研究論文

ロッド方式三次元複合材料成形時の圧力効果

古山 昌利^{*1}, 三谷 和民^{*2}, 福多 健二^{*3}

(1994年3月1日受付)

Pressure Effect on Molding of Rod Piercing
Type 3D-CompositesMasatoshi FURUYAMA,^{*1} Kazutami MITANI^{*2} and Kenji FUKUTA^{*3}

(Received March 1, 1994)

Rod piercing type three-dimensional fabric composites (3D composites) have rigid preform structures, which are responsible for aggravation of defects generation during molding. In this study, a model is proposed that the internal strain produced during composite molding is expressed as the difference between the specific volume of cured resin at room temperature and that of resin at the stage which the resin has lost its fluidity during cure. Then the relation between curing pressure and generated defects is examined. This experiment yields the following results. 1) No defects are observed for the inner part of the epoxy resin matrix of 3D composites molded at the pressure of no less than 29 MPa. 2) The numerical estimation of resin compressibilities, the changes of resin specific volume, and internal strains in 3D composites quantitatively explains the defect generation, and shows that the experimental results are in good agreement with the model.

1. 緒 言

ロービングや織物を所要の厚さに積層して成形した積層方式による複合材料は、層間の剝離や積層面にそって作用するせん断力に弱くその用途が制約されていた。積層方式の複合材料にみられるこのような欠点を解決する

ため、繊維束を立体的に配列した組織体を強化材とした三次元多軸織物複合材料(以下、三次元複合材料とする)が注目されている¹⁻⁵⁾。三次元複合材料用強化材として、ロービングを直接製織する多軸織物(ロービング方式多軸織物)、またはロービングを樹脂などで固化した細いロッド状の一方向複合材料を組織した多軸織物(ロッド方式多軸織物)などが報告されている⁶⁻¹⁰⁾。

これらの三次元複合材料の開発にあたり、三次元複合材料用強化材の製織技術の開発とならんで、成形技術の確立が技術課題となっている。これは、熱硬化性樹脂をマトリックスとした三次元複合材料は成形欠陥が発生し易いことによる。複合材料の成形欠陥は樹脂の硬化収縮による内部応力が主な原因となって発生するが、積層方式複合材料の場合には、積層方向への収縮により内部応力が一部緩和されるのに対し、三次元複合材料の場合、とりわけロッド方式三次元複合材料の場合には、多軸織物強化材が堅固であり変形しないため、内部応力が緩和されず欠陥が発生し易い。また、三次元複合材料は厚肉部材、あるいは複雑形状部材として成形されることが多いが、このことが欠陥のない成形をさらに困難としている。ロービング方式三次元複合材料の成形に関して山本¹¹⁾は、耐熱性エポキシ樹脂をマトリックスとした薄肉

^{*1-*} ㈱スリーディコンポリサーチ (247 鎌倉市大船 5-1-1 三菱電機㈱内)

Three-D Composites Research Corporation, c/o Mitsubishi Electric Corporation, 5-1-1, Oofuna, Kamakura 247, Japan

^{*1} 現在: 新日本製鉄㈱先端技術研究所化学研究部 (211 川崎市中原区井田 1618)

Chemicals, Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 1618 Ida, Nakahara-ku, Kawasaki 211, Japan

^{*2} 現在: 三菱レイヨン㈱商品開発研究所 (461 名古屋市東区砂田橋 4-1-60)

Product Development Laboratories, Mitsubishi Rayon Co. LTD., 4-1-60, Sunadabashi, Higashi-ku, Nagoya 461, Japan

^{*3} 現在: つくば繊維技研 (305 つくば市春日 4-10-17)

Tsukuba Textile Engineering, 4-10-17, Kasuga, Tsukuba 305, Japan

のI型複合材料を15 MPaの加圧下で成形し、端部などの樹脂溜り部にはクラックが残る部分があるが、ほぼ欠陥が無い成形が可能なこと、また、プレス方式による平板型複合材料の成形にあたり、硬化収縮が小さく、破断伸びの大きい樹脂を用いることが欠陥除去に有効であることを報告し、成形圧力および樹脂特性が成形欠陥を支配する因子であることを定性的に示している。

本報告では、ロービング方式に比べ、さらに欠陥発生防止が困難であるロッド方式三次元複合材料の無欠陥成形技術を確立する目的で、成形欠陥の発生機構の検討および欠陥生成に対する樹脂の硬化特性ならびに成形圧力の影響について検討した結果を報告する。ここでは欠陥の定量化を容易とするために、対象として正方形断面の炭素繊維強化ロッドを用いたロッド方式三次元直交3軸複合材料（以下、3D3A複合材料とする）を用いた。

