CFRP 繊維方向の曲げ強度の時間-温度依存性[†]

——三点曲げ試験——

金 光 学* 宮 野 靖** 國 尾 武***

Time and Temperature Dependences of Longitudinal
Flexural Strength in CFRP

——Three-Point Bending Test——

by

Manabu KANEMITSU

(Graduate Student, Kanazawa Institute of Technology, Kanazawa)

Yasushi MIYANO

(Materials System Research Laboratory, Kanazawa Institute of Technology, Kanazawa)

and Takeshi KUNIO

(Department of Mechanical Engineering, Keio University, Yokohama)

To investigate the time and temperature dependences of the longitudinal flexural strength of unidirectional CFRP, three-point bending tests were conducted at various temperatures and strain rates. The longitudinal flexural strength of CFRP showed a remarkable dependence upon time and temperature. The master curve for this strength was constructed based on the thermo-rheologically simple properties. The time and temperature shift factors were quantitatively in good agreement both for the longitudinal flexural strength of CFRP and the tensile strength of matrix resin, and also coincided well with those for the creep compliances of these materials.

The fracture of CFRP under three-point bending was classified into the three modes; a) breaking on both the tension and compression sides at the loading point of specimen in the region of low temperature, b) breaking on only the compression side in the region of middle temperature and c) microbuckling of fibers on the compression side in the region of high temperature. It was found that the time and temperature dependences of bending fracture were dominated by those of compressive fracture rather than tensile fracture.

(Received May 10, 1983)

キー・ワード：複合材料, CFRP, 機械的性質, 曲げ強度

1 緒 言

最近, CFRP は航空機の一次構造部材を始め, 大型太陽電池の構造部材等のような温度がかなり上昇する環境下での実用化が進められている. CFRP を構造部材として用いる場合には要求される力学的性質および強度を満足するように積層数および各層の繊維の配向角等を定めるいわゆる材料設計が行われる. そしてこのような材料設計を行うにはまずその基本的な性質である一方向強化材の種々の方向の負荷に対する強度を把握しておくことは不可欠である. 一方, マトリック

スである樹脂の機械的性質には著しい時間依存性および温度依存性があることにより, CFRP の機械的性質においても樹脂の影響が現れることが当然予想される.

一方向 CFRP の機械的性質の時間依存性や温度依存性については Greenwood²⁾, Irion³⁾ 等の報告がある. Greenwood は高温における繊維方向の曲げクリープ特性を求め, Irion 等は繊維方向および繊維直角方向の圧縮クリープ特性を求めている. しかしこれらの報告はいずれもマトリックスである樹脂の性質との関係については考察していない.

著者らはこれまで一方向 CFRP の機械的性質の時間および温度依存性を求め, マトリックスである樹脂の機械的性質の時間および温度依存性との関係について検討してきた. すなわち樹脂の影響が大きく作用す

[†] 原稿受理 昭和58年5月10日

* 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 金沢工業大学材料システム研究所

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

と考えられる繊維直角方向の引張り⁴⁾, 圧縮⁵⁾, 曲げ⁶⁾および層間せん断強度¹⁾の時間および温度依存性を求め, これらにはいずれも著しい時間および温度依存性があり, かつ樹脂の引張破断強度の時間および温度依存性がこれらに著しく影響していることを見出している。

本報は種々の温度, 定ひずみ速度条件の下で一方方向CFRPの繊維方向の曲げ破断強度を求め, マトリックスであるエポキシ樹脂の引張破断強度の時間および温度依存性との関係について検討したものである。さらに曲げ荷重が加わると試験片内部には引張りと圧縮の応力が同時に負荷されることにより, すでに求められている圧縮破断強度および引張破断強度の時間および温度依存性との対比を行い, 曲げ破壊においては引張り, 圧縮破壊のいずれが支配的であるかについて検討したものである。

2 試験方法

2・1 CFRP 板の製作

用いた一方方向 CFRP の成分ならびに硬化条件⁸⁾を Table I に示す。一方方向 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℃, 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 の一方方向 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, $V_f=53.4\%$ を得た。

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

Composition	
Resin	CFRP
Epoxy: EPIKOTE 828/100* Hardener: Methyl himic anhydride/104* Cure accelerator: 2-ethyl-4-methylimidazol/1*	Matrix: Epoxy resin Carbon fiber: TORAYCA T300 3 000 fil. Volume fraction of fibers: 53.4%
Cure cycle	
12 h at 70°C and 5 MPa, 4 h at 150°C and 2 h at 190°C	

* 100/104 and 1 show the weight ratios.

