各種 CFRP の高温 3 点曲げショートビーム法強度と その破壊モード†

藤 田 和 宏* 澤 田 吉 裕** 中 西 洋 一 郎**

Strength and Failure Mode of CFRPs Measured by Short Beam Method of Three Point Bending at High Temperature

by

Kazuhiro FUJITA*, Yoshihiro SAWADA** and Yoichiro NAKANISHI**

The strength by a short beam method of three point bending was measured for some CFRPs with varying fiber and matrix resin combination and their failure states were examined. The strength of every CFRP decreased linearly with increasing temperature. The strength retention at 200°C depended on the glass transition temperature of matrix resin. The retention for PMR-15 matrix resin was the highest, followed by MY720 resin and then EPIKOTE 828 resin. The failure mode of CFRP with EPIKOTE 828 matrix resin tested at a cross head speed of 5 mm/min was a mixture of shear and compression failure below 150°C, but pure shear failure at 200°C. Pure shear failure was also observed at cross head speeds less than 0.5 mm/min, while compression failure in addition to shear failure was observed at cross head speeds more than 5.0 mm/min. In CFRP with MY720 matrix resin, only shear failure was observed in the range of testing temperatures. In CFRP with PMR-15 matrix resin, buckling failure in addition to shear failure was observed up to 250°C. These differences in failure modes of different CFRPs were related with the ultimate strain of the matrix resin.

Key words : CFRP, Epoxy resin, Polyimide resin, High temperature strength, Short beam method, Failure mode, Shear failure

1 は じ め に

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) 用の新しい「耐熱性樹脂」が次々に開発され¹⁾、それにともなってショートビーム法による高温での層間せん断強度 (ILSS) の測定が行われるようになってきた²⁾。そして、これまでも、マトリックス樹脂の種類や硬化条件が測定温度を上げた際の ILSS に与える影響や、温度とひずみ速度の ILSS への影響が調べられている⁴⁾。

しかし、CFRP の高温での ILSS 測定時の破壊状況については、これまでほとんど調べられておらず、層間せん断とは異なった破壊のモードでの強度を ILSS としているのではないかという疑問があった。そこで、温度やクロスヘッドスピード (CHS)、マトリックス樹脂を変えた各種 CFRP の 3 点曲げショートビーム法強度を測定し、その破壊モードを調べた。

2 実 験

2・1 炭素繊維とマトリックス

炭素繊維には、PAN 系で、東邦レーヨン (株) 製の高強度タイプ (HT7) と高弾性率タイプ (HM40)、お

よび東レ (株) 製の高強度タイプ (T400) のそれぞれ表面処理糸を用いた。

マトリックスには、2 官能エポキシ樹脂のエピコート 828/BF₃-MEA (以下 828 と略す)、4 官能エポキシ樹脂の MY 720/DDS (以下 MY720 と略す)、およびポリイミド樹脂である PMR-15 を用いた。

3 点曲げショートビーム法での測定には、一方向強化 CFRP から長さ (繊維軸方向) 15 mm、幅 10 mm、厚み 2 mm の試験片を切り出して使用した。

2・2 測定条件

Fig. 1 に示す装置を用いて、3 点曲げショートビーム法により、25°C から最高 250°C の温度で強度を測定した。試験時の試料温度は、K 熱電対を用い試料のすぐ横で測定した。

炭素繊維-マトリックスの組合せと、3 点曲げショートビーム法強度測定の条件をまとめて Table I に示す。CHS は 5 mm/min を基準にした。一方、HT7/828 と HM40/828 の試料については、25°C および 150°C での測定の際に CHS を 0.05 から 50 mm/min の間で変化させた。

† 原稿受理 平成 2 年 6 月 1 日 Received June 1, 1990

* 大阪工業技術試験所 池田市緑ヶ丘, Government Industrial Research Institute of Osaka, Midorigaoka, Ikeda

** 正 会 員 大阪工業技術試験所 池田市緑ヶ丘, Government Industrial Research Institute of Osaka, Midorigaoka, Ikeda

Fig. 1. Apparatus for short beam method of three point bending at high temperature.

