研究論文

三次元強化複合材料用マトリックスの内部応力への
フィラー充填による効果

竹井 夢賀子*, 古山 昌利**, 福多 健二***

(1994年6月23日受付)

Effect of Particulate-Filling in the Matrix on Internal Stress of
Three-Dimensional Fabric Composites

Takako TAKEI,* Masatoshi FURUYAMA** and Kenji FUKUTA***

(Received June 23, 1994)

Internal stresses in three-dimensional fabric composites are reported to be remarkably higher than those in usual laminate composites. Therefore three-dimensional fabric resin matrix composites produced by general forming method have many cracks in the matrix and along the interface between reinforcement and matrix. In this paper, the effect of mixing fillers in the matrix resin on the internal stress in the three-dimensional fabric composites was examined aiming to develop prevention method of the cracks along the interface and in the matrix. Among commercially available particulates, quarts, glassy carbon, and silicone rubber were chosen as the filler for the matrix resin. The internal normal stress on the interface was calculated from the experimentally obtained values of thermal expansion coefficient and Young's modulus of the filler-mixed resin.

It was found that quartz and glassy carbon particulates were of little effects but dispersing silicone rubber particulate was quite effective to lower the internal stress in three-dimensional composites. It was also found that the silicone rubber particulates were turned into microvoids in this composite. Thus the effect of mixing silicone rubber particulates is actually equal to that of the microvoids.

1. 結 言

ポリマーマトリックス複合材料の中で、連続繊維強化複合材料は、軽量・高剛性・高強度等の特性を活かし、航空宇宙を始めとする様々な分野で広範囲に構造材料として使用されている。従来の繊維強化複合材料は二次元強化の構造が多く、材料特性の制御が二次元的であるため形状には制限があった。著者らは複合材料の材料設計

の可能な領域を三次元に拡張することを目的として、強化材を三次元的に配した三次元強化複合材料の検討を行っている。しかし、これまでの結果から三次元強化複合材料では、従来の積層材料等に比べ、成形時に発生する内部応力が非常に大きくなり¹⁾、強化材とマトリックスの界面における剥離等の欠陥の発生を通常の成形方法では防げないことが明らかになった。これらの成形欠陥を防止するためには、発生する内部応力を打ち消すための高圧成形²⁾や、内部応力の小さいマトリックスの使用等の対策が必要である。

本報では、低内部応力マトリックスの開発の一試みとして、三次元強化複合材料のマトリックスをフィラー充填により複合化させ、フィラーの充填効果により内部応力をコントロールする方法を検討した。具体的にはマトリックスとするエポキシ樹脂へ粒子を充填させ、熱膨張係数と弾性率の測定から内部応力を予測した。さらに、フィラー充填エポキシ樹脂をマトリックスに用いて三次元強化複合材料を成形し、その効果を検証した。

*~*** (株)スリーディコンポリサーチ (305 つくば市
現 2-1-6 つくば研究支援センター C-B 3)

Three-D Composites Research Corporation, 2-1-6, Sengen, Tsukuba 305, Japan

* 研究員 Researcher, ** 研究室長 Senior Researcher, *** 研究所長 Director

* 現在：三菱電機(株)材料デバイス研究所金属セラミックス材料技術部 (229 相模原市宮下 1-1-57)
Metals & Ceramics Department, Materials & Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation, 1-1-57, Miyashimo, Sagami-hara 229, Japan

2. 実 験

複合材料のマトリックス中の内部応力(σ_r)は新保らにより弾性率と熱膨張係数からの検討がなされており³⁾, 大略, 次式により見積もることができる.

$$\sigma_r = E_m \int_{T_r}^{T_g} \Delta \alpha dT \quad (1)$$

ここで T は温度, T_r は室温, T_g はマトリックスのガラス転移点, $\Delta \alpha$ はマトリックスと強化材の熱膨張係数の差, E_m は室温におけるマトリックスの弾性率である.

炭素繊維を強化材とした高分子系複合材料においては, 炭素繊維の熱膨張係数はほぼ零で高分子系マトリックスの熱膨張係数(α_m)に比べて十分小さいため $\Delta \alpha$ と α_m はほぼ等しくなる.

本研究では T_g が 150°C のエポキシ樹脂にフィラーを充填した粒子分散複合材料をマトリックスとし, その E_m および α_m の実測値を基に, マトリックスとして用いるエポキシ樹脂へ充填する粒子が内部応力に与える影響を検討した.

