研究論文

CFRP 複合材およびエポキシ樹脂の高温における弾性係数

石川 隆 司*, 小山 一 夫**, 小林 繁 夫***

(1978年4月11日受付)

Elastic Moduli of CFRP-Composite and Epoxy-Resin at High Temperature

T. ISHIKAWA,* K. KOYAMA** and S. KOBAYASHI***

(Received April 11, 1978)

In the temperature range from room temperature to the glass-transition point (T_g) of matrix, elastic moduli of CFRP-UD composites, CFRP-FW cylinders and Epoxy resin are measured. An electro-optical extensometer, Zimmer model 200 X, is used in these experiments. Experimental results of E_x are compared with the numerical results by the authors' computer program based on measured data for Epoxy and an agreement is very good. Temperature dependency of E_x is directly influenced by that of E_m , but E_x is almost independent of E_m . It should be noted that ν_m has considerable effect on E_x , particularly at near T_g point. Curing temperature history changes trends of temperature dependency of E_m at most Epoxy.

1. 緒 言

常温から、マトリックスのガラス転移点温度 (T_g) を越す程度の高温に至るまでの複合材とマトリックスの弾性係数を知ることは、いくつかの点で工学的な重要性をもっている。たとえば、第1は複合材料の使用温度範囲の拡大に対処するため、第2にはこの情報と熱膨脹係数の情報がないと積層複合材の内部熱残留応力を評価できないこと、などをあげることができる。しかしながら、これまで正確な定量的測定はあまり行なわれていない。この原因は、主として高温における歪測定の困難さ、とくに弾性係数の小さいときに歪ゲージを用いるさいの補強効果、あるいは温度補償といった点が克服されていないことにあったものと考えられる。

そこで著者らは、非接触電子光学式歪測定装置を用いて、エポキシ樹脂、一方向 CFRP 材、CFRP-FW 円筒の、この温度範囲における弾性係数を測定した。そして、著者らの解析方法¹⁾による理論値と比較することにより、マトリックスの特性が、一方向材、積層材にどう反映するかについて検討した。また、測定を行なわなかった一方向材の残りの独立な弾性係数の高温における値を、著者らの解析方法により算出した。

2. 実 験

2.1 一方向材とエポキシの実験

試験片の大部分には、かつて常温での弾性係数の測定に用いた試験片 (東レ開発研究所にて作製; 文献2参照) のうちのI系列 (off-axis 試験片でないもの) を再び用いた。このI系列の試験片の各群の形状、寸法を Fig. 1 (a) に示した。成形条件、 V_f 等の詳細は、文献2の第1表、第2表を参照されたい。そのあらましは、CFRP 材の V_f はほぼ 65% であり、樹脂は 828 エポキシで、成形温度条件は Fig. 1 (c) に I-5, 6, 9 と付記した時間-温度曲線で示されている。一方向材の $E_x (=E_T)$ 測定用板状試験片が不足したので追加製作した試験片を I-7 群、高弾性樹脂 3130 エポキシの特性を調べるための板状試験片を I-8 群と呼ぶ。いずれも東レ

* 航空宇宙技術研究所技官 (182 調布市深大寺町 1880)

Research Engineer, National Aerospace Laboratory, 1880, Jindaiji-machi, Chofu 182, Japan

,* 東京大学工学部航空学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1)

Dept. of Aeronautics, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

** 助手 Research Fellow, *** 教授 Professor

Fig. 1 (a) Dimension of specimens (Unit: mm), (c) Temperature history at curing.

開発研で製作してもらった。それ以外にエポキシの E_m の温度依存性測定用に自作した試験片を I-9, I-10 群と名づける。これら追加試験片の形状、寸法を Fig. 1 (b) に示した。I-9 群は I-5, 6 群と同一の成形温度条件で作った板状および棒状試験片である。I-10 群は、 T_g 近くでのポアソン比の挙動の測定用ならびに文献 3 の光弾性実験用に、後硬化をせずに T_g を下げるように作った試験片で、その成形条件の一例を Fig. 1 (c) に I-10-1 および -2 の記号で示した。ポアソン比 ν_m 測定の際の歪ゲージの補強効果をできるだけ減らすため板厚を厚くしてある。一部の試験片については実験後さらに 190 $^{\circ}\text{C}$ 4 時間の追加後硬化を行なったあと、再び実験を行なった。この履歴を Fig. 1 (c) に additional after cure と付記した線で示した。

