CFRP の熱サイクル劣化特性[†]

中野 詔彦* 長谷川 澄子**

Degradation Characteristic of CFRP by Heat Cycle

by

Nobuhiko NAKANO* and Sumiko HASEGAWA**

A heat cycle test equipment was designed and assembled, and it was used to perform the fatigue test of CFRP as one of the environmental element tests for evaluating the durability of composite materials in thermal environments. The main results obtained are as follows.

(1) For CFRP, lowering of flexure strength was most remarkable in the environment comparable to the condition on the fracture critical curve of stress-temperature, when subjected to heat cycle fatigue under creep stress.

(2) The maximum degradation was found when the high temperature side of the heat cycle temperature range was near T_g .

(3) The degradation of CFRP with heat cycle fatigue indicated the following behaviors depending upon the combination of stress and temperature range.

(a) Type showing a remarkable degradation in the early stage.

(b) Type showing a gradual degradation.

(c) Type showing little degradation in the early stage.

キー・ワード: CFRP, 熱サイクル疲労, 応力負荷, 曲げ強度

1 緒 言

複合材料の耐環境性に関する基礎資料はほとんど集積されていず、環境劣化挙動の把握および耐環境性評価技術の確立は、当材料が今後、宇宙、航空、海洋等に新材料として活用される上の大きな課題となっている。大気圏、宇宙圏の特殊な環境に暴露される複合材料の劣化挙動を明らかにするとともに、実環境暴露と等価な模擬環境による促進試験法および耐環境性評価法を確立することを目標に、環境要素の模擬試験装置のひとつとして熱サイクル疲労試験機を設計試作した。複合材料の熱サイクル試験の実施例はあるが^{1,2)}、無負荷条件によるもので促進効果がない。実環境中で用いられる材料は、多かれ少なかれ応力負荷状態で使用されている。本試作機は、応力負荷状態で熱サイクル試験を行うことを特徴としており、ここでは本試作機による CFRP の劣化挙動を曲げ強度の変化から検討した結果について報告する。

2 実 験

2.1 試料

試料の CFRP には炭素繊維として高強度系の市販品（東レ製 T-300）を用い、マトリックスとして、ビスフェノール系エポキシ樹脂を用いた。樹脂の T_g は 143℃（TMA 法）、比重は 1.211、曲げ強度は 14.2

kg/mm²、曲げ弾性率は 302 kg/mm² であった。CFRP は、厚さ 3 mm の一方向強化材料で、繊維充てん率は V_f : 60% のものを用いた。

2.2 熱サイクル疲労試験機の試作

実環境中で使用される材料は、多かれ少なかれ荷重条件下で熱サイクルを受けている。耐環境性試験法としての要件は、促進性と実環境類似性である。促進性ととも実環境類似性の面で材料の使用条件の多様性に対応できる装置が要素試験としても必要であり、それらの点に留意して設計試作した。Fig. 1 に試作した熱サイクル疲労試験機の概観図を示し、Fig. 2 に冷却槽および試験槽と冷凍機の関係を示した。冷却槽 (Fig. 2 の右側の槽で、Fig. 1 では試験槽の後側となっている) および試験槽 (Fig. 2 の左側、Fig. 1 の正面) の二槽からなり、ヒータは Fig. 1 の D に示すように試験槽に取り付けられている。二槽間のシャッターの開閉を Fig. 2 の D により行い、Fig. 1 の A_1 , A_2 および Fig. 2 の C により急激な熱サイクルがスムーズにできるように工夫されている。温度幅は -50℃ から 250℃ の範囲でサイクル時間とともにコントロールパネル H で操作することにより任意に設定できる。温度上昇時間は、最も速い場合は -50℃ から 250℃ の間で 30 分、温度降下時間は、最も速い場合で 250℃ から -

† 原稿受理 昭和60年6月17日 Received June 17, 1985

* 正会員 繊維高分子材料研究所 茨城県筑波郡谷田部町東, Research Institute for Polymers and Textiles, Yatabe-Higashi, Tsukuba-gun, Ibaraki

