CFRP の層間せん断強度の時間および温度依存性*

宮 野 靖** 金 光 学*** 國 尾 武****

Time and Temperature Dependence of Interlaminar Shear Strength of CFRP

by

Yasushi MIYANO, Manabu KANEMITSU

(Kanazawa Institute of Technology, Kanazawa)

and Takeshi KUNIO

(Department of Mechanical Engineering, Keio University, Yokohama)

To investigate the time and temperature dependence of the interlaminar shear strength of CFRP (carbon fiber unidirectionally-reinforced plastics), interlaminar shear tests by a short beam method for CFRP and tensile tests for epoxy resin which was used as the matrix of CFRP were conducted at various constant temperatures and various constant strain rates.

The results obtained are summarized as follows:

(1) Both the tensile strength of the matrix and the interlaminar shear strength of the CFRP showed remarkable dependence upon time and temperature.

(2) The master curves of these strengths for both the matrix and CFRP could be constructed, using their thermo-rheologically simple properties. As for the time and temperature shift factor $a_{T_0}(T)$, they were not only identical, but also these $a_{T_0}(T)$ were similar to $a_{T_0}(T)$ of creep compliances of the CFRP and the matrix in the previous paper.

(3) The appearance on fracture of the CFRP in the low temperature and high strain rate region was different from that in the high temperature and low strain rate region. In the former region, the interlaminar shear was observed after the buckling of fibers, but in the latter region, only the buckling of fibers was observed.

(Received Feb. 26, 1980)

キー・ワード: 複合材料, CFRP, 機械的性質, 層間せん断

1 緒 言

最近炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が構造物の分野に用途を広げており, その機械的性質について多くの検討がなされている。しかし, CFRPの機械的性質をマトリックスである樹脂のそれとの相関関係においてとらえたものは小林らの高温および低温における CFRP の機械的性質の温度依存性に関する一連の報告¹⁾²⁾以外は見あたらない。

著者らは CFRP の機械的性質の温度依存性³⁾のみならず時間依存性つまり粘弾性挙動に着目し, 既報ではエポキシ樹脂およびこれをマトリックスとする一方向強化 CFRP の繊維直角方向について曲げクリープ試験を行い, クリープコンプライアンス $D_e(t, T)$ の時

間および温度依存性を検討した。その結果, 樹脂ならびに CFRP の $D_e(t, T)$ には時間-温度換算則が適用でき, そのとき得られる両者の時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ はよく一致することがわかった。また樹脂の $D_e(t, T)$ と CFRP の $D_e(t, T)$ の相関関係は CFRP の繊維の配列および含有率がきまれば複合則により一義的に決まり, 時間や温度には依存しないことも明らかとなった。³⁾

本報は既報で得た樹脂とそれをマトリックスとする一方向強化 CFRP の応力-ひずみ関係において成立した相関関係が破断強度にまで成立するか否かについて検討したものである。すなわち既報³⁾と同一のエポキシ樹脂について種々の一定温度と定変位速度の下での引張強さを求め, ついでこの樹脂をマトリックスとする一方向強化 CFRP において樹脂の影響が顕著に現れる層間せん断強度を樹脂と同じ一定温度と種々の定変位速度の下で求めた。そして 応力-ひずみ関係において

* 原稿受理 昭和55年2月26日

** 正 会 員 金沢工業大学 金沢南局区内野々市町

*** 正 会 員 金沢工業大学大学院 金沢南局区内野々市町

**** 正 会 員 慶応義塾大学工学部 横浜市港北区日吉町

成立したと同様の時間-温度換算則等がこれらの強度において成立するか否かについて考察したものである。

2 実験方法

2・1 試験片製作

用いた樹脂および一方向強化 CFRP の成分ならびに硬化条件は Table I に示す。エポキシ樹脂板の成形は未硬化の液状樹脂を型内に流し込み、真空脱気後 Table I に示す硬化条件で行った。そしてこの樹脂板を切削加工し、Fig.1 に示す JIS K7113 で定める 1 号試験片を製作した。

Table I. Composition of resin and CFRP.

	Resin	CFRP
Composition	Epoxy EPIKOTE 828+ MHAC-P+2E4MZ 1 : 1.036 : 0.01	Epoxy+Carbon fiber TORAYCA T300 3 000 fill. 8-layers and 3 mm thickness Volume fraction of carbon fiber $V_f=54.5\%$
Cure schedule	70°C/12 hr+150°C/4 hr+190°C/2 hr	
T_g	125°C	125°C

Fig. 1. Tensile test specimen.