2. ロッド方式三次元複合材料の成形欠陥の発生機構

ロッド方式三次元複合材料を成形する場合、樹脂は硬化過程で流動性が消失した後、多軸織物強化材による三次元的拘束を受け応力が発生すると考えられる。成形により発生する歪（以下、全内部歪 e_T とする）および応力（以下、全内部応力 σ_T とする）は、(1) 式および (2) 式で表すことができる。

$$e_T = (v_G - v_R) / v_R \quad (1)$$

$$\sigma_T = K \times e_T \quad (2)$$

ここで、 v_G ：成形過程で樹脂が実質的に流動性を示さなくなる点（以下、流動停止点 P_G とする）における比容積（以下、流動停止点比容積とする）、 v_R ：大気圧・室温に

おける硬化樹脂の比容積（以下、標準点比容積とする）、 K ：室温での樹脂の体積弾性率を示す。また、ここで用いられる強化繊維は炭素繊維であり、その線膨張係数は樹脂の線膨張係数に比べ小さく無視し得るものとした。

全内部歪 e_T は樹脂が硬化するとき本来の反応終了点 (P_E) に達する以前に樹脂流動が停止することにより発生する歪（以下、反応歪 e_R とする）と冷却による収縮歪（以下、熱収縮歪 e_C とする）との和として与えられる。これらの関係を Fig. 1 に示す。ただし、Fig. 1 の縦軸は、流動停止点比容積 v_G を除いて、樹脂が応力を受けない場合に示す比容積を示している。次に、樹脂の硬化を温度を変え段階的に処理する場合の関係を Fig. 2 に示す。ここでは、樹脂の流動性は硬化温度 T_1 の処理中に消失しているとする。この場合にも、(1) 式および (2) 式の関係は成立する。

(1) 式において、全内部歪 e_T が0もしくは負の値を取る場合には内部歪が無い、もしくは圧縮歪となり欠陥が発生しない十分条件となる。この条件は (3) 式で表される。

$$v_G \leq v_R \quad (3)$$

本研究では、流動停止点比容積 v_G を小さくするためには、成形時に加圧することが効果的であると考え、成形圧力と欠陥との関係、および樹脂硬化時の比容積変化について検討を行った。

3. 実験

3.1 樹脂および多軸織物強化材

実験に用いたエポキシ樹脂および硬化サイクルを Table 1 に示す。樹脂 A は 250°F 硬化型、樹脂 B は

Fig. 1 Change of the resin specific volume under the stress-free condition during cure (Schematic diagram).

Fig. 2 Change of the resin specific volume in the case of two-step curing (Schematic diagram).

Table 1 Description of epoxy resins.

		Resin formation	Cure pattern	T_g (TMA)
Resin A	Epicote-807	Bis-phenol F epoxy resin	60°C (15 h)	137°C
	HM-700	Acid anhydride hardner	-2 h-100°C (3 h)	
	DMP-30	<i>t</i> -Amine accelerator	-2 h-120°C (15 h)	
	(100/85/1)			
Resin B	Epicote-828	Bis-phenol A epoxy resin	80°C (15 h)	188°C
	Ethacure-100	Aromatic amine hardner	-0.5 h-120°C (2 h)	
	(100/24)		-1 h-180°C (4 h)

Fig. 3 Schematic illustration of the molding apparatus.

350°F 硬化型の樹脂である。なお、樹脂 A, B 共に、Table 1 に示す第一硬化処理中に流動停止点まで硬化が進行している。

成形実験にはロッド方式三次元直交 3 軸多軸繊維強化材 (以下 3D3A 強化材とする) を使用した。ロッドは引き抜き成形法で作製したエポキシ樹脂をマトリックスとする一方向性 CFRP で、 V_f は 70%、一辺 0.81 mm の正方形断面を持つ。炭素繊維は三菱レイヨン (株) 製 TR-30 を使用した。3D3A 強化材のサイズは、ロッド本数で 12×12×19 本、三次元に組織された部分のサイズは 19×19×31 mm、周辺の未組織部分を含めた全体のサイズは 24×24×40 mm である。

3.2 成形方法

成形には内径 34 mm、有効高さ 45 mm のシリンダー構造をもつ成形金型を用い、ピストンをプレスで加圧することにより成形金型内部に含浸した樹脂に静水圧を発生させる機構となっている (Fig. 3)。

樹脂の含浸は多軸繊維強化材を配置した成形金型を真空に引き、予め脱泡した樹脂を移送し実施した。含浸温度は樹脂 A, B でそれぞれ室温、60°C であり、含浸時間は約 10 分程度であった。硬化はあらかじめプレスを用い 29 MPa まで加圧し、その後所定の成形圧力に対応する荷重をプレスで負荷した後に、Table 1 に記載のヒ-

Table 2 Defects in 3D3A-composites.