Fig. 1. Bending test specimen.

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	140	8.8
Tensile strength	MPa	76	1 970	65
Flexural strength	MPa	153	1 470	67
Compressive strength	MPa	153	941	226
Charpy impact value	kJ/m ²	32	113	4
Coefficient of thermal expansion °C ⁻¹	<125°C	69×10 ⁻⁶	0×10 ⁻⁶	44×10 ⁻⁶
	>125°C	140×10 ⁻⁶	0×10 ⁻⁶	111×10 ⁻⁶
Glass transition temperature °C		125	—	125

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

曲げ試験は 3 点曲げ¹⁰⁾により行い, 試験片形状と寸法を Fig.1 に示す。

用いた樹脂および一方方向 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, 圧縮強度, シャルピー衝撃値は室温 23℃ の値であり, ガラス転移温度は線膨張の測定による方法で求めた。

2・2 試験条件

定ひずみ速度の曲げ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 $T=60, 80, 100, 120, 140, 160, 180$ ℃ の 7 段階, クロスヘッド間の定変位速度条件は $V=0.05, 0.5, 5, 50$ 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 の関係は次式となる。

$$R = \frac{6h}{l^2} \cdot V \quad (1)$$

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 $F_{LB}(R, T)$ および破断ひずみ $S_{LB}(R, T)$ を求めた。

$$F_{LB}(R, T) = \frac{3}{2} \cdot \frac{W_b(R, T) \cdot l}{bh^2} \quad (2)$$

$$S_{LB}(R, T) = \frac{6h}{l^2} \cdot U_b(R, T) \quad (3)$$

ここで, b : 試験片の幅, h : 試験片の厚さ, l : スパン

3 結果および考察

3・1 曲げ破断強度 $F_{LB}(R, T)$ および破断ひずみ $S_{LB}(R, T)$ の時間および温度依存性

種々の温度, 定ひずみ速度における曲げ試験による荷重-たわみ曲線は 2 種類に大別できる。低温度領域においては, 荷重はたわみに対して破断まで直線的に

Fig. 2. Longitudinal flexural strength of CFRP against strain rate at various constant temperatures.

Fig. 3. Longitudinal ultimate strain of CFRP against strain rate at various constant temperatures.

増加し、その後破断音とともに荷重は急激に低下する。この急激に荷重が低下する点を破断荷重とした。一方、高温領域においては、荷重はたわみに対して直線的に増加した後直線から外れ、その傾きは緩くなる。この直線から外れる点を破断荷重とした。

このようにして求めた各温度 T における CFRP の繊維方向の曲げ破断強度 $F_{LB}(R, T)$ と定ひずみ速度 R との関係を Fig. 2 に示す。曲げ破断強度は温度の上昇とともに小さくなり、定ひずみ速度が高くなるほど大きくなることわかる。

つぎに、各温度 T における CFRP の繊維方向の曲げ破断ひずみ $S_{LB}(R, T)$ と定ひずみ速度 R との関係を Fig. 3 に示す。曲げ破断ひずみも温度の上昇とともに小さくなり、定ひずみ速度が高くなるほど大きくなることわかる。すなわち CFRP の繊維方向の曲げ破断強度や破断ひずみにはマトリックスである樹脂の影響を受け、著しい時間依存性や温度依存性があることがわかった。

つぎに、曲げ破断強度と破断ひずみについて時間-温度換算則の検討を行った。すなわち Fig. 2, 3 の各温度 T 、定ひずみ速度 R の曲げ破断強度 $F_{LB}(R, T)$ と破断ひ

ずみ $S_{LB}(R, T)$ の平均値について対数定ひずみ速度軸 R' 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. 4, 5 に示すような曲線が得られ、換算定ひずみ速度 R' に対する曲げ破断強度のマスタ曲線 $F_{LB}(R', T_0)$ と破断ひずみのマスタ曲線 $S_{LB}(R', T_0)$ が求まった。これより CFRP の繊維方向の曲げ破断強度と破断ひずみには時間-温度換算則が適用できることがわかった。

Fig. 4. Master curve for longitudinal flexural strength of CFRP.