一方向強化 CFRP の成形は次のようにして行った。試作した巻き取り機により、巻き取り板に炭素繊維を張力 1 kg, ピッチ 0.5 mm で 8 層巻き取り、恒温槽と真空槽内において充分乾燥した後樹脂を真空含浸した。これを型内で Table I に示す条件で硬化し、一方向強化板を成形した。この板より繊維が長手方向になるようにして Fig.2 に示す寸法の試験片を切り出した。CFRP のポイドについては顕微鏡によりこれがないことを確認した。なお炭素繊維体積含有率 V_f については硝酸法より求め $V_f=54.5\%$ を得た。樹脂および CFRP のガラス転移点 T_g は加熱による線膨張の測定により求め、ともに $T_g=125^\circ\text{C}$ を得た。

Fig. 2. Shear test specimen and interlaminar shear load diagram.

2・2 試験条件

樹脂の引張試験および CFRP の層間せん断試験は恒温槽付精密万能試験機 (株)島津製作所製、オートグラフ, DSS-10T) を用いて行った。

樹脂の引張試験方法を Fig.1 に示す。温度条件は 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180°C の 7 段階とし、

Fig. 3. Tensile strength of epoxy resin.

定変位速度条件は 0.05, 0.5, 5, 50 mm/min の 4 段階で行った. 同一条件での試験片数は各 5 個とした.

CFRP の層間せん断試験は Fig. 2 に示すショートビーム法により行い, 温度条件は樹脂と同様である. 定変位速度条件は 0.01, 0.1, 1, 10 mm/min の 4 段階とした. 同一条件での試験片数は各 5 個とした. なお層間せん断強度は(1)式より求めた.

$$\tau_b(V, T) = \frac{3}{4} \frac{P_b}{bh} \quad (1)$$

ここで, $\tau_b(V, T)$: 層間せん断強度 (kg/mm²)

P_b : 破断荷重 (kg)

b : 板幅 (mm)

h : 板厚 (mm)

3 実験結果および考察

3.1 樹脂の引張強度の時間および温度依存性

樹脂の引張強さ $\sigma_{tb}(V, T)$ は最大荷重を用いず破断時の荷重より求めた.

各測定温度における樹脂の引張強さ $\sigma_{tb}(V, T)$ と定変位速度 V との関係を Fig. 3 に示す. Fig. 3 より樹脂の $\sigma_{tb}(V, T)$ は温度の上昇とともに小さくなり, 定変位速度が高くなると大きくなることからわかる.

Fig. 3 の各測定温度の $\sigma_{tb}(V, T)$ の平均値について対数定変位速度軸に沿ってなめらかに接続するように平行移動したところ, Fig. 4 に示すような 1 本の曲線が得られ, 基準温度 $T_0=100^\circ\text{C}$ において換算定変位速度 V' に対する引張強さのマスター曲線 $\sigma_{tb}(V', T_0)$ が求まった.

つぎに, 各測定温度における樹脂の破断ひずみ $\epsilon_{tb}(V, T)$ と定変位速度 V との関係を Fig. 5 に示す.

Fig. 4. Master curve for the tensile strength of epoxy resin.

Fig. 5 より樹脂の破断ひずみも温度や定変位速度により変化することがわかる.

樹脂の破断ひずみ $\epsilon_{tb}(V, T)$ に時間-温度換算則を適用すると Fig. 6 に示すような 1 本の曲線が得られ, すなわち基準温度 $T_0=100^\circ\text{C}$ において換算定変位速度 V' に対する引張破断ひずみのマスター曲線 $\epsilon_{tb}(V', T_0)$ が求まった. Fig. 6 より, 定変位速度の高いところでは破断ひずみは小さく, 定変位速度が低くなるにつれて破断ひずみは大きくなり, ピークをもちその後には小さくなることからわかる.

マスター曲線作成の際の対数定変位速度軸に沿っての平行移動量つまり時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ は(2)

Fig. 5. Ultimate strain of epoxy resin.

Master curve for the ultimate strain of epoxy resin

Fig. 6. Master curve for the ultimate strain of epoxy resin.

式に示される。

$$a_{T_0}(T) = \frac{V'}{V} \quad (2)$$

ここで、 V ：温度 T における定変位速度

V' ：基準温度 T_0 における換算定変位速度

この $a_{T_0}(T)$ と温度の関係を Fig.7 に示す。この図において既報で得られた樹脂のクリープコンプライアンス $D_c(t, T)$ の $a_{T_0}(T)$ と $\sigma_{Tb}(V, T)$, $\epsilon_{Tb}(V, T)$ の $a_{T_0}(T)$ が一致することより、用いた樹脂には応力-ひずみ関係から破壊に至るまで同一の時間-温度換算則が適用できることがわかった。

Fig. 7. Time-temperature shift factor $a_{T_0}(T)$.

