFig.3-5aのように、亀裂の成長が安定ながらゆっくりと進展する傾向を表わした。一方、二方向コニングルドは緯糸での炭素繊維の存在によって典型的な不安定亀裂の成長を示した (Fig.3-5b)。不安定の亀裂成長の場合、亀裂成長速度は最も早くなる。一方向コニングルドは、プリプレグ複合材料に近い、上の両方の中間的破壊挙動を示した (Fig.3-5c)。これらの荷重－変位曲線はそれぞれ Ductile stable, Brittle unstable, 及びTransitionと呼ばれる典型的な亀裂伝播挙動である。Smiley & Gillespieはクロスヘッドスピードが極端に低い場合 ( $\sim 0.25\text{mm/min}$ )、及び極端に高い場合 ( $\geq 1920\text{mm/min}$ ) は安定な亀裂の成長となり、その中間速度でスチックスリップと安定の、両方の場合が表れると報告した[4]。本実験でのクロスヘッドスピード  $0.5\text{mm/min}$  は比較的低い速度に相当するため、プリプレグはSmiley & Gillespieの報告と同様に安定な亀裂の成長を表した。しかしコニングルド複合材料は低い速度にも関わらず、プリプレグとは異なる荷重－変位曲線を示すことになり、これはコニングルド糸での炭素繊維の配向分布によるものと考えられる。二方向コニングルドの場合は緯糸での炭素繊維に、最も大きい影響を受けるため不安定の亀裂成長を示したと考えられる。

安定な亀裂が成長するとき、亀裂が約10mm進展するとクロスヘッドを止めたが、不安定成長の場合は、亀裂成長が阻止され止まるところで引張りをやめた。その後亀裂先端をチェックし、荷重をゼロに戻した。再び荷重を加え亀裂を進展させる課程を繰り返した。

荷重－変位曲線から計算したコンプライアンスCを、亀裂の長さaに対して両対数でプロットすると、Fig.3-6のようなほぼ直線の関係が得る。したがってこれらの関係は式(3-3)で近似できる。式(3-3)でnは、プリプレグの場合2.65、一方向コニングルドの場合2.64、また二方向コニングルドの場合は2.67の値が得られた。この値を式(3-4)に代入すると臨界歪エネルギー解放



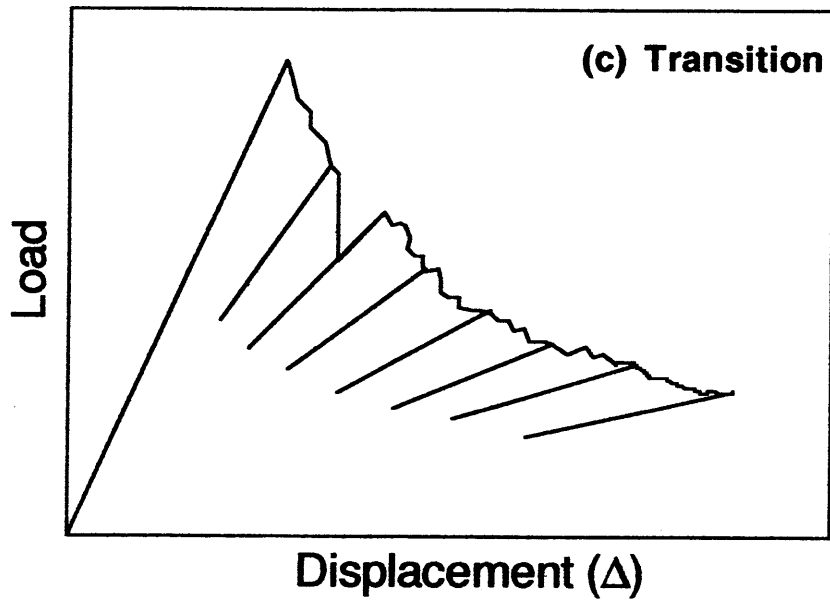


Fig.3-5 Typical load-displacement curve for (a) stable, (b) unstable, and (c) transition crack growth.

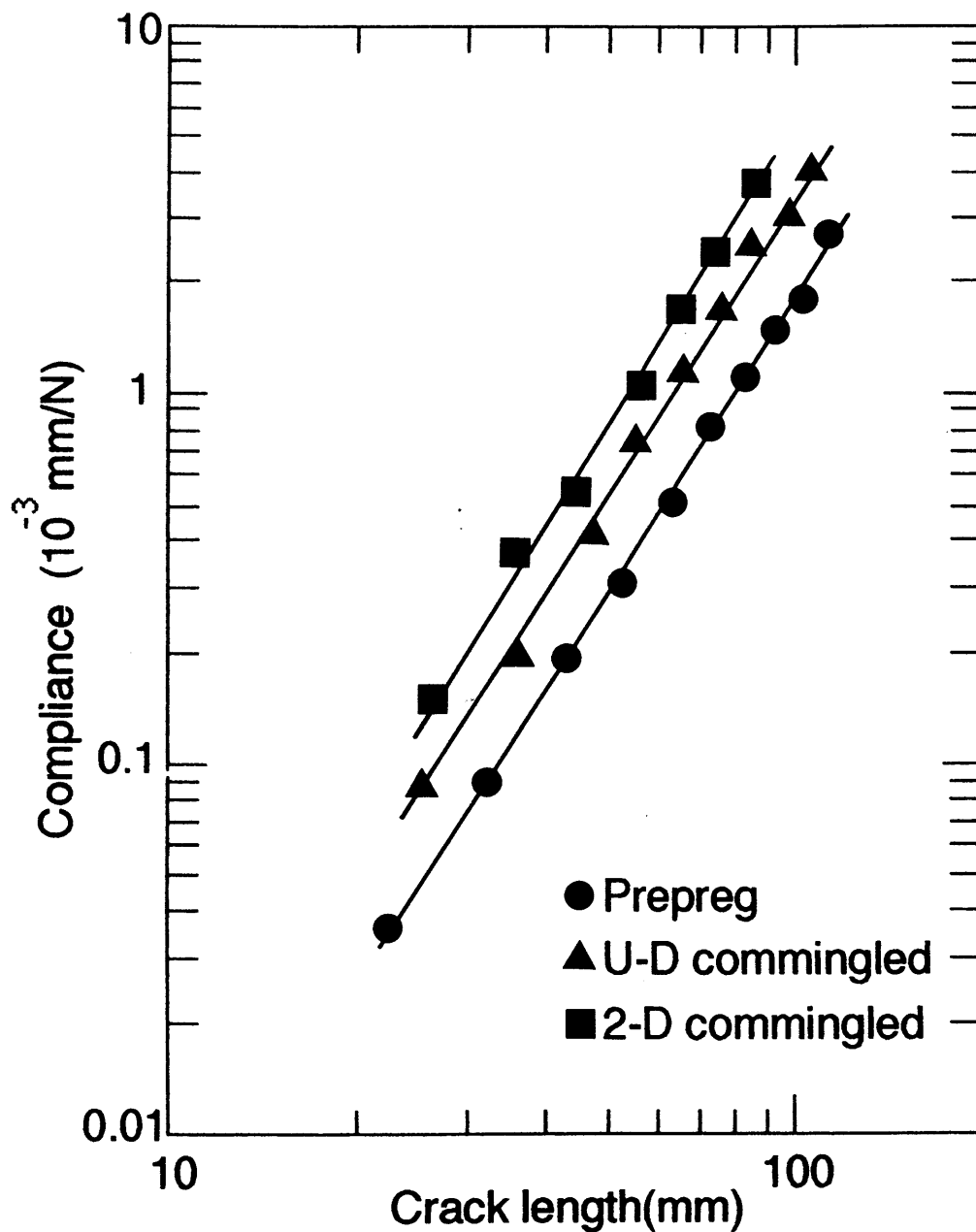


Fig.3-6 Double logarithmic plot of the typical C-a relations, where C is the compliance and a is the crack length. The slope  $n=2.65$  for the prepreg, 2.67 for the U-D commingled and 2.64 for the 2-D commingled composite, respectively.

率 $G_{Ic}$ が計算できる。安定の亀裂成長の場合、 $G_{Ic}$ の値は亀裂の成長開始及び再開始点で計算されたが、不安定の亀裂成長、すなわち、二方向コミングルドの場合は、亀裂成長の開始、再開始、及び亀裂が阻止されるところで計算される。

### 3. 3. 2 破壊靱性

三つの種類のCF/PEEK複合材料の歪エネルギー解放率を亀裂の長さの関数としてFig.3-7, 3-8及び3-9にそれぞれ示す。ここで $G_{Ic}$ は亀裂の開始点及び再開始点で計算した。プリプレグ複合材料の破壊靱性値は亀裂の長さに依存せず一定の値を示したが (Fig.3-7), 一方向 (Fig.3-8) と二方向 (Fig.3-9) コミングルド複合材料の $G_{Ic}$ は亀裂長さの増加とともに多少高くなる傾向となった。亀裂の長さが短い領域で、一方向コミングルド複合材料の破壊靱性はプリプレグとほとんど同じ値を示している。しかし亀裂の長さが50mmを越えると、一方向コミングルドの破壊靱性がより高くなる。これは亀裂の成長の開始支点より伝播領域で繊維の橋渡し、または繊維の破断などが起こる機会の増加に起因するものと考えられる。三つの試料の中で最も高い破壊靱性を示した二方向コミングルドにおいても最初亀裂の開始のときより伝播領域でやや高い値を示す。

二方向コミングルド複合材料の破壊挙動は非常に不安定であるため、亀裂開始支点だけでなく、Fig.3-5bに示すように亀裂の進展が阻止されるところにおいても破壊靱性の計算ができる。Fig.3-10に、亀裂の進展の阻止点での破壊靱性 $G_{Ic}^a$ と亀裂伝播点の破壊靱性 $G_{Ic}^i$ または $G_{Ic}^r$ を比較した。 $G_{Ic}^a$ は亀裂の長さの増加とともに増加し、約1680J/m<sup>2</sup>の平均値を得た。Table IIにこれらの結果を要約する。一方向複合材料の $G_{Ic}^r$ は再開始の値と同じであるため、ここでは省略した。一方向コミングルド複合材料で、 $G_{Ic}^i$ に対する $G_{Ic}^r$ の増大率がプリプレグ複合材料より高く、二方向コミングルド複合材料の $G_{Ic}^a$ の値がプリプレグの $G_{Ic}^i$ または $G_{Ic}^r$ より高い値を示していることに注目されたい。

ガラス/エポキシのwoven fabric複合材料は一方向エポキシ複合材料より



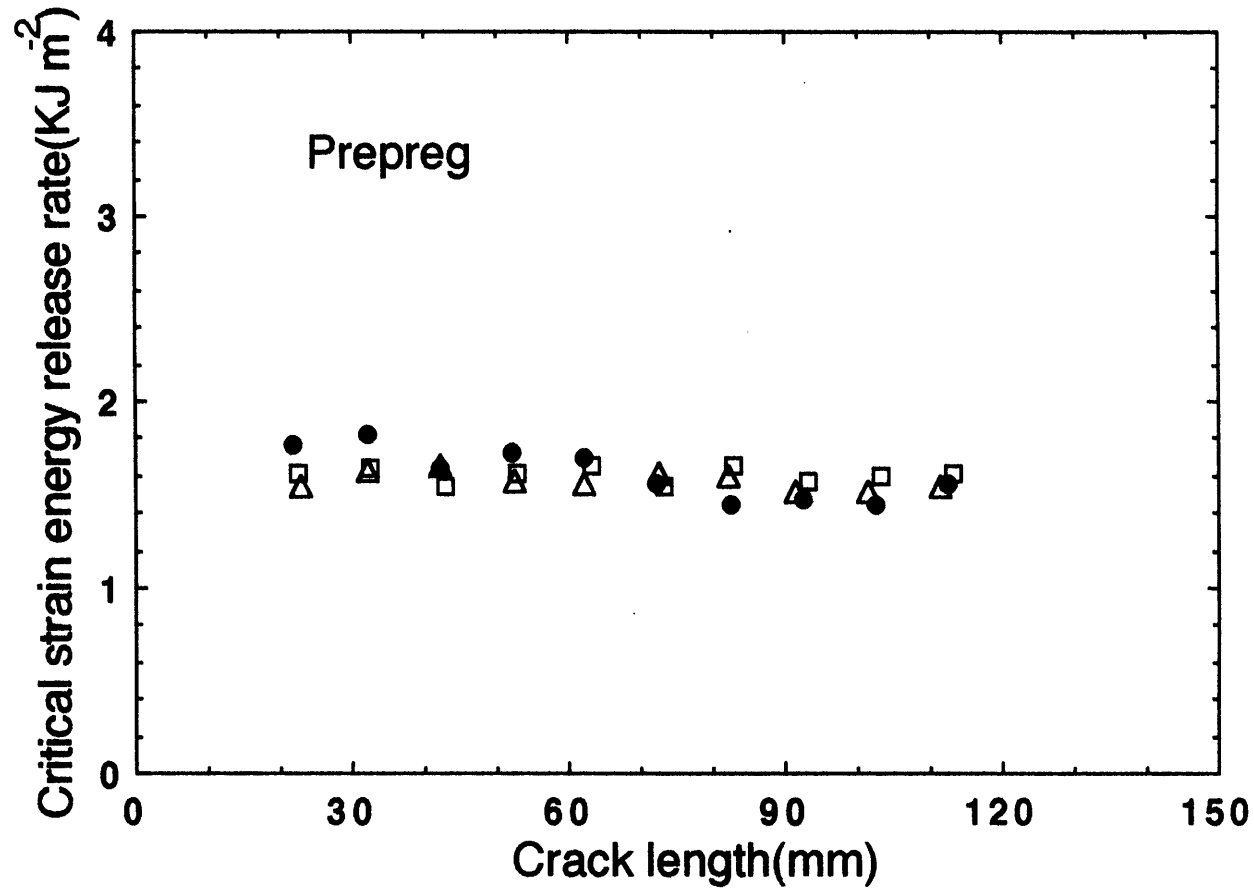


Fig.3-7 Critical strain energy release rate,  $G_{Ic}$ , of the prepreg composite as a function of crack length. Data obtained from three different test pieces are plotted by ●, □ and Δ.

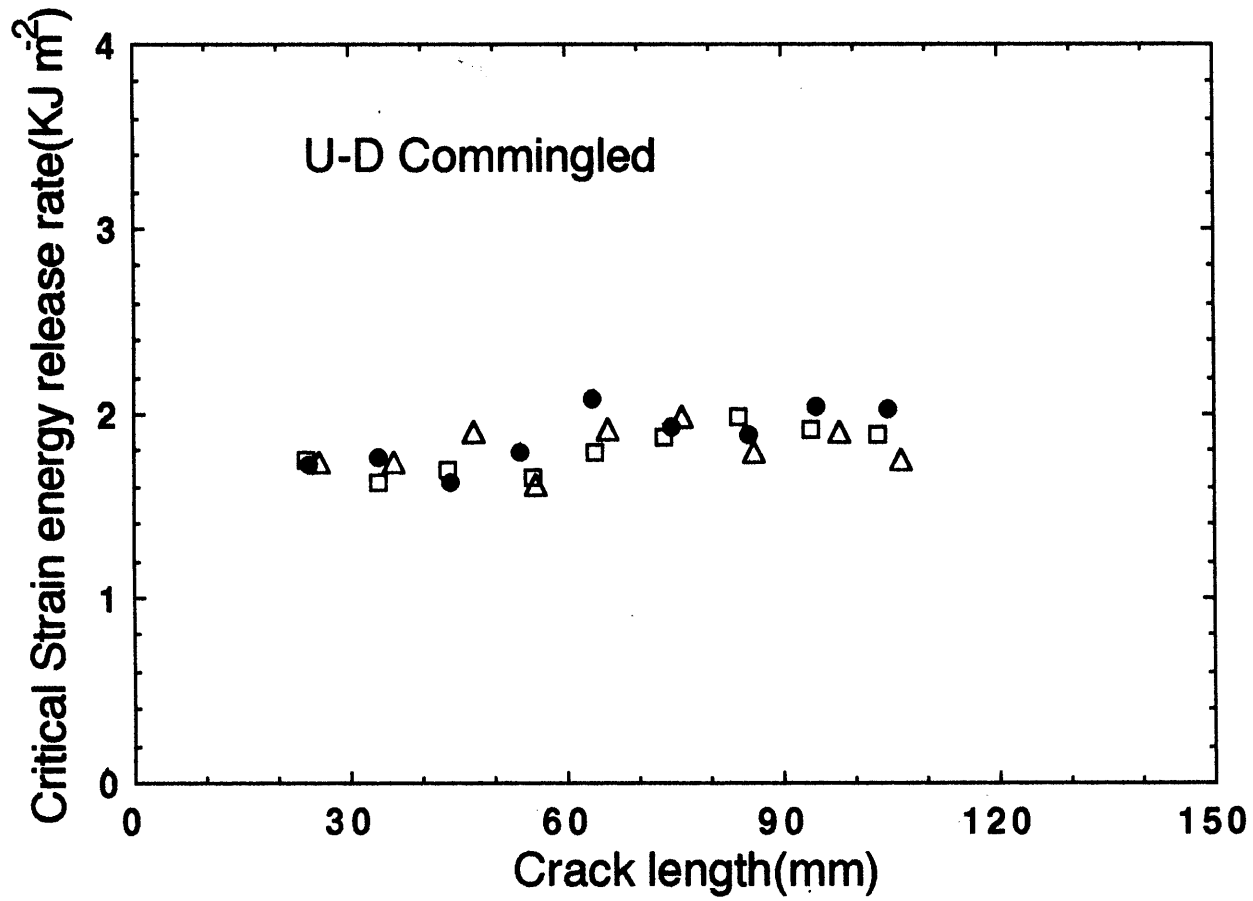


Fig.3-8 Critical strain energy release rate,  $G_{Ic}$ , of the U-D commingled composite as a function of crack length. Data obtained from three different test pieces are plotted by ●, □ and Δ.

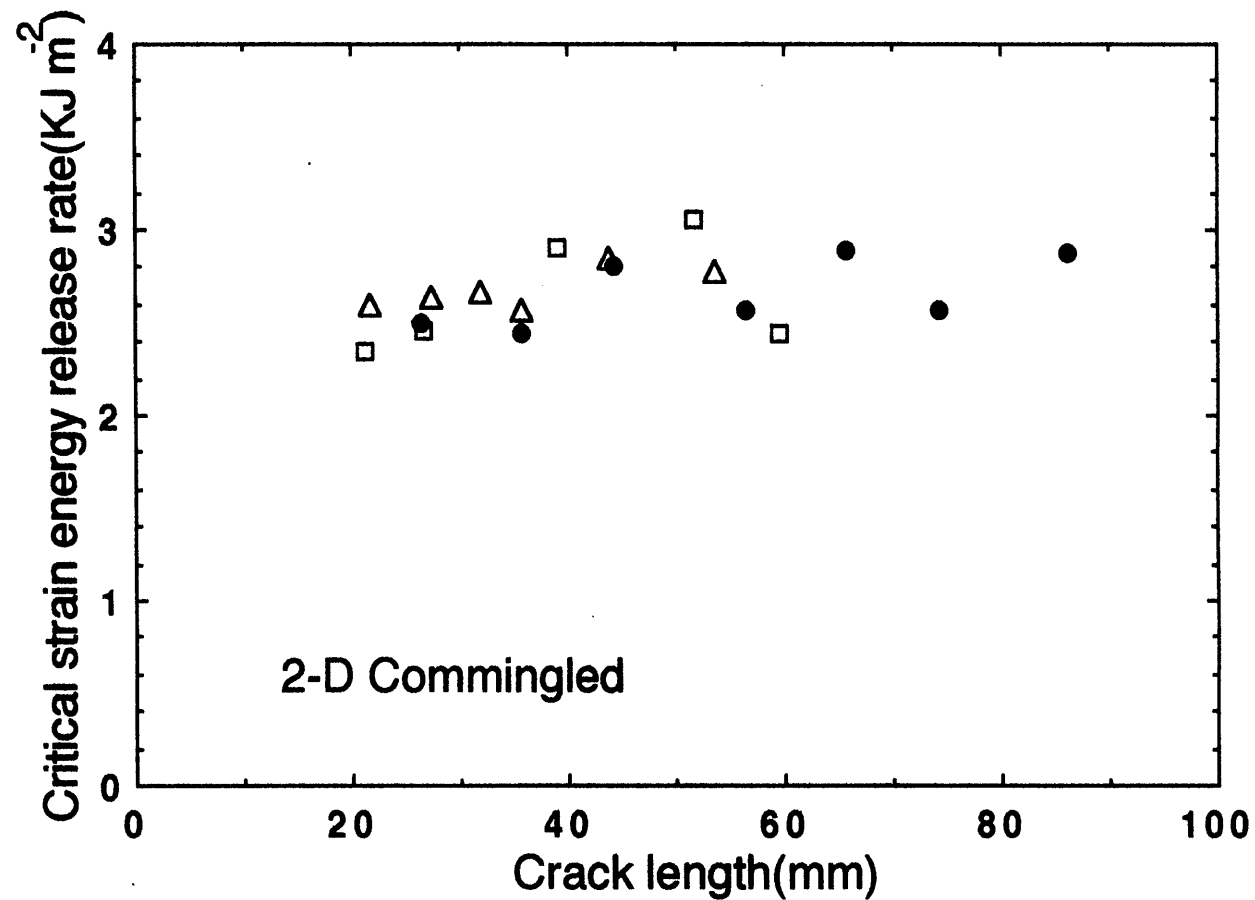


Fig.3-9 Critical strain energy release rate,  $G_{Ic}$ , of the 2-D commingled composite as a function of crack length. Data obtained from three different test pieces are plotted by ●, □ and Δ.

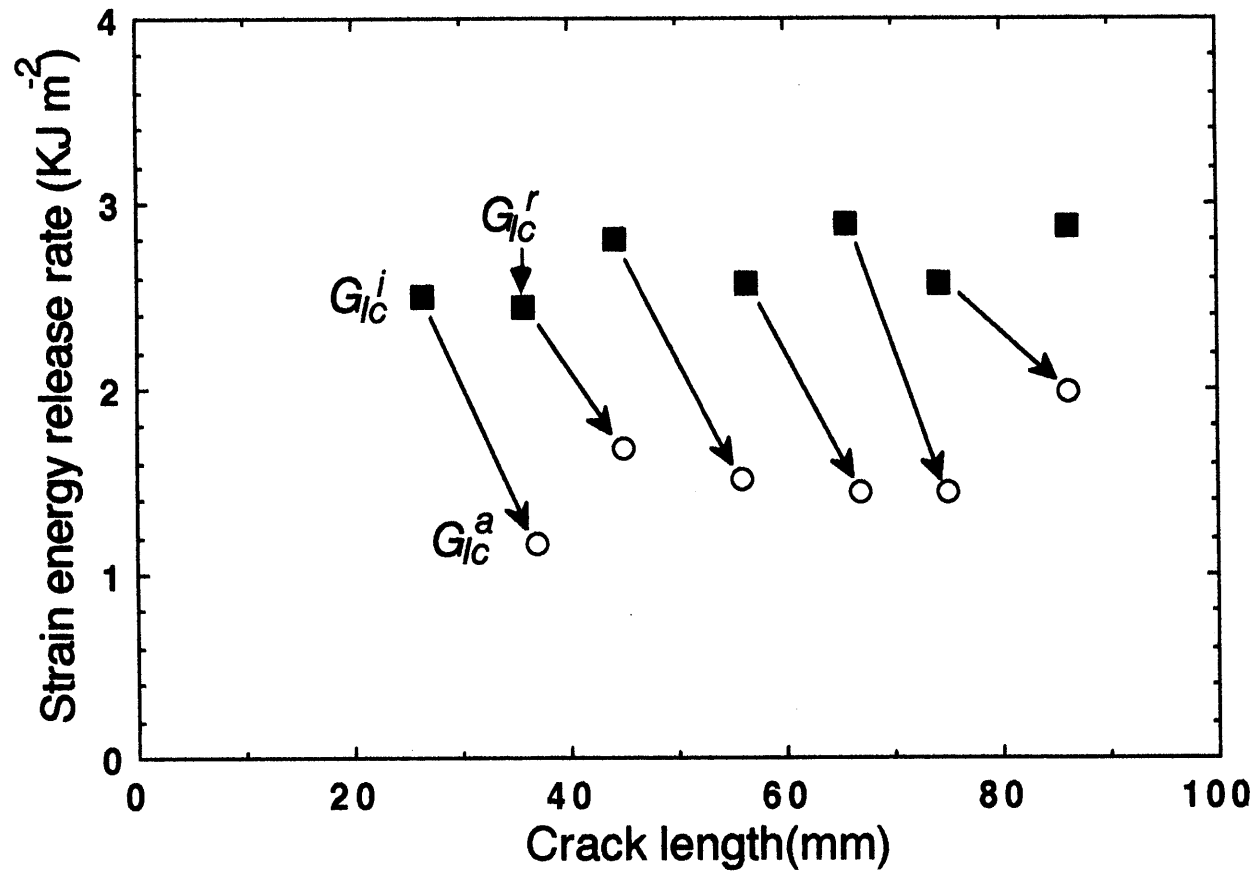


Fig.3-10 Critical strain energy release rates,  $G_{Ic}^a$ , at the point of crack arrest compared with  $G_{Ic}^i$  or  $G_{Ic}^r$  at the point of crack initiation or reinitiation.

Table II. The average values of the critical strain energy release rate obtained at the point of crack initiation,  $G_{Ic}^i$ , reinitiation,  $G_{Ic}^r$ , and arrest,  $G_{Ic}^a$ .