Table I. Combination of carbon fiber and resin matrix, and each measuring condition for the strength by short beam method of three point bending.

Carbon fiber/ Matrix	Temperature (°C)	CHS (mm/min)
HT7/828	25	0.05, 0.5, 5.0, 50.0
HM40/828	150	
	90	5.0
	200	
T400/MY720	25	2.0
T400/PMR-15	100	5.0
	150	
	200	
T400/PMR-15	250	

なお、3点曲げショートビーム法で求まる強度は、層間せん断強度 (ILSS) と考えられているが、1章で述べたように、この強度が高温まで層間せん断破壊に基づく値であるのかどうかは、必ずしも確かめられていない。しかし、ここでは便宜上3点曲げショートビーム法で測定した最大の試験荷重から計算した強度を ILSS と記述する。そして、この強度を示した破壊モードについては3、4章において考察する。

試験片数は、1条件につき1～7個であった。

2・3 破壊状況の観察

3点曲げショートビーム法強度を測定した試料の

Fig. 2. Polished and observed surface of the sample tested by short beam method.

xz 面 (Fig. 2) を #320, #800, #1200 の耐水研磨紙と 3.0 μm , 0.5 μm のダイヤモンドスラリーを用いて順次研磨した。そして、反射式の金属顕微鏡によって破壊状況を観察し、写真撮影した。各条件につき、1試料、1側面のみ観察を行った。

3 結 果

3・1 ILSS の温度依存性

Fig. 3 に HT7/828, HM40/828, T400/MY720, T400/PMR-15 試料の、測定温度と ILSS の関係を示す。4種類の試料とも、温度の上昇とともに直線的に ILSS が低下している。25°C での ILSS 測定値に対する、200°C での測定値の割合、すなわち 200°C での ILSS 保持率は、マトリックスが PMR-15 の場合が 65.5% で最も高く、次いで MY720 の 39.8%、そして 828 の 30% 前後の順となった。同じ 828 マトリックスで、繊維の弾性率が異なる HT7/828 と HM40/828 では、200°C での保持率はそれぞれ 32.0%、29.4% となり、それほど大きな差異は認められなかった。

200°C 程度では CFRP 中の繊維物性に変化があったとは考えられない。一方、使用した樹脂の耐熱性の指標であるガラス転移温度、 T_g を比べると、PMR-15 が 283°C⁵⁾ で最も高く、次いで MY720 の 244°C⁶⁾、そして 828 の 200°C (実測値) であった。したがって、温度上昇による上記 ILSS の低下は樹脂の T_g に大きく依存していることがわかる。

3・2 CHS の ILSS への影響

HT7/828 および HM40/828 試料における、測定温度 25°C と 150°C での、ILSS に及ぼす CHS の影響を Fig. 4 に示す。両試料とも、25°C におけるよりも 150°C での方が CHS によって ILSS は大きく変化している。これは、時間-温度換算仮定に基づく換算速

Fig. 3. Variation of ILSS for temperature. ILSS was calculated from the peak point on the stress-strain curve. CHS was 5 mm/min except for * data of 2 mm/min.

Fig. 4. Variation of ILSS for CHS.

度と ILSS の関係から、150°C における測定値の方が 25°C での測定値よりも微分値の大きなところにあった、すなわち、換算速度の影響が大きなところがあったためである。

3・3 破壊モード

3 点曲げショートビーム法強度を測定した試料の側面を研磨し、反射式の金属顕微鏡を用いてその破壊の様子を観察した。観察できた破壊の様子を以下の 3 種類のモードに分類した。つまり、Fig. 5 に模式的に示す、せん断破壊、圧縮破壊および座屈破壊である。波線が破壊している部分で、太い実線は繊維を表している。(a) のせん断破壊は、ほぼ繊維に平行に破壊が起こっている場合である。破壊は、繊維-樹脂界面を進むものと、樹脂の中を進むものの両方がみられた。(b) の圧縮破壊では、圧縮側から繊維に対してほぼ垂直に破壊が進んでいる。(c) の座屈破壊では、(b) の圧縮破

Fig. 5. Schematic illustration of observed failure modes.