3・2 CFRP₁の層間せん断強度の時間および温度依存性

CFRP の層間せん断試験における破壊現象は試験片の圧縮側表面における繊維の座屈現象が生じた後層間せん断破壊するものと、層間せん断破壊はおこらず、繊維の座屈現象のみを生ずるものの二つに大別できる。本報では層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ は前者では層間せん断破壊を生じた点における荷重より、後者においては便宜上繊維の座屈現象を生じた点における荷重より求めた。

この樹脂をマトリックスとする一方向強化 CFRP の各測定温度における層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ と定変位速度 V との関係を Fig.8 に示す。この図より CFRP の層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ も樹脂の $\sigma_{Tb}(V, T)$ と同じように温度の上昇とともに小さくなり、定変位速度が高くなると大きくなることが認められる。

一方向強化 CFRP の層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ に時間-温度換算則を適用する。すなわち CFRP の各測定温度における層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ の平均値を対数定変位速度軸に沿ってなめらかに接続するように平行移動したところ、Fig.9 に示すような1本の曲線が得られ、基準温度 $T_0=100^\circ\text{C}$ において換算定数変位速度 V' に対する層間せん断強度のマスター曲線 $\tau_b(V, T_0)$ が求まった。これより CFRP の層間せん断強度には時間-温度換算則が成立し、非常に低い定変位速度より高い定変位速度の層間せん断強度の予測が可能となった。つぎに、このマスター曲線作成の際の時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ を Fig.7 において●印で示す。この図より CFRP の $\tau_b(V, T)$ の $a_{T_0}(T)$ は既報で得られた CFRP の繊維直角方向のクリープコンプライアンス $D_c(t, T)$ ばかりでなく樹脂の $a_{T_0}(T)$ と一致している。すなわち一方向強化 CFRP の層間せん断強度には繊維直角方向の応力-ひずみ関係において成立したものと同一の時間-温度換算則が適用でき、かつマトリックスである樹脂単体の応力-ひずみ関係より破壊に至るまでの時間-温度換算則とも一致することが明らかとなった。

上述の $a_{T_0}(T)$ は低温領域および高温領域において活性化エネルギー ΔH がそれぞれ 41 kcal/mol, 110 kcal/mol である2本の(3)式に示すアレニウス式で近似できる。

$$\log a_{T_0}(T) = \frac{\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3)$$

ここで、 ΔH ：活性化エネルギー (kcal/mol)

R ：ガス定数

$$1.99 \times 10^{-3} (\text{kcal/deg K} \cdot \text{mol})$$

T ：測定温度 (K)

T_0 ：基準温度 (K)

Fig. 8. Interlaminar shear strength of CFRP.

Fig. 9. Master curve for the interlaminar shear strength of CFRP.

ここで2本のアレニウス式の接続点における温度は約 114℃であり、これよりこの温度を境にして変形や破壊の様式が異なることを意味するものと推定される。

3・3 CFRP の層間せん断試験における座屈現象

Fig. 10 は CFRP の層間せん断試験において定変位速度 $V=1\text{ mm/min}$ で測定温度 $T=60, 100, 140, 180^\circ\text{C}$ における荷重-変位曲線を示したものである。図に示すように $T=60^\circ\text{C}$ においては変位の増加とともに荷重は増加し、S 点において急激に荷重の減少が見ら

れ、このとき Fig. 11 (a) に示すように試験片の圧縮側表面の荷重点近傍の繊維の座屈と層間せん断が同時に生じる。温度が上昇し、 $T=100^\circ\text{C}$ になると Fig. 10 に示すように変位の増加とともに B 点において荷重がいったん減少し、繊維の座屈を生じる。その後は B 点まで荷重が増加した S 点において層間せん断を生じ、荷重は急激に減少する。さらに $T=140^\circ\text{C}, 180^\circ\text{C}$ になると B 点の荷重がいったん減少する座屈現象のみが現れ、層間せん断は生じない。Fig. 11(b), (c) に $T=$

Fig. 10. Load-deflection diagram to interlaminar shear test by short beam method of CFRP.

Fig. 11. Appearance on fracture of CFRP.