Fig. 5. Master curve for longitudinal flexural strain of CFRP.

Fig. 6. Time-temperature shift factors $a_{T_0}(T)$.

これらのマスタ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. 6 に示す。

CFRP の繊維方向の曲げ破断強度 $F_{LB}(R, T)$ と破断ひずみ $S_{LB}(R, T)$ の $a_{T_0}(T)$ およびマトリックスであるエポキシ樹脂と CFRP の繊維直角方向の応力-ひずみ関係と引張破断強度における $a_{T_0}(T)$ を活性化エネルギーの異なる 2 本のアレニウス式で表現したものがほぼ一致している。これより CFRP の繊維方向の曲げ破断強度、破断ひずみにはマトリックスである樹脂や CFRP の繊維直角方向の機械的性質において成立したと同一の時間-温度換算則が適用できることがわかった。

3・2 曲げ破壊の様相

各温度 T 、定ひずみ速度 R における曲げ破断強度 $F_{LB}(R, T)$ と破断ひずみ $S_{LB}(R, T)$ の関係、すなわち破壊の包絡線を Fig. 7 に示す。ところで、いずれの試験条件においても応力-ひずみ曲線は原点と破断点を結ぶ直線である。まず、温度の低い領域では $F_{LB}(R, T)$ 、 $S_{LB}(R, T)$ とともに大きく、かつ両者の関係はほぼ直線となる。温度の上昇とともに $F_{LB}(R, T)$ 、 $S_{LB}(R, T)$ とともにこの直線上を徐々に低下する。 $T = 140^\circ\text{C}$ 以上の温度領域になるとこの直線から外れ、温度の上昇に対して $S_{LB}(R, T)$ はそれほど低下しないが、 $F_{LB}(R, T)$ は急激に低下するのが認められる。すなわちこの領域においては曲げ弾性係数が著しく低下しているといえる。

曲げ試験による破壊のモードは三つに分類できる。低温度領域においては、荷重-たわみ曲線は直線となり、破断時に荷重が急激に低下し、Fig. 8 (a) に示すような破断を生じる。破断時の状況を詳細に観察したところ荷重点の圧縮側でせん断破断した直後に引張側で引張破断を生じることが認められた(破壊モード A とする)。また中間温度領域においても荷重-たわみ曲線は直線となり、破断時に荷重が急激に低下し、Fig. 8 (b) に示すような破断を生じる。すなわち荷重点の引張側における引張破断は生じず、圧縮側でのせん断破断のみを生じる(破壊モード B とする)。高温領域においても荷重-たわみ曲線は直線となるが破断点における明確な荷重の低下は見られず、破断点を越えると荷重-たわみ曲線は直線から外れ Fig. 8 (c) に示すような破断を生じる。すなわち荷重点の圧縮側において繊維のマイクロバックリングに加え層間はく離を伴う(破壊モード C とする)。このような高温領域において

Fig. 7. Relation between longitudinal flexural strength and ultimate strain of CFRP.

Fig. 8. Fractographs of longitudinal bending fracture of CFRP.

