

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月1日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550202

研究課題名（和文） 高強度繊維及び複合材料の軸方向圧縮破壊メカニズムの解明

研究課題名（英文） Analysis on axial compression fracture of high strength fibers and their composites

研究代表者

塩谷 正俊（SHIOYA MASATOSHI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10196363

研究成果の概要（和文）：炭素繊維や液晶高分子繊維などの高強度・高弾性率繊維は引張強度に比べて圧縮強度が低く、このことが優れた引張特性を複合材料において最大限に活用する上での支障となっている。本研究では、これらの繊維の単繊維軸方向圧縮強度やフィブリル間せん断強度の測定方法を開発した。さらに、この方法を用いて測定した圧縮強度と小角X線散乱等を用いて解析した構造の関係を検討し、これらの繊維及び複合材料の圧縮破壊メカニズムを明らかにするとともに、圧縮強度を高めるための指針について検討した。

研究成果の概要（英文）：Carbon fibers and liquid crystal polymer fibers have relatively lower compression strength as compared with the tensile strength, and this hinders the most effective utilization of the excellent tensile properties in composites. In the present study, the methods have been established to measure the single-fiber axial compression strength and interfibrillar strength of the fibers. The compression strength measured with this method has been analyzed in relation to the structure feature measured with small-angle X-ray scattering. The compression fracture mechanisms of these fibers and composites have been elucidated and the guidelines have been obtained for increasing the compression strength.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2011年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | 0 | 0 | 0 |
| 年度 | 0 | 0 | 0 |
| 総計 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：繊維材料

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維や液晶高分子繊維などの高強度・高弾性率・低密度繊維は複合材料として広く用いられるようになったが、いずれも引

張強度に比べて圧縮強度が低いという欠点をもつ。複合材料の内部では変形によって引張応力だけではなく圧縮応力が発生するために、圧縮強度が低いとそれが設計上の制約となり、優れた引張特性が十分には活用でき

ない状況が生じる。これらの繊維の圧縮強度を高めることができれば、さらに広範な分野への用途展開が可能になり、省エネルギー・省資源化や二酸化炭素排出量削減に対してより一層大きく貢献するものと期待される。

繊維強化複合材料の圧縮強度には、繊維自体の特性に加えて、マトリックスの特性、界面特性、強化形態が複雑に関連する。複合材料の圧縮破壊メカニズムを検討するためには、多様な因子の寄与を分解して把握することが必要であり、そのためには繊維単体の軸方向圧縮強度を精度よく測定する必要がある。また、液晶高分子繊維はフィブリル構造を形成しやすいことが知られており、軸方向圧縮破壊にはフィブリル間のはく離が関係すると見られるが、フィブリル間強度を定量的に評価した報告例は見受けられないのが現状である。

2. 研究の目的

(1) 炭素繊維や液晶高分子繊維の単繊維軸方向圧縮強度を測定する装置を開発し、精度の高い測定を行うための実験方法を検討する。また、液晶高分子繊維のフィブリル間強度を測定する方法を開発する。

(2) 炭素繊維や液晶高分子繊維の軸方向圧縮破壊には、繊維内に含まれるボイドやフィブリルの構造が関係していると推察される。そこで、ボイドやフィブリルの構造や圧縮変形過程におけるそれらの構造変化を詳細に解析する。

(3) 単繊維軸方向圧縮強度と構造の関係を検討して、軸方向圧縮破壊メカニズムを明らかにする。さらに、これらの繊維を複合材料の強化材料に用いた場合に発現する強度の解析を行う。繊維単独及び複合材料の圧縮強度を高めるための指針を検討する。

3. 研究の方法

(1) 炭素繊維の軸方向圧縮強度を測定する方法には、ループ法や反跳法など、これまでにいくつかの方法が提案されているが、繊維内部の応力が均一ではないことや、繊維の把持方法が結果に極めて大きな影響を及ぼすことなどの欠点がある。そこで、本研究では、繊維を軸方向に直接圧縮することによって圧縮強度を測定する。

(2) 液晶高分子繊維のフィブリル間せん断強度は、集束イオンビームミリング装置によって相対する側面2ヵ所にノッチを導入した単繊維の引張試験を行うことによって測定する。

(3) 繊維構造を解析するために、小角X線散乱(SAXS)測定を行なう。変形過程での構造変化の測定には、放射光を用いたSAXS時分割測定を行なう。構造解析には、本研究代表者らがこれまでに提案した方法を用いる。