Composite	$G_{Ic}^i$ (initiation)	$G_{Ic}^r$ (reinitiation) (J m <sup>-2</sup> )	$G_{Ic}^a$ (arrest)
Prepreg	1530	1560	-----
U-D commingled	1590	1980	-----
2-D commingled	2320	2670	1680

5倍から10倍の高い破壊靱性値を示すと報告されているが[12], ここでの二方向コミングルド複合材料の場合は一方向コミングルド及びプリプレグ複合材料より1.5倍から2倍の高い値を示している。これはPEEK樹脂そのものの高い破壊靱性に起因するためと考えられる。

影山ら[3, 13]は次式のように荷重点コンプライアンスCと亀裂の長さaとの関係を近似する方法を提案した。

$$\left(\frac{a}{2H}\right) = A_0 + A_1 \{B C(a)\}^{1/3} \quad (3-5)$$

ここでA<sub>0</sub>及びA<sub>1</sub>は実験によって求めるべき定数であり, このときの歪エネルギー解放率は次式で与えられる。

$$G_{Ic} = \frac{3}{4} \frac{P_c^2}{H B} \frac{\{B C(a)\}^{2/3}}{A_1} \quad (3-6)$$

式 (3-5) 及び (3-6) によって計算した歪エネルギー解放率の結果を Fig.3-11に示す。本実験で用いた方法 (式 (3-3), (3-4)) による結果と比較すると、亀裂進展に対する抵抗が多少表れるだけで、破壊靱性の差はほとんどみられない。ただし、式 (3-5) は亀裂長さを無次元化して個々の試験片による板厚の影響を無くし、破壊靱性を求める際に亀裂の長さを用いなくともよいことが特徴であろう。

### 3. 3. 3 電顕観察

プリプレグ及び一方向コニングルド複合材料の典型的な破断面をそれぞれ Fig.3-12a及び3-12b に示す。両方ともにPEEK樹脂が引きちぎられている様子から、炭素繊維間へのPEEK樹脂の含浸及び繊維とマトリックスとの界面接着がよく、PEEK樹脂の延性破壊によって破壊されたことが分かる。プリプレグ複合材料の破断面の形状 (Fig.3-12a) は場所によらず一様であって一本一本の繊維が平行に並んでいる。しかし一方向コニングルド複合材料の破断面はFig.3-12a 及びFig.3-13のように凹凸が激しく不規則的であり、さらに繊維の乱れが観測できる。したがって、両亀裂表面の間で、繊維の橋渡し等が、プリプレグより多く発生することが推測できる。これは亀裂の進展が、繊維の橋渡し及び繊維の破断によって妨げられることを意味する。Fig.3-13 b に切れた炭素繊維の先端が観察される。これらの炭素繊維が層間剥離中に破断したのか、または隣接する単層板から引っ張られた炭素繊維の先端であるのかは明らかではないが、これらの繊維によってコニングルド複合材料の破壊靱性が向上するのは明白である。

Fig.3-14は二方向コニングルド複合材料の典型的な破断面の電顕写真である。亀裂はFig.3-14 a で右から左の経糸方向に沿って進展した。この亀裂は

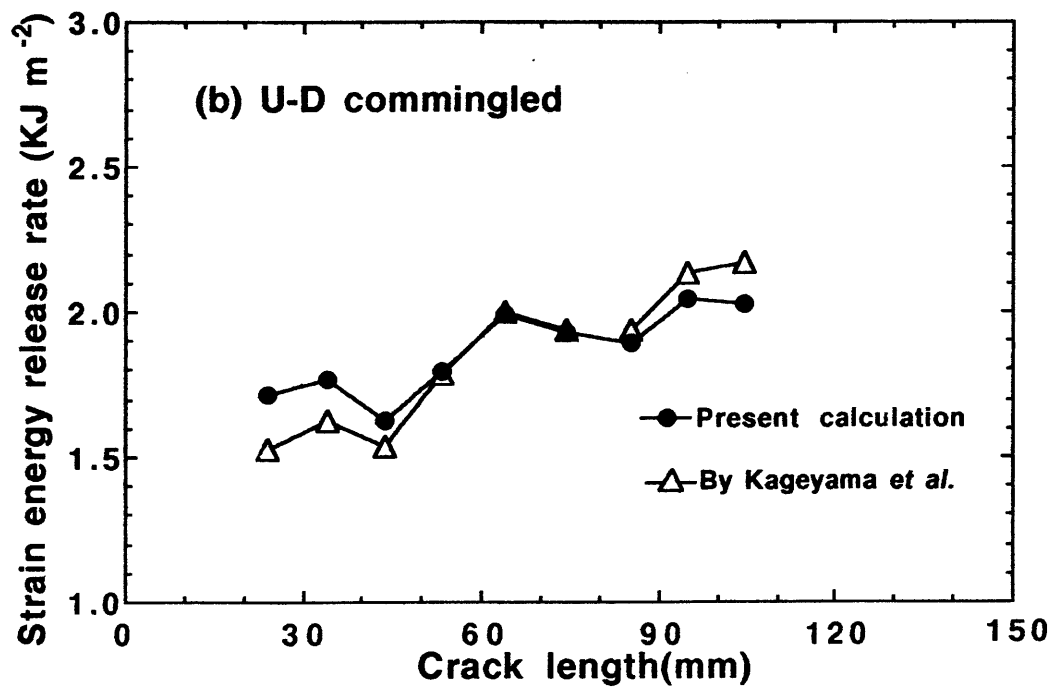
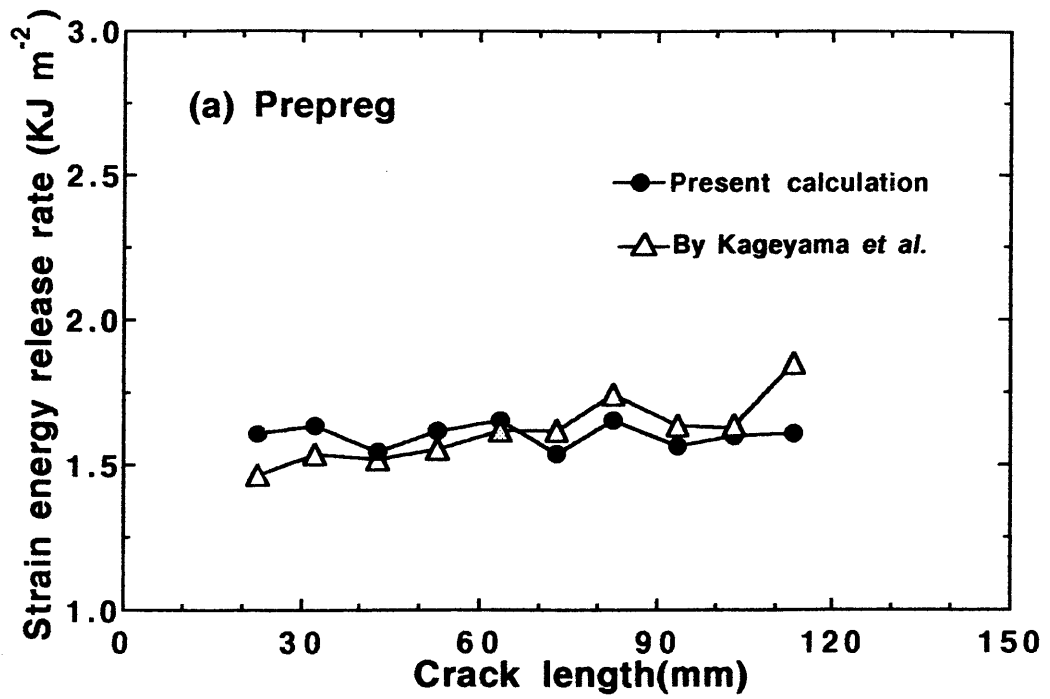
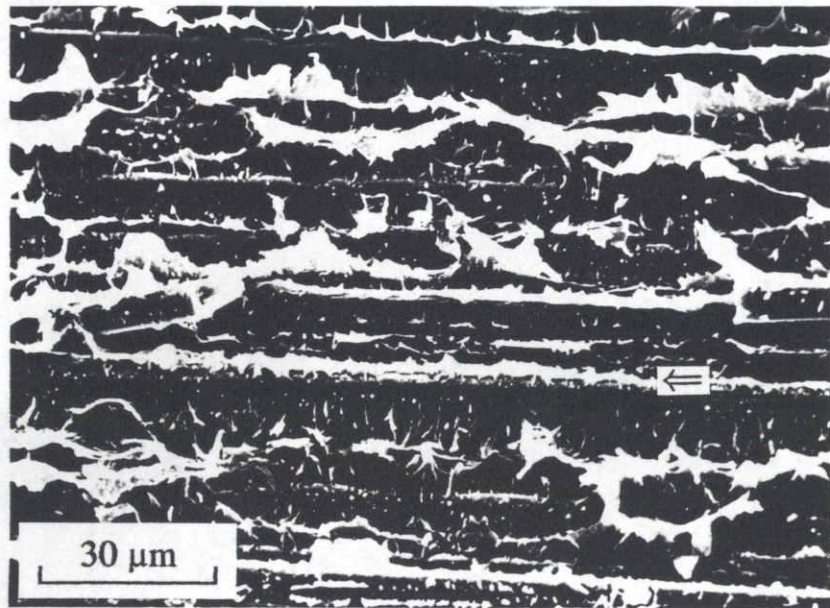
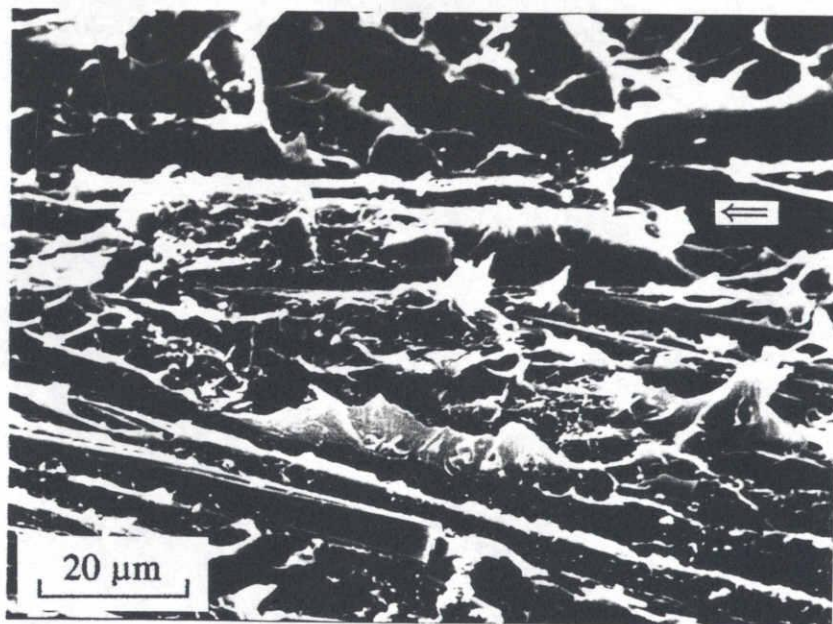


Fig.3-11 Comparison of strain energy release rate by the present calculation with that by Kageyama *et al.* [3,22].



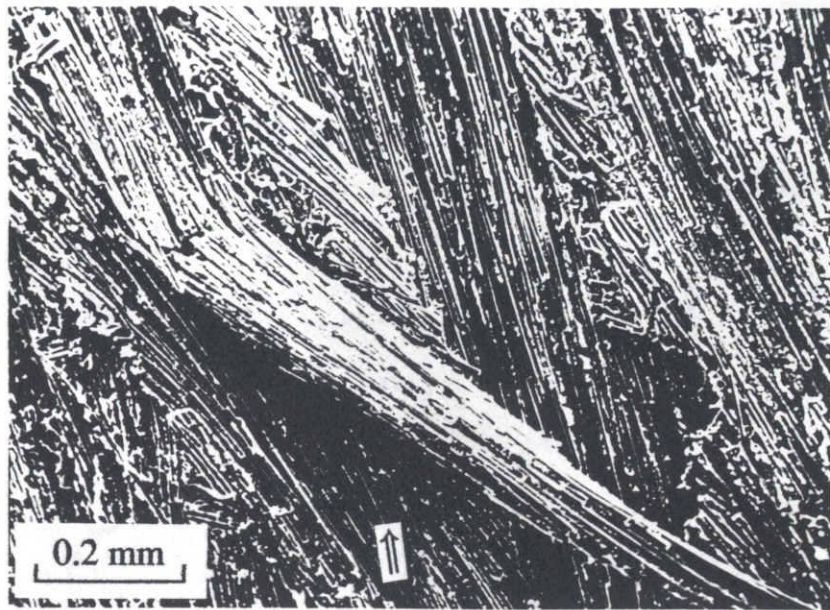
(a)



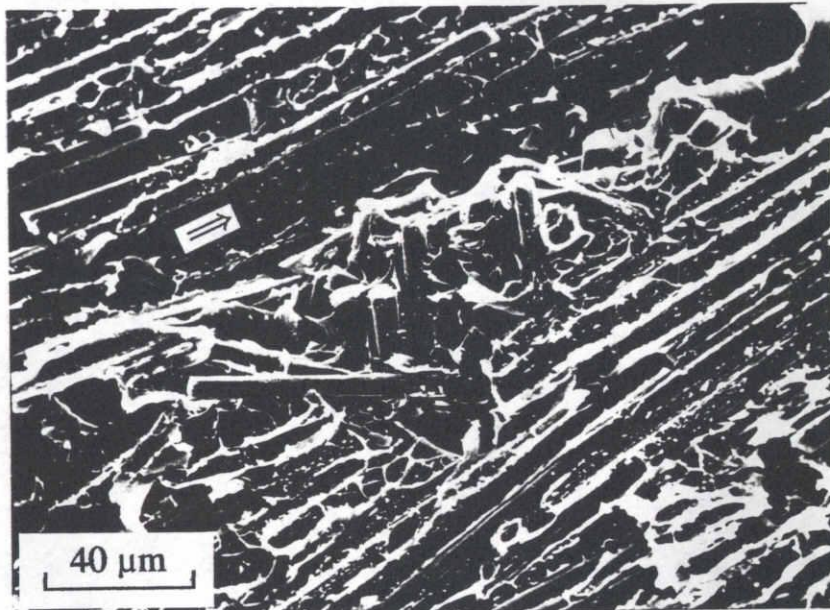
(b)

Fig.3-12 Scanning electron microscopies of the fracture surface of CF/ PEEK composites : (a) The prepreg composite, and (b) the U-D commingled composite. The arrow indicates the direction of crack propagation.





(a)



(b)

Fig.3-13 Scanning electron microscopies of the fracture surface of the U-D commingled composite. The arrow indicates the direction of crack propagation.

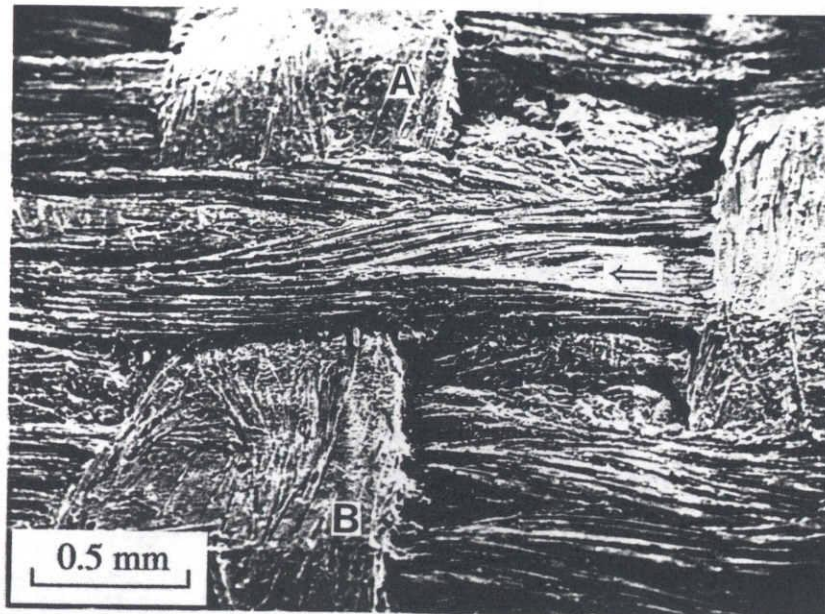
緯糸を通過する直前に緯糸の炭素繊維 (Fig.3-14aでAとBで示したように) の前で阻止される。すなわち緯糸の炭素繊維は亀裂進展 (剥離) の障害物として作用する。Fig.3-14b は亀裂が緯糸の炭素繊維に到達する直前のPEEK樹脂の延性破壊である。Fig.3-14b の左端に横方向炭素繊維及びPEEK樹脂の塊が見える。したがって緯糸の前で亀裂の進展が阻止され、経糸表面のマトリックス樹脂は延性的に伸びる。亀裂が再進展するためにはより大きい応力が増えなければならない。増加した応力によって亀裂進展速度がより早くなり、結果的に不安定な亀裂成長を示すことになったと考えられる。Fig.3-14c は緯糸方向での炭素繊維の表面の破断面であり、炭素繊維を覆っている樹脂が微細延性的に破断したことが分かる。これは典型的な不安定な破壊挙動を示す形状として、早い亀裂成長の証拠でもある[10]。

二方向コニングルド複合材料の他の破断特徴は、亀裂成長平面をしばしば変えることである (Fig.3-15aのA及びB)。亀裂成長平面を変えることは繊維の破断を伴うことになる。したがってプリプレグ及び一方向コニングルドのように一つの平面で剥離する複合材料より、より大きいエネルギーを消費する。特に緯糸の破断 (Fig.3-15aでのB) に伴うエネルギーの消耗は最も大きい。このため二方向コニングルド複合材料の破壊靱性がプリプレグ及び一方向コニングルド複合材料より最も高くなったと考えられる。また亀裂表面が変わることにより、積層板の中央面から上下の厚さが不均等になって、試料が試験途中で折れる原因となった (Fig.3-9□と△)。Fig.3-15bは、Fig.3-15aでのBを拡大したものである

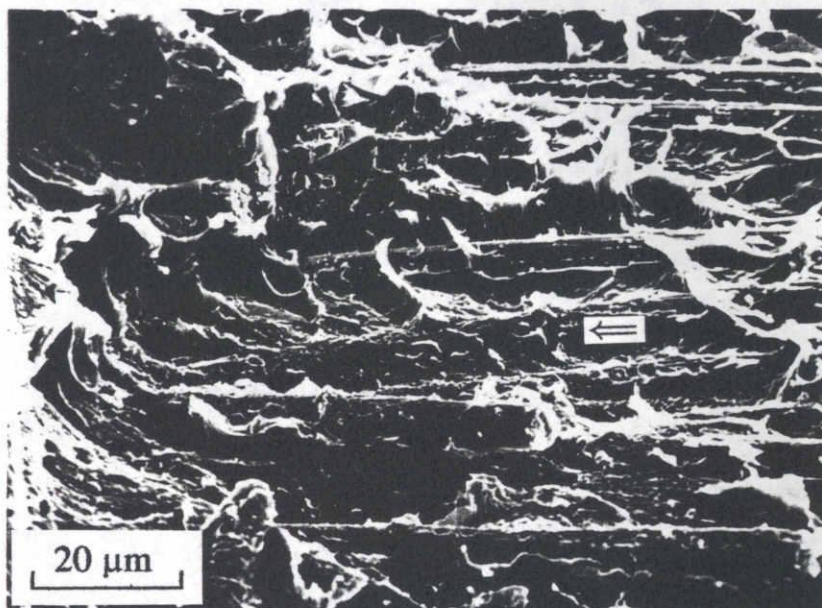
一方向コニングルド複合材料の荷重-変位曲線はプリプレグと二方向コニングルド複合材料の中間形態を示すと前述した。Fig.3-16は一方向コニングルドの破断面であり、プリプレグのような破断面の特徴と二方向コニングルドのようにPEEK樹脂の微細的な延性破壊が観察された。特に波のような破断面の特徴は、プリプレグと二方向コニングルドの亀裂進展の中間形態及び荷重-変位曲線のTransitionタイプ (Fig.3-5c) とを結び付けるものと考えられる。

試料の形状の違いのため絶対値の比較はできないが、第2章で求めた層内



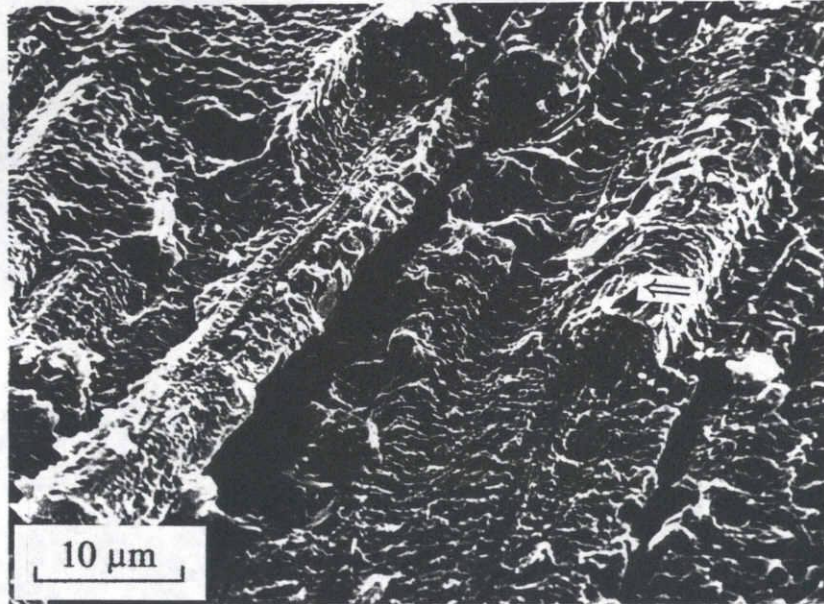


(a)



(b)

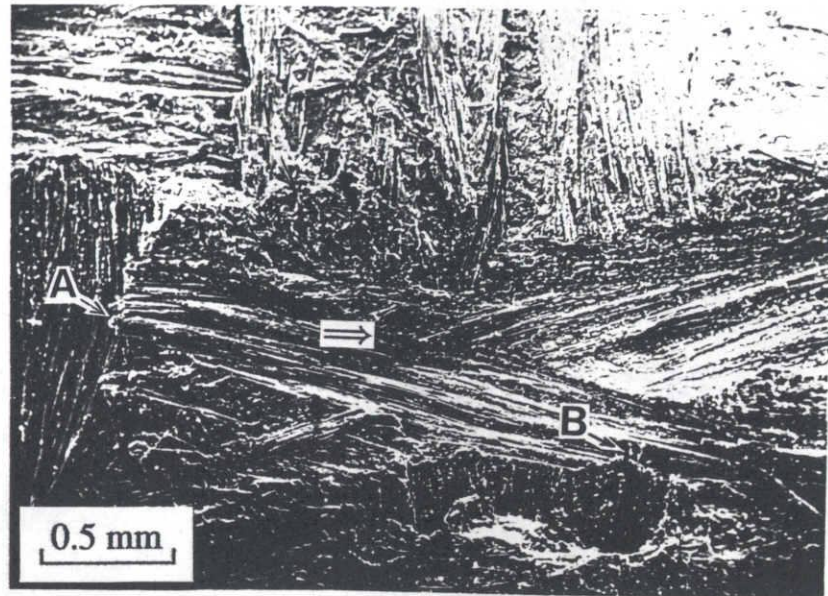
Fig.3-14 Scanning electron microscopies of the fracture surface of 2-D commingled composite : (a) Whole view, (b) ductilely fractured resin in front of the weft carbon fibers in the left edge, and (c) microductilely fractured resin on the surface of the weft carbon fibers.



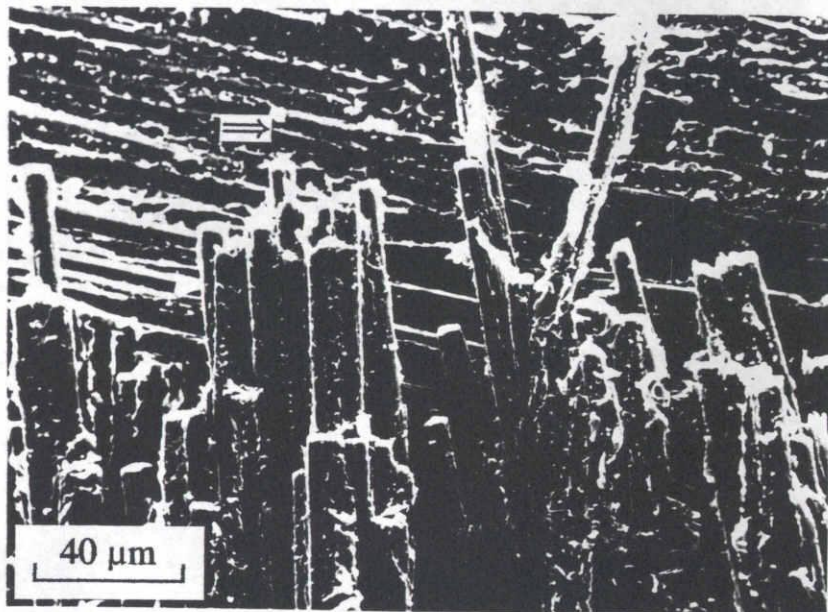
(c)

Fig.3-14 *Continued.*





(a)



(b)

Fig.3-15 Scanning electron microscopes of the fracture surface of 2-D commingled composite : (a) The change of delamination plane and (b) magnification of the area around B in (a).

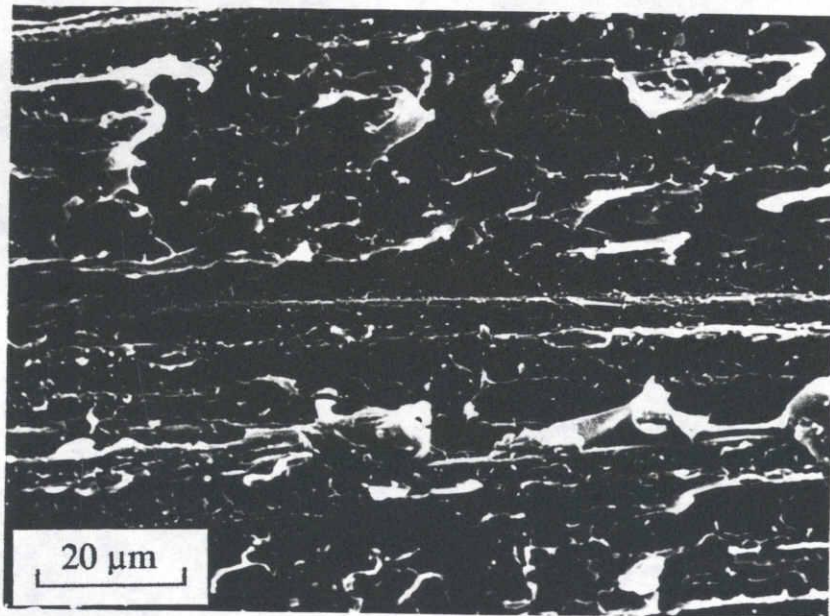


Fig.3-16 Scanning electron microscopy of the fracture surface of the U-D commingled composite.

破壊靱性と層間破壊靱性を比較してみた。Table IIIにこの比較を示す。一方  
 向層内破壊靱性は層間破壊靱性より約 2 倍近い高い値を示す。これは層内試  
 料でのより多くの繊維の橋渡し及び繊維の破断が起こるためと考えられる  
 [14].

Table III. Comparison of the interlaminar fracture toughnesses with  
 the intralaminar fracture toughnesses obtained in Chapter 3.

Composite		Critical strain energy release rate ( $\text{J m}^{-2}$ )	
		Interlaminar	Intralaminar
CF/PEEK	prepreg	1560	3330
	U-D commingled	1980	4500
	2-D commingled	2670	----
CF/epoxy	prepreg	----	720

### 3. 4. 結言

一方向コミングルド複合材料はプリプレグより高い破壊靱性を示した。これは繊維の配列性が劣るためである。繊維の一例配列性が劣ることは、繊維の橋渡しなどがより多く発生することを意味し、亀裂の直線的な進展が妨げられることになり、破壊靱性も高くなった。二方向コミングルドの場合は、炭素繊維が緯糸方向、経糸方向ともに存在し、進展する亀裂が緯糸の炭素繊維を通過する前に阻止され結局不安定な亀裂成長を示した。さらに隣接单層板に亀裂成長表面を変えることになり、緯糸での炭素繊維を破断し最も高い破壊靱性を示した。三つの試料ともに、炭素繊維間へのPEEK樹脂のよい含浸及び界面接着が観察された。結局コミングルド糸を用いて一方向及び二方向複合材料を作製することにより複合材料の破壊靱性を高めることができた。



## 参考文献

1. P.E. Keary, L.B. Ilcewicz, C. Shaar and J. Trostle, *J. Compos. Mater.*, 19(1985), 154-177.
2. D. Purslow, *Composites*, 17(1986), 289-303.
3. K. Kageyama, T. Kobayashi and T.-W. Chou, *Composites*, 18(1987), 393-399.
4. A.J. Smiley and J.W. Gillespie Jr., *J. Compos. Mater.*, 21(1987), 670-687.
5. L.B. Ilcewicz, P.E. Keary and J. Trostle, *Polym. Eng. Sci.*, 28(1988), 592-604.
6. J.W. Gillespie Jr., L.A. Carlsson and A.J. Smiley, *Compos. Sci. Tech.*, 28(1987), 1-15.
7. S. Hashemi, A.J. Kinloch and J.G. Williams, *Proc. Roy. Soc., London* A427(1990), 173-199.
8. *idem*, *Proc. 6th Int. Conf. Compos. Mater. & 2nd Euro. Conf. Compos. Mater. (ICCM VI & ECCM II)*, Vol.3(1987), 254-264.
9. *idem*, *Compos. Sci. Tech.*, 37(1990), 429-462.
10. *idem*, *J. Compos. Mater.*, 24(1990), 918-956.
11. J.P. Berry, *J. Appl. Phys.*, 34(1963), 62-68.
12. S.L. Bazhenov, *Composites*, 22(1991), 275-280.
13. 金原勲, 影山和朗, 鈴木繁夫, 大沢勇, 樺島重憲, 第17回複合材料シンポジウム講演要旨集, (1992), 103-106.
14. P.J. Hine, B. Brew, R.A. Duckett and I.M. Ward, *Compos. Sci. Tech.*, 33(1988), 35-71.

