CFRP 繊維直角方向の引張強度の時間-温度依存性*

宮 野 靖** 金 光 学*** 國 尾 武****

Time and Temperature Dependences of Transverse
Tensile Strength of CFRP

by

Yasushi MIYANO

(Kanazawa Institute of Technology, Kanazawa)

Manabu KANEMITSU

(Kanazawa Technical College, Kanazawa)

and Takeshi KUNIO

(Department of Mechanical Engineering, Keio University, Yokohama)

To investigate the time and temperature dependences of the transverse tensile strength of uni-directional CFRP, tension tests were conducted at various temperatures and strain rates.

The transverse tensile strength of CFRP showed remarkable dependence upon time and temperature in the same manner as the tensile strength of the matrix. The master curve for the transverse tensile strength was able to be constructed by using their thermo-rheologically simple properties. The time and temperature shift factors for the fracture behaviors of both the matrix resin and the CFRP were quantitatively in good agreement, and also coincided well with those concerning the creep compliances of these materials. The observations by a scanning electron microscope showed that the appearance of fracture surface changed considerably with temperature.

(Received Sep. 24, 1981)

キー・ワード：複合材料，CFRP，機械的性質，引張強度

1 緒 言

宇宙開発用ロケットの構造部材を始めスポーツ用品等に広く使用されている炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を取上げ、その機械的性質の時間および温度依存性について検討したものである。

CFRPの機械的性質には著しい異方性がある。つまり繊維方向の比強度、比剛性は高いが繊維直角方向の比強度、比剛性は繊維方向に比べて著しく低いことがCFRPの一つの特徴である。CFRPを構造部材として使用する場合は繊維方向はもちろんであるが繊維直角方向の引張、圧縮や繊維に沿う方向のせん断が働くことになり、構造物の安全性を評価するうえにおいてもこのような繊維直角方向の機械的性質を把握することは重要な意義をもつことになる。

一方、マトリックスである樹脂の機械的性質には時間依存性や温度依存性があり、つまり粘弾性挙動を示

す。このことよりCFRPの機械的性質においても時間依存性や温度依存性を示すことが当然予想される。著者らはすでに一方向強化CFRPの繊維直角方向についてクリープコンプライアンス、層間せん断強度、¹⁾²⁾曲げ強度の時間および温度依存性を求めている。そしてこれらの諸性質には時間-温度換算則が適用でき、このとき得られる時間-温度移動因子はマトリックスである樹脂の機械的性質の時間-温度移動因子とよく一致することを明らかにしている。

本報告は既報^{1)~3)}で得た樹脂とこれをマトリックスとするCFRPの機械的性質における上述の相関関係が引張強度においても成立するか否かについて検討したものである。すなわち、一方向強化CFRPの繊維直角方向について種々の一定温度と種々の定ひずみ速度の下で引張破断強度を求め、応力-ひずみ関係等において成立したと同様の時間-温度換算則が引張破断強度に成立するか否かについて考察し、さらに引張破断強度に及ぼす繊維含有率の影響、破断面の温度依存性について考察を加えたものである。

2 実験方法

* 原稿受理 昭和56年9月24日

** 正 会 員 金沢工業大学 金沢南局区内野々市町

*** 正 会 員 金沢工業高等専門学校 金沢南局区内野々市町

**** 正 会 員 慶応義塾大学理工学部 横浜市港北区日吉町

Table I. Compositions and cure cycle of resin and CFRP.

Composition	
Resin	CFRP
Epoxy: EPIKOTE 828/100*	Matrix: Epoxy resin
Hardener: methyl himic anhydride/104*	Carbon fiber: TORAYCA T300 3 000 fil.
Cure accelerator: 2-ethyl-4-methylimidazol/1*	Volume fraction of fibers: 58.9%
Cure cycle	
12 h at 70°C and 5MPa, 4 h at 150°C and 2 h at 190°C	

* 100, 104 and 1 show the weight ratio.