実験装置としては、Instron TT-DM 型試験機に専用恒温槽をセットしたものを用いた。この恒温槽はサイリスタ回路を用いた温度制御装置を有し、温度精度は設定温度について $\pm 1^{\circ}\text{C}$ である。温度検出は白金抵抗体を用いている。引張り試験の歪速度は、一方向材とエポキシの全温度範囲の全試験を通じて $3.3 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ に統一した。測定温度間隔は原則として 10 $^{\circ}\text{C}$ ごと、 T_g 点近傍では 5 $^{\circ}\text{C}$ ごととした。

歪測定には、電子光学式歪測定装置の一つである、西独 Zimmer 社製、Model 200 X 型 (使用レンズ 200-5; 標点距離 75 mm) を用いた。歪の絶対値を正しく求める必要のある E_m , E_x , E_z の測定にはこの装置はきわめて有効であって、この使用が、本実験の大きな特徴の一つとなっている。恒温槽の窓から直流電燈により試験片のターゲットを照射し、光軸に垂直なターゲット間の変位差を出力電圧として、荷重の値とともに X-Y レコー

ダに記録した。ターゲットは黒色つや消しペイントと白色けがき用ペイントを用いて塗り分けた。ヤング率の計算には曲げの効果などによる初期不整域を越えたと考えられる荷重レベルの値を採用した。

ポアソン比の測定には高温用歪ゲージ (共和製, KFR-2-C1-11) を用いた。横歪の測定にはゲージレングスアダプタを用いるなどして Zimmer を用いた測定も試みたが、現状では Zimmer の大きさと個数の関係で同時に縦横二つの歪を測ることができないため精度不良となるので、結局歪ゲージによる測定を採用した。ポアソン比は歪の比であるから、ゲージの欠点である補強効果ならびに温度効果が相殺されて精度よく測定されるものと考えられる。この際の留意点としては、高温用のゲージ、接着剤、リード線を用い、ゲージ接着に細心の注意を払う必要がある。高温用リード線を用いる場合には、抵抗値 R が大きい (ほぼ 7 Ω/m) ので、ゲージファクタ K を

$$K_A = KR_g / (R_g + R_l) \quad (1)$$

によって修正する必要がある。ここで K_A は真のゲージファクタ、 R_g はゲージの抵抗、 R_l はリード線の抵抗である。ただし、このような配慮をしても、信頼性の高い測定の上限は $T = 130 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であると考えられる。

2.2 CFRP-FW 円筒の実験

フィラメントワインディングで 60 $^{\circ}$ ヘリカル巻きと周巻きの層の厚さの比が等しい円筒を作り、Table 1 に示す 3 種類の硬化条件により成形された 3 本の CFRP 円筒と、それに対応する硬化条件のエポキシ試験片について前項に述べたと同様の引張り試験を行なった。これらの試験片は住友電工で製作してもらった。試験片の寸法等を Fig. 2 (a), (b) に示す。円筒試験片の端部は、周巻き GFRP で補強してある。Fig. 3 に示すように

Table 1 Curing conditions of CFRP-FW cylinder specimens ($\alpha_w=90^\circ$; 1/2 and $\alpha_w=60^\circ$; 1/2).

Specimen	Cure	After-cure
A	100°C 4 hr	135°C 5 hr
B	100°C 4 hr	170°C 5 hr
C	150°C 4 hr	None

Fig. 2 Schematic views of CFRP-FW cylinders and corresponding epoxy specimens.

Fig. 3 FW cylinder specimen and fitting.