## 第4章

平面ランダム配向炭素繊維複合材料の

熱膨張係数の解析

#### 4. 1 緒言

炭素繊維複合材料は軽量で高い剛性と強度をもち、耐疲労、耐摩耗性に優れ、熱および電気伝導性、X線透過性がよい点から航空宇宙機器、自動車部品、電気部品などに応用されている。特に、炭素繊維複合材料は熱膨張係数が著しく小さい特長をもち、寸法安定性が要求される宇宙機器への用途が検討されている[1, 2]。

複合材料の熱膨張係数は Eshelby の等価介在物法[3]を用いて解析できる[4, 5]。Takahashi et al.[4]は等価介在物法を繊維の配向分布と繊維間相互作用を考慮できるように拡張し、ガラス複合材の熱膨張係数を予測した。Takao[6]は同じく等価介在物法を用いて、複合材の熱膨張係数に及ぼす繊維配向の乱れの影響を考察した。しかし、複合材料の熱膨張係数に関するこれらの理論的研究は等方性繊維に関するものがほとんどである。強化繊維が弾性率及び熱膨張係数に異方性をもつ炭素繊維複合材料に関する理論も報告されているが[5, 7-9]、繊維が一軸配向している複合材に限られる。

複合材料の熱膨張係数は積層理論を用いても解析できる。積層理論を用いて Craft and Christensen[10]は等方性複合材料の2次元および3次元熱膨張係数を予測し、Uemura et al.[11]は斜交積層板の熱膨張係数及び残留応力を積層角の関数として導出した。Eshelby の等価介在物法は非連続強化繊維が配向分布している複合材の弾性率及び熱膨張係数を解析するとき有効である。種々の方向に配向した短繊維マットに樹脂を合浸した複合材料、及び短繊維を充填したナイロンやPBTなどのペレットを射出または押し出し成形する場合がこれに相当する。しかし、等価介在物法を用いた熱膨張係数の理論的研究では、炭素繊維のような異方性繊維が配向分布している場合には矛盾が生じることが知られている[12]。これは炭素繊維の弾性率に非常に大きい異方性のためと考えられるが、どの程度の誤差があるかを考察した報告はない。そこで、本報告では異方性の繊維が配向分布している場合の複合材の熱膨張係数を Eshelby の等価介在物法および積層理論を用いて解析する。強化繊維の異方性、配向分布及び繊維間相互作用を考慮にいたした等価介在物法による

計算手順を定式化し，斜交積層板，平面ランダム及び平面内での乱れの影響に関する熱膨張係数の結果を，積層理論によって求めた結果と比較する．積層理論は理論的に矛盾がないことに基づき，両理論による結果の比較を通して，配向分布している炭素繊維複合材料の熱膨張係数を予測するための，等価介在物法の適用可能性について考察する．

## 4. 2. 解析

### 4. 2. 1 等価介在物法

本節の熱膨張係数解析では、繊維の配向分布と繊維間相互作用を考慮に入れた Takahashi *et al.* [4]の解析を基礎とし、繊維の異方性も考慮する。まず等価介在物法について簡単に説明する。

無限大等方等質物体 D 中の一つの領域 V (これを等価介在物と呼ぶ) に応力を伴わない eigen歪  $\dot{e}_{ij}^*$  が生じる場合を考える。V はそのまわりの領域 (D - V, これをマトリックスと呼ぶ) によって自由な変形が拘束され、拘束歪  $\dot{e}_{ij}^c$  が発生する。領域 V を Fig. 4-1a のように楕円体と仮定すると、 $\dot{e}_{ij}^c$  は V 中の位置によらず一定となり次式で与えられる [3]。

$$\dot{e}_{ij}^c = T_{ijkl} \dot{e}_{kl}^* \quad (4-1)$$

ここで、 $T_{ijkl}$  は Eshelby のテンソルと呼ばれ、強化繊維のアスペクト比  $\rho = c/a$  (Fig. 4-1a 参照) とマトリックスのポアソン比によって決まる定数である (付録参照)。以上は無有限大マトリックス中に一個の等価介在物が存在する場合であるが、有限の大きさをもつ物体中に多数の等価介在物が存在する場合は、自由表面の存在と介在物間相互作用によって付加的な弾性歪  $\dot{e}_{ij}^m$  が発生する。以上の関係を複合材の熱膨張係数の計算に適用する。強化繊維の熱膨張係数を  $\alpha_{ij}^*$ 、マトリックスのそれを  $\alpha$  とし、弾性率をそれぞれ  $C_{pqij}^*$ 、 $C_{pqij}$  とする。まず、等価介在物 (弾性率、熱膨張係数はマトリックスと等しく、eigen歪  $\dot{e}_{ij}^*$  をもつ) について考える。等価介在物の全歪は  $\dot{e}_{ij}^*$  に起因する歪 ( $\dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m$ ) と温度上昇による熱膨張  $\alpha \Delta T \delta_{ij}$  の和となっている。ここで  $\Delta T$  は温度変化、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタである。このうち、弾性歪は ( $\dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m - \dot{e}_{ij}^*$ ) であり、応力  $\sigma_{pq}$  は  $C_{pqij} (\dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m - \dot{e}_{ij}^*)$  となる。

実際の強化繊維がこれと全く同じ応力と歪をもつならば、マトリックスとの界面における応力と変位の連続性を保ったまま、等価介在物と実際の強化繊維との置き換えが可能である。実際の強化繊維の全歪を等価介在物の全歪

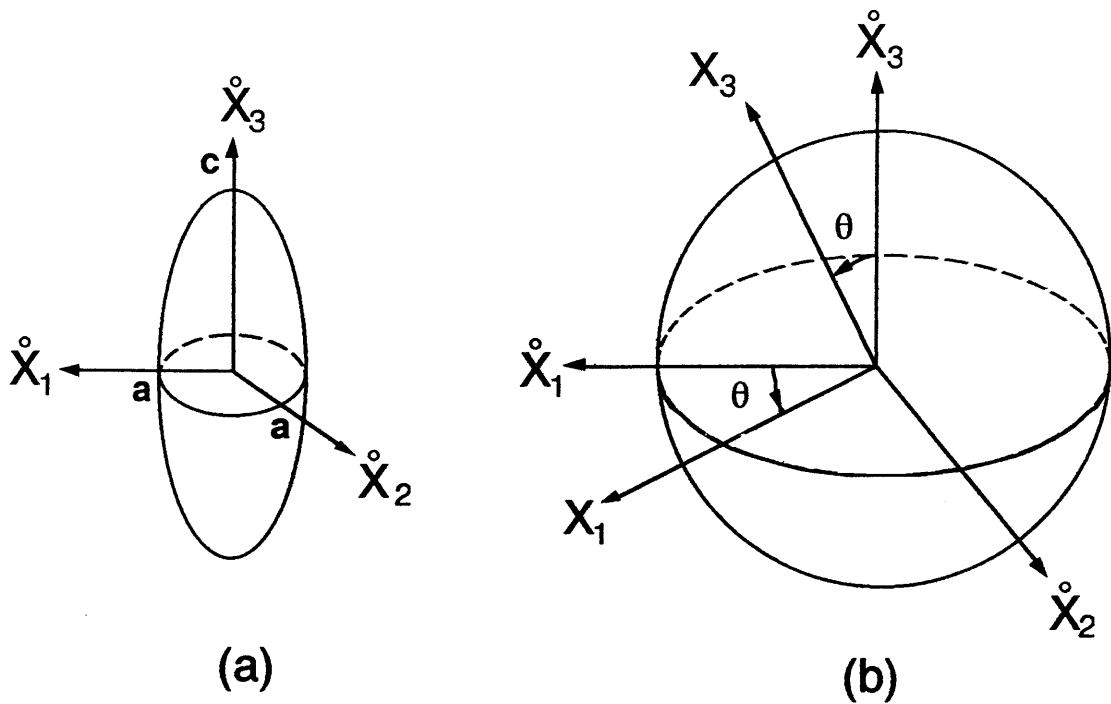


Fig.4-1 (a) Ellipsoidal inclusion, (b) Transformation problem.

$(\dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m + \alpha \Delta T \delta_{ij})$ と等しくおく。このとき実際の強化繊維の弾性歪は  $(\dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m + \alpha \Delta T \delta_{ij} - \alpha_{ij}^* \Delta T \delta_{ij})$  であり、応力は  $C_{pqij}^* \{ \dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m - (\alpha_{ij}^* - \alpha) \Delta T \delta_{ij} \}$  となる。したがって

$$C_{pqij} (\dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m - \dot{e}_{ij}^*) = C_{pqij}^* \{ \dot{e}_{ij}^c + \dot{e}_{ij}^m - (\alpha_{ij}^* - \alpha) \Delta T \delta_{ij} \} \quad (4-2)$$

が成り立てば、実際の強化繊維と等価介在物との置き換えが可能となる。歪  $e_{ij}$  上の丸印は強化繊維の主軸と平行に設定した座標系における歪であることを示す。

強化繊維を等価介在物で置き換えた均質物体では  $\Delta T$  の温度上昇によって  $\alpha \Delta T \delta_{ij}$  だけ膨張し、さらに等価介在物の eigen 歪  $\dot{e}_{ij}^*$  によって物体全体として  $V_f \langle \dot{e}_{ij}^* \rangle$  だけ歪む。ここで  $V_f$  は強化繊維の体積分率である。実際の複合材

料は温度変化 $\Delta T$ によってこれと全く同じ変形を示すことになり、見かけの熱膨張係数 $\alpha_{ij}^{**}$ は

$$\alpha_{ij}^{**} = \alpha \delta_{ij} + V_f \langle e_{ij}^* \rangle / \Delta T \quad (4-3)$$

で与えられる。ここで $e_{ij}^*$ は式(4-2)の解 $\dot{e}_{ij}^*$ を試料中に固定した座標系 $(x_1, x_2, x_3)$ (Fig.4-1b)に変換した歪を表し、 $\langle \rangle$ は試料中のすべての介在物に関する平均を意味する。

(1)  $e_{ij}^*$ の計算

以下の記述では歪と応力を6行1列のベクトルで表示する。強化繊維の主軸と平行に設定した座標系 $(\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3)$ と、試料中に固定した座標系 $(x_1, x_2, x_3)$ との関係を、Fig.4-1bを参照して次式で定義する。

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \dot{x}_1 \cos \theta - \dot{x}_3 \sin \theta \\ x_2 &= \dot{x}_2 \\ x_3 &= \dot{x}_1 \sin \theta + \dot{x}_3 \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (4-4)$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{x}_1 &= x_1 \cos \theta + x_3 \sin \theta \\ \dot{x}_2 &= x_2 \\ \dot{x}_3 &= -x_1 \sin \theta + x_3 \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (4-5)$$

この関係より、歪の座標変換マトリックス $X_{ij}$ および $Y_{ij}$

$$\left. \begin{aligned} \dot{e}_i &= X_{ij} e_j \\ e_i &= Y_{ij} \dot{e}_j \end{aligned} \right\} (i, j = 1 \sim 6) \quad (4-6)$$

は次式で与えられる。

$$X_{ij} = \begin{bmatrix} l^2 & 0 & m^2 & 0 & 2lm & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ m^2 & 0 & l^2 & 0 & -2lm & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -m \\ -lm & 0 & lm & 0 & l^2 - m^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4-7)$$

$$Y_{ij} = \begin{bmatrix} l^2 & 0 & m^2 & 0 & -2lm & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ m^2 & 0 & l^2 & 0 & 2lm & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & m \\ -m & 0 & -lm & 0 & l^2 - m^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -m & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4-8)$$

ここで  $l = \cos\theta$ ,  $m = \sin\theta$  である。

式 (4-1) を式 (4-2) に代入して  $\dot{e}_{ij}^*$  について解く。その解を (6 × 1) のベクトルで表示すると

$$\dot{e}_i^* = D_{ij} \dot{e}_j^m - E_{ij} Q_j \Delta T \quad (4-9)$$

表すことができる。ここで



$$\left. \begin{aligned} Q_j &= C_{jk}^* (\alpha_k^* - \alpha) & j &= 1 \sim 3 \\ Q_j &= 0 & j &= 4 \sim 6 \end{aligned} \right\} \quad (4-10)$$

とおいた。式 (4-9) を、式 (4-6) を用いて試料中に固定した座標系に変換すると

$$e_i^* = H_{ij} e_j^m - \dot{H}_{ij} Q_j \Delta T \quad (4-11)$$

を得る。ここで

$$H_{ij} = Y_{ik} D_{kl} X_{lj}, \quad \dot{H}_{ij} = Y_{ik} E_{kj} \quad (4-12)$$

である。

一方、式 (4-1) は座標変換により

$$e_i^c = M_{ij} e_j^m - \dot{M}_{ij} Q_j \Delta T \quad (4-13)$$

と表すことができる。ここで

$$M_{ij} = Y_{ik} T_{kl} D_{lm} X_{mj}, \quad \dot{M}_{ij} = Y_{ik} T_{kl} E_{lj} \quad (4-14)$$

である。

$e_{ij}^*$  および  $e_{ij}^c$  を求めるとき使う行列  $H_{ij}$ ,  $M_{ij}$  および  $\dot{H}_{ij}$ ,  $\dot{M}_{ij}$  は、充填材の配向角  $\theta$  の関数となっており、充填材が配向分布している場合には、 $H_{ij}$ ,  $M_{ij}$ ,  $\dot{H}_{ij}$  および  $\dot{M}_{ij}$  を全ての充填材に関して平均した  $\langle H_{ij} \rangle$  および  $\langle M_{ij} \rangle$  等を式 (4-11), (4-13) に代入して  $\langle e_{ij}^* \rangle$  および  $\langle e_{ij}^c \rangle$  を計算する。平均値  $\langle H_{ij} \rangle$  および  $\langle M_{ij} \rangle$  等は、例えば充填材が  $-\beta \leq \theta \leq \beta$  の範囲で一様分布している場合、

$$\langle H_{ij} \rangle = \frac{1}{2\beta} \int_{-\beta}^{\beta} H_{ij}(\theta) d\theta \quad (4-15)$$

$$\langle M_{ij} \rangle = \frac{1}{2\beta} \int_{-\beta}^{\beta} M_{ij}(\theta) d\theta \quad (4-16)$$

で与えられ、 $\langle H_{ij} \rangle$  および  $\langle M_{ij} \rangle$  も同じ方法で計算できる。

## (2) $e_i^m$ の計算

ここまでの計算では  $e_i^m$  は未知数のまま残っている。この  $e_i^m$  を試料中の場所によらず一様と仮定すると、均質物体では、内部応力場だけによって生ずる弾性歪の平均値はゼロであることから次式が成り立つ。

$$(1 - V_f) e_i^m + V_f (e_i^m + \langle e_i^c \rangle - \langle e_i^* \rangle) = 0 \quad (4-17)$$

この式から

$$e_i^m = -V_f (\langle e_i^c \rangle - \langle e_i^* \rangle) \quad (4-18)$$

を得る。式 (4-11) , (4-13) の平均値を式 (4-18) に代入すると

$$e_i^m = -V_f \left\{ (\langle M_{ij} \rangle - \langle H_{ij} \rangle) e_j^m - (\langle M_{ij} \rangle - \langle H_{ij} \rangle) Q_j \Delta T \right\} \quad (4-19)$$

となり、ここでそれぞれ

$$\begin{cases} \langle M_{ij} \rangle - \langle H_{ij} \rangle = \langle N_{ij} \rangle \\ \langle M_{ij} \rangle - \langle H_{ij} \rangle = \langle N_{ij} \rangle \end{cases} \quad (4-20)$$

とおくと

$$e_i^m = -V_f (\langle N_{ij} \rangle e_j^m - \langle N_{ij} \rangle Q_j \Delta T) \quad (4-21)$$

を得る。ここで

$$\delta_{ij} + V_f \langle N_{ij} \rangle = \langle P_{ij} \rangle \quad (4-22)$$

とおくと、式 (4-21) は

$$\langle P_{ij} \rangle e_j^m = V_f \langle N_{ij} \rangle Q_j \Delta T \quad (4-23)$$

となり、結局

$$e_i^m = V_f \langle P_{ij} \rangle^{-1} \langle N_{jk} \rangle Q_k \Delta T \quad (4-24)$$

を得る。この解を式 (4-11) に代入して  $e_{ij}^*$  を求め、その平均値  $\langle e_{ij}^* \rangle$  を式 (4-3) に代入すると、最終的に複合材料の熱膨張係数  $\alpha_{ij}^{**}$  が求められる。

#### 4. 2. 2 積層理論[13,14]

積層板を構成する各層（一方向炭素繊維複合材）は見かけ上、横等方性であり平面応力状態での歪-応力関係は次のように示される。

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{pmatrix} \quad (4-25)$$

ここで  $S_{ij}$  はコンプライアンスであり、次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} S_{11} &= \frac{1}{E_1}, & S_{22} &= \frac{1}{E_2} \\ S_{12} &= -\frac{\nu_{12}}{E_1} = -\frac{\nu_{21}}{E_2}, & S_{66} &= \frac{1}{G_{12}} \end{aligned} \right\} \quad (4-26)$$

式 (4-25) の歪-応力関係を応力について解くと

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \gamma_{12} \end{pmatrix} \quad (4-27)$$

となる。ΔTの温度変化による熱変形を考慮し試料中に固定した座標系に変換すると

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_x - \alpha_x \Delta T \\ \epsilon_y - \alpha_y \Delta T \\ \gamma_{xy} - \alpha_{xy} \Delta T \end{pmatrix} \quad (4-28)$$

となる。ここで $\bar{Q}_{ij}$ はtransformed reduced stiffnessであり、種々の文献[13,14]に記述されているため、ここでは省略する。

一方、N層からなるCFRPのk番目の応力は

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix}_k = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix}_k \left\{ \begin{pmatrix} \epsilon_x^\circ - \alpha_x \\ \epsilon_y^\circ - \alpha_y \\ \gamma_{xy}^\circ - \alpha_{xy} \end{pmatrix} \Delta T + z \begin{pmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{pmatrix} \right\}_k \quad (4-29)$$

で与えられる。ここで○印はN層の積層板の中央面を、κは曲率を示す。したがって(4-29)式を厚さ方向に積分すると、積層板の構成方程式、合力Nと合モーメントMが得られる。

$$\begin{pmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_x^\circ \\ \epsilon_y^\circ \\ \gamma_{xy}^\circ \end{pmatrix} \quad (4-30)$$

$$+ \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} N_x^T \\ N_y^T \\ N_{xy}^T \end{Bmatrix} \quad (4-30) \text{ (cont'd.)}$$

$$\begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^\circ \\ \varepsilon_y^\circ \\ \gamma_{xy}^\circ \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} M_x^T \\ M_y^T \\ M_{xy}^T \end{Bmatrix} \quad (4-31)$$

となり，簡略化して次式のように表せる．

$$\begin{Bmatrix} N \\ M \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon^\circ \\ \kappa \end{Bmatrix} + \Delta T \begin{Bmatrix} N^T \\ M^T \end{Bmatrix} \quad (4-32)$$

ここで

$$(A_{ij}, B_{ij}, D_{ij}) = \sum_{k=1}^N \int_{z_{k-1}}^{z_k} (1, z, z^2) [\bar{Q}_{ij}]_k dz \quad (4-33)$$

$$\begin{Bmatrix} N_x^T \\ N_y^T \\ N_{xy}^T \end{Bmatrix} = \int_{z_{k-1}}^{z_k} [\bar{Q}_{ij}]_k \begin{Bmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_{xy} \end{Bmatrix}_k \Delta T dz \quad (4-34a)$$

$$\begin{Bmatrix} M_x^T \\ M_y^T \\ M_{xy}^T \end{Bmatrix} = \int_{z_{k-1}}^{z_k} [\bar{Q}_{ij}]_k \begin{Bmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_{xy} \end{Bmatrix}_k \Delta T z dz \quad (4-34b)$$

である。積層板の歪は中央面の歪で代表され、合力 $N$ 及びモーメント $M$ はゼロになることから熱膨張係数が計算できる。

#### 4. 3 数値計算例

##### 4. 3. 1 一方向複合材料

繊維が一軸配向している場合の等価介在物法による数値計算結果をFig.4-2に示す。但し、計算に用いた定数はTable Iに示した通りであり、実験データは東レ（株）のP3051F-12の炭素繊維／エポキシ複合材料を、TMA（セイコー電子工業社製）を用いて測定した結果である。

アスペクト比が無限大のとき、繊維方向の熱膨張係数（ $\alpha_L$ ）は繊維方向の高い弾性率の影響を大きく受け、体積分率が40%以上になると、繊維自体の熱膨張係数とほぼ等しくなり、著しく低い値を示す。さらに体積分率が60%以上になると、アスペクト比が20以上の場合、熱膨張係数はアスペクト比に依らず、ほぼ等しい値を示す。実験データもアスペクト比無限大の計算値とほぼ一致している。横方向の膨張は、マトリックスの繊維方向への膨張が繊維によって抑制されるため大きくなり、体積分率が20%以下ではマトリックス自体より大きな熱膨張係数を示す。これはTandonら[15]によって実証されている。

以下の積層理論で用いる単層板（一方向CFRP）の熱膨張係数と弾性率は等価介在物法から求めた。

##### 4. 3. 2 斜交積層板[11,16]

Fig.4-3に示すように積層板表面がx-y面に平行であり、積層角がx軸に対して $\pm\theta$ の場合の熱膨張係数を、積層角 $\theta$ の関数としてFig.4-4に表す。積層理論から求めた熱膨張係数は積層角全範囲にわたって実験データとほぼ一致しているが、等価介在物法では同一のラミナの中に $+\theta$ と $-\theta$ の層が含まれていると考えており、斜交積層板の実験データとはあまり良い一致はみられない。しかし、両方共にほぼ同様の傾向を示しており、特に $\theta=10\sim 40^\circ$ で負の値を示していることに注意されたい。これは繊維自体の繊維軸方向の熱膨張係数が負であり、繊維が大きな異方性をもつためと考えられる。

Table I. Properties of constituents.

	Young's modulus (GPa)		Poisson's ratio		Coefficient of thermal expansion ( $10^{-6}$ /°C)	
	$E_L$	$E_T$	$\nu_{LT}$	$\nu_{TT}$	$\alpha_L$	$\alpha_T$
Carbon fiber	230	23	0.2	0.4	-0.5	10
Epoxy	3.7		0.38		66	



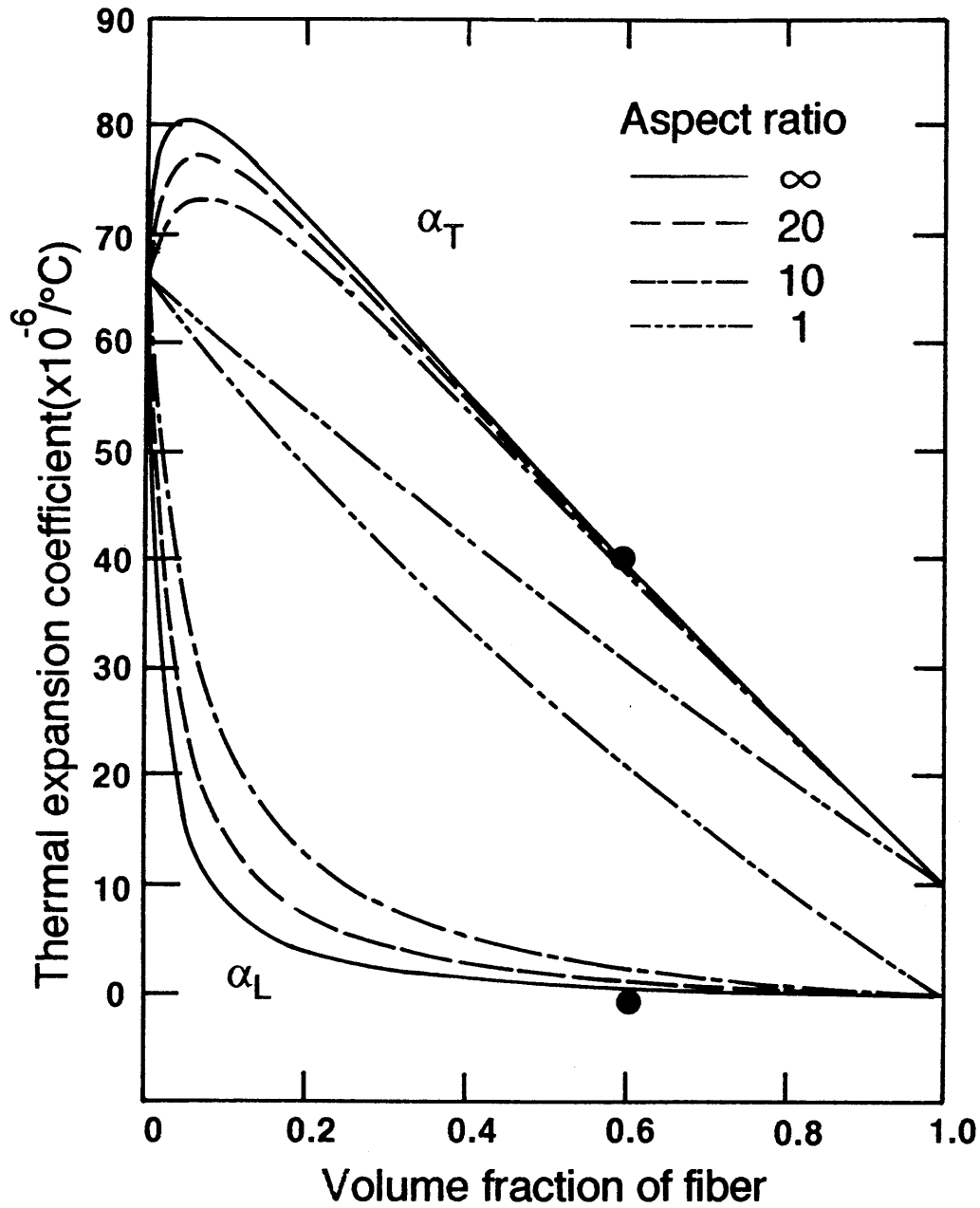


Fig.4-2 Thermal expansion coefficient of unidirectional carbon fiber composite as a function of volume fraction of carbon fiber.  
 ● ; Experimental data of CF/epoxy composite at 25°C.

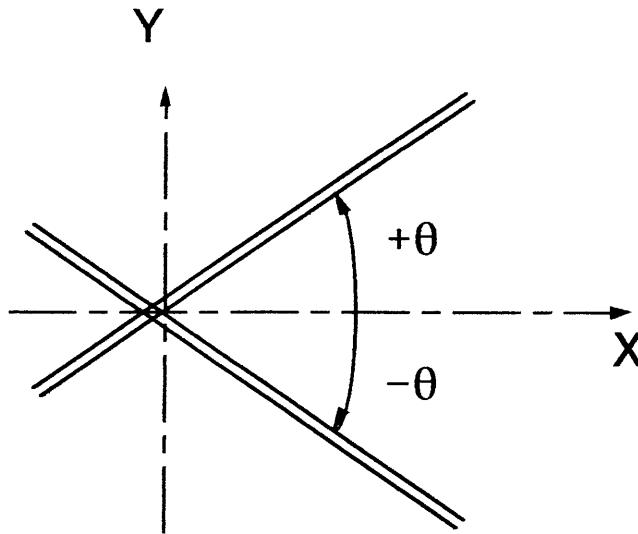


Fig.4-3 The angle-ply laminate and the definition of fiber orientation  $\theta$ . The laminae are stacked parallel to the xy plane.

#### 4. 3. 3 平面ランダム配向

Fig.4-5, 4-6はそれぞれ積層理論及び等価介在物法から求めた平面ランダム配向の積層板の熱膨張係数である。アスペクト比1の場合を除いて、体積分率が高くなると、繊維自体の繊維軸方向の熱膨張係数に近い値を示している。これは横方向に比べ繊維軸方向の弾性率が著しく高いためと考えられる。アスペクト比による変化も、体積分率によって違うが、ある程度のアスペクト比を越えると、熱膨張係数はほぼ一定となる。しかし、等価介在物法から求めた熱膨張係数 (Fig.4-6) は、体積分率の増加とともに積層理論による値と段々差がでて来て、 $V_f = 100\%$ では、球の場合高い値を、繊維の場合は低い値を示す。特に $V_f = 80\%$ 以上では繊維自体の熱膨張係数( $-0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )より低い値が現れている。また疑似等方性積層板 ( $0 / \pm 45 / 90$ )<sub>6s</sub>による実験データも等価介在物法より積層理論から予測した理論値と一致する。これが等価介在物法を、炭素繊維が配向分布をもつ場合に適用するときの矛盾

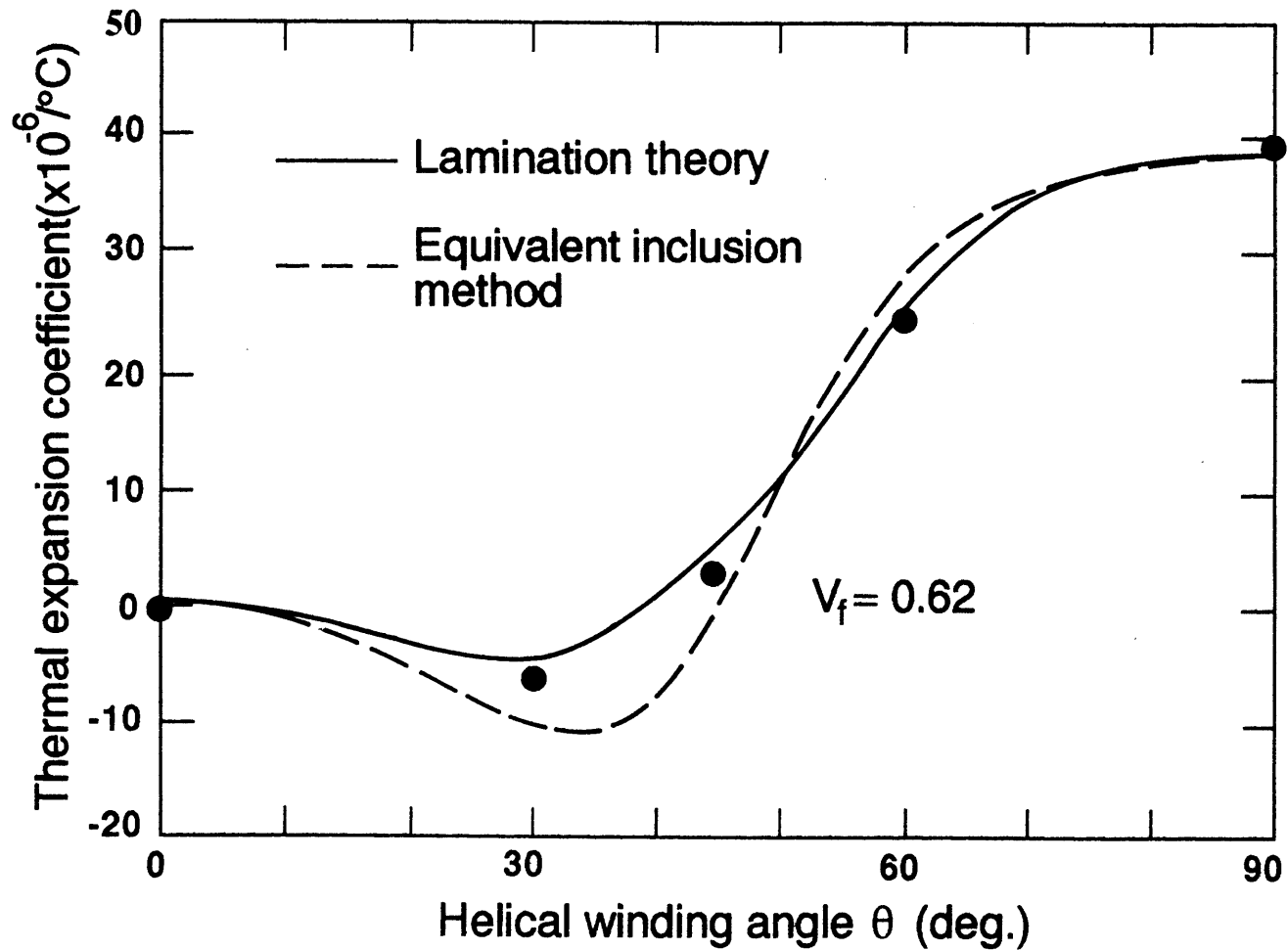


Fig.4-4 Thermal expansion coefficient,  $\alpha_x$ , in a angle ply laminate as a function of helical winding angle  $\theta$ . ●; Experimental data of CF/epoxy composite at 25°C.