2・1 CFRP 板の製作

用いた一方向強化 CFRP の成分ならびに硬化条件を Table I に示す。一方向強化 CFRP の成形方法は試作した繊維巻き取り機により巻き取り板に炭素繊維を張力10N、ピッチ 0.5 mm で8層巻き取り、樹脂を真空含浸し、これを金型内に入れ、試作した加圧恒温槽により 70°C、5MPa で12時間の硬化の後、常圧で Table I に示す条件により後硬化を行い、150 mm×150 mm で厚さ 3 mm の CFRP 板を成形した。CFRP のポイドについては顕微鏡（倍率 800）によりこれがないことを確認した。炭素繊維体積含有率 V_f は比重法により求め、 $V_f=58.9\%$ を得た。

2・2 樹脂および CFRP の機械的性質

マトリックスである樹脂と製作した一方向強化 CFRP の機械的性質を Table II に示す。縦弾性係数、引張強度、曲げ強度は室温 23°C での値であり、ガラス転移点 T_g は Fig. 1 に示す加熱による線膨張の関係より求めた。

Fig. 2 に基準温度 $T_0=100^\circ\text{C}$ において換算時間 t' に対する樹脂と CFRP 繊維直角方向のクリープコンプライアンスのマスター曲線 $D_m(t', T_0)$, $D_c(t', T_0)$

Table II. Mechanical properties of resin and unidirectional CFRP.

Item	Resin	CFRP	
		L*	T*
Density kg/m^3	1.22×10^3	1.53×10^3	
Young's modulus GPa	3.3	120	8.8
Tensile strength MPa	76	1 640	65
Flexural strength MPa	153	1 350	67
Coefficient of thermal expansion $^\circ\text{C}^{-1}$	<125°C	69×10^{-6}	0×10^{-6}
	>125°C	140×10^{-6}	111×10^{-6}
Glass transition temperature $^\circ\text{C}$	125	—	125

* L and T represent the longitudinal and the transversal direction.

Fig. 1. Thermal expansion of epoxy resin and transversal direction of unidirectional CFRP.

Fig. 2. Master curves for creep compliance of epoxy resin and transversal direction of unidirectional CFRP.

を示す。

2・3 試験条件

上述の CFRP 板より試験片の長手方向に対して繊維の方向が直角になるように引張試験片を切り出した。試験片寸法および試験方法は JIS K7113 に準じ、定ひずみ速度の引張試験は恒温槽付精密万能試験機（島津製作所製、オートグラフ DSS-10T）を用いて行った。温度条件は $T=60, 80, 100, 120, 140, 160, 180^\circ\text{C}$ の7段階、クロスヘッド間の定変位速度条件は $V=0.05, 0.5, 5, 50 \text{ mm/min}$ 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。定変位速度 V と定ひずみ速度 R の関係は次式となり、

$$R = k \cdot V \quad (1)$$

係数 k は常温におけるクロスヘッド間の変位と試験片中央のひずみの関係より求めた。

試験片破断時の荷重 $W_b(R, T)$ およびクロスヘッド間の変位 $U_b(R, T)$ を測定し、次式より破断強度 $F_c(R, T)$ および破断ひずみ $S_c(R, T)$ を求めた。