** 繊維高分子材料研究所 茨城県筑波郡谷田部町東, Research Institute for Polymers and Textiles, Yatabe-Higashi, Tsukuba-gun, Ibaraki

50℃まで60分である。試料 J には、テコによる引張負荷方式で、三点曲げあるいは引張荷重が最大 1 トンまでかけられる。本実験では、Fig. 1 の試験槽内の治具に示されるように三点曲げ荷重をかけて試験を行ったが、治具を交換することにより引張荷重もかけることができる。記録計 G により、時間に対して試験槽および冷却槽内の温度が記録でき、E より発生する試料の変位量も記録できる。変位測定範囲は最大 20 mm で最小は 0.01 mm である。また試験槽と冷却槽の間のシャッターの上方部を閉じて下方部を開いたままの状態にしてすなわち Fig. 1 の A₁ を閉じて A₂ を開いたままの状態にして、A₂ の部分に試料をつけたパネルをとりつけることにより、設定範囲内で試料の両面に熱こう配を与えることが可能になっている。Fig. 1 の I は冷凍装置であり、その詳細は Fig. 2 に示して

Fig. 1. A heat cycle fatigue test equipment which has been assembled for trial.

A₁: cold air blowoff, A₂: cold air drawing, B: exhaust port, C: exhaust air blower, D: heater, E: strain gauge, F: load, G: recorder, H: control panel, I: freezer, J: specimen

Fig. 2. Test room, freezing room and freezer of heat cycle fatigue test equipment.

A₁: high temperature freezer, A₂: low temperature freezer, B₁: high temperature cold medium, B₂: low temperature cold medium, C: fan, D: air valve

いる。Fig. 2 に示すように、本装置の冷却方式は、低温用の冷媒 B₂ と冷凍機 A₂ および高温用の冷媒 B₁ と冷凍機 B₁ を用いた二元冷凍法を採用して構造を簡単にし冷凍能率をあげている。また極低温用の冷媒ガスは常温以上より使用する場合には、圧縮機に異状加熱、負荷がかかりノッキング現象が生じ冷凍機にトラブルが発生するが、本装置は冷凍機保護回路を採用して、異状を防止している。Fig. 3 に本試験機の時間と温度の変化の関係の一例およびそのときの CFRP のたわみ量の変化を示した。-50℃から 250℃の熱サイクルの場合で温度上昇時間 30 分、下降時間 60 分で-50℃、250℃でそれぞれ 30 分置いており、1 サイクル 150 分である。試料には、14 kg/mm²、21 kg/mm² の曲げ荷重を負荷している。温度変化に対応したたわみ量がサイクリックに変化しており、材料がこのために疲労劣化をおこすものと思われる。

Fig. 3. Temperature cycles and bending cycles of CFRP in heat cycle fatigue test equipment.

2.3 CFRP の疲労試験

本実験においては、長さ 70 mm、幅 10 mm の短ざく片を CFRP 板より切り出して試料とした。支点間距離 50 mm の三点曲げ荷重をかけて、1 サイクル 150 分で、温度上昇速度、下降速度を上記の条件で与え、温度幅、荷重、サイクル数を変化させたときの曲げ強度保持率の変化をインストロン試験機を用いて検討した。曲げ強度は、三点曲げ試験で測定した。支点間距離は 50 mm でひずみ速度は 1 mm/min であった。

3 結果および考察

3.1 破壊限界曲線

Fig. 4 は -50~250℃の温度幅で、負荷荷重を変化させたときの、時間と曲げたわみ量の関係を示したものである。荷重が大きいと短時間でクリープ破壊を生ずる。荷重 22 kg/mm² までは 1 サイクルをまたずにクリープ破壊を生ずる。荷重 21 kg/mm² 以下になると、切断しないでサイクリックなひずみの変化を生ず

Fig. 4. Fracture critical stress of CFRP at $-50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$.

Fig. 5. Fracture critical temperature of CFRP at 28 kg/mm^2 .

る。荷重が小さくなるとひずみ量も小さくなりサイクリックな変化を生ずる。切断しないでサイクリックな変化を生ずる限界の荷重（この場合は 21 kg/mm^2 ）を破壊限界荷重と呼ぶ。Fig. 5 は、荷重を 28 kg/mm^2 と一定にして、温度幅を変化させたときの時間と曲げたわみ量の変化を示したものである。図中の数字は -50°C からその温度までの温度幅を示したものであり、 $-50 \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度幅までは、サイクリックなたわみ量の変化を生ずる前に切断してしまうが、 -50°C から 150°C の温度幅では切断しないでサイクリックなたわみ量の変化を生ずる。切断しないでサイクリックな変化を生ずる限界の温度（この場合は 150°C ）を破壊限界温度と呼ぶ。このようにして、各温度幅、荷重に対して、破壊限界荷重、破壊限界温度を求め、Fig. 6 に示すような荷重-温度の破壊限界曲線を求めた。温度に対して荷重は S 字曲線を示して低下しており、その変曲点は、CFRP のマトリックス樹脂の $T_g(143^{\circ}\text{C})$ に依存していることが示唆される。Fig. 7 は破壊限界曲線上の荷重、温度幅で 10 サイクルの熱サイクル疲労を与えたときの -50°C からの温度幅と曲げ強度保持率の関係を示したものである。温度幅が大きくなるに従い曲げ強度保持率は低下し、温度幅 200°C すなわち $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ における劣化が最も大きく、曲げ強度保持

Fig. 6. Fracture critical curve of stress-temperature of CFRP.