140℃における試験後の試験片側面に観察される繊維の座屈現象を示す。温度の上昇とともに観察されるこのような破壊の様相の変化は定変位速度の減少によっても同様に観察される。そして層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ は前節で述べたように層間せん断の生じているものはその点における荷重より、また繊維の座屈のみ生じているものは便宜上座屈の生じた点における荷重より求めた。

Fig. 12 は CFRP の層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ のマスター曲線 $\tau_b(V', T_0)$ を破壊の様相により分類したものである。この図において層間せん断が認められるものを○印で示し、繊維の座屈のみが生じるものを●印で示す。この図から明かなように換算定変位速度 V' の大きい領域では層間せん断が、 V' の小さい領域では繊維の座屈のみが生じ、破壊の様相が層間せん断から繊維の座屈へ変わる境界が明確に認められる。

CFRP の層間せん断強度 $\tau_b(V, T)$ におけるこの分類は Fig. 6 に示すマトリックスである樹脂の破断ひずみ $\epsilon_{Tb}(V, T)$ が換算定変位速度 V' の大きい領域では比較的小さく、 V' の小さい領域では $\epsilon_{Tb}(V, T)$ が大きいことに対応する。そしてその境界は CFRP

Fig. 12. Classification for appearance on fracture of CFRP.

Fig. 13. Master curve for the buckling length of CFRP.

における層間せん断から繊維の座屈へと変わる境界とよく一致する。これらのことよりマトリックスである樹脂の破壊の様相が CFRP の層間せん断の様相に著

しい影響を与えていると考えられる。

なお、各測定温度、定変位速度における CFRP の圧縮側表面における繊維の座屈長さ $L_{sb}(V, T)$ をマイクロ測長器（倍率50）を用いて測定し、その平均値に Fig. 7 に示す時間-温度換算則を適用したところ、Fig. 13 に示すような1本の曲線になり基準温度100℃としたところの座屈長さのマスター曲線 $L_{sb}(V, T_0)$ が求まった。この図より $L_{sb}(V, T)$ にも時間-温度換算則が成立し、温度が高く、定変位速度が低くなるにつれて大きくなることがわかる。

4 結 言

エポキシ樹脂の引張強さとこの樹脂をマトリックスとした CFRP の層間せん断強度を種々の温度条件、定変位速度条件の下で求めた結果、次のことがわかった。

(1) CFRP の層間せん断強度にはマトリックスである樹脂の引張強さと同様に強い時間依存性、温度依存性があり、かつ時間-温度換算則が成立することからこのマスター曲線が求まった。

(2) 一方向強化 CFRP の層間せん断強度には繊維直角方向の応力-ひずみ関係において成立したものと同一の時間-温度換算則が適用でき、かつ樹脂単体の応力ひずみ関係より破壊に至るまでの時間-温度換算則とも一致することが明らかになった。そしてこれらの時間-温度移動因子は活性化エネルギーの異なる2本のアレニウス式で近似できる。

(3) CFRP の層間せん断試験における破壊の様相は

低温、高定変位速度領域と高温、低変位速度領域で異なり、前者では圧縮側表面の繊維の座屈とその後層間せん断現象が見られ、後者では層間せん断がみられず繊維の座屈現象のみが認められる。そしてこの現象は樹脂単体の破断ひずみの時間-温度依存性とよく対応する。

(4) 上述の CFRP の圧縮側表面の繊維の座屈現象にも時間および温度依存性がみられ、そして樹脂単体や CFRP の機械的性質において成立したものと同一の時間-温度換算則が成立する。

終りに本研究に対して多大のご助力を賜った青山学院大学理工学部隆雅久教授、日立製作所生産技術研究所磯貝時男博士、ならびに金沢工業大学中川多津夫教授、杉森勝氏、新保実氏に対し心から感謝します。

（昭和54年10月5日 第23回材料研究連合講演会にて講演）

参 考 文 献

- 1) 石川隆司, 小山一夫, 小林繁夫, 日本複合材料学会誌, **4**, 3, 119 (1978).
- 2) 小山一夫, 小林繁夫, 石川隆司, 有賀 輝, 日本複合材料学会誌, **5**, 4, 115 (1979).
- 3) 宮野 靖, 金 光 学, 國 尾 武, 材料, **28**, 1098(1979).
- 4) 鈴木克人, 宮野 靖, 國 尾 武, 高分子論文集, **3**, 271 (1976).
- 5) 東レ株式会社技術資料, CF-04R1 (1972).
- 6) 強化プラスチック, **22**, 10, 433 (1976).
- 7) Suzuki, K., Y. Miyano, and T. Kunio, J. of Applied Polymer Science, **21**, 3367 (1977).