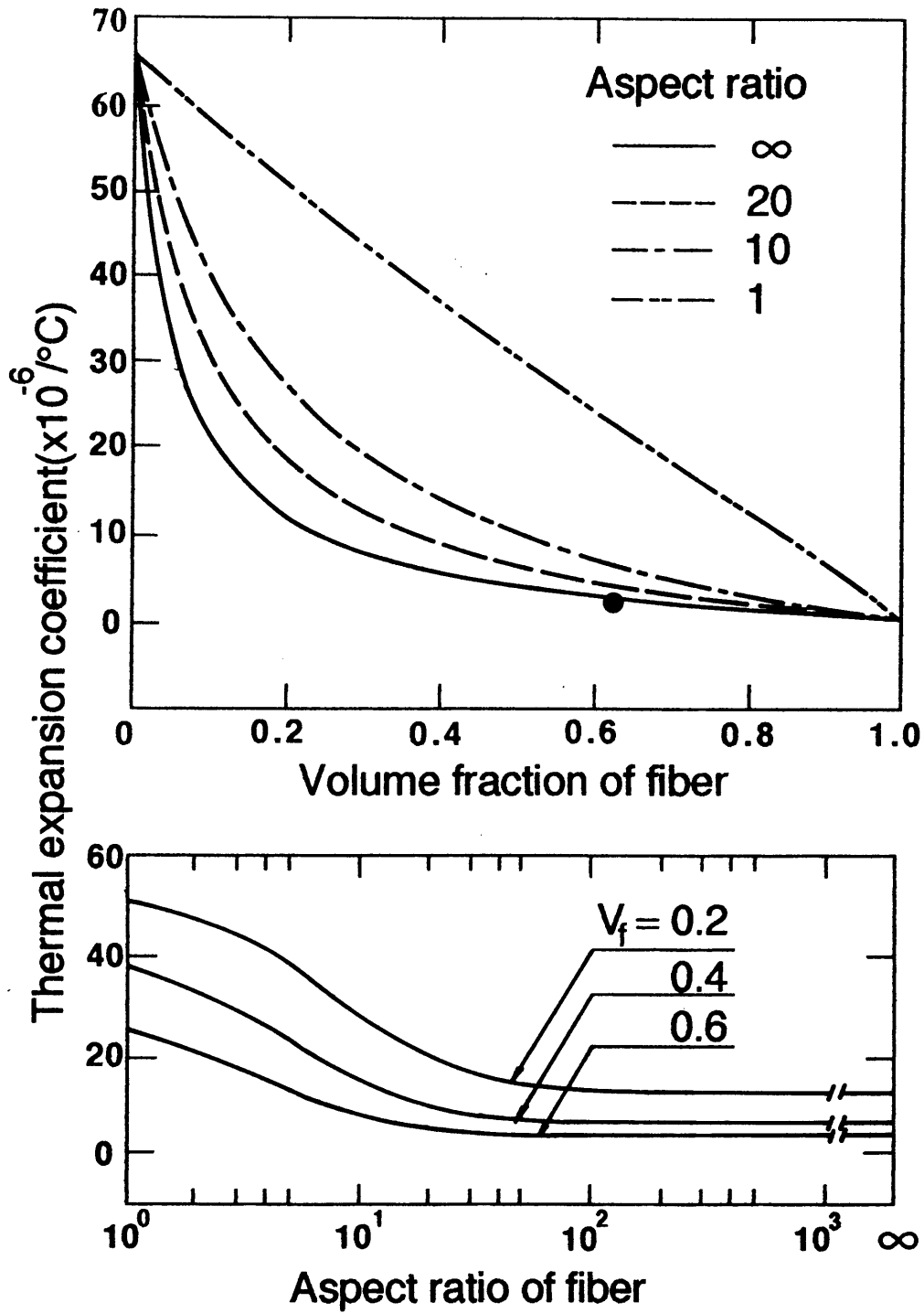


Fig.4-5 Thermal expansion coefficient of composite in which carbon fibers are plane-randomly oriented predicted by lamination theory: (a) as a function of of volume fraction of fiber; (b) as a function of aspect ratio of fiber. ●; Experimental data of quasi-isotropic laminate,  $(0/\pm 45/90)_{6s}$  at 25°C.

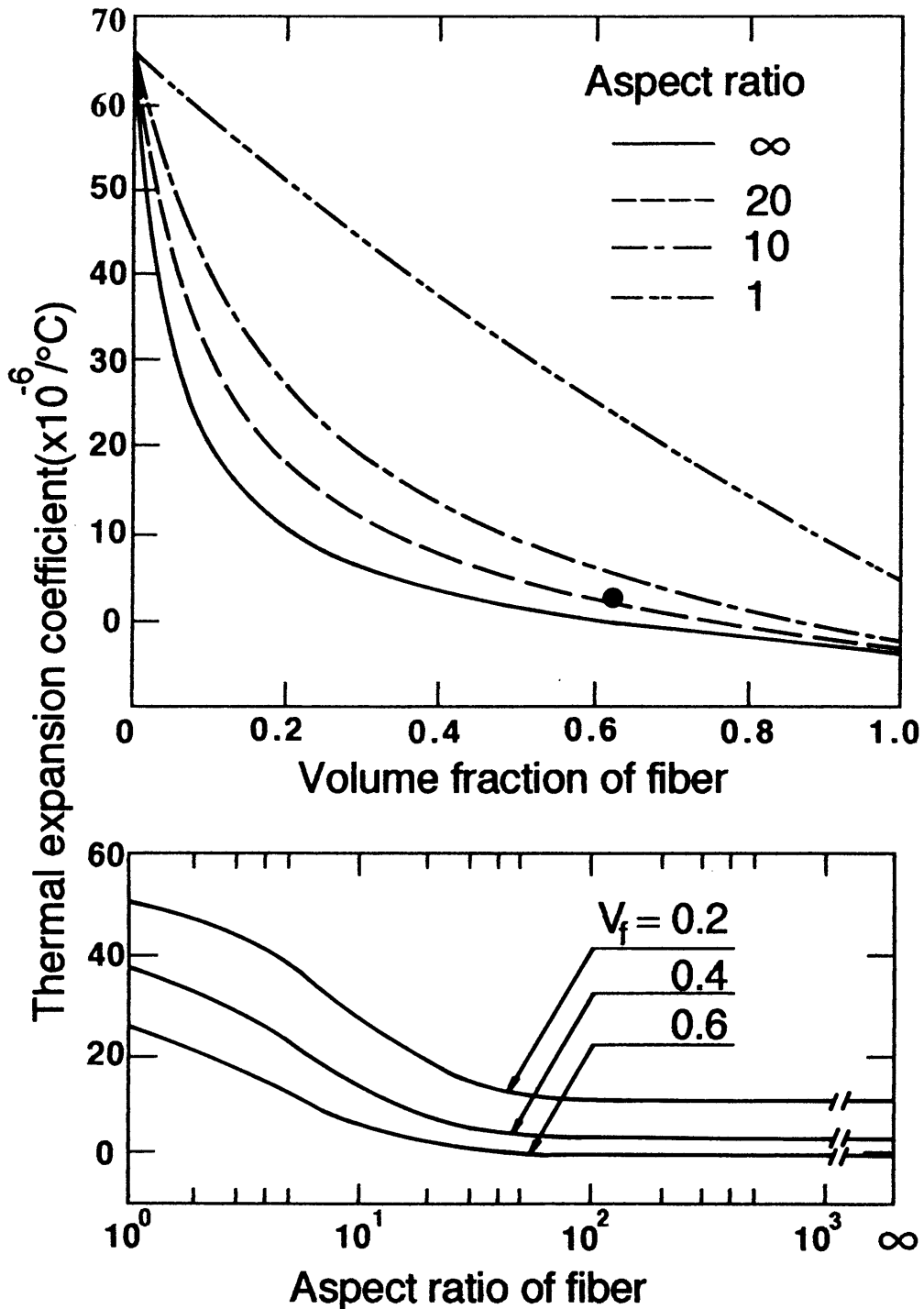


Fig.4-6 Thermal expansion coefficient of composite in which carbon fibers are plane-randomly oriented predicted by equivalent inclusion method: (a) as a function of of volume fraction of fiber; (b) as a function of aspect ratio of fiber. ●; Experimental data of quasi-isotropic laminate,  $(0/\pm 45/90)_{6s}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

であり、適用限界は体積分率に依存すると考えられる

次に、繊維の方向がFig.4-7aのように $-\beta \leq \theta \leq \beta$ の間に分布しており、さらにこの分布が $-\beta$ から $+\beta$ にわたってFig.4-7bのように一定である場合を考える。短繊維複合材を射出または押し出し成形する場合、このような繊維配向の乱れが考えられる。これを分布限界 $\beta$ の関数として、炭素繊維複合材の熱膨張係数を積層理論を用いてFig.4-8に示す。Fig.4-4の斜交積層板でも述べたように、X方向（Fig.4-3, 4-7参照）の熱膨張係数は、繊維自体の繊維軸方向の小さくて負の熱膨張係数、及び炭素繊維の熱膨張係数と弾性率の異方性（横等方性）のため、 $\beta$ の増加とともに最初減少してから増加する。 $\beta$ が $25^\circ$ 以下の場合、アスペクト比が大きいと、横方向（Y）の膨張はより大きくなるが、 $\beta$ がある臨界値を越えると、アスペクト比の増加とともに低い値を示す。 $\beta = 0^\circ$ の場合は一軸配向の熱膨張係数と同じで、 $\beta = 90^\circ$ の場合はFig.4-5に示した平面ランダム配向と同じになる。積層理論および等価介在物法から求めた熱膨張係数を、 $\beta$ の関数としてFig.4-9に比較する。 $\alpha_x$ は $\beta > 50^\circ$ 、 $\alpha_y$ は $\beta > 20^\circ$ で積層理論の方が高い値を示しているが、この差は、等価介在物法を用いて炭素繊維配向分布複合材料の熱膨張係数を予測する際の矛盾である。Fig.4-9の $\alpha_z$ は等価介在物法から求めた値である。しかし、炭素繊維が配向分布しているとき等価介在物法による熱膨張係数の解析は矛盾を生じるといっても、ここでの分布限界 $\beta$ の関数による値の差は、x方向（Fig.4-7a）の場合は約 $10^\circ$ 、y方向の場合は約 $20^\circ$ 以下でほとんど変わらない。x方向の熱膨張係数を、 $\beta$ が $35^\circ$ まで変化した場合を取り上げFig.4-10に示す。 $\beta$ が $10^\circ$ で等価介在物法と積層理論による熱膨張係数の差は約 $0.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、熱膨張係数測定時の誤差を考慮すると、無視できる。しかし $\beta$ がこれらの角度を越えると、 $\beta$ の増加とともに、また体積分率が高くなるにつれて積層理論との差が段々大きくなっている。

配向分布している複合材の熱膨張係数を等価介在物法から予測する様々の理論では、繊維を等方性と仮定し、炭素繊維複合材に関しては言及していない。これは炭素繊維の大きな異方性のため、Fig.4-6, 4-9のような結果が生

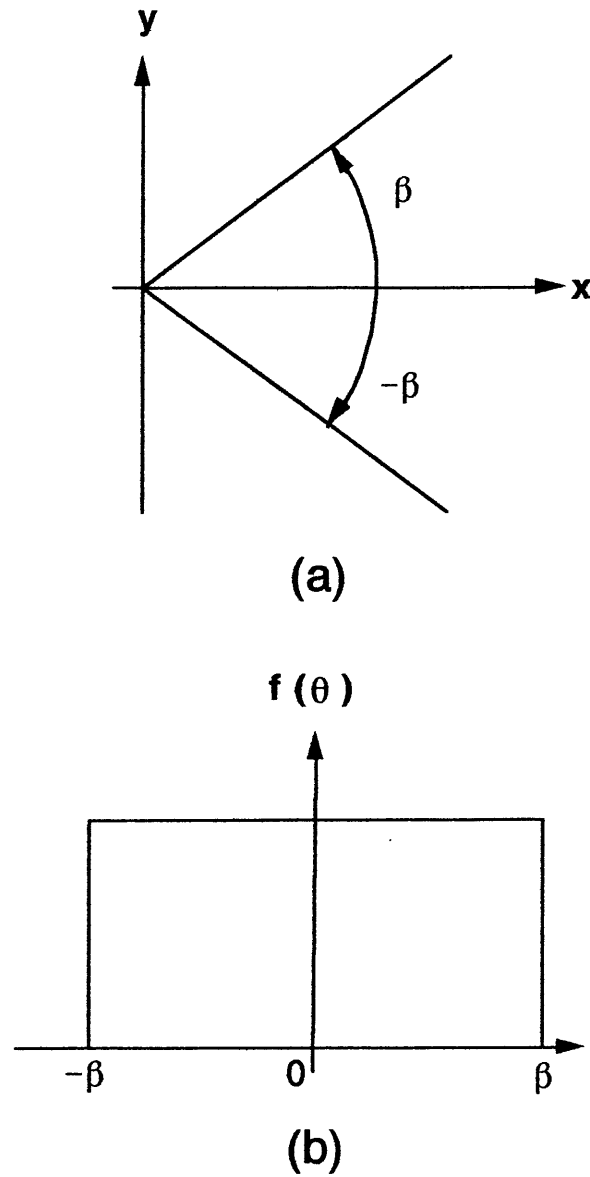


Fig.4-7 (a) Fiber orientation limit angle  $\beta$ , and (b) the probability of orientation distribution.

ずるためと考えられる。そこでまず理論的にはなんら矛盾を生じない等方性のガラス繊維について、積層理論と等価介在物法から複合材の熱膨張係数を予測しそれらを比較する。Fig.4-11は等方性のガラス繊維が平面ランダム配向している場合の計算結果である。積層理論による熱膨張係数（実線； $\alpha_L^P$ ）

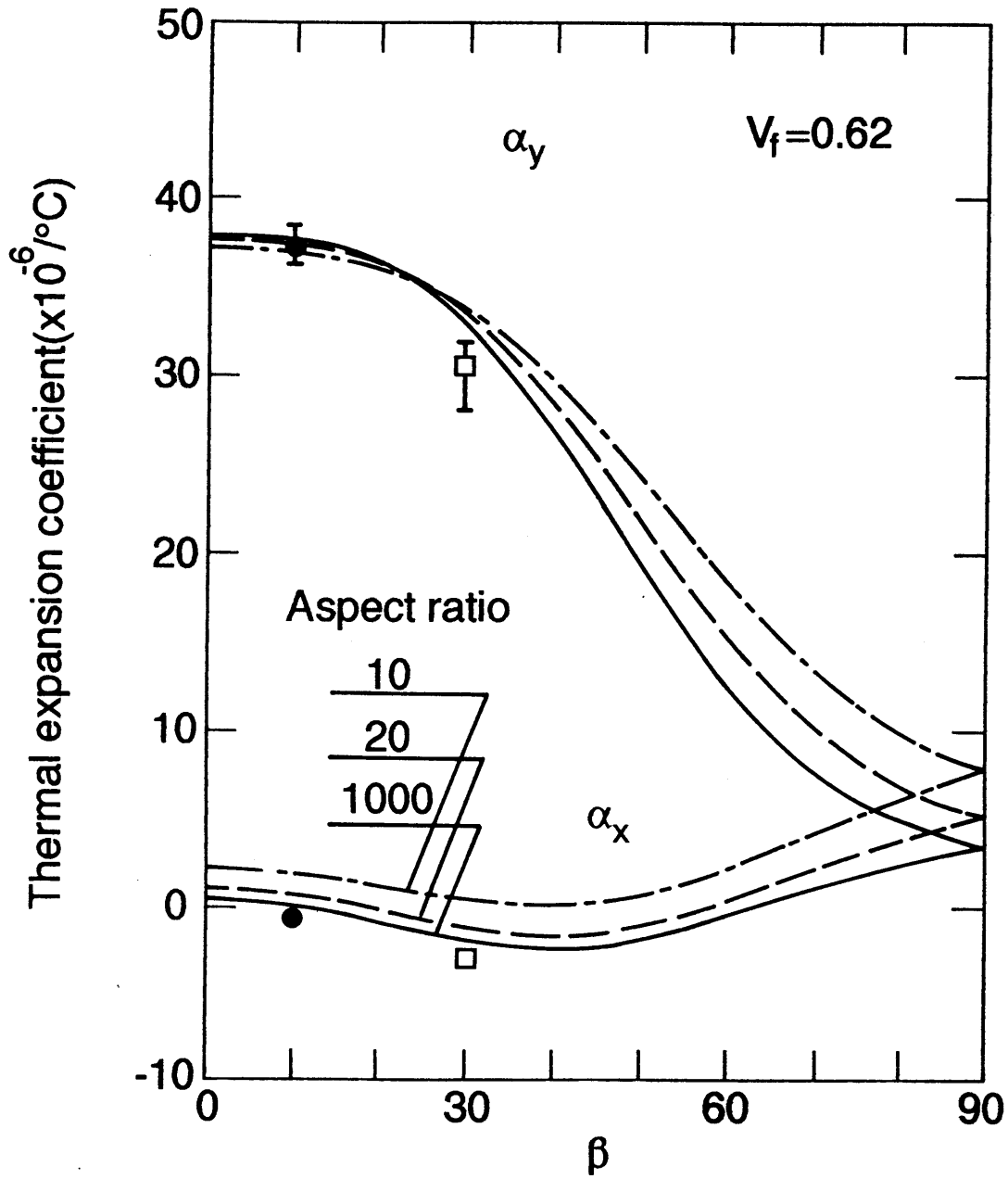


Fig.4-8 Thermal expansion coefficient of composite as a function of orientation limit angle  $\beta$  calculated by lamination theory.  
 ● ; Experimental data of  $(0/\pm 2/\pm 4/\pm 6/\pm 8/\pm 10)_s$ , and  
 □ ; of  $(0/\pm 5/\pm 10/\pm 15/\pm 20/\pm 25/\pm 30)_s$  laminate.



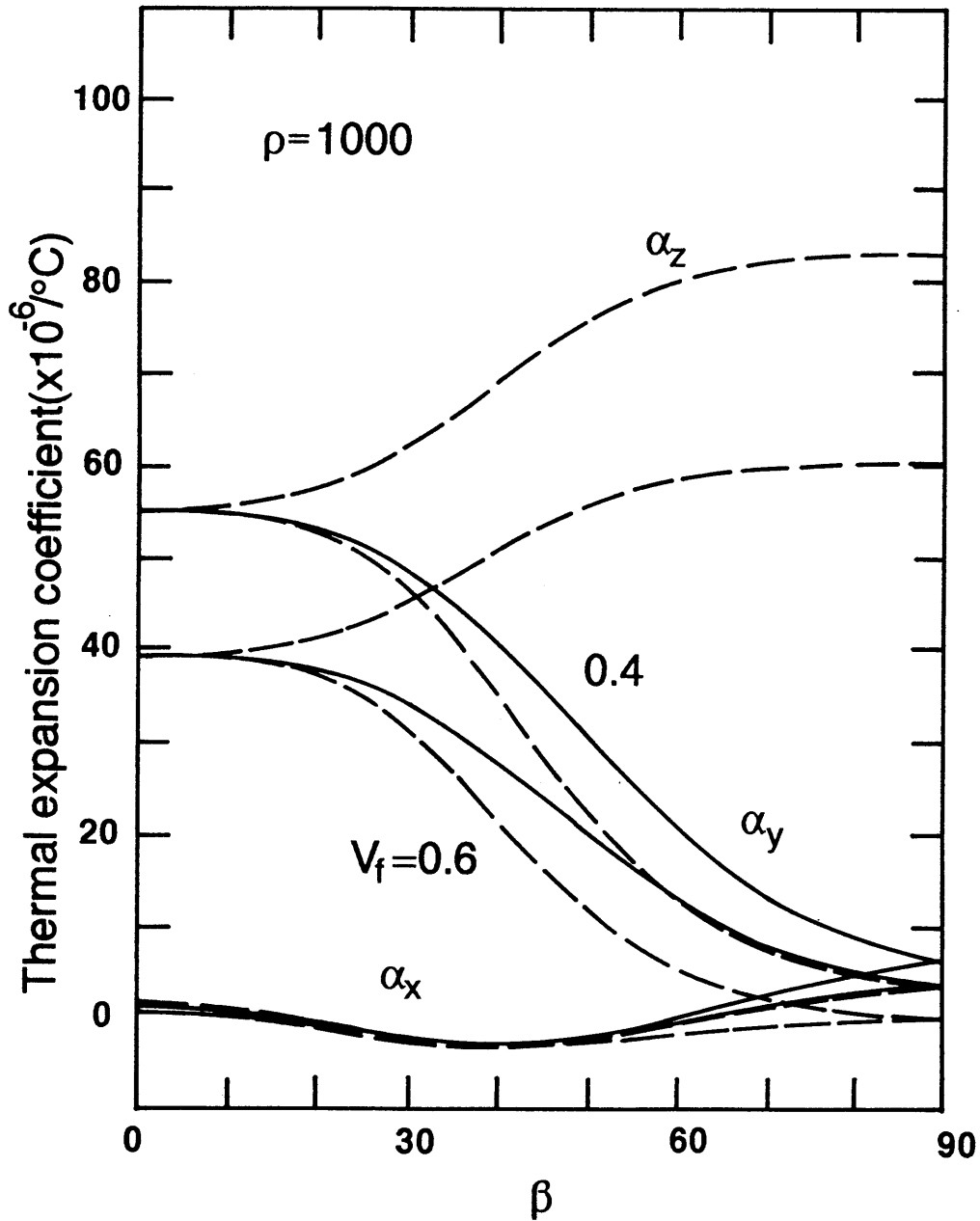


Fig.4-9 Thermal expansion coefficient of composite reinforced with carbon fiber of aspect ratio  $\rho=1000$  as a function of orientation limit angle  $\beta$ . ——— : Lamination theory, - - - ; equivalent inclusion method.

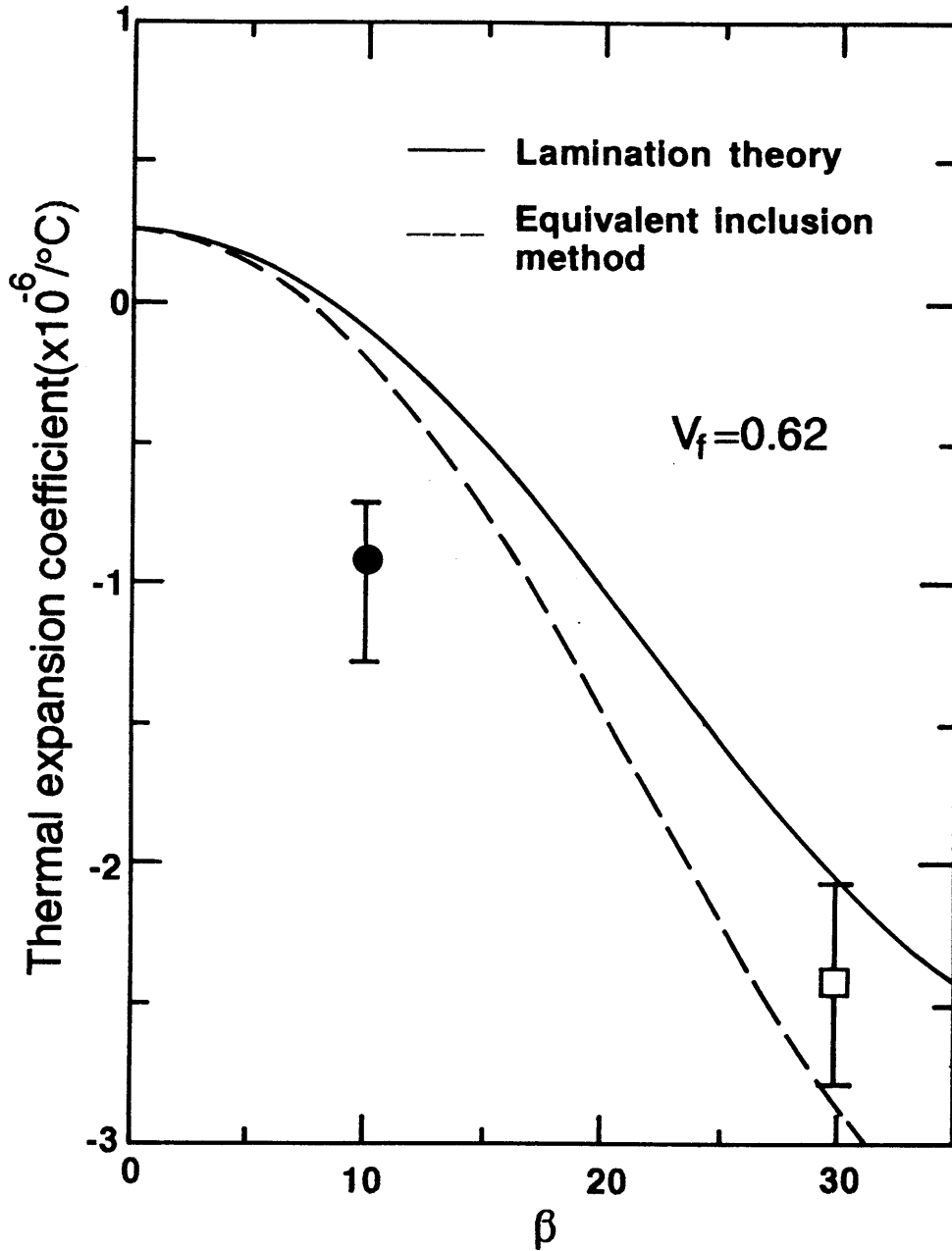


Fig.4-10 Thermal expansion coefficient of carbon fiber reinforced composite as function of orientation limit angle  $\beta$  ( $0 \leq \beta \leq 35$ ). Aspect ratio of carbon fiber  $\rho$  is 1000. ●, □; Experimental data referred to Fig.4-8.

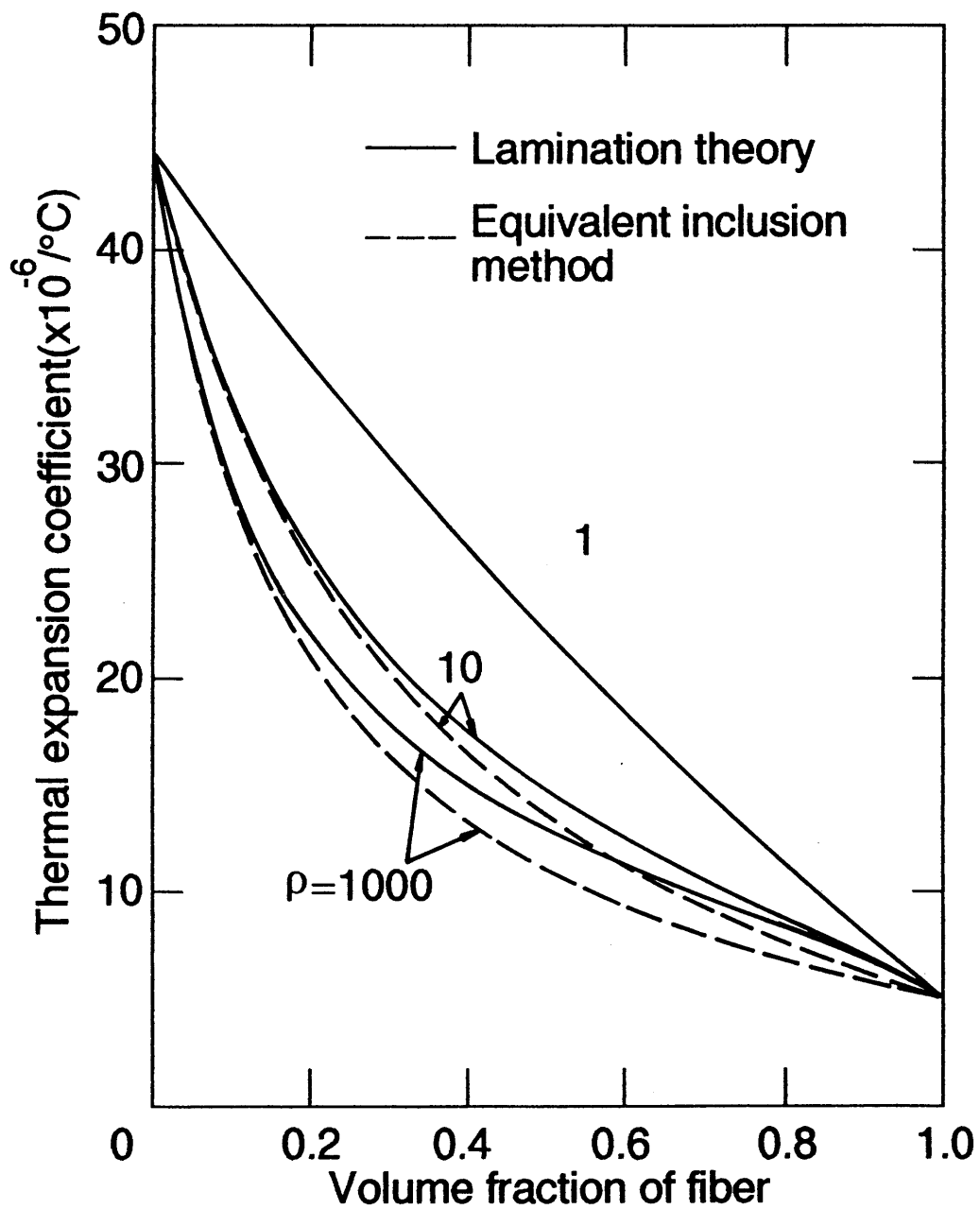


Fig.4-11 Thermal expansion coefficient of a glass fiber/epoxy composite as a function of volume fraction of glass fiber.