荷重を徐々に負荷してゆくと、荷重の小さいところから荷重点の圧縮側に繊維のマイクロバックリングが観察される。そしてこのマイクロバックリングは荷重の増加とともに大きくなるが、破断点以下の荷重より除荷するとマイクロバックリングは消滅し、たわみも元にもどる。すなわち、弾性マイクロバックリングを生じていることが確認された。しかし破断点以上に負荷した後除荷してもマイクロバックリングは消滅せず、たわみも元に戻らない。

Fig. 4 に示す曲げ破断強度のマスタ曲線 $F_{LB}(R', T_0)$ を上述の三つの破壊のモードにより分類したものを Fig. 9 の上図に示す。換算定ひずみ速度 R' の高い領域では破壊モード A (○印) を示し、換算定ひずみ速度 R' が低くなるにしたがい破壊モードは B (●印), C (●印) へと移り、それらの破壊モードが移行する境界が明確に認められる。

Fig. 9 の下図は繊維方向の圧縮破断強度のマスタ曲線 $F_{LB}(R', T_0)$ を圧縮破壊のモードにより分類したものである。各温度、定ひずみ速度条件において試験片中央平行部において約 45° 方向にせん断破壊を生じた者を○印で示し、繊維のマイクロバックリングを生じた者を●印で示す。同図より、換算ひずみ速度 R' の高い領域ではせん断破壊を生じ、換算定ひずみ速度 R' が低くなると繊維のマイクロバックリングへと移

Fig. 9. Classification for appearance on fracture of CFRP.

る。そして上図の曲げ試験における破壊のモードと対

比すると繊維のマイクロバックリングへに移る境界がほぼ同じであることがわかる。

3・3 CFRP の破断強度と樹脂の破断強度の相関関係

各温度, 定ひずみ速度において破断を生じるのに要する時間と同一の経過時間におけるマトリックスである樹脂の緩和弾性係数を既報において得られたクリープコンプライアンスのマスタ曲線より求め, 同一の温度 T , 時間 t における曲げ破断強度 $F_{LB}(R, T)$ と樹脂の緩和弾性係数 $E_M(t, T)$ の関係を Fig. 10 に示す。

Fig. 10. Relation between longitudinal flexural strength of CFRP and relaxation modulus of epoxy resin at various conditions.

ここで, 圧縮強度 $F_{LC}(R, T)$ について繊維の縦弾性係数 E_f とマトリックスの緩和弾性係数 $E_M(t, T)$ より繊維の座屈を考えて導いた Dow の式を示す。

$$F_{LC}(R, T) = K \sqrt{E_f \cdot E_M(t, T)} \cdot \frac{r_f}{\sqrt{A_f}} \quad (4)$$

K : 繊維の径に依存する係数

A_f : 繊維の断面積

r_f : 繊維の回転半径

上式において $E_f = 23\,000$ MPa¹⁵⁾, 繊維が円形中実断面であると仮定すると $r_f/\sqrt{A_f} = 0.399$ となり, また $K = 0.11$ とすると $F_{LC}(R, T)$ と $E_M(t, T)$ の関係は図中の実線となり $F_{LB}(R, T) - E_M(t, T)$ の関係を表す実験値とよく一致する。

つぎに同一の温度 T , 定ひずみ速度 R における CFRP の繊維方向の曲げ破断強度 $F_{LB}(R, T)$ 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. 11 に示す。 $F_{LB}(R, T)$ と $F_M(R, T)$ の関係はほぼ 1 本の曲線で表されることより, これらの関係は温度やひずみ速度のような環境には依存せず一義的に決まることがわかる。同図の太線は既報で得られた繊維方向の引張破断強度 $F_{LT}(R, T)$ および圧縮破断強度 $F_{LC}(R, T)$ と $F_M(R, T)$ の関係を示したものである。 $F_{LT}(R, T)$ は $F_M(R, T)$ の変化に対してそれほど変化しないが, $F_{LC}(R, T)$ は $F_{LT}(R, T)$

Fig. 11. Relation between longitudinal flexural strength of CFRP and tensile strength of epoxy resin.