(4) 繊維及び複合材料の軸方向圧縮破壊メカニズムをモデルに基づいて解析する。この結果に基づいて、繊維単独及び複合材料の圧縮強度を高めるための指針を検討する。

4. 研究成果

(1) 炭素繊維や液晶高分子繊維の単繊維軸方向圧縮強度を測定するための試験機を試作した。単繊維を固定した金属板を試験機の自動Xステージ上に取り付け、これをロードセルに取り付けた圧子に $3 \mu\text{m min}^{-1}$ 程度の速度で押し付けることによって軸方向の圧縮荷重を付加した。繊維を座屈させることなく圧縮破壊させるためには、試長を十分短くする必要がある。この試長は繊維の圧縮強度、弾性率、直径によっても異なるが、炭素繊維の場合には数十 μm 程度以下である。そこで、金属板の端部から繊維が $10 \mu\text{m}$ 突き出た状態になるように炭素繊維の単繊維を金属板にエポキシ樹脂によって固定した。繊維端部が繊維軸と垂直な平面となっていない場合には、繊維端部にモーメントが作用して圧縮初期から曲げ変形を起こす。このため、炭素繊維束/樹脂複合ストランドをつくり、これを切断して端面を繊維軸と垂直な平面となるように研磨した後、マトリックス樹脂を溶解して単繊維を取り出した。

(2) 炭素網面積層厚 (L_c) の異なるアクリル(PAN)系炭素繊維について測定した引張弾性率、単繊維引張強度、単繊維軸方向圧縮強度を図1に示す。引張強度と軸方向圧縮強度の間には正の相関が見出された。しかし、引張強度及び圧縮強度が高い繊維は、これらが低い繊維に比べて、圧縮強度の分布は狭いが引張強度の分布は広いことから、引張強度と圧縮強度は破壊の要因が異なることがわかった。また、圧縮強度は引張強度に比べて強度分布が狭く、繊維の平均的な構造をより強く反映していることが示唆された。

(3) 炭素繊維に含まれるボイドのサイズや分率を SAXS を用いて解析した。炭素繊維内のボイドは繊維軸方向に長く伸びた形状をしているために、SAXS パターンは赤道方向に長く伸びたストリークとなる。本研究代表者らは、このストリークの赤道方向の強度分布から、繊維軸と垂直なボイド断面の平均サイズ、サイズ分布及び形状、ボイド壁面付近の電子

密度の揺らぎ並びにボイドの体積分率を評価する方法を提案している。また, Ruiland は, ボイドによるストリークの繊維軸方向の強度分布から繊維軸方向のボイド長及びボイドの配向度を評価する方法を提案している。これらの方法を用いて炭素繊維のボイドを解析した。繊維軸方向のボイド長 (L_3) を図 2 に示す。また, 繊維軸と垂直なボイド断面が楕円形であると仮定して求めた長軸直径 ($2\epsilon r$) 及び短軸直径 ($2r$) も図 2 に示す。

(4) 炭素繊維内の炭素網面積層体は乱層炭素構造と呼ばれる構造を有しており, 炭素網面間は黒鉛と同様にファンデルワールス力によって弱く結合している。このため, 繊維軸

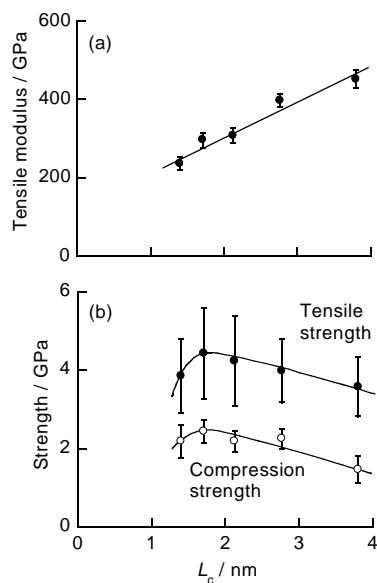


図 1 PAN 系炭素繊維の L_c と力学的性質の関係

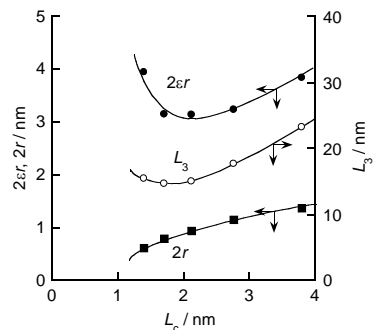


図 2 PAN 系炭素繊維の L_c とボイドサイズの関係

方向に圧縮応力が付加されたときに, 炭素網面積層体に作用する網面方向の圧縮応力によって炭素網面が座屈を起し, これが起点となって繊維が圧縮破壊を起こすことが考えられる。この破壊メカニズムに基づいて, 炭素繊維の軸方向圧縮強度 (σ_c) を次式のように導いた。