$$F_c(R, T) = \frac{W_b(R, T)}{b \cdot h} \quad (2)$$

ここで、 b : 試験片の幅、 h : 試験片の厚さ

$$S_c(R, T) = k \cdot U_b(R, T) \quad (3)$$

3 結果および考察

3・1 CFRP 繊維直角方向の引張破断強度 $F_c(R, T)$ および破断ひずみ $S_c(R, T)$ の時間および温度依存性

各測定温度 T における CFRP 繊維直角方向の引張破断強度 $F_c(R, T)$ と定ひずみ速度 R との関係を Fig. 3 に●印で示す。この図より $F_c(R, T)$ は温度の上昇とともに小さくなり、定ひずみ速度 R が高くなるほど大きくなるのがわかる。つぎに同図において○印で示すマトリックスであるエポキシ樹脂の引張破断強度 $F_m(R, T)$ と対比する。 $F_m(R, T)$ の大きいガラス状領域では $F_c(R, T)$ も大きく、 $F_m(R, T)$ が低下する粘弾性領域では $F_c(R, T)$ も同様に低下する。すなわち CFRP の引張破断強度 $F_c(R, T)$ とマトリックスである樹脂の引張破断強度 $F_m(R, T)$ の時間および温度依存性が同じ傾向を示すことが認められる。

つぎに、各測定温度 T における CFRP 繊維直角方向の引張破断ひずみ $S_c(R, T)$ と定ひずみ速度 R との

関係を Fig. 4 に●印で示す。この図より破断ひずみ $S_c(R, T)$ も温度や定ひずみ速度 R により変化することがわかる。同図において○印で示すマトリックスであるエポキシ樹脂の引張破断ひずみ $S_m(R, T)$ と対比する。 $S_m(R, T)$ の小さい領域では $S_c(R, T)$ も小さく、 $S_m(R, T)$ が大きくなる領域では $S_c(R, T)$ も同様に大きくなる。すなわち CFRP の引張破断強度と同様に CFRP の破断ひずみ $S_c(R, T)$ もマトリックスである樹脂の破断ひずみ $S_m(R, T)$ の時間および温度依存性と同じ傾向を示すことがわかる。すなわち CFRP の繊維直角方向の引張破断の時間および温度依存性はマトリックスである樹脂の引張破断の時間および温度依存性と非常によく対応する。

3・2 CFRP 繊維直角方向の引張破断強度および破断ひずみのマスター曲線 $F_c(R', T_0)$, $S_c(R', T_0)$

Fig. 3 の各測定温度、各定ひずみ速度の $F_c(R, T)$ の平均値について対数定ひずみ速度軸に沿って平行移動し、なめらかに接続するようにしたところ Fig. 5

Fig. 3. Transverse tensile strength of unidirectional CFRP and tensile strength of epoxy resin against strain rate.

Fig. 4. Transverse ultimate strain of unidirectional CFRP and ultimate strain of epoxy resin against strain rate.

Fig. 5. Master curve for transverse tensile strength of unidirectional CFRP.

に示すような1本の曲線が得られ、基準温度 $T_0=100^\circ\text{C}$ において換算定ひずみ速度 R' に対する CFRP 繊維直角方向の引張破断強度のマスター曲線 $F_c(R', T_0)$ が求まった。これより CFRP の繊維直角方向の引張破断強度には時間-温度換算則が成立し、非常に低い定ひずみ速度より高い定ひずみ速度の引張破断強度の予測が可能となった。

つぎに、Fig. 4 に示す各測定温度、各定ひずみ速度の $S_c(R, T)$ の平均値に時間-温度換算則を適用したところ Fig. 6 に示すような1本の曲線が得られた。すなわち基準温度 $T_0=100^\circ\text{C}$ において換算定ひずみ速度 R' に対する CFRP 繊維直角方向の引張破断ひずみのマスター曲線 $S_c(R', T_0)$ が求まった。

Fig. 6. Master curve for transverse ultimate strain of unidirectional CFRP.