壊と同様に、繊維に対してほぼ垂直に破壊が起きているが、ほぼ平行な 2 ヶ所で折れ曲がり、その両側では繊維が平行になっている。

図中の矢印は、3 点曲げショートビーム法強度測定時の加圧端子の位置を示している。圧縮破壊ではその破壊位置と端子の先端はほぼ一致しており、座屈破壊では破壊位置は端子の先端から 1 mm 以内の若干ずれたところにあった。

(1) エピコート 828 マトリックスの場合

エピコート 828 をマトリックスとする HT7/828 と HM40/828 の 2 種類の試料において、25°C および 150°C で、破壊モードに及ぼす CHS の影響を調べた。

Fig. 6. Appearance of failure by short beam method. Samples were HM40/828.

Table II. Observed failure mode under each condition.

		Shear failure	Compression failure
HT7/828	25°C	○	△
	90°C	○	○
	150°C	○	○
	200°C	○	
HM40/828	25°C	○	○
	90°C	○	
	150°C	○	○
	200°C	○	

Circles show identification of the failure mode and triangle means that it is not clearly identified. CHS condition is 5 mm/min.

Fig. 6 に HM40/828 における 25°C, 150°C での異なった CHS での破壊の様子を示す。25°C で CHS が 0.05 mm/min と小さいときは, せん断破壊しか観察できなかった。しかし, CHS が 5.0 や 50 mm/min と大きくなると, せん断破壊だけでなく圧縮破壊も見られた。また, 150°C においても, CHS が 0.5 mm/min の時にはせん断破壊しか見られなかったが, 5.0, 50 mm/min と大きくなると, 圧縮破壊もみられた。HT7/828 の場合も, CHS が大きいときには圧縮破壊もみられるが, 小さいときにはせん断破壊しか見られないという, HM40/828 と同様の傾向であった。ただし, どちらの試料においても, せん断破壊しか見られないことはあっても, 圧縮破壊のみがみられるということではなく, 必ずせん断破壊をともなっていた。

Table II に, 両試料の CHS が 5 mm/min での, 測定温度の変化に対する観察されたせん断と圧縮破壊モ

ードの変化をまとめた。○がその破壊モードが見られたものであり, △はそのモードの存否が判別し難かったものである。HM40/828, HT7/828 どちらにおいても, 150°C までは圧縮破壊が見られるが, 200°C になるとせん断破壊しか観察できなかった。ここでもまた, 圧縮破壊は必ずせん断破壊とともに観察された。

(2) MY720 マトリックスの場合と PMR-15 マトリックスの場合

Fig. 7 に, T400/MY720 試料の破壊の様子を示す。この試料においては, 測定温度 25°C から 200°C まで, すべてせん断破壊しか見られなかった。

一方, T400/PMR-15 試料では, せん断破壊に加えて座屈破壊がみられた。そして, これは 25°C でも, また 250°C の高温になっても見られた (Fig. 8)。

4 考 察

HT7/828 および HM40/828 での観察した破壊モードは, CHS が小さいときにはせん断破壊しか見られないが, 大きくなるとせん断破壊に加えて圧縮破壊がみられるようになった。また, 測定温度が 150°C まではせん断破壊に加え圧縮破壊も見られたが, 200°C ではせん断破壊しか見られなかった。このように, 変位速度が小さいとき, 高温での測定とが同じ傾向を示すことは, 時間-温度換算仮定に合っており妥当なものと考えられる。

宮野らは, マトリックスがエポコート 828+MHAC-P+2E4MZ である CFRP の層間せん断試験では, 低温ではまず座屈が起り, 次いで層間せん断破壊を

Fig. 7. Appearance of failure of T400/MY720 samples.

Fig. 8. Appearance of buckling failure of T400/PMR-15 samples.

Fig. 9. Schematic illustration of shear failure.
Wave lines show the failure.