Resin	Curing pressure (MPa)	Molding defects in 3D3A-composites*
A	2	Defects found all over
	29	A few defects found only in the outermost layer
	98	No defects
B	1	Defects found all over
	9	Defects found all over
	29	A few defects found only in the outermost layer
	59	No defects
	98	No defects

*Most of defects are debondings between rod and matrix resin.

トパターンで硬化を行った。本実験では硬化終了時までプレス荷重は一定とした。

3.3 樹脂の比容積、圧縮率および反応収縮率の測定方法

原料樹脂の比容積測定は比重びんを用いて行った。硬化樹脂の比容積測定は、純水およびシリコン油中での浮力測定結果より求めた。ここで 20~80°C の範囲では純水で、80~180°C の範囲ではシリコン油 (信越化学工業 (株) 製 KF 96-100 cp) を用いた¹²⁾。

エポキシ樹脂の第一硬化温度での圧縮率 α は、成形金型を用いて、加圧した時のピストンの移動量より求めた。ここで、シリコン油 (KF 96-100 cs) の圧縮率を同方法で測定し、報告値¹²⁾と比較することで加圧時の成形金型の変形量は無視しうることを確認した。また、各圧力下で樹脂を硬化した時の体積収縮率 (以下、反応収縮率 β とする) も、同様に、成形金型を用いピストンの移動量より求めた。ここで反応収縮率は第一硬化温度での測定値であり、樹脂 A については 60°C 15 時間処理した

Photo. 1 Photographs of 3 D 3 A-composites with matrix resin A cured at 2 MPa (A), 29 MPa (B) and 98 MPa (C).

Photo. 2 Optical micrograph of the cross section of 3 D 3 A-composite with resin B molded with the pressure of 1 MPa.

Photo. 3 Optical micrograph of 3 D 3 A-composite showing typical debonding defects along the interface between matrix resin and rod.

前後の体積変化率，樹脂 B については 80°C 15 時間処理した前後の体積変化率を表すが，両者共に体積の収縮は約 8 時間経過後には終了していた。

4. 結果および考察

4.1 複合材料成形の結果

樹脂 A, B を用いて成形圧力を変化させ 3 D 3 A 複合材料の成形を行った結果を Table 2 に示す。また，Photo. 1 に樹脂 A を用いて成形したサンプルの断面写真を示す。樹脂領域箇所の一部に白く見える箇所が存在

するが，これは光が反射している箇所であり成形欠陥が存在していることを示している。樹脂 A の場合，成形圧力が 2 MPa のサンプル (Photo. 1 (A)) では欠陥がサンプル全体に広く観察されるのに対して，成形圧力が 98 MPa のサンプル (Photo. 1 (C)) では欠陥が認められないことがわかる。この中間の成形圧力が 29 MPa のサンプル (Photo. 1 (B)) については，中央部分については欠陥がなく，最外周部分にのみ欠陥が存在している。樹脂 B を用いたサンプルでも Table 2 に示すように同様の結果となっている。このことから，成形圧力を高めることにより欠陥の存在しないサンプルが成形できることがわか

る。

次に、3D3Aの複合材料の欠陥の形態について調査した。Photo. 2に、樹脂Bを用いて成形圧力1MPaで成形したサンプルの断面顕微鏡写真を示すが、マトリックス中のクラック状の欠陥はほとんど存在しないことがわかる。一方、高倍率顕微鏡写真(Photo. 3)を見るとロッドとマトリックスとの間に剝離欠陥が認められることがわかる。欠陥の幅(l_p)は、サンプル中央部分6箇所を測定し、その平均として $4\mu\text{m}$ であった。また、欠陥の発生が認められた樹脂B・9MPa加圧サンプルおよび樹脂A・2MPa加圧サンプルにはそれぞれ平均して $2\mu\text{m}$ の幅の剝離欠陥が認められた。

4.2 成形条件と欠陥発生との関係

原料樹脂A、およびBについて第一硬化温度(樹脂Aでは 60°C 、樹脂Bでは 80°C)で測定した圧縮率 α をFig. 4に、加圧下で第一硬化温度において樹脂単体を硬化した時の反応収縮率 β をTable 3に示す。原料樹脂の

Fig. 4 Compression vs. pressure for the epoxy resins.