FW円筒内径と同じ外径の円筒部をもつ荷重用連結棒を挿入し、外側から8枚の円弧板を介し8本のボルトで連結棒に固定した。前項の実験と異なる点は、この実験の際の歪速度が $3.0 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ とやや小さくなっていることのみである。

3. 実験結果とその検討および数値計算結果との比較

3.1 エポキシ樹脂の結果

エポキシ樹脂の弾性係数の測定結果を Fig. 4, 5 に示す。Fig. 4 は E_m と T との関係であって、太線が成形後第1回目の実験結果、細線はその後同じ試験片について追加後硬化 (Fig. 1 (c) 参照) をしたあとの実験結果である。縦軸は対数目盛である。828 エポキシ BF₃-MEA 系のこの硬化条件²⁾ による成形後第1回目では、

Fig. 4 Experimental results of E_m for various epoxy specimens.

$T_g=130\sim 140^\circ\text{C}$ であり、 T_g 以下の温度領域での E_m の温度依存性はかなり大きい。また、東レ作製の試験片 (I-5-2) と、自作の試験片 (I-9-3) の差は大きくない。これはもちろん、成形条件を類似させたからである。高弾性樹脂 3130 エポキシは常温で 828 エポキシの 1.3~1.4 倍の E_m をもち T_g の直前までかなり高い E_m をもつ、良好な温度特性の樹脂であることがわかる。 T_g も 160°C 程度で、828 エポキシより 20°C 近く高い。また、比較のため行なった新樹脂 191 エポキシ (仮称) の場合は、常温の E_m は大きい T_g は非常に低い。

同一の試験片での追加後硬化前と後とを比較すると、828 エポキシの場合にはかなり $E_m \sim T$ 曲線の形に変化が見られる。つまり、追加後硬化後では常温の E_m は追加後硬化前の 3/4 くらいに減少するが、 T_g 直前までの E_m の減少の程度は少なく、 T_g は $20\sim 30^\circ\text{C}$ 上昇している。常温の E_m の減少の原因は必ずしも明らかでないが、樹脂がむしろ劣化を起こしているという説⁴⁾ もある。このような傾向があるので、追加後硬化前と後の $E_m \sim T$ 曲線を T_g が一致するように重ねあわせても二つの曲線はよく一致しない。3130 エポキシの場合には、追加後硬化前と後では、 $E_m \sim T$ 曲線の形そのものには変化が少なく、前者の曲線を T_g が 40°C 程度上昇するようにずらせると両者はよく一致する。

次に ν_m と T の関係を E_m の変化とあわせ示したものが Fig. 5 で、太線が ν_m 、細線が E_m である。歪ゲージを用いる関係上 T_g を下げることを目的として、828

Fig. 5 Experimental results of ν_m for group I-10 epoxy specimens.

エポキシについて後硬化を行なわなかった I-10 群の試験片についての結果を示す。 T_g の直前で ν_m が急激に増大し、ほぼ T_g のときに弾性体における上限値 $\nu_m = 0.5$ に近づいていることが見られる。 I-10-1, -2 と成形温度履歴を変えた I-10-3 とでは、 T_g 点が 20°C 程度異なっていることに正確に対応して ν_m が 0.5 に近づく温度が異なっており、 $\nu_m \sim T$ の関係がほぼ平行にシフトしていることが見られる。このような ν_m のシフト現象は、とうぜん予想されることであるが、これまでには、必ずしも確認されていなかった。 ν_m は後述するように、 E_x , ν_{xy} にかかなり影響を与え、熱膨張係数 α_x にもやや影響する（文献5、第7図参照）ので、一方向材の材料特性の温度依存性を議論するときには、 ν_m の温度依存性の傾向には十分注意する必要がある。

3.2 CFRP 一方向材についての実験結果と数値計算結果

CFRP 材の E_x および E_z の各温度における測定結果を、上述のエポキシ材の測定値を用いて計算した理論値とともに、それぞれ Fig. 6, 7 および Fig. 8 に示した。縦軸の E_x , E_m は、対数目盛である。 Fig. 6 は 828 エポキシをマトリックスとした通常の成形条件の試験片について追加後硬化を行なう前の、2点鎖線が板状、1点鎖線が棒状試験片の結果である。点線が、繊維の弾性係数²⁾は Table 2 の値を用い温度により変わらないとして、図中太実線で示した E_m (Fig. 4 の太実線と同一) と細実線で示した ν_m を、著者らの解析理論¹⁾に基づく数値計算プログラムにインプットして得られた結果であ

Fig. 6 Comparison between numerical and experimental results of $E_x (=E_r)$ for normally cured specimens.