つぎに、これらのマスター曲線作成の際の対数定ひずみ速度軸に沿っての平行移動量つまり時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ を温度に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。この図より明かなように CFRP の $F_c(R, T)$ 、 $S_c(R, T)$ の $a_{T_0}(T)$ 、マトリックスである樹脂の $F_m(R, T)$ 、 $S_m(R, T)$ の $a_{T_0}(T)$ および既報で得られた CFRP および樹脂の応力-ひずみ関係すなわちクリープコンプライアンスの $a_{T_0}(T)$ がほぼ一致している。これより CFRP とマトリックスであ

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

る樹脂には応力-ひずみ関係から引張破断にいたるまで同一の時間-温度換算則が適用できることがわかった。そして低温領域および高温領域において活性化エネルギー $\Delta H=1.72 \times 10^5 \text{ J/mol}$, $4.65 \times 10^5 \text{ J/mol}$ とした2本のアレニウス式で表現できることがわかった。

そして2本のアレニウス式の接続点における温度はガラス転移点近傍である 114°C を示し、この温度を境にして変形や破壊の様式が異なることが推測される。

3・3 CFRP の引張破断と樹脂の引張破断の相関関係

Fig. 8 に種々の温度、定ひずみ速度における CFRP の破断ひずみ $S_c(R, T)$ と引張破断強度 $F_c(R, T)$ の関係を●印で示し、マトリックスである樹脂の破断ひずみ $S_m(R, T)$ と引張破断強度 $F_m(R, T)$ の関係を○印で示す。同図よりマトリックスである樹脂の

Fig. 8. Relation between tensile strength and ultimate strain of CFRP and epoxy resin at various conditions.

$F_m(R, T)$ が大きく $S_m(R, T)$ の小さい領域では CFRP も同様に $F_c(R, T)$ が大きく $S_c(R, T)$ が小さく, $F_m(R, T)$ が小さくなり $S_m(R, T)$ が大きい領域は, CFRP の $F_c(R, T)$ も小さくなり $S_c(R, T)$ は大きくなっている. そして $F_m(R, T)$ も $S_m(R, T)$ も小さくなる領域では CFRP も同様の傾向を示すことが認められる. すなわち CFRP の繊維直角方向の引張破断の包絡線はマトリックスである樹脂の引張破断の包絡線と非常によく対応することが認められた.

つぎに同一の温度条件, 定ひずみ速度条件での CFRP の引張破断強度 $F_c(R, T)$ とマトリックスである樹脂の引張破断強度 $F_m(R, T)$ の関係を Fig. 9 に示す. この図より $F_c(R, T)$ と $F_m(R, T)$ は 1 本の曲線で表現できる. すなわち両者の関係は温度やひずみ速度のような環境には関係なく一義的に決まるといえる. Fig. 10 は同一の温度条件, 定ひずみ速度条件での CFRP の引張破断ひずみ $S_c(R, T)$ とマトリックスである樹脂の引張破断ひずみ $S_m(R, T)$ の関係を示したものである. この図より両者の関係は引張破断強度と同様に温度やひずみ速度のような環境には関係なく一義的に決まることがわかる.

Fig. 9. Relation between transverse tensile strength of unidirectional CFRP and tensile strength of epoxy resin.

Fig. 10. Relation between transverse ultimate strain of unidirectional CFRP and ultimate strain of epoxy resin.

3・4 CFRP 繊維直角方向の引張破断強度 $F_c(R, T)$ に及ぼす繊維含有率の影響

CFRP 板製作時に巻き取り板に炭素繊維を 8 層巻き取った $V_f=58.9\%$ のものに加え, さらに 6 層および 10 層で巻き取った $V_f=44.3\%$, 68.1% のものを製作した. これら 3 種類の繊維含有率の CFRP 板について $F_c(R, T)$ を定変位速度 $V=5 \text{ mm/min}$ の条件で種々の温度条件の下で求めた. Fig. 11 は V_f に対する CFRP の $F_c(R, T)$ を種々の温度条件に対して示したものである. この図より, マトリックスである樹脂の $F_m(R, T)$ の大きい低温領域では V_f が増加しても CFRP の $F_c(R, T)$ はほとんど変化しないが, 温度が上り $F_m(R, T)$ が下るに従い V_f が増加するほど CFRP の $F_c(R, T)$ が大きくなることが認められる.