Fig. 7. Relation between the temperature width and the retention of flexure strength of CFRP at 10 cycles on fracture critical curve.

Fig. 8. Relation between the temperature width and the bending of CFRP at 10 cycles on fracture critical curve.

率の極小を示す。温度幅がそれよりも大きくなるとむしろ曲げ強度保持率は大きくなる。このことは、CFRP の熱サイクル劣化挙動がマトリックスの T_g に依存していることを示している。Fig. 8 は同様に破壊限

界曲線上の荷重, 温度幅で10サイクルの熱サイクル疲労を与えたときの, -50°C からの温度幅と曲げたわみ量との関係を示したものである。温度幅が増加するに従いたわみ量は増加する。温度幅 200°C すなわち $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度幅までは, たわみ量は直線的に増加し, その後はほぼ一定となる。すなわち, 破壊限界線上における劣化は, たわみ量に依存し, たわみ量の増大に従い曲げ強度保持率が低下するものと思われる。温度幅が 200°C よりも大きくなると, 破壊限界曲線上では, ひずみ量がそれ以上に増加できなくなるので, 曲げ強度保持率が極小が生ずるものと思われる。

3・2 曲げ強度保持率の変化

温度幅および負荷荷重の相違による曲げ強度保持率の変化をサイクル数に対して検討した。

Fig. 9 は $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度幅で, 荷重 14 kg/mm^2 , および 21 kg/mm^2 負荷したときのサイクル数に対する曲げ強度保持率の変化を示したものである。荷重が小さい場合には, サイクル数に対して初期にはほとんど変化せずサイクル数が大きくなると劣化してくる。荷重が大きくなると初期の劣化が大きくなり, 限界曲線上に載るようになると, サイクル数が小さい領域で急激な曲げ強度保持率の低下が生じ, サイクル数が大きくなってもその値は余り変化しない。Fig. 10 は $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度幅で負荷荷重を変化させたときのサイクル数に対する曲げ強度保持率の変化を示したものである。応力が限界曲線上にある 28 kg/mm^2 のときは, 曲げ強度保持率はサイクル数の小さい領域で急激に低下し, その後の変化はほとんどない。負荷荷重が 21 kg/mm^2 になると, 曲げ強度保持率は徐々に低下するようになる。さらに負荷荷重を小さくして 14 kg/mm^2 にすると, 10 サイクル程度まではほとんど曲げ強度保持率は変化せず, 20 サイクルでやや減少する程度である。Fig. 11は, $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度幅における

同様の变化を示したものである。荷重が大きく, 限界曲線上にある 84 kg/mm^2 のときは, 曲げ強度保持率はサイクル数の小さい領域で急激に低下し, 負荷荷重が小さくなるに従いサイクル数の小さな初期段階から漸次に曲げ強度保持率の低下が生ずる。さらに負荷荷重が小さくなると, 初期段階では劣化が生じないで, 後期になって少しずつ劣化してくる。Fig. 12 は $-50 \sim 75^{\circ}\text{C}$ の温度幅における同様の变化を示したものである。 98 kg/mm^2 が限界曲線上の応力である。温度幅が小さくなると, この図に示されるように, 限界曲線上にある負荷荷重における熱サイクル劣化でも, 劣化はサイクル数に対して徐々に生じており曲げ強度保持率は漸次に低下する。負荷荷重を小さくすると, サイクル数の小さい初期の段階では曲げ強度保持率はほとんど変化しない。Fig. 13 は, さらに温度幅が小さい $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ におけるサイクル数と曲げ強度保持率の関係を示したものである。負荷荷重 112 kg/mm^2 は限界曲線上のものである。この場合には, サイクル数の小さい初期段階における曲げ強度保持率の低下は小さく, 後期のサイクル数が大きい段階になると曲げ強度保持率は急激に低下する。負荷荷重が小さくなると, 初期段階ではほとんど劣化がおこらず, サイクル数の増大とともに少しずつ劣化が生じてくる。以上の結果から, 荷重下の熱サイクル疲労による劣化の傾向をモデル的に示すと Fig. 14 のようになる。すなわち, サイクル数(時間)に対する劣化(保持率)は, 曲線Ⅰ, Ⅱ, Ⅲのタイプに分類できる。タイプⅠは初期段階ではほとんど劣化せず, 後期になって劣化する上に凸の変化をするものである。タイプⅡは, 初期の段階から徐々に劣化する傾向を示すものである。タイプⅢは, 初期の段階から著しい劣化傾向を示し, 後期には大きな変化を示さないものである。以上のような観点から, 各温度幅について劣化の傾向を検討すると, $-50 \sim 100$