と等価介在物法による熱膨張係数（破線； $\alpha_E^P$ ）との差は、体積分率及びアスペクト比によって異なる。その差（ $\alpha_L^P - \alpha_E^P$ ）を繊維の体積分率の関数としてFig.4-12に比較した。Fig.4-12でガラス複合材の場合（実線），体積分率60%付近に最大値をもつが，炭素繊維複合材の場合（破線）はほぼ直線的に増加している。しかし，その差は  $V_f = 80\%$ 程度まで炭素繊維複合材の方が小さい。すなわち一方向繊維複合材を積層した複合材と，同一層中の繊維が配向分布をもつ複合材との差は，ガラス複合材についてFig.4-11によって与えられる。これに対して炭素繊維複合材の場合，等価介在物法と理論的に矛盾を含まない積層理論による予測値との差（Fig.4-5と4-6及び4-9）は，ガラスの場合と比べて小さく，熱膨張係数を測定するときの誤差を考慮すると，この差は無視できる。したがって繊維体積分率が小さい範囲では，炭素繊維が同一層中で配向分布をもつ複合材料の熱膨張係数は，実用的には積層理論または等価介在物法によって近似できるといえる。また体積分率が一般のプリプレグのように60%を越えても繊維の配向分布角度が $10^\circ$ （x方向）または $20^\circ$ （y方向）以下であれば，上記と同様に等価介在物法による熱膨張係数の予測が可能となる。

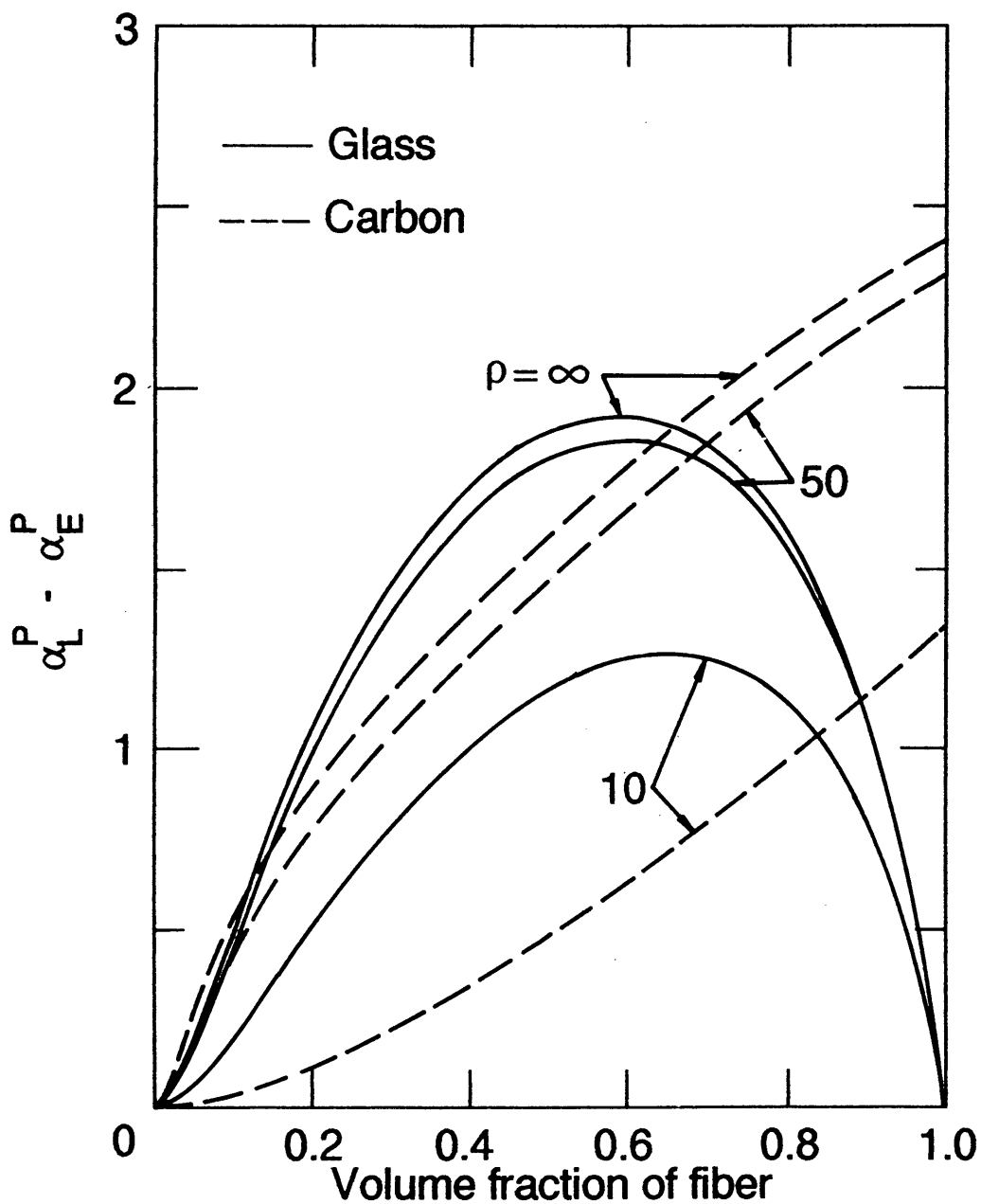


Fig.4-12 Difference between the thermal expansion coefficients of the composites reinforced with plane-randomly oriented fibers predicted by lamination theory ( $\alpha_L^P$ ) and by equivalent inclusion method ( $\alpha_E^P$ ) as a function of volume fraction of fiber.

#### 4. 4 結 言

積層理論は単層板の性質から積層板の性質を予測するために有効であり、等価介在物法は繊維とマトリックスの性質から複合材料の性質を予測するために有効である。したがって一方向繊維複合材（単層板）の熱膨張係数と弾性率を等価介在物法によって予測し（Fig.4-2），それを種々の方向に積層した積層複合材料の熱膨張係数は積層理論によって予測できる（Fig.4-3）。すなわち、積層理論は、繊維の配向分布を一方向繊維複合材（単層板）の配向分布で近似するものである。

一方、等価介在物法は同一層中の繊維が配向分布をもつ場合にも適用できる。但し、炭素繊維のように大きな異方性をもつ繊維が配向分布している場合には、繊維体積分率が大きく、配向分布関数 $\beta$ が増加すると、矛盾が生ずる（Fig.4-6, 4-9）。しかしx方向の熱膨張係数に対して約 $10^\circ$ ，y方向に対して約 $20^\circ$ 以下では、体積分率が62%で高くなっても等価介在物法による予測は可能になると考えられる。

積層理論と等価介在物法による熱膨張係数予測値の差（ $\alpha_L^P - \alpha_E^P$ ）は、配向の異なる繊維間の相互作用によるものである。この差は、理論的に正しい予測を与える等方性のガラス繊維の場合（Fig.4-11, 4-12実線）と比べて、繊維体積分率80%以下では炭素繊維複合材（Fig.4-12破線）の方が小さい。したがって繊維の配向分布角度が小さく（Fig.4-10）繊維体積分率が低い場合（例えばFig.4-9で $V_f = 0.4$ の場合），積層理論と等価介在物との差は比較的小さく、熱膨張係数の測定精度を考慮すると、積層理論、等価介在物法ともに十分実用的な予測を与えるものと考えられる。

## 参考文献

1. 村山和永, 田中豊喜, 材料, 25(1976), 417.
2. T. Ishikawa and H. Fukunaga, "*Proc. of the 3rd apan-U.S. Conference on Composite Materials*", Tokyo, (1986), 701-708.
3. J.D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc., London Ser. A*, 241(1957), 376-396.
4. K. Takahashi, K. Harakawa and T. Sakai, *J. Compos. Mater.*, 14(suppl.) (1980), 144-159.
5. 京野哲幸, 高橋清久, 材料, 38(1989), 307-311.
6. Y. Takao, *Report of Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu Univ.*, Vol.31(97), (1983), 15-27.
7. T. Ishikawa, K. Koyama and S. Kobayashi, *J. Compos. Mater.*, 12(1978), 153-168.
8. Y. Takao and M. Taya, *Trans. ASME J. Appl. Mech.*, 52(1985), 806-810.
9. Y. Takao and M. Taya, *J. Compos. Mater.*, 21(1987), 140-156.
10. W.J. Craft and R.M. Christensen, *J. Compos. Mater.*, 15(1980), 2-20.
11. M. Uemura, H. Iyama and Y. Yamaguchi, *J. Thermal Stresses*, 2(1979), 393-412.
12. Y. Takao, private communication.
13. R.M. Jones, "*Mechanics of Composite Materials*", (1975), McGraw-Hill, New York, chap. 2.
14. P.K. Mallick, "*Fiber-Reinforced Composites*", (1988), Dekker, New York & Basel, chap.3.
15. G.P. Tandon and A. Chatterjee, *J. Mater. Sci.*, 26(1991), 2759-2764.
16. A.A. Fahmy and A.N. Ragai, *J. Appl. Phys.*, 41(1970), 5112-5115.
17. 高橋清久, 原川和久, 伴菊夫, 酒井哲也, 繊維学会誌, 39(1983), 349-355.

ここでは Eshelby のテンソルを 6 行 6 列で表示する. Fig.4-1a のように充填材を回転楕円体,

$$\frac{x_1^2}{a^2} + \frac{x_2^2}{a^2} + \frac{x_3^2}{c^2} \leq 1 \quad (4-A1)$$

とすると, Eshelby のテンソル  $T_{ij}$  は次式で与えられる. ただし,  $\rho$  は楕円体のアスペクト比 ( $\rho = c/a$ ),  $\nu$  はマトリックスのポアソン比を表す.

$$\left. \begin{aligned} T_{11} = T_{22} &= \left\{ \left[ -4(1-2\nu)\rho^2 + 13 - 8\nu \right] K \right. \\ &\quad \left. + (10 - 8\nu)\rho^4 - (19 - 8\nu)\rho^2 \right\} / M \\ T_{33} &= 8 \left\{ \left[ 2(2-\nu)\rho^2 - 1 + 2\nu \right] K \right. \\ &\quad \left. - (5 - 2\nu)\rho^2 + 2(1-\nu) \right\} / M \\ T_{12} = T_{21} &= \left\{ \left[ 4(1-2\nu)\rho^2 - 1 + 8\nu \right] K \right. \\ &\quad \left. + (2 - 8\nu)\rho^4 - (1 + 8\nu)\rho^2 \right\} / M \\ T_{13} = T_{23} &= 4 \left\{ - \left[ 2(1+\nu)\rho^2 + 1 - 2\nu \right] K \right. \\ &\quad \left. + 2\nu\rho^4 + (3 - 2\nu)\rho^2 \right\} / M \\ T_{31} = T_{32} &= 4 \left\{ - \left[ 2(1-2\nu)\rho^2 + 1 + 4\nu \right] K \right. \\ &\quad \left. + (3 - 4\nu)\rho^4 + 4\nu \right\} / M \\ T_{44} = T_{55} &= 8 \left\{ - \left[ (1+\nu)\rho^2 + 2 - \nu \right] K \right. \\ &\quad \left. + (1-\nu)\rho^4 + 3\nu\rho^2 + 4(1-\nu) \right\} / M \\ T_{66} &= 2 \left\{ - \left[ 4(1-2\nu)\rho^2 - 7 + 8\nu \right] K \right. \\ &\quad \left. + (6 - 8\nu)\rho^4 - (9 - 8\nu)\rho^2 \right\} / M \end{aligned} \right\} \quad (4-A2)$$

ここで



$$K = \begin{cases} \rho \cos h^{-1} \rho \sqrt{\rho^2 - 1} & (\rho > 1) \\ \rho \cos h^{-1} \rho \sqrt{1 - \rho^2} & (\rho < 1) \end{cases} \quad (4-A3)$$

である。また、充填材が球 ( $a = c$ ) の場合には、

$$\left. \begin{aligned} T_{11} = T_{22} = T_{33} &= \frac{7 - 5\nu}{15(1 - \nu)} \\ T_{12} = T_{13} = T_{21} = T_{23} = T_{31} = T_{32} &= \frac{1 - 5\nu}{15(1 - \nu)} \\ T_{44} = T_{55} = T_{66} &= \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)} \end{aligned} \right\} \quad (4-A5)$$

となる。

## 第5章

炭素繊維／PEEKコニングルド複合材料の

熱膨張係数

## 5. 1 緒言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の熱膨張係数 (CTE) は繊維方向で著しく小さい特長をもち、これらに関するCTEの研究は厳しい熱的環境にさらされる宇宙関連機器の寸法安定性や内部残留応力、その結果起こりうる熱劣化などに関連して特に重要となっており[1]、幅広く研究されてきた[2-11]。

CFRPの繊維方向CTEは、マトリックスの高いCTEに影響されず、ほぼゼロに近い値を有する。これは異方性の炭素繊維が、繊維方向で高い弾性率及び負のCTEを示すためである。またCFRPの繊維方向は温度変化に伴って変化するCTEを表わし、これは従来のCF/エポキシ複合材料だけでなく[7, 8]、先端複合材料として注目されている[12] CF/PEEK複合材料[9, 10]に対しても同様に現れる現象である。特に、 $-50^{\circ}\text{C}$ 付近で極小値をもつU字型の温度依存性を示すと報告されている[8-10]。

CF/PEEK複合材料では、PEEK樹脂の炭素繊維間への含浸を容易にし、ドレープ性を高めるために、プリプレグに代わる方法としてコミングルド糸を用いた成形法が検討されている[13, 14]。コミングルド糸から作製した複合材料は炭素繊維の一軸配列性が劣り、繊維に撚りがかかっているため、配向分布をもつ。一方向CFRPのCTEは、炭素繊維配向分布複合材料のCTEの理論的予測においても非常に重要であり、CF/PEEK複合材料の温度変化に対するCTEの変化を明白にする必要がある。

本章では炭素繊維/PEEKプリプレグから作製した一方向及び二方向複合材料のCTEの温度依存性を測定し、コミングルド糸を用いて作製した一方向及び二方向コミングルド複合材料と比較する。また一方向プリプレグ複合材料のCTEの温度依存性から、炭素繊維の力学異方性と配向分布に基づいて、複合材料のCTEの理論的予測の可能性についても検討を加える。

## 5. 2 実 験

### 5. 2. 1 試 料

種々の炭素繊維／PEEK複合材料を用いて熱膨張係数を測定した。Table I に使用した試料を示す。プリプレグ複合材料はAPC-2 (AS4, ICI社製) を用いて作製した。APC-2中の炭素繊維は米国Hercules社製のAS-4 (PAN系, 東レ製トレカT300相当) であり, PEEK樹脂は150Gを用いた。コミングルド複合材料は, 炭素繊維とPEEKフィラメントからなるコミングルド糸 (フランス Schappe社製, シャップスパン 1800d) を用いて成形した。コミングルド糸中の炭素繊維はドイツ Enka社製のもので, 東レ製トレカT300に相当する物性を持ち, PEEK繊維は, ICI社製の樹脂(150G)をドイツのHöchst社が紡糸したものである。コミングルド糸は, 炭素繊維とPEEK繊維をストレッチブレーキング法により長さ約12cmに切断して紡績したもので, 熱プレス成形により PEEK繊維は融けてマトリックスになる。コミングルド糸における炭素繊維の体積分率は63%であるが, PEEK糸との織布では60%になる。

一方向コミングルド複合材料は経糸としてコミングルド糸, 緯糸として PEEK糸 (帝人社製 70d) を用いた平織布を積層したものであり, 二方向コミングルド複合材料は経糸, 緯糸ともにコミングルド糸を用いた。但し, 二方向コミングルドの場合, 1インチ当たりの織密度が経糸 (17.5本) の方が緯糸 (13.5本) より高い (Fig.5-1)。また二方向コミングルドは成形のとき, 樹脂の流れによって織密度の低い緯糸の配列が乱れやすいため, 測定値のばらつきが大きかったが, 実験では経糸と緯糸がほぼ90°の角度をもっている部分から試料を切り出して測定に臨んだ。特にコミングルド複合材料は, ボイドが発生しやすいために, プリプレグ複合材料より高い圧力をかけて成形した。プリプレグ複合材料の成形圧力  $6 \text{ kg/cm}^2$  に対して一方向コミングルドの場合は約3倍, 二方向コミングルドの場合は約10倍とした。複合材料の寸法は (100~150) mm × 5mm × 2mmとし, 長さ (100mm~150mm) 方向に沿って熱膨張係数を測定した。但し, No.1のPEEK樹脂 (住友ベークライト社製) は厚さ1mmの平板を用いたため, 試料の寸法を 200mm × 4mm × 1mmとし

Table I. Specimens used in the experiment.

Specimen number	Specimen	Layup relative to CTE direction	Volume fraction of carbon fiber	No. of plies
1	PEEK	-----	-----	-----
2	U-D Prepreg	0°		
3	U-D Prepreg	90°	62	16
4	2-D Prepreg	(0°/90°) <sub>4s</sub>		
5	2-D Prepreg	(90°/0°) <sub>4s</sub>		
6	U-D Commingled	0°	60	18
7	U-D Commingled	90°		
8	2-D Commingled	Warp direction		
9	2-D Commingled	Weft direction	63	14

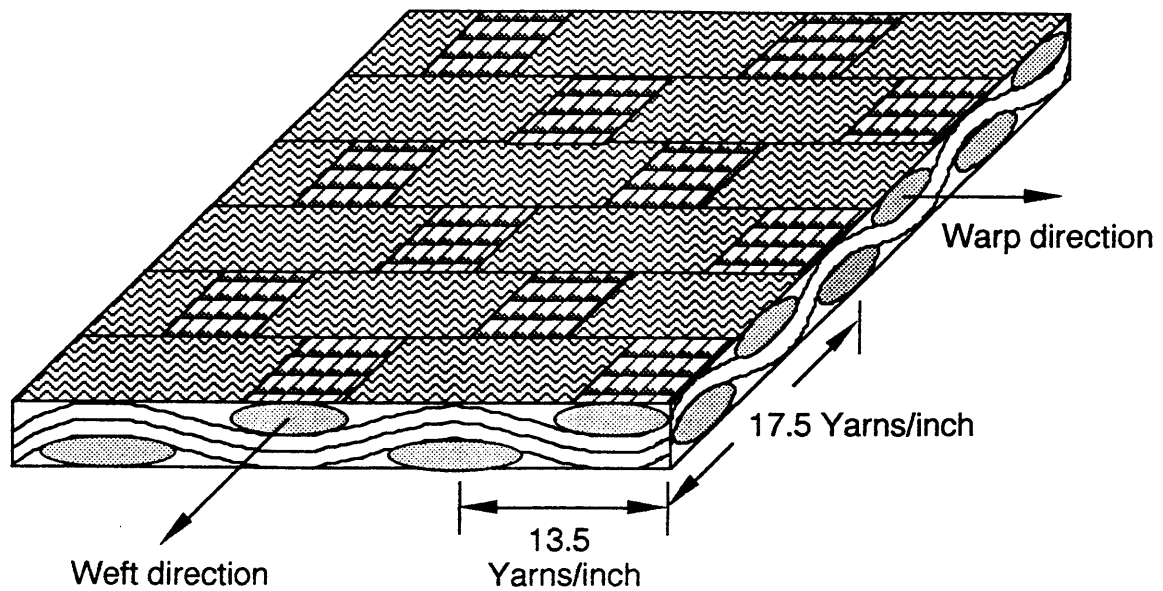


Fig.5-1 2-Dimensional(2-D) commingled composite.

た。主な成形方法は第2，3章を参照されたい。

#### 5. 2. 2 測定方法

TMA-120C（セイコー電子工業社製）を用いて測定を行った。TMA測定の概略図をFig.5-2に示す。測定温度範囲は-150℃から200℃まで、または0℃から200℃までとし、昇温速度は2℃/minとした。試験片は測定時以外はデシケータ中に保管し水分の影響を極力排除するように注意した。また測定を開始する前にもPEEK樹脂のTg（Tg=145℃）より20～30℃高い温度で約15分間加熱して水分及び成形時の内部歪などを取り除いた後、液体窒素を用いて8℃/minの速度で降温した。この降温速度は自然冷却した場合の室温付近までの平均速度である。-150℃まで冷却し、温度が安定してから窒素ガス雰囲気下で測定を開始した。

炭素繊維複合材料の繊維方向熱膨張係数は圧縮ロッドとして使用した石英ガラス（Fig.5-2）より小さいため、石英ガラスの熱膨張を補正する必要がある。

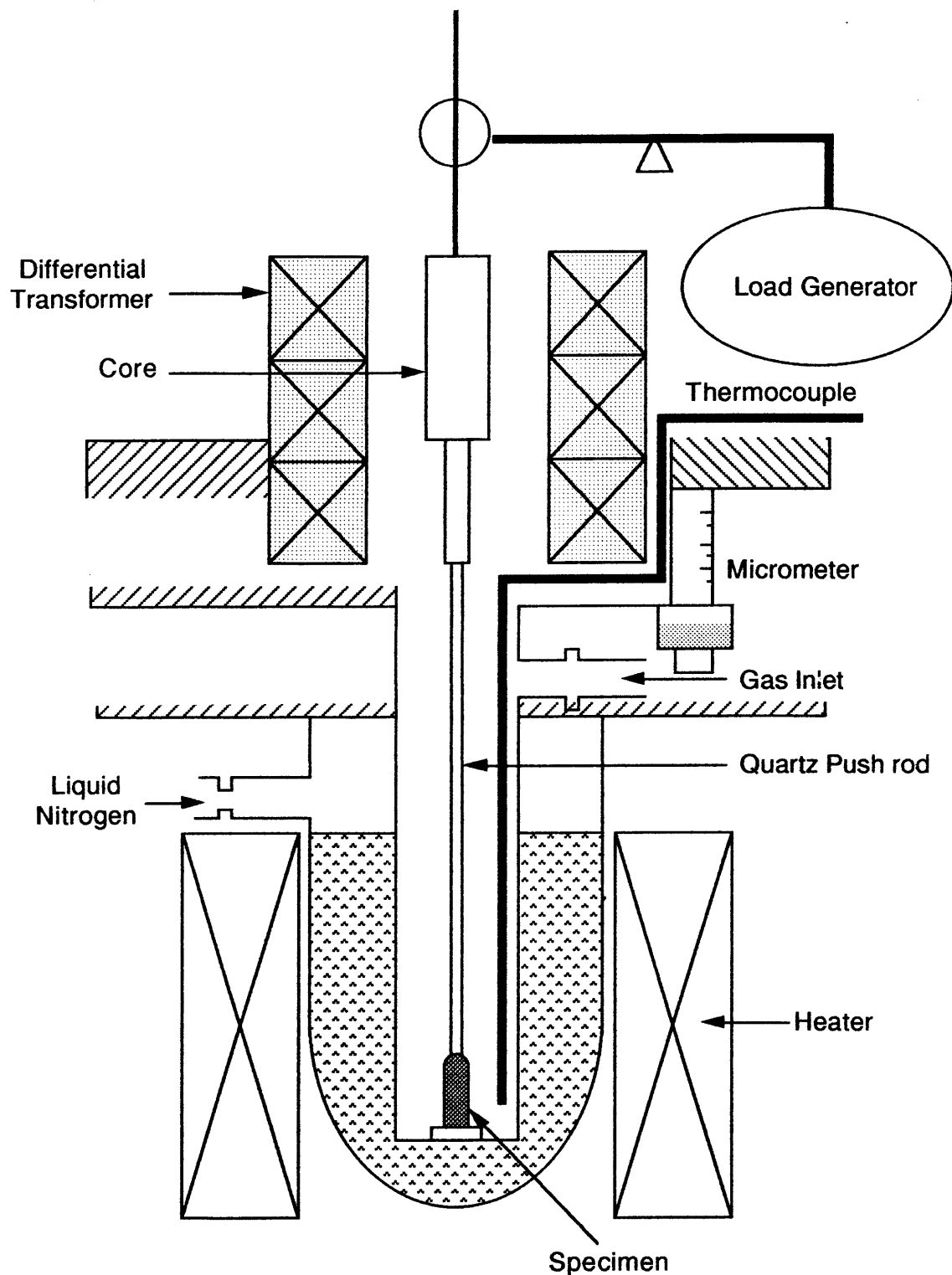


Fig.5-2 Schematic diagram of Thermomechanical Analyser

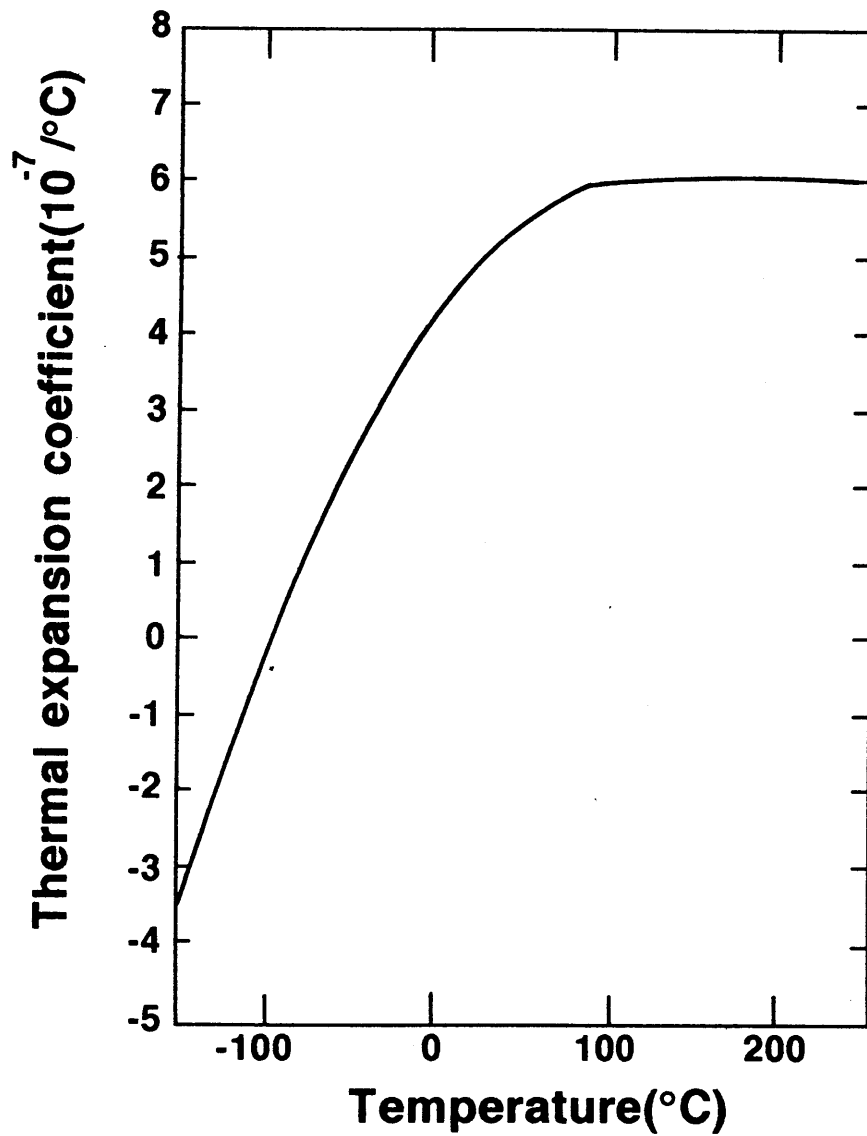


Fig.5-3 Thermal expansion coefficient of fused silica[19].