より小さく, $F_M(R, T)$ の変化に対して大きく変化する。すなわち温度の低いガラス状領域においては同じ $F_M(R, T)$ に対する $F_{LT}(R, T)$ と $F_{LC}(R, T)$ の差は小さいが, 温度が上昇し, 粘弾性領域, ゴム状領域に移るにしたがってその差は大きく広がる。また $F_{LB}(R, T) - F_M(R, T)$ 曲線と $F_{LT}(R, T) - F_M(R, T)$ 曲線と $F_{LC}(R, T) - F_M(R, T)$ 曲線の間に存在し, かつ $F_{LC}(R, T) - F_M(R, T)$ 曲線に非常に接近している。さらに上述したように CFRP の繊維方向の曲げ破壊モードは A, B, C のいずれにおいても荷重点の圧縮側における破壊が先行していること, 繊維方向の圧縮破壊のマスタ曲線と曲げ破壊のマスタ曲線において繊維のマイクロバックリングに移る境界が一致することおよび Fig. 10 に示す $F_{LB}(R, T)$ と $F_M(t, T)$ の関係が繊維方向の圧縮座屈より導いた Dow の式と一致することにより, CFRP の繊維方向の曲げ破壊の時間-温度依存性においては繊維方向の圧縮破壊の時間-温度依存性が支配的であるといえる。

4 結 言

エポキシ樹脂をマトリックスとする一方向 CFRP の繊維方向の曲げ破断強度を種々の温度, 定ひずみ速度条件の下で求め, さらに曲げ荷重が加わると試験片内部には引張りと圧縮の応力が同時に負荷されることより, 繊維方向の引張りおよび圧縮破断強度の時間および温度依存性との対比を行った結果, 次のことがわかった。

(1) CFRP の曲げ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り, かつ時間-温度換算則が成立することからこれらのマスタ曲線が求まった。

(2) CFRP の曲げ破断強度にはマトリックスである樹脂と CFRP の繊維直角方向の応力-ひずみ関係より破壊に至るまで成立したと同一の時間-温度換算則が適用できる。

(3) CFRP の曲げ試験における破壊のモードは三つに大別できる。すなわち, 低温度領域においては荷重

点の圧縮側でせん断破断した直後に引張側で引張破断を生じ、中間温度領域においては荷重点の引張側における引張破断は生じず、圧縮側でのせん断破断を生じる。高温領域では圧縮側での繊維のマイクロバックリングのみを生じる。

(4) CFRP の曲げ破断強度とマトリックスである樹脂の緩和弾性係数の関係は圧縮強度について導いた Dow の式とよく一致する。

(5) CFRP の曲げ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依存せず一義的に決まる。CFRP の曲げ破断強度と樹脂の引張破断強度の関係曲線は CFRP の圧縮破断強度と樹脂の引張破断強度の関係曲線に非常に接近していることと(3)、(4)の結果より、CFRP の曲げ破壊の時間-温度依存性は引張破壊よりも圧縮破壊の時間-温度依存性が支配的であるといえる。

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、幾徳工業大学・三澤章博博士、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・三木光範博士、中易秀敏博士、杉森 勝氏、新保 實氏に対し心から感謝します。

(昭和58年3月25日 第12回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 宮野 靖, 金光学, 國尾 武, 材料, **29**, 1208 (1980).
- 2) J. H. Greenwood, Composites, September (1973).
- 3) M. N. Irion and D. F. Adams, Composites, April (1981).
- 4) 宮野 靖, 金光学, 國尾 武, 材料, **31**, 902 (1982).
- 5) Fourth International Conference on Mechanical Behavior of Materials in Stockholm 投稿中.
- 6) Y. Miyano, M. Kanemitsu and T. Kunio, Fiber Science & Technology, **18**, 65 (1983).
- 7) 金光学, 宮野 靖, 國尾 武, 日本機械学会講演論文集, No. 824-2, 92 (1982).
- 8) 鈴木克人, 宮野 靖, 國尾 武, 高分子論文集, **33**, 271 (1976).
- 9) JIS K6911-1976.
- 10) 金原 勲, H. Chul Kim, 大沢 勇, 竹鼻三雄, 材料, **28**, 1160 (1979).
- 11) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, Journal of American Chemical Society, **77**, 3701 (1955).
- 12) 宮野 靖, 金光学, 國尾 武, 材料, **28**, 1098 (1979).
- 13) 例えば, 慶伊, “触媒反応速度論”, p. 110 (1970) 地人書館.
- 14) N. F. Dow and I. J. Grunfest, General Electric, TIS60D, 389 (1960).
- 15) 東レ技術資料, CF05R3.