Table 2 Elastic moduli of carbon fiber used in the present calculation.

$E_{fz} = 22,750 \text{ kg/mm}^2$, $\kappa = E_{fr}/E_{fz} = 0.1$, $\nu_{frz} = 0.3$
$\nu_{fr\theta} = 0.42$, $G_{frz} = 2,540 \text{ kg/mm}^2$

る。一致はだいたい良好であるが、1点鎖線のほうがより相対的な差が大きいことがわかる。これは、棒状試験片のほうは厚さ方向に成形時の熱履歴が必ずしも一様でないことと関連をもつと考えられる。付随的な事実として、 T_g を越した温度領域では一致の程度はよくないことがあげられる。この原因は必ずしも明確でない。一つの可能な考え方として T_g 近傍でマトリックスの粘弾性特性が飛躍的に顕著になること、があげられる。また、川端ら⁶⁾は、繊維近傍に一種の境界層の存在を仮定した考え方を提案している。

Fig. 7 は、追加後硬化を行なって T_g を上げた場合の結果である。図中1点鎖線が前図に1点鎖線で示したのと同じ試験片、図中2点鎖線が前図に2点鎖線で示したのと同質と考えられる I-7 系列の試験片 (I-2-3 試験片が破損したため) の追加後硬化後の結果である。太破線、太点線は計算結果であって、 E_m としては両者とも、図中の細実線 (Fig. 4 細実線と同一；追加後硬化後の結果) を用い、 ν_m としては図中のそれぞれ細点線、細破

Fig. 7 Comparison between numerical and experimental results of E_x for additionally after-cured specimens.

線を用いた結果（破線同士、実線同士は対応している）である。細点線は Fig. 6 の ν_m と同じもの、細破線は T_g の変動分だけこの曲線を平行移動させたものである。この図から追加後硬化によるマトリックスの高温特性の変動が、一方向材の E_x のその変動を主として支配していること、 T_g 近くの E_x の挙動を支配する因子として見落としてはならないのは ν_m であることがわかる。つまり、 T_g の変動に伴った ν_m の変化を無視した細点線のようなデータをインプットすると、太点線のような実験値とかけ離れた E_x の計算結果を得ることがわかる。また追加後硬化後では常温の E_x が 20% 弱減少していることが見られる。

Fig. 8 は、 E_z に関して I-4 群の試験片の実験結果と対応する計算結果の比較であって、 $E_{fz} = 2.1 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ としている。 E_z については複合則がなりたち、 $E_{fz} \gg E_m$ であるから、 E_z の変化はごくわずかであると予想され、事実そうになっている。このことは、いい換えると、この程度の温度範囲で E_{fz} 一定とみなしてほぼさしつかえないといつてよいことになる。

実験的確認を行なわなかった一方向材の他の独立な弾性係数 G_{xz} , ν_{xz} , ν_{xy} の温度依存性について、Fig. 4 の太実線の E_m と、それに対応する ν_m をインプットして得られた計算結果を、Fig. 9 には G_{xz} を E_x とあわせて、Fig. 10 には ν_{xz} , ν_{xy} を E_z とあわせ示した。 G_{xz} はほぼ E_x と同様の曲線となる。この E_x は Fig. 6

Fig. 8 Comparison between numerical and experimental results of $E_z (= E_L)$.

Fig. 9 Numerical results of $G_{xz} (= G_{LT})$ with E_x .

Fig. 10 Numerical results of ν_{xz} and ν_{xy} with E_z .