る。Fig.5-3は石英ガラスの温度に対する熱膨張係数の変化であり、次式のよ  
うに示すことができる[15]。

$$\alpha (-190 \sim 20^{\circ}\text{C}) \\ = (4.339 \times 10^{-1} + 3.098 \times 10^{-3} T - 1.432 \times 10^{-5} T^2) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha (20 \sim 730^{\circ}\text{C}) \\ = (5.745 \times 10^{-1} + 3.687 \times 10^{-4} T - 1.034 \times 10^{-6} T^2) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$$

したがって温度変化による試料の長さの変化を検出した後、上式を用いて石  
英ガラスの熱膨張を補正した。測定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で最小二乗法により直  
線で近似して各々の温度での熱膨張係数を求めた。

理論計算に用いたPEEK樹脂の弾性率は、DMS200粘弾性測定装置（セイコ  
ー電子工業社製）を用いて測定し、熱膨張係数と同様に測定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲  
で最小二乗法によって各々の温度での値を求めた。

### 5. 3 結 果

一方向複合材料（試料 No.2, 6）の繊維方向熱膨張係数を、0℃から 200℃の温度範囲で、同じ試料を用いて5回まで繰り返し測定を行った（Fig.5-4, 5-5）。最初の測定では一方向プリプレグ（Fig.5-4, ○），一方向コミングルド（Fig.5-5, ○）ともにばらつきが大きく、Tg付近で著しく低下する傾向を示したが、2回目以降の測定ではTg付近での顕著な減少が表われなくなり、1回目よりばらつきも少なく、安定したデータが得られた。これはTg以上に温度を上げたことにより、成形時の試料に残存する内部歪が解放され、それが1回目のCTEとして現われたものと考えられる。しかし同じ一方向複合材料であってもTg付近での熱膨張係数は大きな差があり、プリプレグはTgの前後でほとんど一定であったが、コミングルドは著しく低下する熱膨張係数を示した。

熱膨張係数の安定化は、繰り返し測定だけでなく、高温域での熱処理によっても得られる。Fig.5-6にTg以下（135℃）と以上（170～180℃）の温度で熱処理を行った場合の測定結果を示す。これらは5つ以上の異なる試料を用いて測定した結果の平均値である。熱処理していない試料（○）及び135℃で30分間熱処理した試料（■）はTg付近で極小値をもち、ばらつきが大きいが、180℃で熱処理した結果（△）はFig.5-4, 5-5での2回目以降の結果とはほぼ同じ値となっている。したがってFig.5-4, 5-5でみられる1回目と2回目以降の差はTg以上の温度で熱処理を受けた結果と判断される。以下の結果はすべてTg以上の温度で熱処理し、2回以上の繰り返し測定を行って、安定な結果が得られたデータだけを用いた。

一方向プリプレグの繊維方向及び一方向コミングルドの繊維方向熱膨張係数の温度依存性を、-150℃から150℃までの温度範囲でFig.5-7にそれぞれ示す。両方ともに-50℃から50℃の間で最も低い値をもつU字形となっており、一方向コミングルドは全般的に一方向プリプレグより低い値を示した。一方向プリプレグ試料の熱膨張係数の温度依存性で観測されるU字形は J.A. Barnesら[9]の結果と一致する。一方向コミングルドは130℃付近から急激

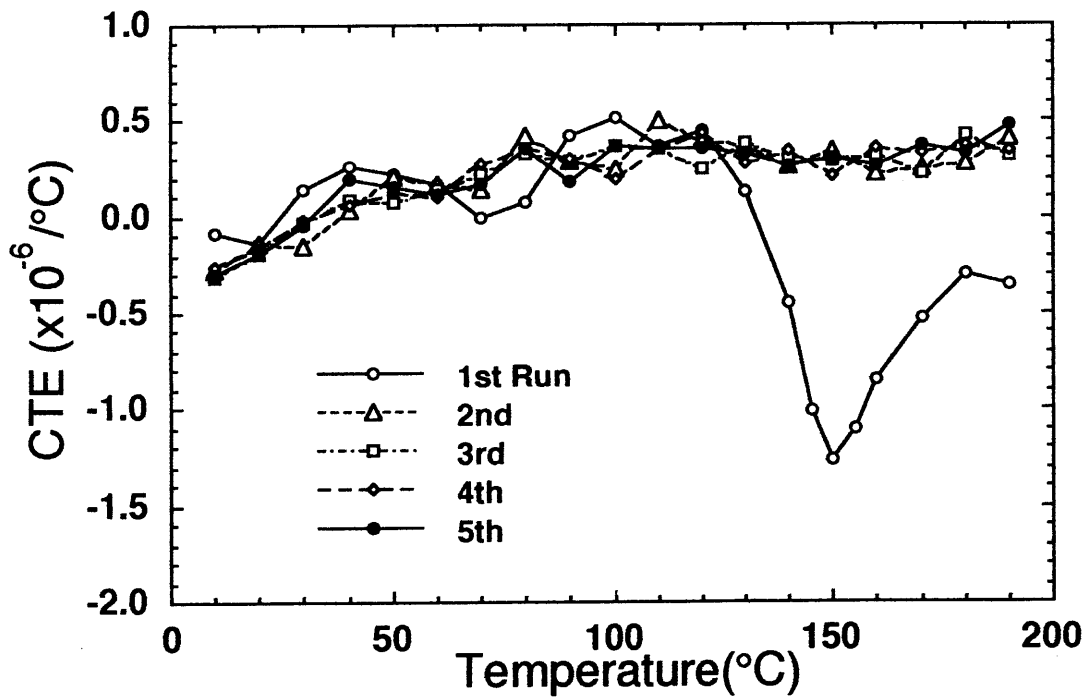


Fig.5-4 Effect of run times on the CTE parallel to the fiber direction of a prepreg composite.

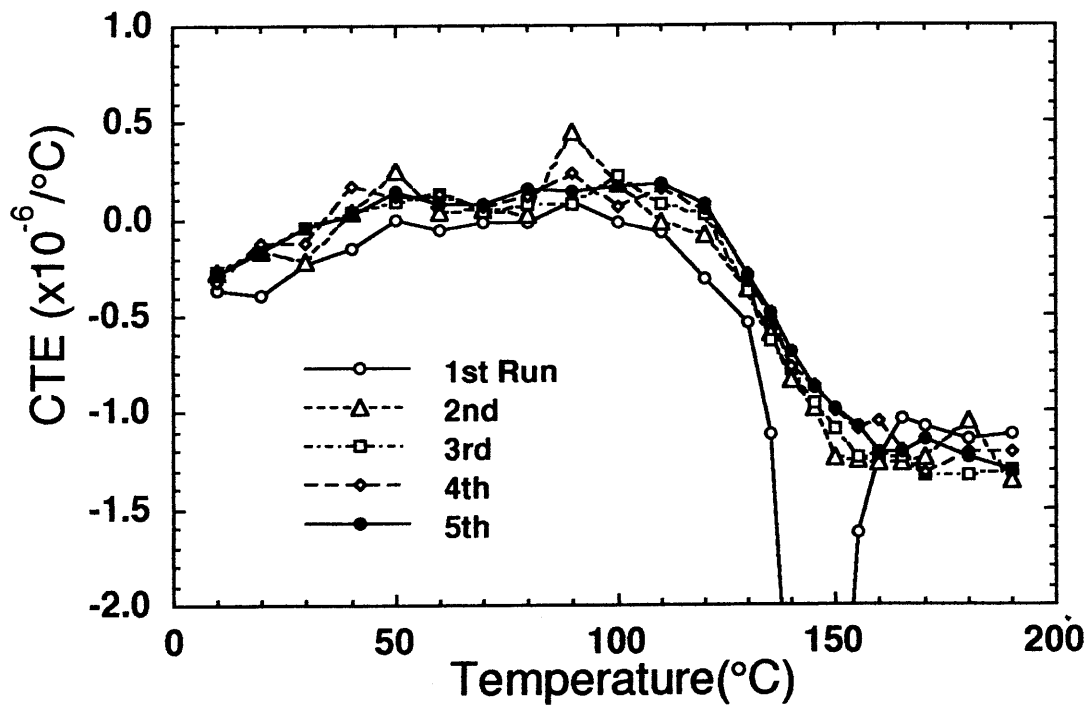


Fig.5-5 Effect of run times on the CTE parallel to the fiber direction of a U-D commingled composite.

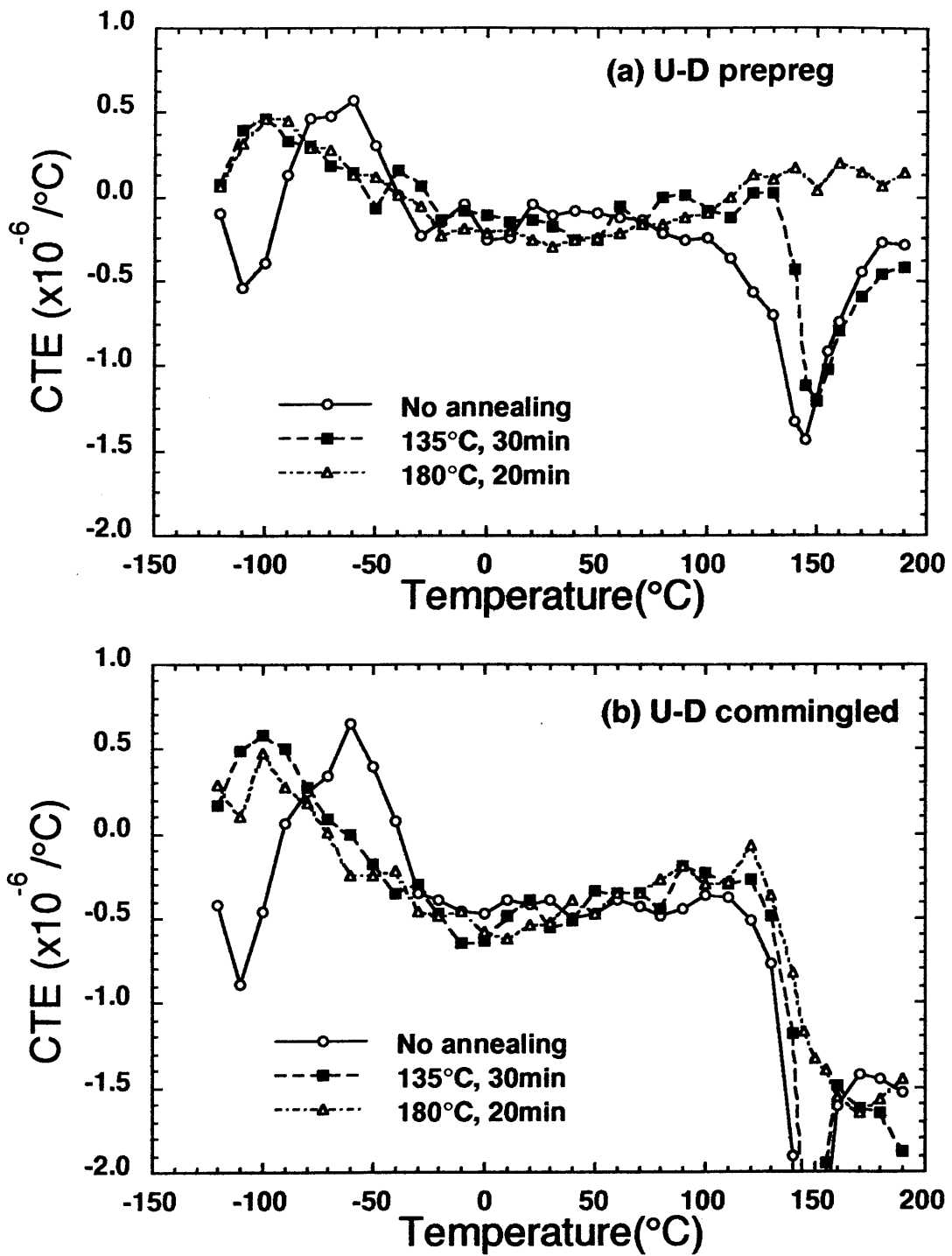


Fig.5-6 Effect of thermal treatment on the CTE parallel to the fiber direction of (a) U-D prepreg, and (b) U-D commingled composite.

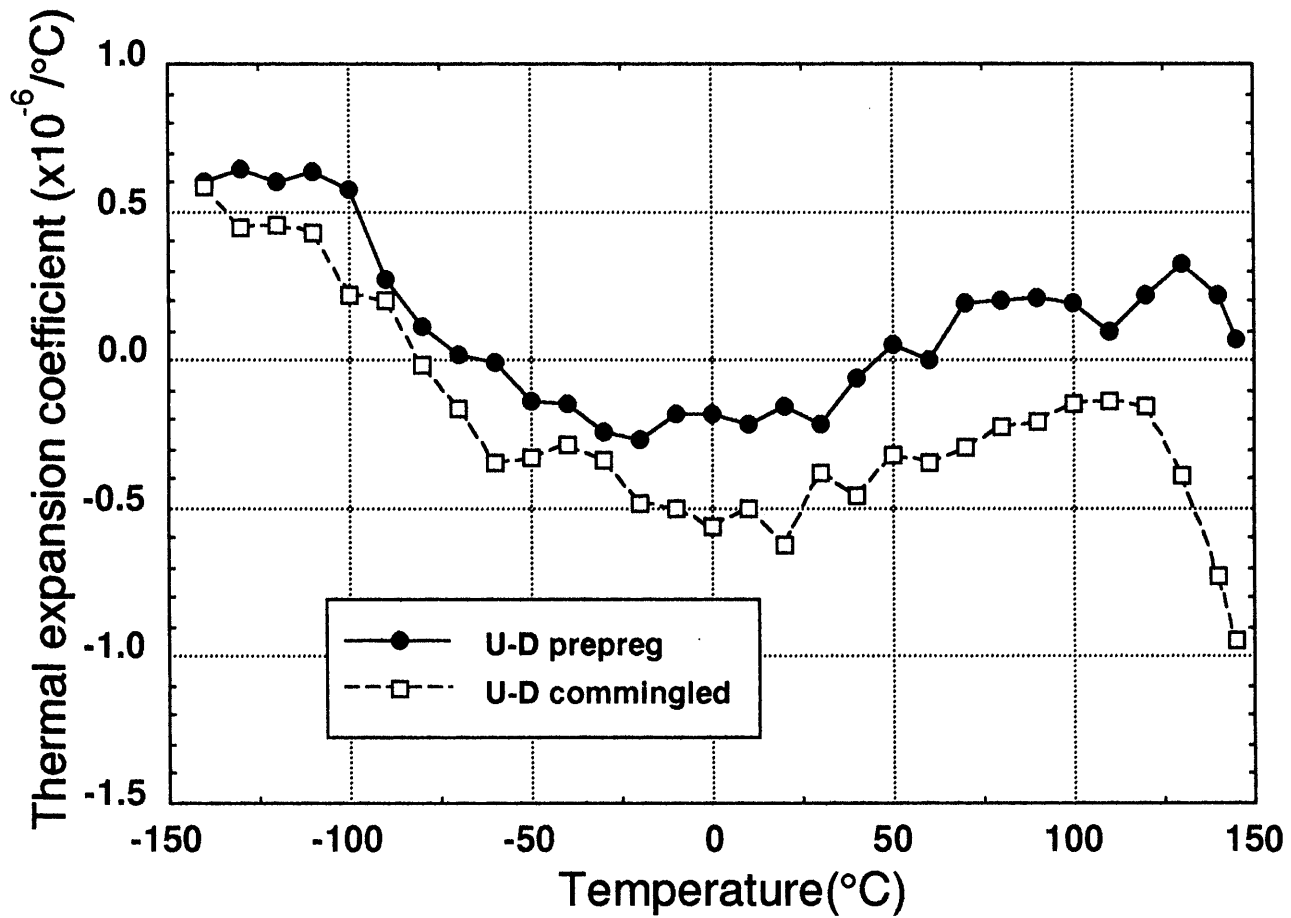


Fig.5-7 CTE parallel to the fiber direction of unidirectional fiber composites:  
—●— ; Prepreg and --□-- ; U-D commingled composite.

に減少し、Fig.5-5とFig.5-6bの結果と一致した。これはコミングルド糸中の炭素繊維に撚りがかかっており、これによる炭素繊維の配向分布の影響に起因するものと考えられ、4節で考察する。

一方向プリプレグ及び一方向コミングルド試料の横方向熱膨張係数 (Fig.5-8) は一方向複合材料に表われる典型的パターンとなっており、一方向コミングルドの方が高い熱膨張係数を示している。第4章で述べたように、炭素繊維の配向分布による横方向熱膨張係数は配向分布角度が約 $20^\circ$ 以下では一方向の場合とほとんど差がない。したがってコミングルド複合材料の高い熱膨張係数は炭素繊維の撚りによる配向分布の影響ではなく体積分率が低いこと (Table I参照) に起因するものと考えられる。

プリプレグの直交積層板 (Fig.5-9,●) もFig.5-7の一方向複合材料と同様なU字形を示している。試料 No.4 (Table I) の直交積層板は、試料 No.5よりわずかながら高い熱膨張係数を示したが、その差は非常に小さいため、Fig.5-9には示していない。

二方向コミングルド複合材料の経糸方向熱膨張係数 (Fig.5-9,△, 試料 No.8) は、直交積層板とほぼ同じ値を示している。一方の緯糸方向 (Fig.5-9,□, 試料 No.9) は経糸方向より高い熱膨張係数を示し、温度変化に対する熱膨張係数の変動も経糸方向より大きい。これらの結果は経糸方向と緯糸方向との織密度の違いによるものと考えられる。

#### 5.4 考察

マトリックスのPEEK樹脂の熱膨張係数は温度が上昇するにつれて徐々に増加し、ガラス転移温度を越えると急激に大きくなる (Fig.5-10 a)。一方、弾性率は熱膨張係数と全く反対で、 $T_g$ 以上で大きく減少する (Fig.5-10 b)。すべての試料は $T_g$ より $20\sim 30^\circ\text{C}$ 高い温度でアニーリングされる。180℃で20分間アニーリングした後のPEEK樹脂の結晶化度は、DSC (セイコー電子工業社製, DSC 220C) で測定した結果およそ20%であった (Fig.5-11)。PEEK樹脂はガラス転移温度でのアニーリングによって結晶化度が高まり[16], そ

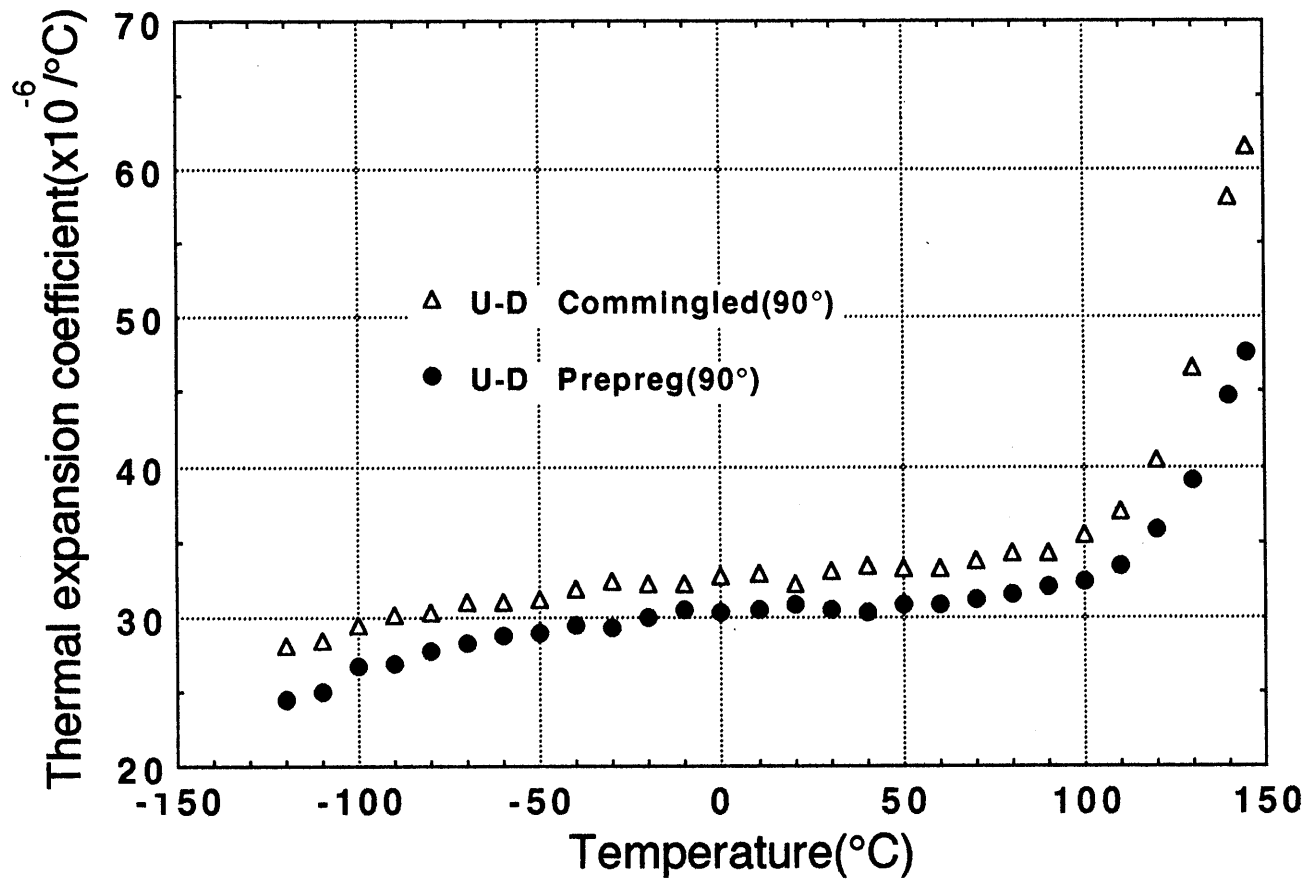


Fig.5-8 CTE transverse to the fiber direction of U-D commingled and U-D prepreg composite.

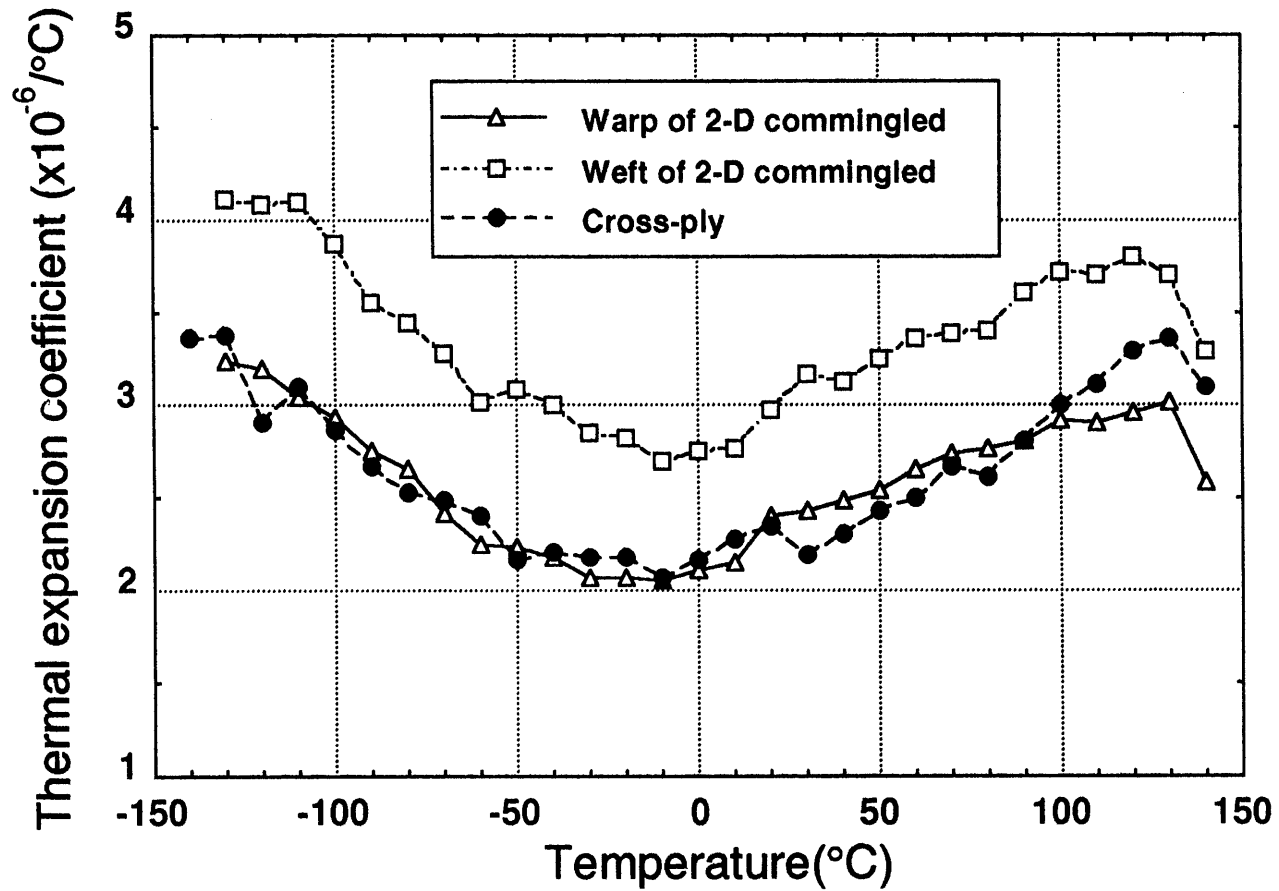


Fig.5-9 CTE of 2-directional fiber composites : —△— ; Warp and —□— ; weft direction of 2-D commingled, and —●— ; cross-ply laminate of prepreg.



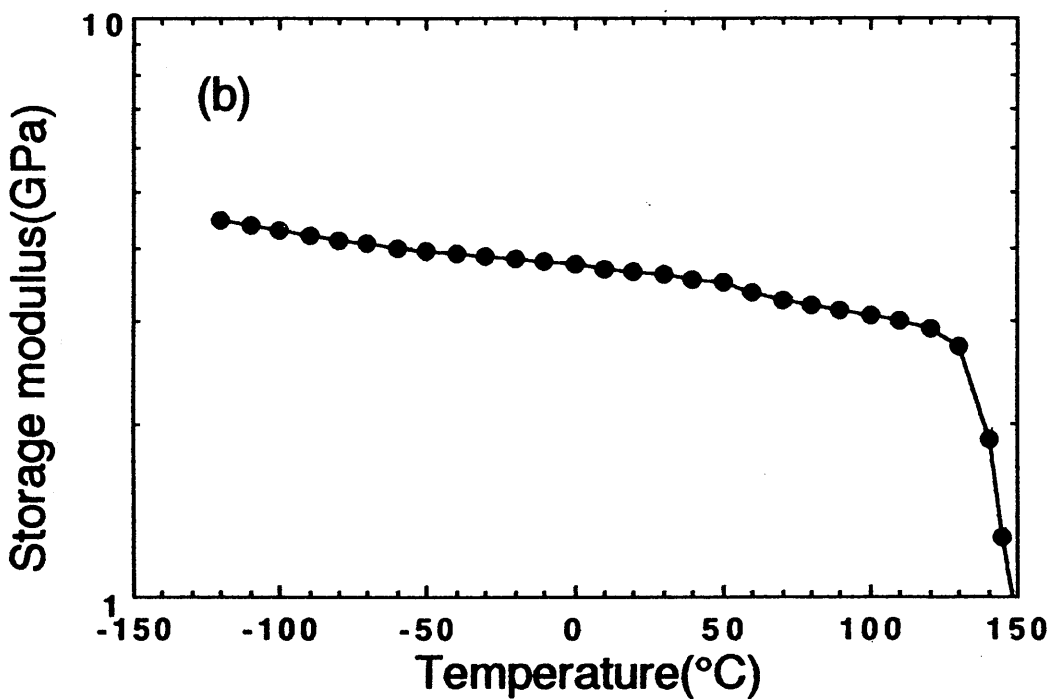
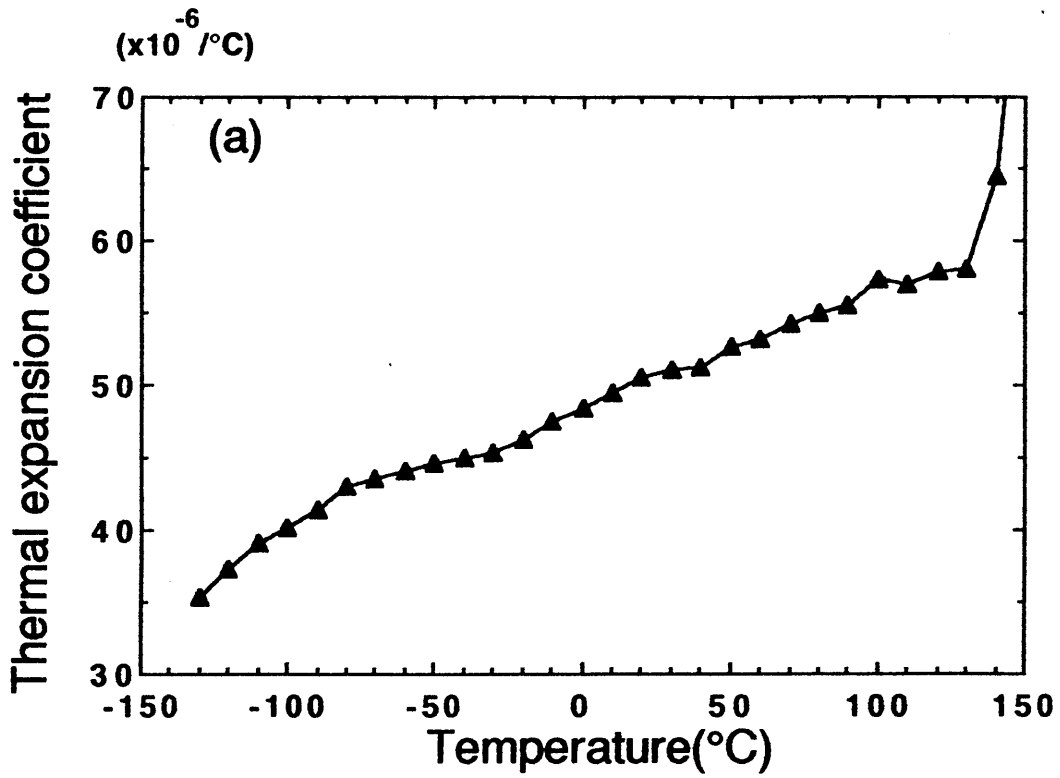


Fig.5-10 (a) CTE, and (b) storage modulus of PEEK resin.