$$\sigma_c = \frac{\pi^2 \xi E_0}{3} \left(\frac{d_{002}}{L_u} \right)^2 \quad (1)$$

ここで, L_u は炭素網面の座屈が起こる領域の繊維軸方向の長さ, d_{002} は炭素網面積層体の面間隔, E_0 は炭素網面の面内方向の弾性率 (1020 GPa), ξ は炭素網面積層体に作用する圧縮応力に対する繊維断面に作用する圧縮応力の比である。

PAN 径炭素繊維の軸方向圧縮強度の測定値から式 (1) に基づいて, 座屈が起こる領域の繊維軸方向の長さを計算した。この値と図 2 に示した SAXS 測定によって求めた繊維軸方向のボイド長を軸方向圧縮強度に対して図 3 に示す。なお, 同図におけるエラーバーの長さは, 軸方向圧縮強度の変動係数に対応する L_u の分布幅を示す。圧縮強度が最も低い繊維では L_u と L_3 の差がやや大きい, L_u と L_3 はいずれも圧縮強度が高い繊維ほど小さくなり, 全体的には両者は同程度の値を示している。このことから, ボイドと隣接している部分で炭素網面が座屈し, これに起因して炭素繊維が軸方向圧縮破壊するものと結論した。

(5) 液晶高分子繊維のフィブリル間せん断強度を測定するために, 集束イオンビームミリング装置によって相対する側面 2 カ所にノッチを導入した単繊維の引張試験を行った。ノッチを導入した繊維及び引張試験後の繊維

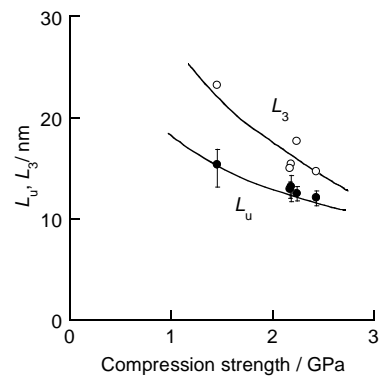


図 3 PAN 系炭素繊維の軸方向圧縮強度と L_u 及び L_3 の関係

破断面の電子顕微鏡写真を図4に示す。繊維がノッチ間の部分でせん断破壊していることが確認された。

ノッチを導入した繊維に引張荷重を付加した場合に、2つのノッチ先端を含む平面内のせん断応力は均一ではなく、ノッチ近傍で大きな値をとる。最大せん断応力がフィブリル間のせん断強度に達したときに、フィブリル間のせん断破壊が始まると考えられる。ノッチ間の平面内でのせん断応力の分布を考慮すると、最大せん断応力(τ_m)と平均せん断応力(τ_a)の関係は次式のように導かれる。

$$\tau_m = \left\{ \frac{kL}{R} \coth\left(\frac{kL}{R}\right) \right\} \tau_a \quad (2)$$

ここで、 R は繊維半径、 L はノッチ間距離である。また、平均せん断応力は引張荷重をノッチ間の平面の面積で割った値である。ノッチ間距離が異なる試料に対して引張試験を行なって、ノッチ間距離と繊維がせん断破壊するときの平均せん断応力の関係を求め、さらにこの関係が式(2)を満たすような τ_m と k の値を試行錯誤法によって求めると、 τ_m の値がフィブリル間せん断強度を与える。

(6)市販の3種類の液晶高分子繊維(LCP1~3)に対して、上述の方法でフィブリル間せん断強度を測定した。また、これらの繊維に対して単繊維軸方向圧縮強度の測定を行った。引張強度、軸方向圧縮強度及びフィブリル間せん断強度の測定結果を表1に示す。

同表から、これらの繊維の軸方向圧縮強度は引張強度の1/30~1/10程度であることがわかる。軸方向圧縮強度はフィブリル間せん断強度と正の相関を示している。このことから、フィブリル構造を有するこれらの液晶高分子繊維に軸方向圧縮応力を付加すると、フ