の太点線で描かれたものと同一の結果であって、縦軸を等間隔目盛でプロットすると、このような曲線になる。 ν_{xz} は近似的に成立するポアソン比の複合則

$$\nu_{xz} = \nu_{fz} V_f + \nu_m (1 - V_f) \quad (2)$$

にはほぼ従って、 T_g 直前の ν_m のシフトに対応して小さな変動を見せている。より大きく変化するのは ν_{xy} であ

って、 T_g 直前から急増を始め、最後は1に近づく。一方向強化材のような xy 面内等方弾性体の ν_{xy} の許容される値の範囲は、弾性係数マトリックスの正定値性から

$$-1 \leq \nu_{xy} \leq 1 - 2\nu_{xy}^2 E_x / E_z \quad (3)$$

と導かれる⁷⁾。CFRP 一方向材、とくにその高温時のように $E_z \gg E_x$ のときは、(3)式の右辺は1に近づくのでこのような値が許容される。試みに、Fig. 10 の $T = 140^\circ\text{C}$ の E_x 等を代入してみると上限値は 0.998 となる。

3.3 FW 円筒の実験結果と計算結果の比較

60°ヘリカル巻き層 1/2 + 周巻き層 1/2 の FW 円筒の実験結果と計算値との比較を Fig. 11 に示す。この円筒に用いられた樹脂だけの実験結果は、3種の成形条件による E_m にほとんど差がなかったため、図中細実線で示した代表的な一例を採用した。これからまず著者らの解析方法により一方向材の弾性係数を算出した。その結果の一例として図中には E_x を細破線で示した。次にこれを用いて単純積層理論⁸⁾に基づいて、FW 円筒の軸方向の平均弾性係数 (E_a と記す) を計算し、実験結果と比較したものである。両者はほぼ一致しているものと考えられる。ただし、前節に述べたのと異なる点は、基礎となる E_m の特性に3種類の成形条件の違いが明確に現われていないことを反映して、FW 円筒の実験結果にも成形条件の差を明確に識別できるような傾向は見られない。

Fig. 11 Comparison between calculated and experimental results for CFRP-FW cylinder.

4. 結 論

CFRP 一方向材およびエポキシ樹脂の常温から T_g を越す程度の高温に至るまでの弾性係数の値が、従来より正確に測定できたものとする。本研究の結果以下のような結論が得られたものと考えられる。

(1) E_m の温度依存性は、ほとんどの場合、試験片の受けた温度履歴に影響される。828 エポキシの場合、追加硬化を行なうと常温の弾性係数は減少するが、 T_g の直前までかなり大きな E_m を維持する傾向にある。

(2) CFRP 一方向材の E_x はほぼ一定であるが、 E_x はマトリックスの T_g 点以下でもかなり減少し、 T_g 点で急減する。そして、対応する温度履歴を与えた E_x の結果と、 E_m を代入した計算値とはよく一致し、 E_x の温度依存性を主として支配するのは E_m の温度依存性であることが確認された。

(3) T_g 点の直前で、マトリックスのポアソン比 ν_m は急激に 0.5 へと近づくことが確認された。この特性を正確に把握しないと、 T_g 近傍での E_x の値を正しく計算できないことがわかった。

(4) E_m, ν_m の測定値を用いて計算した $G_{xz}, \nu_{xz}, \nu_{xy}$ の温度依存性は、 G_{xz} はほぼ E_x に類似した変化をし、 ν_{xz} はほぼ一定で ν_m の急変に対応して小さく急変し、 ν_{xy} は T_g 近傍で急増して 1 に近づくことが見いだされた。

(5) 60°ヘリカル巻き + 周巻き FW 円筒について、この場合のベースにしたエポキシの実験結果に基づく数値計算結果と、実験結果はよく一致することが確認された。

参 考 文 献

- 1) 小林繁夫, 石川隆司: 日本航空宇宙学会誌, **23**, 256 (1975), 319.
- 2) 石川隆司, 小山一夫, 小林繁夫: 日本航空宇宙学会誌, **23**, 263 (1975), 678.
- 3) 石川隆司, 小山一夫, 小林繁夫, 湯川 武: 日本航空宇宙学会誌, **25**, 285 (1977), 481.
- 4) シェル株式会社: 私信.
- 5) 石川隆司, 小林繁夫: 日本航空宇宙学会誌, **25**, 283 (1977), 394.
- 6) 川端秀雄, 林 哲男, 松田雅敏, 福森健三: 日本複合材料学会第3回複合材料シンポジウム講演要旨集 (1977), p. 74.
- 7) 石川隆司: 東京大学大学院工学系研究科学位論文 (1976).
- 8) S.W. Tsai: NASA CR-71 (1964).