比容積および硬化樹脂の比容積の測定結果をFig. 5に示す。ここで、硬化樹脂としては樹脂Aでは、成形圧力2MPaで成形した樹脂を、樹脂Bでは1MPaで成形した樹脂を用いた。

原料樹脂の大気圧下、第一硬化温度での比容積 v_L 、圧縮率 α および反応収縮率 β の測定結果から、各圧力での樹脂単独で硬化したときの流動停止点比容積 v_G^R を(4)式を用いて計算し、Table 3に示した。ここで、上付のRは樹脂単体を成形した場合を示す。

$$v_G^R = v_L \times (1 - \alpha) \times (1 - \beta) \quad (4)$$

一方、3D3A複合材料の成形欠陥は、ロッド-マトリックス界面での面全体にわたる剝離となっていることから、内部応力がほぼ解放されていると考えられる。したがって、剝離欠陥の幅 l_p より全内部歪 ϵ_T^C 、および流動停止点比容積 v_G^C が、(5)式および(6)式で計算できる。

Fig. 5 Specific volume of raw resin and cured resin as a function of temperature.

Table 3 Estimation specific volumes of the resins at the stage which the resin has lost its fluidity during cure.

Resin	Curing pressure (MPa)	Resin molding		Composite molding		
		Compression ratio α (%)	Shrinkage β (%)	v_G^R (cm³/g)	v_G^C (cm³/g)	$v_G^C - v_G^R$ (cm³/g)
A	2	0.2	4.7	0.825	0.829	0.004
	29	2.3	4.6	0.808	—	—
	98	5.9	3.9	0.784	—	—
B	1	0.1	4.9	0.869	0.873	0.004
	9	0.6	4.8*	0.865	0.866	0.001
	29	1.8	4.7*	0.856	—	—
	59	3.4	4.4*	0.843	—	—
	98	5	4.1	0.833	—	—

* Interpolated values.

Fig. 6 Qualitative explanation of the internal strain in the 3D3A composite with resin B cured at 1 MPa. Points P_G^R and P_G^C show the stages at which the resin has lost its fluidity during cure for a resin alone molding (●) and a composite molding (○), respectively.

ここで、上付の C は複合材料の成形をした場合を示す。

$$e_r^C = (l_r^3 - (l_r - l_p)^3) / (l_r - l_p)^3 \sim 3 \times l_p / (l_r - l_p) \quad (5)$$

$$v_c^C = v_R \times (1 + e_r^C) \quad (6)$$

ここで、 l_r は樹脂部分の一辺の長さ、0.81 mm を示す。また、3D3A 複合材料のマトリックス部分が立方体であることを考慮している。

v_c^C の計算結果を Table 3 にあわせて示す。ここで、 v_c^C は v_c^R に比べ幾分大きめの値を取るが、このことは 3D3A 強化材内では樹脂の流動が阻害されるため、樹脂の反応収縮を補う樹脂補給が樹脂単体の成形時に比べ十分でないことが原因と考えられる。また、樹脂 B では v_c^C と v_c^R の差は成形圧力を高めることにより減少し、成形圧力が 9 MPa の時では、実質的に差が無いことがわかる。これは樹脂圧力を高めることにより 3D3A 強化材内での流動が改善されることを示していると考えられる。

欠陥が発生していない場合の流動停止点比容積 v_c^C は、上述の方法では求めることができない。しかし、さきに述べたように、 v_c^C と v_c^R の差は成形圧力を高めることにより減少し、成形圧力が 9 MPa の時では実質的に差が無いことから、以下の議論では、成形圧力が 29 MPa 以上の場合には 3D3A 複合材料成形時の流動停止点比容積 v_c^C は v_c^R と等しいものと仮定した。

Fig. 6 に樹脂 B を用いて、1 MPa の成形圧力で 3D3A 複合材料を成形した時の流動停止点比容積

Fig. 7 The estimated specific volumes at the stage which the resin has lost its fluidity during composite moldings as a function of molding pressure.