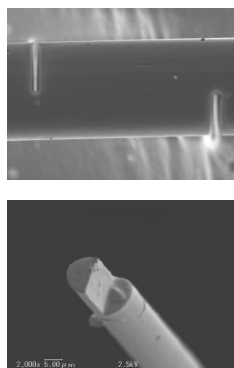


図4 ノッチを入れた繊維及び引張試験後の繊維破断面の電子顕微鏡写真

表1 液晶性高分子繊維の引張強度、軸方向圧縮強度、フィブリル間せん断強度

| Code | Tensile strength (GPa) | Compression strength (GPa) | Shear strength (GPa) |
|------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| LCP1 | 3.5 | 0.25 | 0.062 |
| LCP2 | 3.6 | 0.11 | 0.043 |
| LCP3 | 5.9 | 0.18 | 0.045 |

ィブリル間のはく離を伴いながらそれぞれのフィブリルが座屈を起こし、これが起点となって繊維が圧縮破壊すると推察した。フィブリル間の界面強度が高い場合には、フィブリル間のはく離が生じにくく、より高い応力になるまでフィブリルの座屈が起こらないために、高い圧縮強度を示すと推察した。

(7)以上の実験結果から、軸方向圧縮強度を支配する因子は炭素繊維の場合には繊維軸方向のボイド長であり、液晶高分子繊維ではフィブリル間の強度であることが明らかになった。圧縮強度を増大させるためには、これらの構造や特性の制御が必要である。

(8)繊維強化複合材料の圧縮破壊に関しては個々の繊維の軸方向圧縮破壊だけではなく、繊維の集団的な座屈変形、キックバンドの生成、積層複合材料における層間のはく離、織物強化複合材料におけるよこ糸とたて糸のはく離など、マトリックスの特性、界面特性、強化形態によって様々な要因が破壊の起点となる。圧縮強度を増大させるためには、強化形態に応じた対応が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ①Y. Sugimoto, M. Shioya, K. Yamamoto, S. Sakurai, "Relationship between axial compression strength and longitudinal microvoid size for PAN-based carbon fibers", Carbon, 査読有, 50, pp. 2860-2869 (2012).
- ②入澤寿平, 高村達郎, 桃園聡, 金子純一, 塩谷正俊, "フィラー添加ポリアミド6繊維の耐摩耗性及び引張特性", 繊維学会誌, 査読有, 67, pp. 109-118 (2011).
- ③T. Irisawa, T. Takamura, S. Momozono, J. Kaneko, M. Shioya, "Analysis on abrasive wear rate of VGCF/polyamide 6 composite fibers", Tribology Online, 査読有, 6, pp. 207-218 (2011).

- ④T. Irisawa, H. Kobayashi, K. Fujihira, M. Shioya, J. Kaneko, "A method to determine wear rates of fibers and its application to polymeric fibers added with inorganic fillers", Wear, 査読有, 268, pp.1148-1156 (2010).

[学会発表] (計 12 件)

- ①塩谷正俊, "繊維の高強度化を目指した破断機構解析", 第18回ポリマー材料フォーラム, 2009/11/26, 東京.
- ②杉本慶喜, 井上英高, 塩谷正俊, "炭素繊維の圧縮変形過程における小角X線散乱測定", 繊維学会, 2010/6/17, 東京.
- ③塩谷正俊, "放射光小角散乱を用いた高分子のキャビテーション挙動の解析", 繊維学会, 2011/6/9, 東京.
- ④M. Shioya, S. Sakurai, K. Yamamoto, T. Kikutani, "Fracture toughness and structure changes during tensile deformation of PET fibers", The 10th Asian Textile Conference, 2009/9/9, Nagano, Japan.
- ⑤塩谷正俊, "繊維の強度・破断機構の解析", 日本繊維機械学会, 2009/6/23, 東京.
- ⑥杉本慶喜, 井上英高, 塩谷正俊, "炭素繊維の単繊維軸方向圧縮強度の測定", 繊維学会, 2009/6/12, 東京.
- ⑦井上英高, 杉本慶喜, 塩谷正俊, "種々の液体中における炭素繊維の引張強度", 繊維学会, 2009/6/10, 東京.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩谷 正俊 (SHIOYA MASATOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10196363

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：