2.1 フィラー充填エポキシ樹脂

マトリックスの内部応力を低下させるためには, 式(1)から明らかなようにマトリックスの熱膨張係数と弾性率の積が小さいものでなければならない. このようなマトリックスには, (1)マトリックス樹脂よりも熱膨張係数および弾性率がともに低いフィラー, (2)熱膨張係数または弾性率のどちらかが非常に低く, 他方の効果を打ち消す効果を有するフィラーを充填する方法が考えられる.

一般的に市販されているフィラーの熱膨張係数と弾性率の関係を Fig. 1 に示す. この図から明らかなように, 一般にマトリックス樹脂の熱膨張係数 ($\alpha_m \approx 5 \sim 8 \times 10^{-5}/\text{K}$), 弾性率 ($E_m \approx 2 \sim 3 \text{ GPa}$) に比べ, 無機のフィラーの熱膨張係数は小さく, 弾性率が大い. 一方, シリコンゴム等の有機フィラーは熱膨張係数は大きいも

Fig. 1 The relation between Young's modulus and thermal expansion coefficient of filler.

の弾性率が極度に小さい. このように上記条件(1)を満たすフィラーは存在せず, ここでは条件(2)を満たすものとして, 低熱膨張係数を有する無機フィラーの中では弾性率が比較的低いフィラーに石英とグラッシーカーボンを選び, また, 弾性率が極端に小さく熱膨張効果を打ち消し得るフィラーとしてシリコンゴムを選定した.

なお, 本研究の目的が, 三次元強化複合材料用マトリックス材料として, 三次元に配した強化材間に浸透し得るものを開発することであるため, フィラーサイズとしては極力小さいものを選んだ. また, マトリックス樹脂はエポキシ樹脂とし, 主剤はEpikote 828 (油化シェル), 硬化剤にはEthacure 100 (Ethyl Corporation)を用いた. 使用したフィラーおよび樹脂の物性を Table 1 に示す.

2.1.1 カップリング剤の選定

フィラーを樹脂に均一分散させ, かつフィラーと樹脂の接着性を向上させるための表面処理剤として通常カップリング剤が使用されている. ここでも良好な分散性と

Table 1 Poroperty of materials.

Filler or resin	Shape	Diameter (μm)	ρ (g/cm^3)	E^a) (GPa)	CTE ^{b)} ($\times 10^{-6}/\text{K}$)
Glassy carbon	Sphere	5	1.5	29.42	2.1
Quartz	Sphere	0.5	2.2	73.55	0.5
Silicone rubber	Sphere	5	0.98	0.00137	300
Epoxy ^{c)}	—	—	1.1613	2.899	71.36

^{a)} E : Young's modulus. ^{b)} CTE : Coefficient of thermal expansion. ^{c)} Epoxy : Epikote 828/Ethacure 100 (resin/hardener).

Table 2 Coupling agents used for treatment of individual fillers.

Filler	Chemical formula of coupling agent	(Name)
Glassy carbon	$\text{NH}_2\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(ureidopropyltriethoxysilane)
Quartz	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	(3-glycidoxypolytrimethoxysilane)
Silicone rubber	$\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(aminopropyltriethoxysilane)

Fig. 2 Forming process of particle-filled composites.

接着性を得るために、フィラーの表面処理用カップリング剤をエポキシ樹脂に適しているとされるシランカップリング剤5種類の中から選定し、表面処理を行った。カップリング剤の選定には以下に述べる沈降体積法を用いた。すなわち、5種類のカップリング剤を各々添加したメチルアルコール水溶液およびエポキシ樹脂中にフィラーを分散させ、24時間および48時間後の沈降体積が最小のものを選定した。この方法で適切なカップリング剤が選定できる根拠は、“濡れ性が良ければフィラー表面にボイドが付着せず、また、凝集が無くなるために沈降体積が減少する”という点にある。

また、判定の媒体にメチルアルコールとエポキシ樹脂の2種類を用いたのは以下の理由による。フィラーの表面処理を行う際の媒体はメチルアルコールであり、一方、フィラーを分散成形するマトリックスはエポキシ樹脂で

ある。したがってカップリング剤は、フィラーの凝集を無くしフィラー個々の表面を隈無く処理するために、媒体であるメチルアルコールに対して最適であると共に、エポキシ樹脂との接着力を向上させるために、エポキシ樹脂との濡れ性も良好であることが必要条件とされる⁴⁾。