DSC

<Name>	PEEK	<Comment>	180°C, 20min	<Temp.program[C] [C/min] [min]>	1* 30.0- 400.0 20.00 0.00
<Date>	92/10/15 19:35	11.860 mg	Yoon	<Gas>	Nitrogen 50.0 ml/min
		( 11.860 mg)			0.0 ml/min
		<Reference>	0.000 mg	<Sampling>	1.0 sec

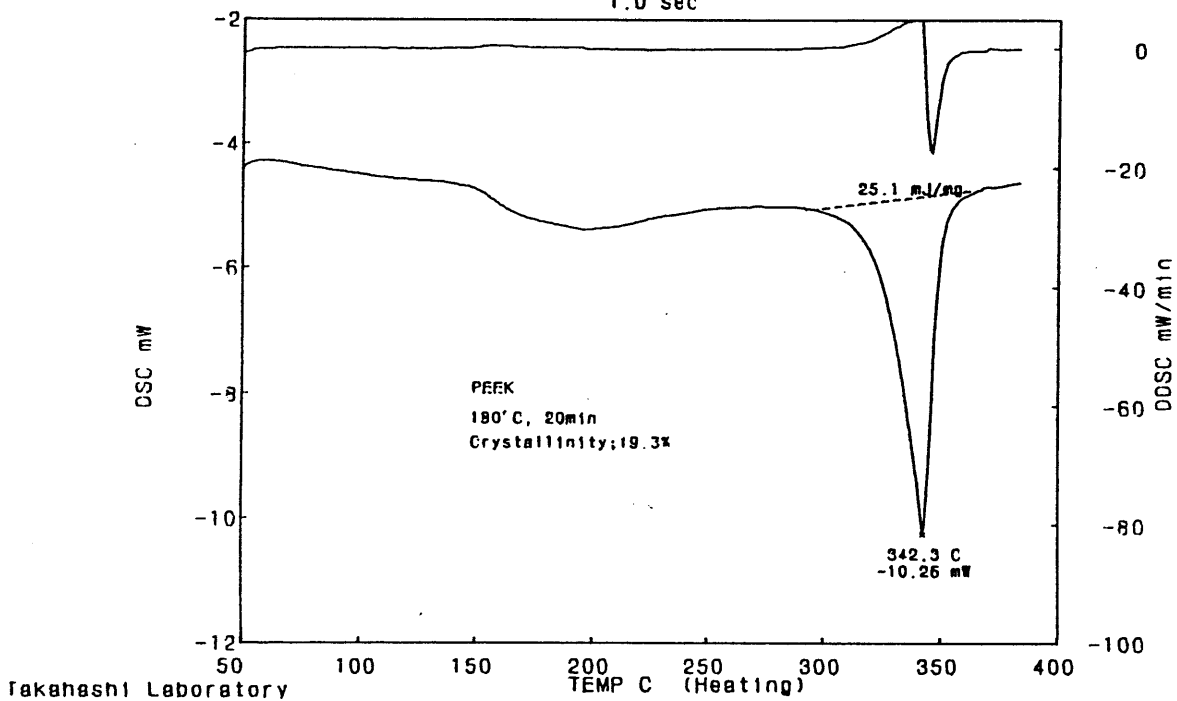


Fig.5-11 DSC scans of PEEK annealed at 180°C for 20minutes.

の結果弾性率も高くなる[17]が、180℃のアニーリングによる結晶化度と弾性率の増大はみられなかった。T.J. Chapmanら[18]は温度及び結晶化度によるPEEK樹脂の弾性率を求めており、Fig.5-10 bはT.J. Chapmanらの結果とほぼ一致する。またPEEK樹脂の熱膨張係数は低温からガラス転移温度付近までの範囲を以下の2次式で近似した。

$$\alpha = (47.0 + 8.20 \times 10^{-2} T - 5.12 \times 10^{-5} T^2) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

ここでTは温度(℃)である。PEEK樹脂の25℃での熱膨張係数及び弾性率はそれぞれ $49.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、3.66GPaである。Table IIに25℃におけるPEEK樹脂と炭素繊維の弾性率及び熱膨張係数を示す。但し、これらのデータは東レ(株)製トレカT300のものであって、プリプレグ及びコミングルド糸中の炭素繊維とは異なる。しかし、プリプレグのAS-4及びコミングルド糸の炭素繊維は両方ともにPAN系の高強度タイプであり、T300とほぼ同程度の物性をもつことから、ここで引用した。

Table IIに示したデータを用い、炭素繊維の熱膨張係数及び弾性率、炭素繊維とPEEK樹脂のポアソン比は温度変化に関係なく一定であると仮定して、複合材料の熱膨張係数の理論値を計算した。計算にはEshelbyの理論[18]を拡張した拡張等価介在物法[19-21]を用いた。一方向プリプレグ複合材料の繊維方向及び横方向熱膨張係数の理論値と実験値をFig.5-12 a, bに比較する。この結果、横方向熱膨張係数は理論値とほぼ一致するが、繊維方向は大きな差があった。繊維方向熱膨張係数の実験値はU字形を示しているのに対して、理論値は約100℃までほぼ一定値を示している。これは熱膨張係数の温度依存性がU字形を示す全ての試料、No. 2, 4, 5, 6, 8及び9 (Table I)に現れる現象である。

複合材料の繊維方向熱膨張係数はいわゆる複合則を用いることにより簡単に計算できる。

Table II. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of carbon fiber and PEEK resin at 25°C .

	Young's modulus (GPa)		Poisson's ratio		Coefficient of thermal expansion (10 <sup>-6</sup> /°C)	
	E <sub>L</sub>	E <sub>T</sub>	ν <sub>LT</sub>	ν <sub>TT</sub>	α <sub>L</sub>	α <sub>T</sub>
Carbon fiber	230	20	0.31	0.33	-0.5	10
PEEK	3.66		0.4		49.0	

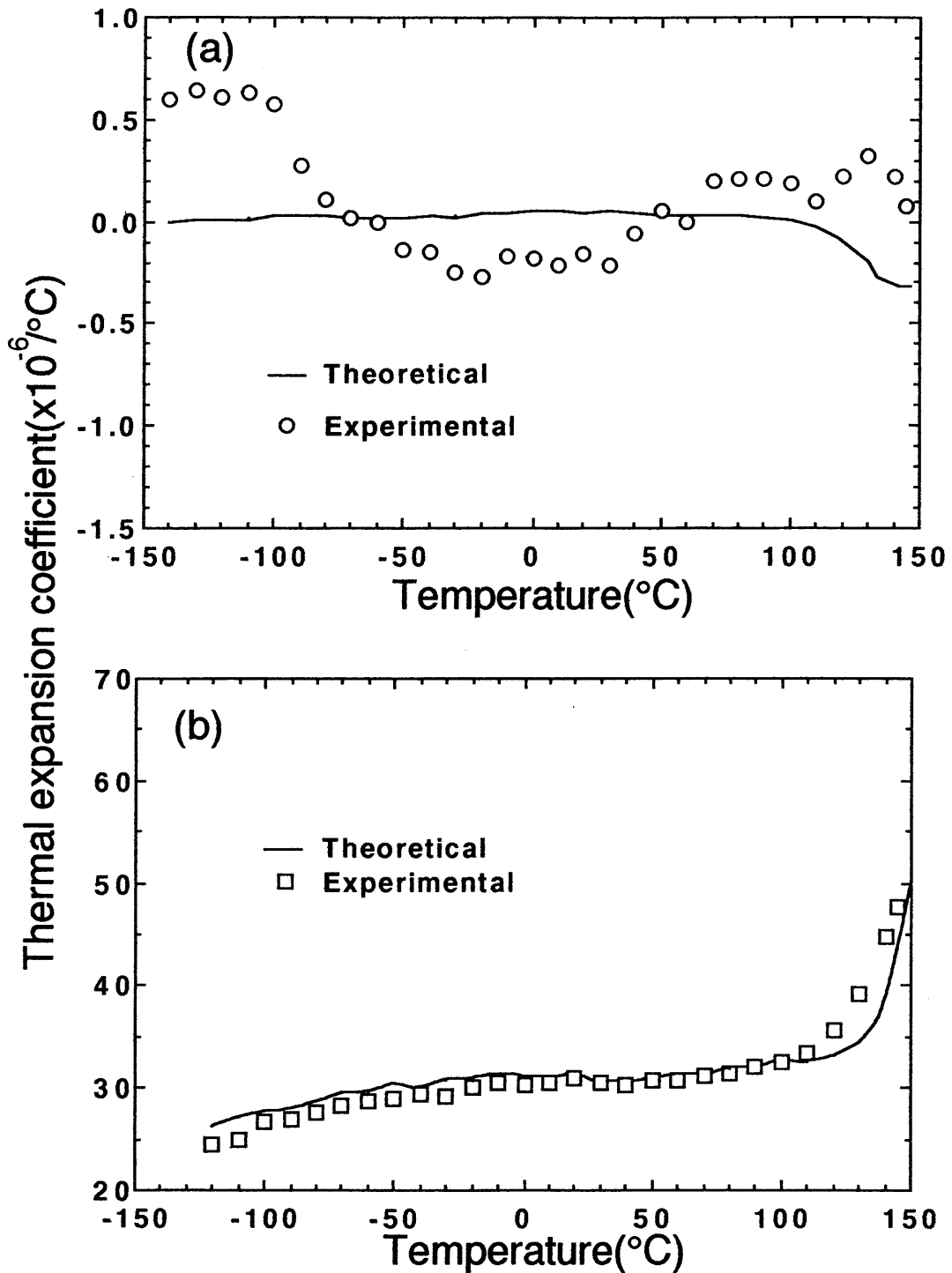


Fig.5-12 Comparison of experimental CTE (a) parallel and (b) transverse to the fiber direction of the prepreg composite. The CTE and modulus of the carbon fiber were assumed to be constant independently of the temperature change.

$$\alpha_L^c = \frac{E_m \alpha_m V_m + E_L^f \alpha_L^f V_f}{E_m V_m + E_L^f V_f} \quad (5-1)$$

ここで $\alpha$ は熱膨張係数、 $E$ はヤング率であり、 $f$ 、 $m$ 及び $c$ はそれぞれ繊維、マトリックス及び複合材料を示す。また $L$ は繊維方向を表わし、 $V$ は体積分率である。この式から炭素繊維の弾性率が大きいこと（ $E_L^f = 230\text{GPa}$ ）、複合材料の繊維方向熱膨張係数は樹脂の弾性率及び熱膨張係数の変化にあまり影響されないことが分かる。したがってマトリックスの熱膨張係数及び弾性率のデータのみを用いてはFig.5-12 aのようにプリプレグの繊維方向熱膨張係数の正しい予測ができない。逆に、炭素繊維の弾性率はPEEK樹脂より数十倍高いこと、繊維方向熱膨張係数 $\alpha_L^f$ が変わると、複合材料の熱膨張係数は大きく変化する。したがって試料 No. 2, 6の一方方向複合材料 (Fig.5-7) 及び4, 5, 8, 9の二方向複合材料 (Fig.5-9) のU字形を表わす熱膨張係数は繊維の繊維方向の熱膨張係数の影響によるものと考えられる。そこで拡張等価介在物法を用い、Fig.5-7の及びFig.5-8のプリプレグの熱膨張係数データを利用して炭素繊維の熱膨張係数の温度依存性を求めた。繊維のアスペクト比が無限大のとき、一方方向複合材料の熱膨張係数は次式で与えられる[21]。

$$\alpha_L^c - \alpha_m = \frac{V_f}{R} \left\{ (C_1 + C_2) (\alpha_L^f - \alpha_m) + C_3 (\alpha_T^f - \alpha_m) \right\} \quad (5-2)$$

$$\begin{aligned} \alpha_T^c - \alpha_m = & \frac{V_f}{R} \left[ \left\{ C_4 - \frac{v_m (1 - V_f)}{1 - (1 - 2 v_m) V_f} C_2 \right\} (\alpha_L^f - \alpha_m) \right. \\ & \left. + \left\{ \frac{1 - v_m v_{LT}^f}{v_{LT}^f - v_m} C_3 - \frac{2 (1 - v_m) V_f}{1 - (1 - 2 v_m) V_f} C_2 \right\} (\alpha_T^f - \alpha_m) \right] \end{aligned} \quad (5-3)$$

ここで $C_i$ 及び $R$ は繊維とPEEK樹脂の弾性率及びポアソン比、繊維の体積分率で表わされる定数であり、次のように与えられる。

$$R = \frac{E_m}{E_L^f} (1 - V_f) C_1 + V_f (C_1 + C_2) + \frac{1 + \nu_m + (1 - \nu_m) V_f}{2(\nu_{LT}^f - \nu_m)} C_3 - \frac{2 \nu_m \nu_{LT}^f V_f}{2 \nu_{LT}^f + \nu_m \nu_{TT}^f - \nu_m} C_4$$

$$C_1 = E_m E_L^f (1 - \nu_{TT}^f - 2 \nu_m \nu_{TL}^f) (1 - V_f)$$

$$C_2 = E_T^f E_L^f (1 + \nu_m) \{1 + (1 - 2 \nu_m) V_f\}$$

$$C_3 = 2 E_m E_T^f (\nu_{LT}^f - \nu_m) (1 - V_f)$$

$$C_4 = E_m E_L^f (2 \nu_{TL}^f + \nu_m \nu_{TT}^f - \nu_m) (1 - V_f)$$

ここで $\nu$ はポアソン比を示す。

Fig.5-7, 5-8のプリプレグの熱膨張係数及びFig.5-10のPEEK樹脂の熱膨張係数と弾性率を式(5-2)と(5-3)に代入し連立すると、炭素繊維の繊維方向及び横方向熱膨張係数が求められる。Fig.5-13にその結果を示す。他に用いた弾性係数はTable IIに示した。Fig.5-13の繊維方向熱膨張係数は式(5-1)の複合則を用いて計算した結果とほとんど変わらない。また、Fig.5-13の結果を用いて、直交積層板(試料 No. 5)の熱膨張係数の理論値を実験値と比較した結果をFig.5-14にプロットした。実験値(○)はFig.5-10の直交積層板の熱膨張係数であり、理論値(実線)とほぼ一致している。比較のために、Fig.5-14には炭素繊維の熱膨張係数を全温度領域で一定と(Table II)仮定して求めた理論値(点線)も示した。

本実験ではCF/PEEK複合材料を対象としている。CF/PEEK複合材料で、炭素繊維の熱膨張係数の温度依存性がFig.5-13のようであるならば、種類は違ってもCF/エポキシ複合材料に対しても同じ結果が得られなければならない。ここでCF/エポキシ複合材料(東レ株, P3051F-12)を用いて同じ実験を行った。Fig.5-15にCF/エポキシの繊維方向及び横方向熱膨張係数を、Fig.5-16に等価介在物法によって予測した炭素繊維の熱膨張係数の温度依存性を示す。但し、理論計算に用いたマトリックスの弾性率と熱膨張係数は、

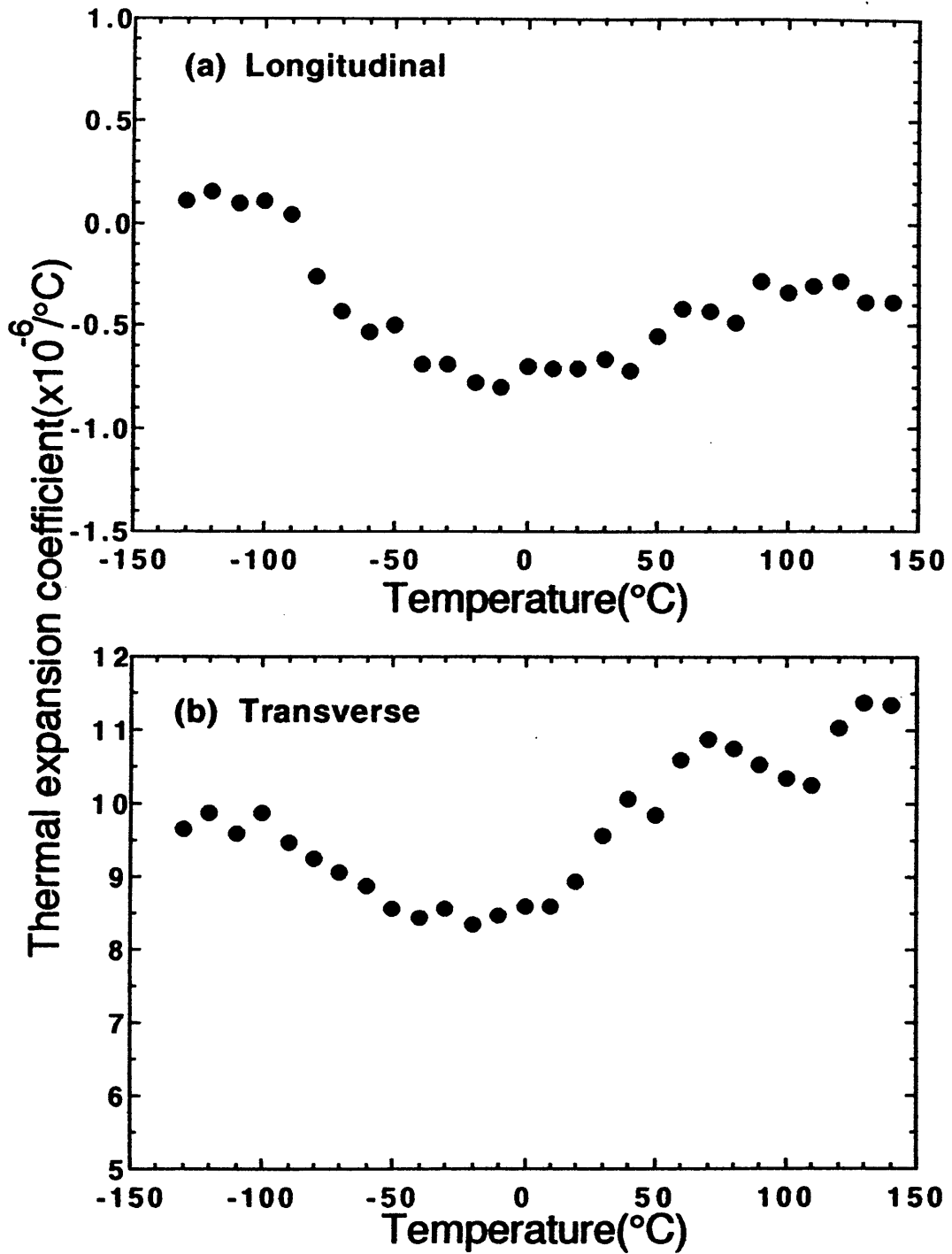


Fig.5-13 The theoretical CTE's of carbon fiber calculated by Eshelby's equivalent inclusion method. (a) Longitudinal, and (b) transverse direction.



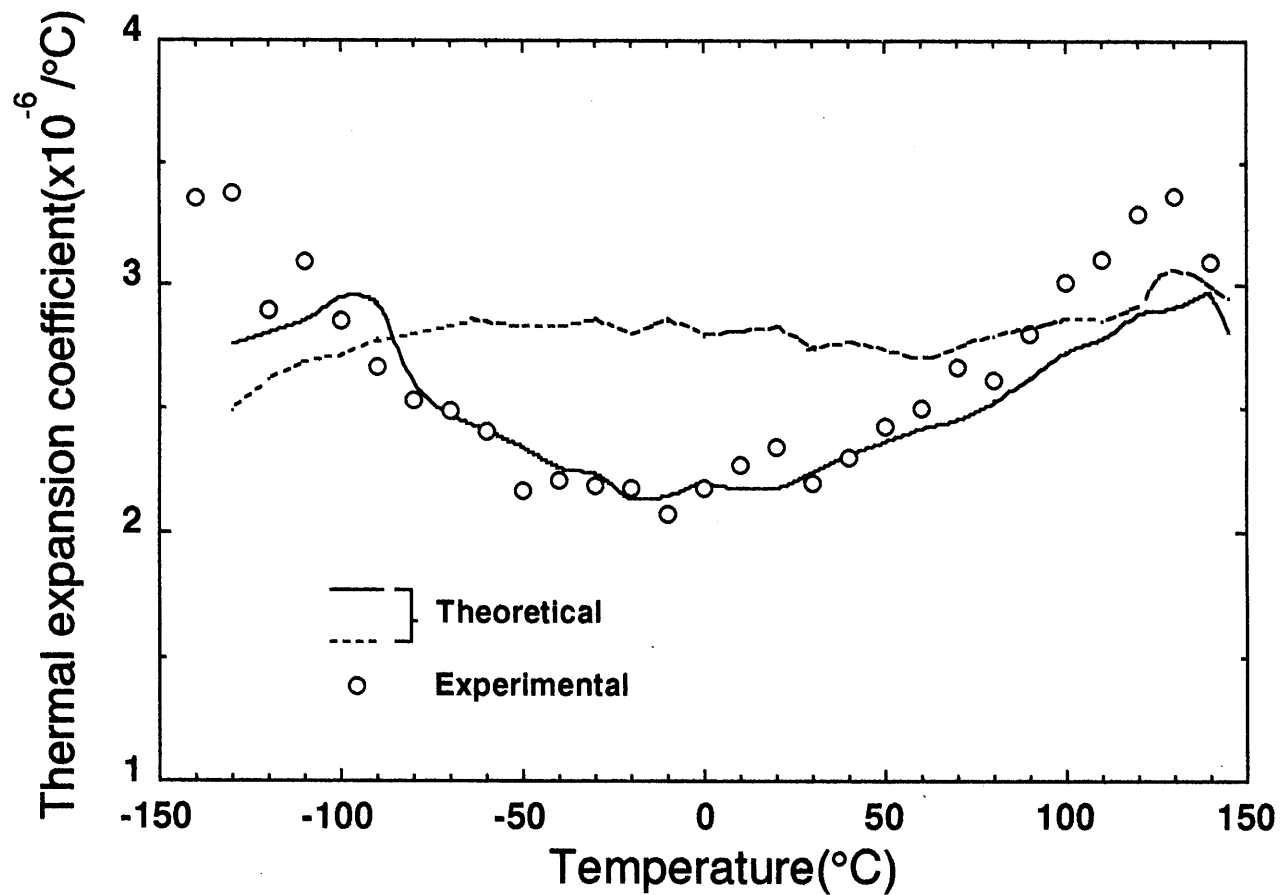


Fig.5-14 Comparison of experimental CTE of the 2-D prepreg composite with theoretical predictions. —; Theoretical prediction obtained by using the temperature dependence of CTE of the carbon fiber shown in Fig.5-12. - - - - -; Theoretical prediction obtained by assuming that the CTE of carbon fiber is constant independently of the temperature.  $\circ$ ; Experimental data as the average value of the CTE in Fig.5-10.

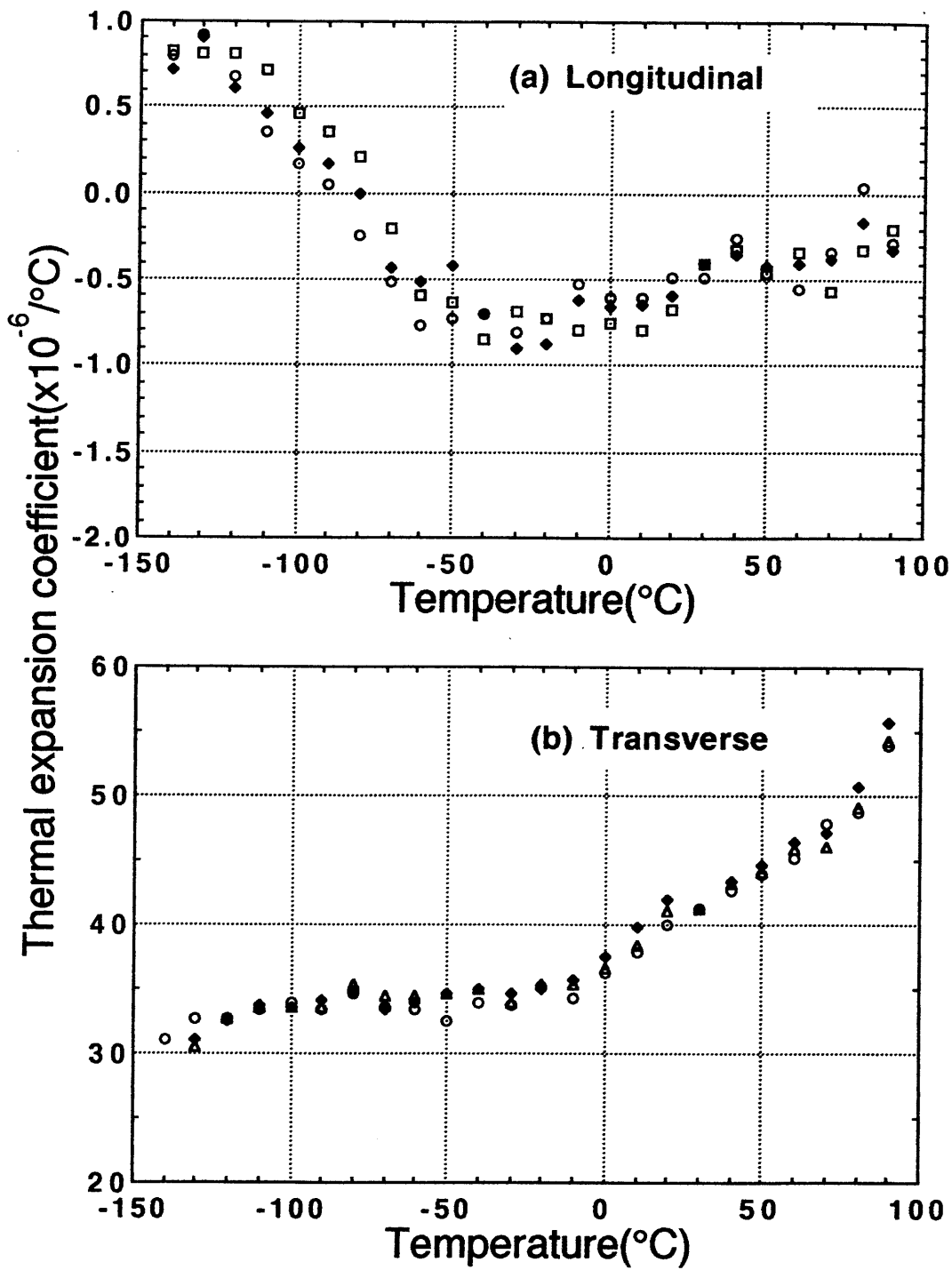


Fig.5-15 CTE of unidirectional CF/epoxy prepreg composite.  
 (a) Longitudinal and (b) transverse direction.