v_c^C 、樹脂単体を硬化した時の流動停止点比容積 v_c^R 、および原料樹脂・硬化樹脂の比容積 (Fig. 5 と同じ) を示す。流動停止点比容積 v_c^C は $0.866 \text{ cm}^3/\text{g}$ となり、標準点比容積 v_R 、 $0.860 \text{ cm}^3/\text{g}$ に比べ大きく、そのため成形時に全内部歪 e_r^C 、1.5% が発生し、欠陥発生の原因となる。また、この全内部歪 e_r^C は、主に熱収縮歪 ($e_c = 0.9\%$)、複合材料成形時の多軸繊維強化材内流動抵抗による流動停止点比容積 v_c の増加効果 ($e_r^C = 0.5\%$)、即ち v_c^C と v_c^R との差、などからなっていることがわかる。一方、29 MPa 成形の場合複合材料成形時の成形流動停止点比容積 v_c^C は、 $0.856 \text{ cm}^3/\text{g}$ となり、標準点比容積 v_R に比べ小さく、成形後マトリックス樹脂には圧縮の内部歪がかかるため成形欠陥が発生しなくなると推定される。

Fig. 7 には、樹脂 A および B について、成形圧力と 3D3A 複合材料成形時の流動停止点比容積 v_c^C との関係を示す。(3) 式に基づいて欠陥発生の無い成形圧力を求めると、樹脂 A では約 6 MPa 以上、樹脂 B では約 25 MPa 以上と推定される。一方、Table 2 に示す成形実験結果より内部欠陥のない複合材料を得るための必要圧力の最低値は、樹脂 A の場合は 2~29 MPa の間に、樹脂 B の場合は 9~29 MPa の間にあることがわかるが、これは (3) 式に基づいて求めた無欠陥成形圧力の値と良く対応していることがわかる。

成形圧力 59 MPa 以上で成形したサンプルでは全体にわたって無欠陥であるのに対して、29 MPa で成形した複合材料では、樹脂 A、B ともに、内部では無欠陥であるが、最外層部分に欠陥が現れている。この原因は以下

のように考えられる。第一硬化温度で硬化した後に、さらに高温度で後硬化する時、樹脂の熱膨張により複合材料中の樹脂に圧縮応力が発生する。この応力は複合材料内部では3D3A強化材の拘束力により抑えられるが、最外層では拘束力が十分に作用せず樹脂の熱膨張により容積を増加させ、成形欠陥につながる。一方、59 MPa以上で成形した場合には外部加圧による拘束効果が比較的大きいため欠陥を発生するにいたらないと推定される。

5. 結 論

三次元複合材料の成形技術確立のため、多軸繊維強化材による三次元拘束が強固であるロッド方式三次元複合材料を対象に成形時の圧力効果について検討し、以下の結果を得た。

1) 複合材料の成形圧力を高めることにより3D3A複合材料の成形欠陥を減少させることができる。また、エポキシ樹脂を用いた3D3A複合材料の成形結果29 MPa以上の圧力を付加することで複合材料の内部に欠陥の無い成形品が得られることが判明した。

2) 樹脂の圧縮率、比容積、および複合材料の成形欠陥から求めた成形時の内部歪を定量的に評価することにより、ロッド方式複合材料の成形欠陥の発生メカニズムについて定量的理解が得られた。

3) 樹脂硬化時の比容積変化に基づいた欠陥発生モデ

ルを提案し、実験結果との対応が良いことを確認した。

参 考 文 献

- 1) 福多健二：次世代複合材料ハンドブック，牧 廣編，日本規格協会，東京（1990），pp. 134-150.
- 2) F.K. Ko： *Textile Structural Composites*, ed. by T.W. Chou & F.K. Ko, Elsevier, Amsterdam (1989), pp. 129-171.
- 3) 土方明躬，福多健二：日本複合材料学会誌，18（1992），231-238.
- 4) 土方明躬，森 顕伸，福多健二：日本複合材料学会誌，19（1993），8-14.
- 5) 八田博志：日本複合材料学会誌，14（1989），8-14.
- 6) M.A. Maistre：Extended Abstract and Program of 14th Biennial Conference on Carbon（1979），pp. 230-231.
- 7) 金原雅彦，林田道弥，尾崎博明，福多健二：第12回線維連合研究発表会講演予行集（1990），p. 156.
- 8) 竹井亨賀子，八田博志，菅野俊行：日本複合材料学会誌，18（1992），17-27.
- 9) S. Yamashita & H. Hatta：Proc. 2nd Japan International SAMPE Symposium, Dec. 11-14（1991），pp. 471-478.
- 10) T. Takei, H. Hatta, & T. Ishikawa：Proc. 2nd Japan International SAMPE Symposium, Dec. 11-14（1991），pp. 500-506.
- 11) 山本哲也：第6回次世代産業基盤技術シンポジウム—金属・複合材料技術—予稿集（1989），pp. 239-248.
- 12) 信越化学工業㈱技術資料：シリコンオイル KF 96 性能試験結果（1991），p. 19.