各々のフィラーに使用したカップリング剤を Table 2 に示す。

2.1.2 フィラー充填エポキシ樹脂成形方法

フィラー充填エポキシ樹脂の成形プロセスを Fig. 2 に示す。(1)と(2)はカップリング剤を用いたフィラーの表面処理工程で、工程(1)でメチルアルコール水溶液に必要量のシランカップリング剤を添加・攪拌した分散媒に、ホモジナイザーを用いてフィラーが完全に分散するまで混合した後、工程(2)で分散媒を乾燥除去した。

(3)以降はフィラー分散複合材料の成形工程である。工程(3)ではカップリング剤処理済みフィラーをエポキシ樹脂の主剤 (Epikote 828) に加え、ホモジナイザーでフィラーが完全に分散するまで混合し、(4)真空脱泡した後、(5)硬化剤 (Ethacure 100) を加え攪拌機で攪拌し、(6)さらに真空脱泡した後、(7)窒素ガスによる 5 kg/cm^2 加圧下で加熱硬化成形した。ここで、エポキシ樹脂主剤中へのフィラー分散時のみにホモジナイザーを用いたのは、高速攪拌による樹脂温度上昇のために、硬化剤添加後では反応が促進することを考慮したためである。

成形物の無機フィラーの体積含有率 (V_f) はガラスビーズ等の最適含有率が20%前後である³⁾ことから石英、グラッシーカーボンの含有率を15, 20, 25%とした。また、有機フィラーは10%程度が有効添加率である⁵⁾ことからシリコンゴムは、5, 10, 15%とした。

なお、カップリング剤の効果を調べるために未処理フィラー充填複合材料も上述の工程で別途作製した。

2.1.3 熱膨張係数および弾性率測定方法

前項の方法で成形したフィラー充填エポキシ樹脂についての熱膨張係数および弾性率の測定を行った。

熱膨張係数の測定は、TA Instrument 社製 TMA (Thermal Mechanical Analyzer) を用い、サンプルサイズは $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 、昇温速度は 2°C/min で -50°C から 200°C の温度範囲で行った。なお測定に先立ち、 -50°C からガラス転移点 (T_g) 150°C までの温度範囲の予備測定を4回繰返した後に本測定を行った。この予備測定を実施した理由は、これまでの熱膨張係数の報告で明らかのように熱膨張係数の初期の測定値は不安定になり易く⁶⁾、このような不安定性の原因となる残留応力や揮発成分等の影響を除去するためである。

弾性率は、TA Instrument 社製 DMA (Dynamic

Mechanical Analyzer) を用い共鳴周波数モードで測定した。測定条件は、サンプルサイズ： $40 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 、温度範囲： $-150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、昇温速度： 1°C/min 、振幅： 0.50 mm である。なお、本試験は曲げモードで行っているため、圧縮および引張試験で得られた弾性率と良い一致が得られることを予め確認した。

2.2 三次元強化複合材料の成形

三軸三次元強化複合材料の成形プロセスを Fig. 3 に示す。(1)は三軸三次元強化プリフォーム作製工程で、強化材に、引き抜き成形された一方向強化CFRPの角形ロッド (炭素繊維：TR-40 (三菱レイヨン)、マトリックス樹脂：エポキシ樹脂、断面： $0.81 \text{ mm} \times 0.81 \text{ mm}$ 、炭素繊維体積含有率：70%) を x, y, z 方向に均一に、また、最密充填になるように組み合わせた。(2)のマトリックス充填の準備工程では、成形する際に不必要な樹脂を最小限にし、欠陥の発生を防ぐためにプリフォームの周囲と型との隙間にガラスビーズを充填した。(3)のマトリックス充填工程では、プリフォームに既述のフィラー充填エポキシ樹脂を真空含浸させた。さらに、(4)のフィラー充填エポキシ樹脂の加熱硬化は、窒素ガス 5 kg/cm^2 加圧下で行い三次元複合材料を得た。硬化条件としては、ヒートショックによる欠陥の発生を防ぐために、低温硬化 ($80^\circ\text{C} \times 15 \text{ h}$) の後、段階的に昇温 ($80 \sim 100^\circ\text{C} : 1 \text{ h}$, $100^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, $100 \sim 150^\circ\text{C} : 2.5 \text{ h}$, $150^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, $150 \sim 180^\circ\text{C} : 1.5 \text{ h}$) し、 $180^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ の後硬化を行い、徐冷 ($180 \sim 25^\circ\text{C} : 7.5 \text{ h}$) した。

また、比較のためにエポキシ樹脂単体をマトリックスとした三次元強化複合材料も上述の工程で別途作製した。

Fig. 3 Forming process of three-dimensional fabric composites.