つぎに種々の測定温度における繊維含有率 V_f と CFRP の引張破断ひずみ $S_c(R, T)$ の関係を Fig. 12 に示す. 同図より, 種々の測定温度において V_f が増加するほどわずかに破断ひずみが小さくなることが認められる.

Fig. 11. Transverse tensile strength versus volume content of carbon fibers.

Fig. 12. Transverse ultimate strain versus volume content of carbon fibers.

Fig. 13. Fractographs of transverse tensile fracture of unidirectional CFRP.

Fig. 14. Fractographs of transverse tensile fracture of unidirectional CFRP.

3・5 CFRP 破断面の SEM 観察

つぎに繊維含有率 $V_f=58.9\%$ の CFRP 繊維直角方向の引張破断面を走査型電子顕微鏡（日立製作所製 HSM-2B）により観察した。CFRP 破断面には真空中で金蒸着を厚さ $300\sim 400\text{ \AA}$ を目途に施した。定変位速度 $V=5\text{ mm/min}$ で種々の温度における破断面の SEM 写真を Fig. 13 に示す。この図より低温で樹脂のガラス状領域においては、破断面の凹凸ははげしく、繊維の破断がみられる。温度が上昇し、 $T=140^\circ\text{C}$ の粘弾性領域になると破断面の凹凸は少くなり繊維の破断も少くなる。さらに温度が上昇し、 180°C のゴム状領域では再び破断面の凹凸のはげしくなるが、ここでは繊維の破断はほとんど見られず、繊維のはく離現象が認められる。Fig. 14に $T=60^\circ\text{C}$ 、 180°C の拡大 SEM 写真を示す。この図より低温と高温では繊維に対する樹脂の付着の様相がかなり異なる。すなわち低温では樹脂は繊維にびっしりと付着しているが、高温ではこの付着はみられず繊維は露出している。すなわち低温における樹脂の凝集破壊が温度の上昇とともに界面破壊に移ることが認められる。

4 結 論

エポキシ樹脂をマトリックスとした一方向強化 CFRP の繊維直角方向の引張破断強度を種々の温度条件、種々の定ひずみ速度条件の下で求めた結果、次のことがわかった。

(1) CFRP の引張破断強度と破断ひずみには著しい

時間および温度依存性がある。

(2) CFRP は熱レオロジー的に単純な材料であり、時間-温度換算則が適用できる。これより CFRP の引張破断強度と破断ひずみのマスター曲線が求まった。

(3) CFRP の引張破断強度と破断ひずみには応力-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いたるまでの時間-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。

(4) CFRP の引張破断強度とマトリックスである樹脂の引張破断強度の関係は温度やひずみ速度のような環境には関係なく繊維含有率のような要因により一義的に決まる。

(5) 繊維含有率 44.3%, 58.9%, 68.1% の 3 種類の CFRP の引張破断強度の温度依存性について比較したところ、マトリックスである樹脂の引張破断強度の大きい低温領域では同一温度条件での破断強度の差はほとんど見られないが、温度が上り樹脂の破断強度が下るに従い繊維含有率が大きくなると CFRP の破断強度は大きくなることが認められた。

(6) CFRP の破断面を SEM 観察したところ、破断面の様相に温度依存性が認められた。

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、新保實氏に対し心から感謝します。

（昭和55年9月18日 第24回材料研究連合講演会にて講演）

参 考 文 献

- 1) 宮野 靖, 金 光 学, 國 尾 武, 材料, **28**, 1098(1979).
- 2) 宮野 靖, 金 光 学, 國 尾 武, 材料, **29**, 1208(1980).
- 3) Miyano, Y., M. Kanemitsu, and T. Kunio, IV National and I International Meeting on Composite Materials in Milano (1980).
- 4) 鈴木克人, 宮野 靖, 國 尾 武, 高分子論文集, **33**, 271 (1976).
- 5) たとえば, 佐藤良泰, 高分子, **15**, 665 (1966).