Fig. 9. Change of retention of flexure strength of CFRP with heat cycle fatigue test condition under creep stress at $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$.

Fig. 10. Change of retention of flexure strength of CFRP with heat cycle fatigue test condition under creep stress at $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$.

Fig. 11. Change of retention of flexure strength of CFRP with heat cycle fatigue test condition under creep stress at $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$.

Fig. 12. Change of retention of flexure strength of CFRP with heat cycle fatigue test condition under creep stress at $-50 \sim 75^{\circ}\text{C}$.

Fig. 13. Change of retention of flexure strength of CFRP with heat cycle fatigue test condition under creep stress at $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$.

Fig. 14. Degradation types of CFRP in heat cycle fatigue test under creep stress.

$^{\circ}\text{C}$ 以上の温度幅における熱サイクル疲労においては、限界曲線付近の負荷荷重ではⅢ型を示し、少し負荷荷重が小さくなるとⅡ型を示し、さらに負荷荷重が小さくなるとⅠ型を示すようになる。 $-50 \sim 75^{\circ}\text{C}$ の温度幅における熱サイクル疲労においては、Ⅲ型を示さず、限界曲線上の負荷荷重の場合でもⅡ型を示し、荷重が小さくなるとⅠ型を示すようになる。さらに温度幅が小さい、 $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ における熱サイクル疲労においては、限界曲線上の荷重でも、Ⅲ型、Ⅱ型を示さずⅠ型のみを示すようになる。さらに詳細に、温度幅、負荷荷重を変化させて、熱サイクル疲労による劣化のタイプを検討した結果を Fig. 15 に示す。図中の曲線は荷重-温度の破壊限界曲線を示す。温度は -50°C からの温度幅を示す。Ⅲ型の劣化を示す曲線は、温度幅が大きいところの荷重-温度の破壊限界曲線付近にあらわれ、Ⅱ型は、それよりも多少低温側、低荷重側にあら

われ、Ⅰ型は低温側、高温側の低荷重側の全領域にあらわれる。実環境における劣化挙動がⅢ型を示す場合は、Fig. 15 のⅢ型を示す範囲の環境条件で疲労試験を行えば、促進性とともに類似性の高い促進劣化試験を行うことができる。同様にⅡ型の範囲に相当する環境条件およびⅠ型の範囲に相当する環境条件でそれぞれに対応した劣化試験を行うことにより、上記と同様の結果が得られるものと考えられる。

4 結 言

複合材料の耐環境性評価のための要素試験のひとつとして荷重条件下の熱サイクル疲労試験機を試作し、CFRPの疲労試験を行った結果、次のことが明らかになった。

1. クリープ下熱サイクル条件におかれた試料の劣化は荷重-温度の破壊限界曲線付近に相当する環境において最大の値を示す。
2. 温度幅が低温（本実験の場合は -50°C ）から、 T_g 付近（本実験の場合 150°C ）において最大の劣化が得られる。
3. クリープ下熱サイクル試験による試料の劣化は、荷重-温度幅の組合せにより次の挙動を示す。

- (1) 初期段階での疲労が顕著なタイプ
- (2) 漸減して劣化するタイプ
- (3) 初期段階での劣化が小さいタイプ

今後の研究において、温度幅、荷重、サイクル数の詳細な系統化を行い、さらに熱分析等による検討を行っていく予定である。なお本研究は、通産省次世代産業基盤技術研究開発の一環として行われたものである。（昭和59年3月22日 第13回 FRP シンポジウムにて講演）

参 考 文 献

- 1) Tec. Rep., AFML-TR-74, 266 (1975).
- 2) NASA-CR-2, 641 (1976).

Fig. 15. Regions for different degradation types of CFRP in heat cycle fatigue test on the basis of creep stress and temperature width from -50°C .