3. 結果と考察

熱膨張係数と弾性率の温度依存性の典型例として、グラッシーカーボン充填エポキシ樹脂 ($V_f = 0.2$) の -50°C から 200°C までの熱膨張係数 (CTE) と弾性率の測定結果を Fig. 4 に示す。熱膨張係数は -30°C から T_g 付近までは僅かに増加し、それ以降は急激な増加を示した。一方、弾性率は反対に T_g 付近まで徐々に減少し、それ以降は急激に減少し 200°C ではほぼ零を示した。この傾向は定性的に全てのフィラー充填材料について共通

Fig. 4 Temperature dependencies of thermal expansion coefficient and Young's modulus for glassy carbon filled composite ($V_f: 0.2$).

Fig. 5 Effects of volume fraction of filler, V_f , on thermal expansion coefficients of quartz and glassy carbon filled composites.

しており、相違点はフィラーの種類およびその充填の有無によりその値が全体的に上下するだけであった。

Fig. 5 はグラッシーカーボン充填系および石英充填系の熱膨張係数 (CTE) の 25°C における測定結果と等価介在物法⁶⁾を用いた理論計算結果を示したものである。図中黒塗の記号はカップリング剤処理済みフィラー充填系の、また、白抜きの記号は未処理フィラー充填系の測定結果で、各々の実測値は測定回数 5 回の平均値を示した。この時の各実測値の標準偏差は $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 前後であった。さらに、同一充填量で別々に成形した 2 個の試料についての測定を実施した。この結果本図より、未処理フィラー充填系は測定値に大きな差があるが、カップリング剤処理を行ったフィラー充填系ではほぼ同じ値となり、計算値とも良い一致を示していることがわかる。この結果からカップリング剤によりフィラーと樹脂の分散性や濡れ性が向上し、特性の安定したフィラー充填エポキシ樹脂が得られると考えられる。したがって、以下の検討にはカップリング剤処理済みフィラーを用いることとした。

Fig. 6 はグラッシーカーボンおよび石英を充填したエポキシ樹脂の熱膨張係数 (CTE) と弾性率の 25°C における測定結果と等価介在物法⁶⁾を用いた理論計算結果を示したものである。これらの無機フィラー充填系では、充填量の増加に伴い、熱膨張係数は低下し弾性率は増加した。また、これらの結果は理論計算結果とも良い一致を示した。

Fig. 7 にはシリコーンゴム充填エポキシ樹脂について Fig. 6 と同様に測定結果と理論計算結果を示した。ここ

Fig. 6 Effects of volume fraction of filler, V_f , on Young's modulus and thermal expansion coefficients of glassy carbon and quartz filled composites.

Fig. 7 Effects of volume fraction of filler, V_f , on Young's modulus and thermal expansion coefficient of silicone-rubber filled composites.

で理論計算に用いたシリコンゴムのポアソン比 ν は、非圧縮の 0.5 に近い 0.499999、シリコンオイルの実測圧縮率から類推した 0.4997、および、通常材料の 0.33 で、これを用いた理論計算結果を各々実線、一点鎖線、および破線で示してある。また、シリコンゴム充填部分が空隙として作用した場合の計算結果は $\nu=0.33$ の計算結果と殆ど一致し、図中では重なってしまうため同じ破線で示している。

この図から $\nu=0.5$ の付近では僅かなポアソン比の相違が大きな熱膨張係数の変化をもたらすことがわかる。具体的には、シリコンオイル以上のポアソン比を持つフィラー充填系の場合には、充填量およびポアソン比の増加に伴い熱膨張係数は増加する。

一方、実測値の弾性率は充填率の増加とともに低下したが、熱膨張係数は殆ど充填率に依存していない値を示し、ポアソン比が 0.33 もしくは空隙として作用した場合と良く一致している。これは、シリコンゴムが低弾性率・高熱膨張係数を持つことを考慮すると、弾性率の充填率依存性について得られた結果は妥当と考えられるが、熱膨張係数は常識的な複合則に従っていないように思える。さらに、一般にゴム系の材料はポアソン比が 0.5 に近いことが知られており、上記のポアソン比の熱膨張係数に対する効果という観点から、シリコンゴム充填エポキシ樹脂における粒子とマトリックス間の界面は剥離しており、実質上空隙として機能していることが推定できる。

この特異な熱膨張挙動を明らかにするために、シリコンゴム充填エポキシ樹脂のマイクロ構造を調べてみた。Fig. 8 はシリコンゴム充填エポキシ樹脂の破断面の走

Fig. 8 Scanning electron micrograph of the fracture surface of silicone-rubber filled composite.