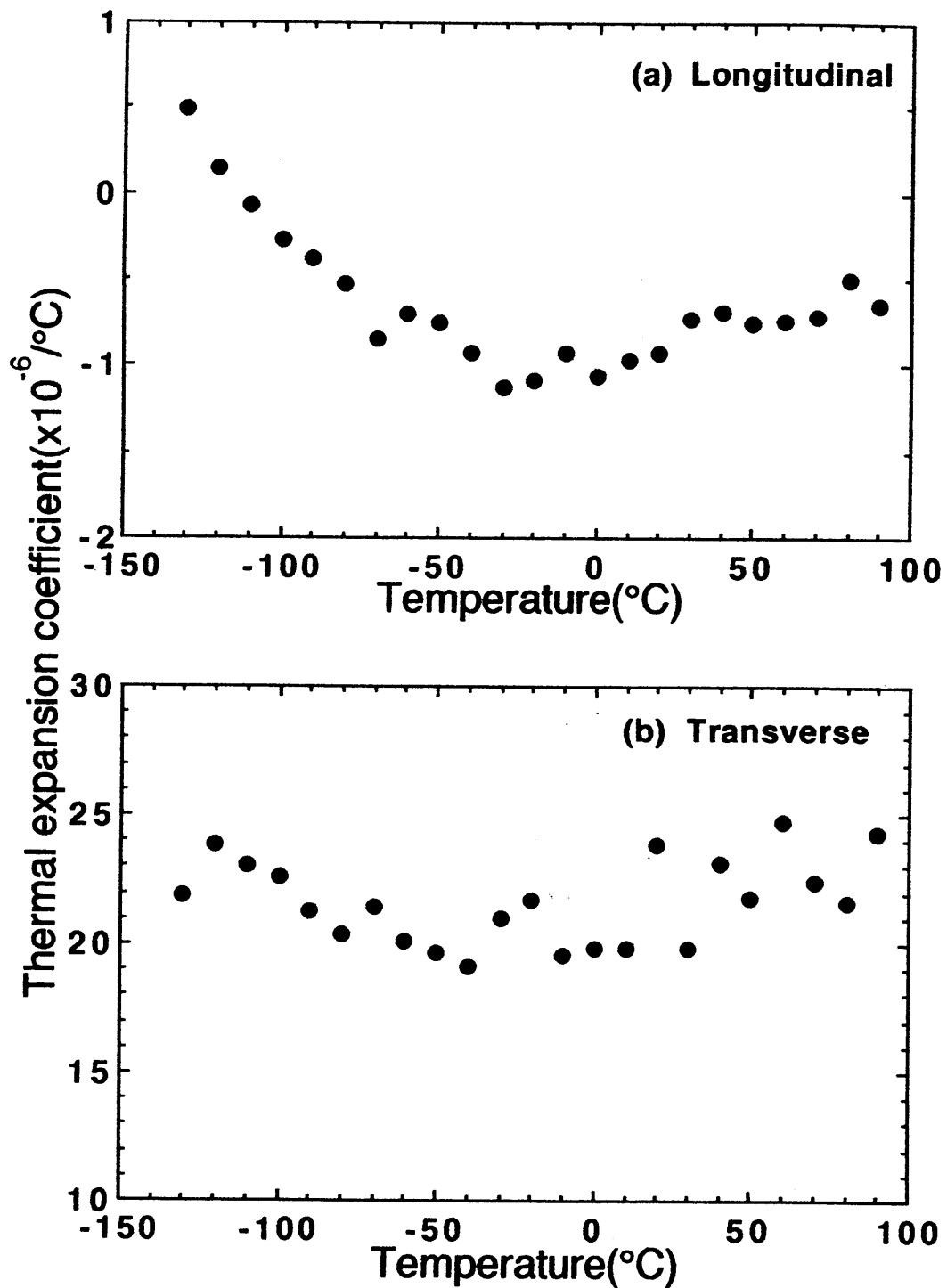


Fig.5-16 The theoretical CTE's of carbon fiber in CF/epoxy composite calculated by Eshelby's equivalent inclusion method.  
 (a) Longitudinal and (b) transverse direction.

Tgがほぼ同じであるエチレンジアミンで硬化したビスフェノールA型のエポキシ樹脂を用いており、他の用いた弾性係数は第4章を参照されたい。CF/エポキシ複合材料の繊維方向熱膨張係数はCF/PEEKと同様にU字形を示し、炭素繊維の熱膨張係数も温度依存性を表わすことになった。また炭素繊維の熱膨張係数の温度依存性を用いて直交積層板の熱膨張係数を予測しFig.5-17に実験データと比較する。この結果はCF/PEEK複合材料の直交積層板による比較、Fig.5-14とほぼ同じ傾向を示している。但し、理論値を求める際に用いたビスフェノールA型のエポキシ樹脂は、プリプレグのエポキシ樹脂とは異なり、前者の方の熱膨張係数が低いと考えられ、Fig.5-17での理論値が実験値より低い結果となった。以上のことより、炭素繊維で強化した複合材料の熱膨張係数の温度依存性を理論的に予測する場合、繊維の熱膨張係数の温度依存性を考慮すると、正確な予測ができると考えられる。しかし炭素繊維の繊維方向熱膨張係数が温度依存性をもつならば、一定と仮定した弾性率及びポアソン比も温度変化によって変わるため、炭素繊維の繊維方向熱膨張係数の温度依存性が必ずしもFig.5-13あるいはFig.5-16のような結果になるとは限らないことも考えられる。

コミングルド糸はストレッチブレーキングという方法より紡績されており、炭素繊維に撚りがかかっているため、繊維の配列は厳密には一方向でなく配向角に分布をもつ。その配向分布角度は最大約 $10^\circ$ であった。炭素繊維が主軸と $\theta$  ( $-\beta \leq \theta \leq \beta$ )の角度で平面的に配向し (Fig.5-18 a), さらにその配向分布 $f(\theta)$ が一定であるとき (Fig.5-18 b)の熱膨張係数を求め、一方向コミングルド複合材料の繊維方向熱膨張係数 (Fig.5-7)と比較した。Fig.5-19にその結果を示す。炭素繊維の温度依存性 (Fig.5-13)を考慮し、配向分布の最大角度を $\pm 10^\circ$ と仮定することにより、各温度での熱膨張係数を予測した理論値は実験値とほぼ良い一致を示した。

炭素繊維のような異方性繊維が配向分布をもつ場合、その配向分布角度 $\beta$ が大きいと、等価介在物法による熱膨張係数の理論的な予測は困難であるが、配向分布角度 $\beta$ がx方向及びy方向の熱膨張係数 (Fig.5-18 a)に対してそ

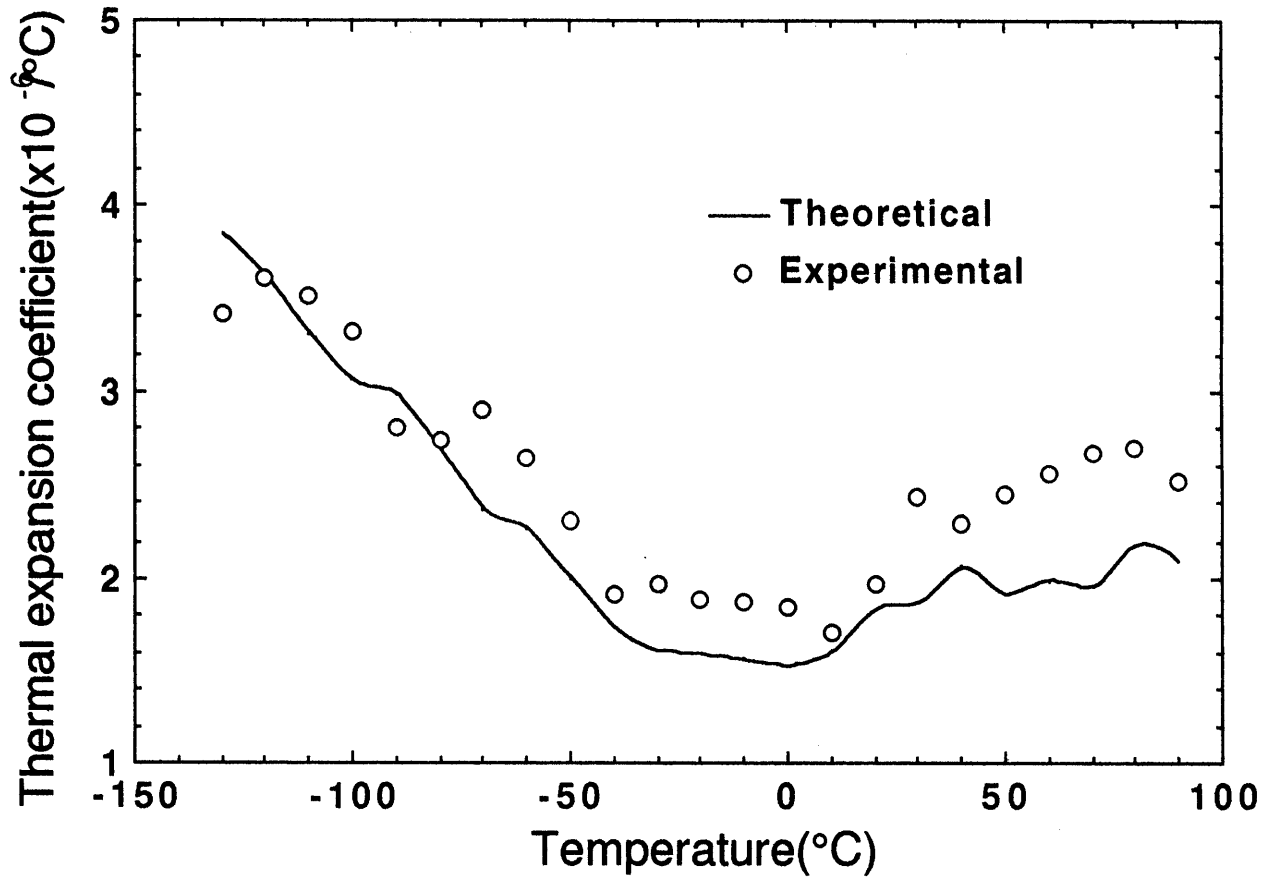
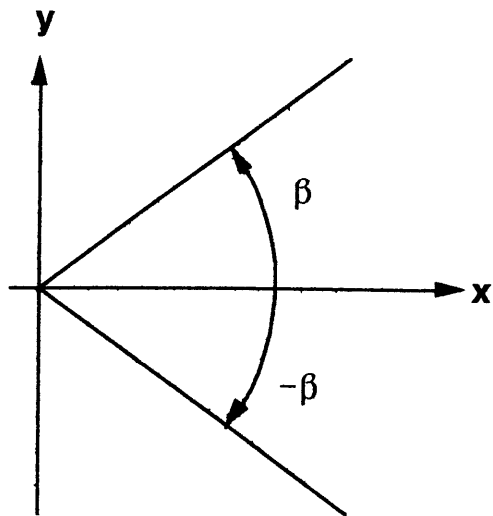
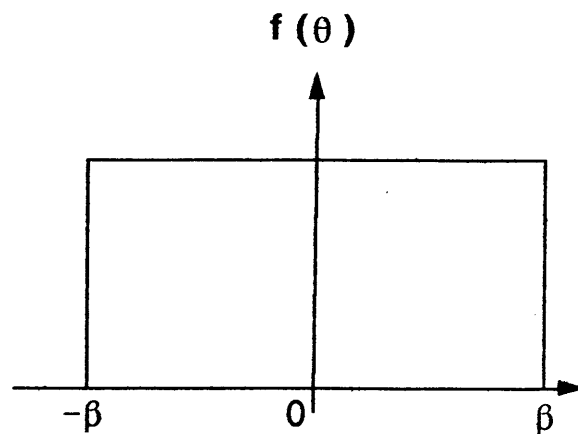


Fig.5-17 Comparison of experimental CTE(open circle) of CF/epoxy cross-ply composite with theoretical prediction(solid line).



(a)



(b)

Fig.5-18 (a) Fiber orientation limit angle  $\beta$ , and (b) the probability of orientation distribution.

れぞれ $10^\circ$  と $20^\circ$  の範囲では積層理論[22]による予測とほぼ一致する（第4章参照）。したがってFig.5-19の結果は等価介在物法を用いても、あるいは積層理論を用いても同じ値を示すことになる。

経糸方向と緯糸方向の織密度が等しい場合の二方向コニングルド複合材料

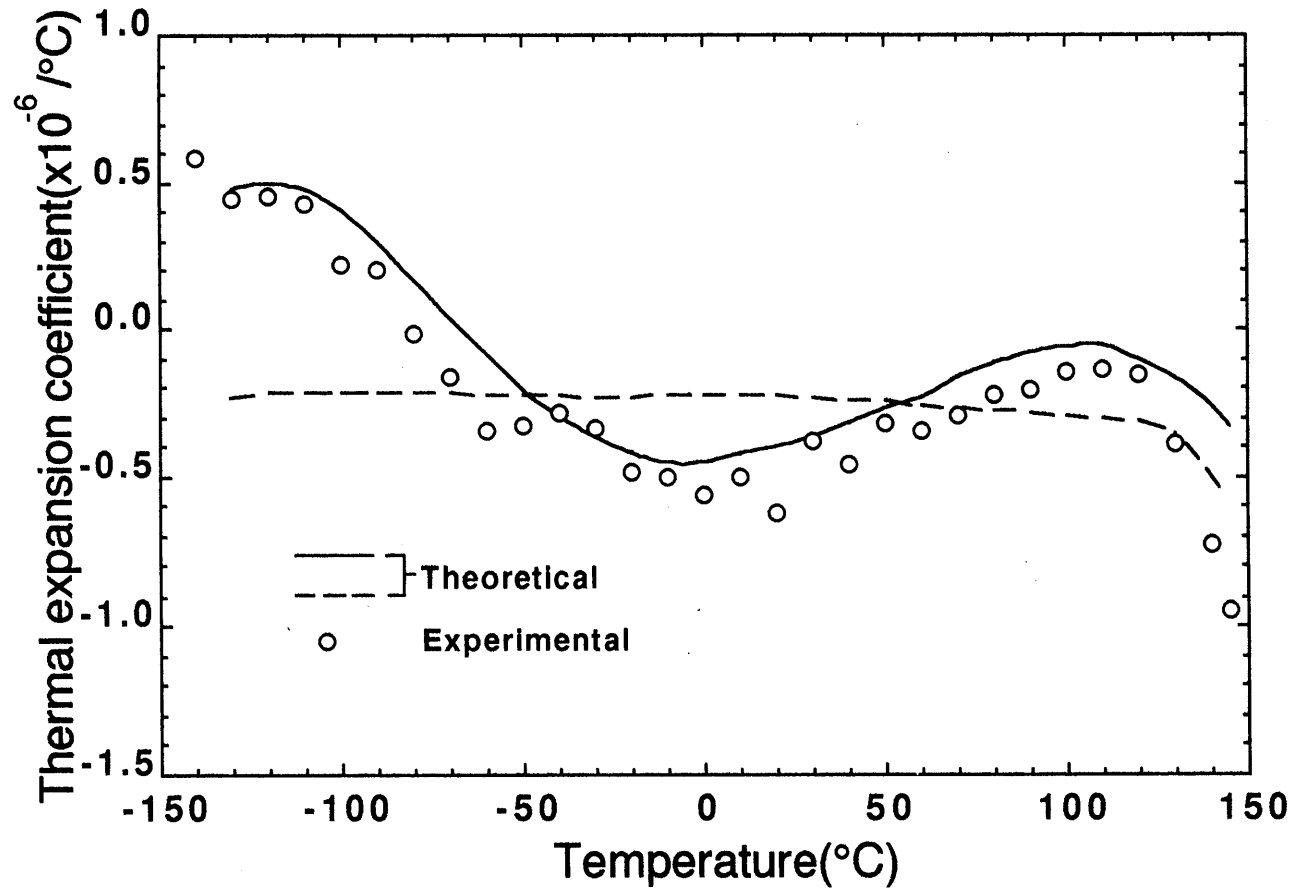


Fig.5-19 Comparison of experimental CTE of the U-D commingled composite with theoretical predictions. ———; Theoretical prediction obtained by using the temperature dependence of CTE of the carbon fiber shown in Fig.5-12. - - - - -; Theoretical prediction obtained by assuming that the the CTE of carbon fiber is constant independently of the temperature. o Experimental CTE is the average value of the data in Fig.5-8.

は直交積層板と同様な熱膨張係数を示すと見なすことができる[23]. したがって本報告で用いた二方向コニングルド複合材料の経糸方向（試料 No. 8）は織密度が高いため、直交積層板（試料 4, 5）より低い熱膨張係数が予想されるが、二方向コニングルドの経糸方向と、プリプレグの直交積層板の熱膨張係数はほぼ同じ値を示している（Fig.5-9,△と●）. これはコニングルド糸中の炭素繊維の配向分布と、経糸と緯糸での炭素繊維がクリンプされていることによって、繊維の高い横方向熱膨張係数の影響を受けたためと考えられる.



## 5. 5 結 言

炭素繊維とPEEKフィラメントからなるコミングルド糸を用いて作製した一方向及び二方向コミングルド複合材料の熱膨張係数を測定し、プリプレグを用いて作製した複合材料と比較検討した。得られた結果を以下に記す。

(1) 繰り返し測定によって、ばらつきも少なく安定した熱膨張係数が得られた。これはTg以上に温度を上げたことにより、成形時の内部歪が解放されるためと考えられ、再現性のあるデータを得るためには必ず行う必要があった。

(2) 一方向プリプレグ複合材料の繊維方向熱膨張係数を始め一方向コミングルドの繊維方向、直交積層板及び二方向コミングルド複合材料など、繊維方向の影響を受ける場合の熱膨張係数の温度依存性はU字形を示した。

(3) 一方向コミングルド複合材料の繊維方向熱膨張係数は約-70℃から一方向プリプレグより高くなり、Tg付近で大きく減少した。

(4) 二方向コミングルド複合材料の経糸方向熱膨張係数は高い織密度に起因して緯糸方向より小さい値を示したが、直交積層板とほぼ同じとなった。また緯糸方向の測定値は経糸方向より温度依存性が大きかった。

(5) 結果(2)に基づき、炭素繊維の繊維方向熱膨張係数が温度依存性をもつと仮定することによって、一方向コミングルド及び二方向プリプレグ(直交積層板)の熱膨張係数を正確に理論的に予測することが可能となった。

## 参考文献

1. 北野武, " 複合材料の劣化と寿命", 高性能高分子系複合材料, 先端高分子材料シリーズ4, 高分子学会編, 丸善(1990), 東京,
2. K. Wakashima, M. Otsuka and S. Umekawa, *J. Compos. Mater.*, 8(1974), 391-404.
3. K. Takahashi, K. Harakawa and T. Sakai, *J. Compos. Mater.*, 14(suppl.) (1980), 144-159.
4. Y. Takao and M. Taya, *Trans. ASME J. Appl. Mech.*, 52(1985), 806-810.
5. O. Pirgon, G. H. Wostenholm and B. Yates, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 6(1973), 309-321.
6. K.F. Rogers, L.N. Phillips, D.M. Kingston-Lee, B. Yates, M.J. Overy, J.P. Sargent and B.A. McCalla, *J. Mater. Sci.*, 12(1977), 718-734.
7. T. Ishikawa, K. Koyama and S. Kobayashi, *J. Compos. Mater.*, 12(1978), 153-168.
8. D.E. Bowles and S.S. Tompkins, *J. Compos. Mater.*, 23(1989), 370-388.
9. J.A. Barnes, I.J. Simms, G.J. Farrow, D. Jackson, G. Wostenholm and B. Yates, *J. Compos. Mater.*, 26(1991), 2259-2271.
10. J.M. Gaitonde and M.V. Lowson, *Compos. Sci. Tech.*, 40(1991), 69-85.
11. G. P. Tandon and A. Chatterjee, *J. Mater. Sci.*, 26(1991), 2759-2764.
12. J.T. Hartness, *SAMPE J.* Sep/Oct.(1984), 26-31.
13. E.M. Silverman and R.J. Jones, *SAMPE J.* 25(1989), 39-46.
14. A.C. Handermann, *Proc. 20th Int SAMPE Techn. Conf.*, (1988), 899-911.
15. R.K. Kirby and T.A. Hahn, *Data Sheet for NBS SRM 739* dated 12 May 1971, Washington DC, USA.
16. D.J. Blundell and B.N. Osbern, *Polymer*, 24(1983), 953-958.
17. T.J. Chapman, J.W. Gillespie Jr., R.B. Pipes, J-A.E. Manson, and J.C.

- Seferis, *J. Compos. Mater.*, 24(1990), 616-643.
18. J.D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc., London Ser.A*, 241(1957), 376-396.
  19. 高橋清久, 尹 昊圭, 高分子論文集, 48(1991), 595-608.
  20. 尹 昊圭, 高橋清久, レオロジー学会誌, 18(1990), 117-124.
  21. 京野哲幸, 高橋清久, 材料, 38(1989), 307-311.
  22. R.M. Jones, "*Mechanics of Composite Materials*", McGraw-Hill, (1975),  
NY, Chapter 4.
  23. T. Ishikawa and T.-W. Chou, *J. Compos. Mater.*, 17(1983), 92-104.

## 第6章

### 結論

本研究では、炭素繊維とPEEKフィラメントからなるコミングルド糸を用いて一方向及び二方向コミングルド複合材料を作製し、その開口様式破壊挙動及び熱膨張係数を測定した。

以下に、各章で得られた主な結果をまとめ、本論文の概略を記す。

第2章では、一方向CF/PEEK複合材料をプリプレグ、コミングルド糸及び交織布の三つの基材から作製し、その横方向引張りに対する抵抗を検討した。繊維とマトリックスとの界面の接着状態として、完全接着、界面すべり、及び空隙形成の、三つのモデルを仮定して横方向ヤング率の理論値を計算し、引張試験から得られた実験値と比較した。プリプレグとコミングルド複合材料のヤング率は完全接着と仮定した理論値と一致したが、交織布の場合は界面すべりと仮定した理論値とほぼ一致する低いヤング率を示した。これから複合材料での繊維とマトリックスとの界面の接着状態が推測できた。また開口様式層内破壊靱性の試験から、コミングルド複合材料はそのヤング率及び破断強度はプリプレグより小さいが、破壊靱性は1.5倍に近い高い値を示し、交織布は横方向ヤング率と同様に最も低い破壊靱性値を示したことを見いだした。プリプレグとコミングルド複合材料は繊維とマトリックスとの界面接着がよく、PEEK樹脂の含浸状態が優れる破断面を表した。コミングルド複合材料の場合、特に破断面の凹凸が激しく、不規則的であり、繊維の撚りによって亀裂の進展が阻止されることに起因し、最も高い破壊靱性値を示すことを見いだした。一方の交織布はカーボンリッチとPEEKリッチの部分が観察され、含浸及び界面接着がよくないため、横方向ヤング率及び破断強度だけでなく、破壊靱性値も非常に低い値を示した。

第3章では、工学的に応用の面で最も起こり得る重要なファクタとして層間破壊靱性を対象とし、一方向及び二方向コミングルド複合材料の開口様式層間破壊靱性試験を行った。層間剥離試験から得られた荷重-変位曲線から、コンプライアンス法を採用して層間破壊靱性値を計算した結果、二方向コミングルド、一方向コミングルド、またプリプレグ複合材料の順にその破壊靱性値が低くなることを見いだした。プリプレグ複合材料の破断面は一本一本

の炭素繊維が平行に並んでいて、破断面の様子が場所に依らず一様であったが、一方向コミングルド複合材料は、第3章で述べたように繊維の配列が不規則的であって、繊維の橋渡し及び繊維の破断など、繊維の配列の乱れにかなりの影響が現れた。すなわち、橋渡ししている炭素繊維によって亀裂の進展が阻止され、プリプレグより高い破壊靱性値を示した。二方向コミングルド複合材料は、緯糸方向に炭素繊維が存在するため、その破壊挙動は一方向複合材料とは根本的な違いがあった。すなわち、横方向炭素繊維が亀裂の進展を妨げることに起因して亀裂進展の阻止及び亀裂進展平面の他の層への変更が起りやすくなる。これは緯糸の破断を伴うことを意味し、最も高いエネルギーを消費することによって破壊靱性が高くなったことを見いだした。

第4章では、Eshelbyの等価介在物法を拡張した拡張等価介在物法による平面ランダム炭素繊維配向複合材料の熱膨張係数の理論的予測を明らかにし、炭素繊維が平面的に配向分布をもつコミングルド複合材料の熱膨張係数を予測するための基礎を与えた。まず、強化繊維の配向分布及び繊維間相互作用を考慮した拡張等価介在物法による熱膨張係数の解析法を定式化し、平面ランダム配向及び平面内での配向分布角度の関数として炭素繊維複合材料の熱膨張係数を予測した。炭素繊維のような異方性繊維が配向分布している場合、等価介在物法による熱膨張係数の予測は矛盾を生じるが、積層理論は何ら正しい予測を与える。これらの両理論の比較及びCF/エポキシ複合材料を用いて測定した実験値との比較から、炭素繊維の体積分率が62%と高くても、配向分布角度が約 $10^\circ$ 以下であれば、等価介在物法による予測は、積層理論によるものほとんど差がなく、両方ともに正確な理論的予測を与えることを見いだした。また、平面ランダム配向分布の場合においても体積分率が40%と低いと、熱膨張係数の測定時の誤差を考慮にいれ、ある程度の正しい予測ができる判断した。

第5章では、コミングルド複合材料を含む種々のCF/PEEK複合材料の熱膨張係数を温度変化に対して測定を行った。一方向複合材料の横方向熱膨張係数は典型的なパターンとして、ガラス転移温度までは徐々に上昇するが、

その後は2次曲線的に急激に増大したのに対し、繊維方向熱膨張係数は、ある温度領域で極小値をもつU字形を示す特徴を表した。また一方向コニングルド複合材料の繊維方向熱膨張係数は、一方向プリプレグと比べ測定温度領域で低い値を示し、繊維が配向分布をもつことに起因してガラス転移温度以上で著しく低下した。一方向複合材料の繊維方向熱膨張係数の測定値は、炭素繊維の弾性率及び熱膨張係数を温度に関係せず一定と仮定し予測した理論値と大きな差があって、測定値は0℃付近で最も低い極小値を示すU字形のに対し、理論値はガラス転移温度まではほぼ一定の値を示した。これは一方向複合材料の繊維方向だけでなく、炭素繊維の繊維方向熱膨張係数が影響する場合、すなわち炭素繊維が配向分布している全ての試料にも表れる現象であった。そこで、炭素繊維自体の熱膨張係数の温度依存性を仮定し、一方向プリプレグ複合材料から逆算して炭素繊維の熱膨張係数の温度依存性を求め、直交積層板の熱膨張係数と比較した結果、ほとんど一致する結果が得られた。また第4章に基づき、一方向コニングルド複合材料の炭素繊維の配向分布角度を $10^\circ$ とし、炭素繊維の熱膨張係数の温度依存性を適用することにより、等価介在物法によって予測した理論値は実験値とほぼ一致することを見いだした。

以上本論文は、炭素繊維とPEEKフィラメントからなるコニングルド糸を用いて作製したコニングルド複合材料を対象とし、破壊靱性については、炭素繊維の配向の乱れによって亀裂進展の抵抗が高くなることを見だし、また熱膨張係数については、炭素繊維の配向の乱れと炭素繊維自体の熱膨張係数の温度依存性を仮定することにより、等価介在物法または積層理論を用いた理論的予測が可能であることを明らかにした。これらの結果は、最近先端複合材料として注目されているコニングルド糸を用いた複合材料の、構造材への応用に大きな可能性を示唆するものである。

関連発表論文

1. 久山徹也, 尹昊圭, 高橋清久  
" 一方向連続繊維強化金属の横方向応力-歪み挙動の解析"  
日本複合材料学会誌, 16(1990), 139-146.
2. 高橋清久, 久山徹也, 尹昊圭, 中島和夫  
" 横等方性繊維を用いた一方向繊維複合材への界面すべりモデルの適用"  
日本複合材料学会誌, 16(1990), 147-154.
3. 尹昊圭, 高橋清久  
" 平面ランダム配向非連続炭素繊維強化複合材の熱膨張係数の解析"  
日本レオロジー学会誌, 18(1990), 117-124.
4. H. YOON, K. TAKAHASHI  
" Resistance to Transverse Tension of Unidirectional Commingled Carbon  
Fiber/Poly(ether-ether-ketone) Composite"  
Proc. 8th International Conference on Composite Materials (ICCM VIII),  
Vol.3(1990), SAMPE Publications, 27-O.
5. H. YOON, K. TAKAHASHI, K. KOJIMA and Y. KON,  
" Resistance to Transverse Tension of A Commingled Carbon Fiber/Poly  
(ether-ether-ketone) Composite"  
繊維学会誌, 47(1991), 76-83.
6. 高橋清久, 尹昊圭  
" 粒子及び繊維の配向分布と弾性率強化"  
高分子論文集, 48(1991), 595-608.



7. 尹昊圭, 高橋清久, 原川和久

”炭素繊維/PEEK コミングルド糸から作製した一方向複合材料の  
熱膨張係数”

日本レオロジー学会誌, 21(3), (1993), 印刷中.

8. Hogyu YOON and Kiyohisa TAKAHASHI

"Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Commingled Carbon Fiber/  
PEEK Composites"

Journal of Materials Science, Aug.11(1992), Accepted.

9. 尹昊圭, 高橋清久

”炭素繊維/PEEK コミングルド複合材料の熱膨張係数”

高分子論文集, 50(3), (1993), 印刷中.

## 謝 辞

本論文は、名古屋工業大学において大学院工学研究科物質工学専攻博士後期課程在学中、高橋研究室で行った研究をまとめたものである。

およそ4年という短い期間ではあるが、ご自分の息子のように本人の全てのことをお世話していただき、本研究を進めるに当たり懇切なるご指導を賜りました高橋清久先生に深く感謝致します。また本論文の完成に至るまで、ご教示、ご検討いただきました原川和久先生、日比貞雄先生、応用化学科の山田幾穂先生、平岡節郎先生ならびに金雄二先生に謹んで謝意を表します。

さらに異国での生活に慣れるまでお世話いただきました四日市南高校の伊藤三洋先生、最初一年目のとき研究室に適應できるよう色々教えてくださった久山徹也さん、石川直元さん、2年目から卒業の最後まで一緒に勉強でき、お世話になった中島純さん、小林真穂さん、留学生係の皆さんにも厚く御礼申し上げます。また4年間苦勞しながら喜びと悲しみを一緒に味わった留学生の皆さんと完成の喜びを一緒にかみしめたいと思います。

最後に、来年3月生まれる我が子の健康を祈りながら、日頃の協力と暖かい励まし、また忍耐と愛で私を支えてくれた妻、ミヤと、遠くで応援してくださった実家及び妻家の両親に心から感謝致します。


尹 昊 奎

本論文の専攻内審査を完了する。

審査員候補者 高橋清久 

Kiyohisa Takahashi

同 原川和久

原川和久 

同 日比貞雄

日比貞雄 