査電子顕微鏡写真である。本図からシリコンゴム粒子とマトリックスであるエポキシ樹脂の界面はほぼ完全に剥離していることが確認できた。この界面剥離は、非常に大きな熱膨張係数を持つシリコンゴム ($\alpha: 3 \times 10^{-4}/K$) が加熱硬化後の室温までの冷却過程で大きく収縮して発生したものと推測される。

完全な界面剥離を起こした領域は実質上空隙として見なしてよく、シリコンゴム領域を空隙とした計算値 (Fig. 7 で破線) は、熱膨張係数ばかりでなく、弾性率に関しても実測値に近い値を取っている。

以上の測定結果と式 (1) を用いて三次元強化複合材料で予想される内部応力を見積もった。この結果を Fig. 9 に示す。グラッシーカーボン充填系は、熱膨張係数の低下効果より弾性率上昇の効果が勝っているため内部応力は充填量の増加に伴いほぼ直線的な増加を示すことが見積もれる。また、石英充填系では熱膨張係数の低下効果より弾性率の上昇効果が $V_f: 0.15$ では僅かに大きく $V_f: 0.2$ 以上ではかなり大きかったため内部応力が激増する。一方、シリコンゴム充填系では粒子とマトリックスの界面剥離により空隙が生じるため、僅かの充填により弾性率が大きく低下し、熱膨張係数が充填率に依存せず一定であるために内部応力は充填量の増加に伴い減

Fig. 9 Effects of volume fraction of filler, V_f , on calculated thermal internal stresses.

少する。また、この空隙のサイズおよび量は、シリコーンゴム粒子のサイズおよび充填量によりコントロールできる。この結果、マトリックスにシリコーンゴム粒子を充填することにより複合化したマトリックスを三次元強化複合材料のマトリックスに適応することで三次元強化複合材料の内部応力を減少させることができると予想される。

以上のことから内部応力低下に最適フィラー系と判断されたシリコーンゴム充填エポキシ樹脂をマトリックスとしてプリフォームに充填し、三次元強化複合材料を成形し、欠陥発生の状態を観察した。この時のシリコーンゴム充填量 V_f は Fig. 9 で内部応力が急激に低下した 5 wt%, 10 wt% とした。ここで V_f が 10 wt% を越えた材料系を検討の対象から外したのは強度や剛性への影響を最小限に抑えたいと考えたためである。Fig. 10 はシリコーンゴム 10 wt% 充填エポキシ樹脂をマトリックスとした三次元複合材料 (with silicone rubber) とエポキシ樹脂単体をマトリックスとしたサンプル (without silicone rubber) の断面の顕微鏡観察の結果である。図より明らかなように、樹脂単体をマトリックスとしていた時に多発していたマトリックス、強化材ロッド、マトリックス/強化材界面の欠陥が、樹脂にシリコーンゴムを充填しマトリックスを複合化することにより発生しなくなることが確認できた。これより、この材料系を用いれば上述のように応力を抑えられ、三次元強化複合材料用のマトリックス材料として有効なものが得られることが明らかである。なおシリコーンゴム 5 wt% 充填系では僅かではあるが欠陥が観察されており、欠陥除去に必要なシリコーンゴム充填量は 10 wt% が最低限であることが推

Fig. 10 Microscopic photographs of three-dimensional fabric composites.

定された。

4. 結 論

(1) マトリックスに無機フィラーを充填することでは内部応力を大幅に低減させることは難しいが、マトリックスに空隙を存在させることは内部応力の低減に有効である。

(2) 熱膨張係数の非常に大きいシリコーンゴムの充填はマトリックスとの熱膨張係数の差から空隙を創造するため、空隙のサイズおよび量をコントロールさせるのに有効である。

参 考 文 献

- 1) 竹井尹賀子, 八田博志, 菅野俊行: 日本複合材料学会誌, 18 (1992), 17-27.
- 2) 古山昌利, 三谷和民, 福多健二: 日本複合材料学会

- 誌，投稿中。
- 3) 新保正樹，吉田朋昭，湊本雅也：高分子論文集，**40** (1983)，1-8.
- 4) 竹井寿賀子，八田博志，山下 秀：第8回無機高分子研究討論会講演要旨集 (1989)，pp. 85-86.
- 5) 吉原芳男，竹井寿賀子，八田博志：第17回複合材料シンポジウム講演予稿集 (1992)，pp. 131-134.
- 6) T. Takei, H. Hatta & M. Taya : *Mater. Sci. Eng.*, **A131** (1991)，133-143.