起こすこと、そして高温では、座屈破壊のみ観察できたことを報告している⁴⁾。この結果は、圧縮、座屈の違いはあるが、我々の得た前述の結果とは異なる。さらに、宮野らの試料ではせん断破壊は荷重点近傍ではなく、むしろ試料の端において、肉眼でも十分に確認できる程度まで層間はく離していたようであるが、我々の用いた試料では、肉眼で確認できるせん断破壊が試料端で起こるようなことはなかった。せん断破壊は、試料の研磨を行い、金属顕微鏡でのぞいて、やっと識別できる程度のものであった。そして、せん断破壊は試料の厚み方向に多数存在し、はく離した層と層の間隔は数 μm ～十数 μm 、大きく開いているところでもせいぜい30～40 μm の距離であった。また、試料の端近くまでせん断で破壊していることもあったが、Fig. 9にモデル的に示すように、ほとんどの試料では中央の加圧端子部近くから両側に、左右の支持端子部あたりまで破壊していた。したがって、我々の観察したせん断破壊は宮野らがせん断破壊としたものとは別の破壊モードであり、そのために異なった結果が得られたものと考えられる。そして、このような破壊モードの違いは試料の違いによるものと考えられる。

以降、Fig. 9にモデル的に示した破壊をせん断破壊と称し、議論を進めることにする。そして、このせん断破壊には繊維-樹脂界面だけでなく樹脂内の破壊も含まれているが、必ずしも層間せん断破壊であるとは限らない。

今回使用したマトリックスの破断伸びは、828が4% (実測)、MY720が1.8% (カタログ値)、PMR-15についてはデータが見あたらなかったが、ショートビーム法で測定する際に、他の2つのマトリックス試料では認められなかったわん曲が見られ、ひずみ量が大きかったこと、および他のポリイミド樹脂の値から4%よりも大きいと考えられる^{1),8)}。そして、この破断伸びは、破断モードを決める要因になり、破断伸びが大きいほど座屈破壊を起こしやすく、小さいとせん断破壊になりやすいと考える。破断伸びは、引張りに関係した量であり曲げひずみ量とは直接結び付かないが、圧縮においてもその変形のしやすさに関係すると思われる。そして、曲げ変形の程度が大きいと

座屈破壊に至りやすく、小さいとせん断破壊のみが起こりやすくなるのであろう。宮野らの報告でも⁴⁾、破断伸びの大きくなるところで座屈破壊が起こっている。

一方、高温時には、いずれの樹脂も伸びが大きくなるはずであり、上記考察によれば座屈破壊が認められてもよいはずである。それが、828の場合に高温になって圧縮や座屈破壊がみられなくなったのは、樹脂の弾性率が著しく低下していたためと考えられる。PMR-15はILSSからも推察できるように、高温での弾性率保持率が高く、高温になっても座屈破壊がみられた。MY720の場合には、低温から高温までせん断破壊しか認められなかったが、これは4官能エポキシ樹脂であるので網目構造が発達しており、高温までひずみ量が増加しなかったため圧縮破壊に至らなかったものと考えられる。

1章で述べたように、高温での3点曲げショートビーム法によって、ILSSと言える層間せん断破壊モードの強度を測定しているのかどうかという疑問があった。今回の破壊試料の側面観察により、破壊はせん断破壊だけでなく、圧縮や、座屈破壊も見られる場合のあることがわかった。荷重-変位曲線において複数のピークが認められたのではないので、このせん断と、圧縮または座屈破壊は、短時間の内に前後して起こっているとみて良いであろう。つまり、せん断破壊強度を見ていたかどうかの決定は、せん断破壊と、圧縮または座屈破壊のどちらが先に起こり荷重の減少があったかという、微妙な時間差の問題と考えられるが、直接にどちらが先に起こっているかを観察することはできなかった。しかし、ILSS-温度の関係を見た場合、いずれの試料もほとんど直線的に変化していたし、高温でせん断破壊しかみられない場合もあった。もし、低温側と高温側で破壊のモードが変わっているなら、そこでILSS-温度の関係が折れ曲がってもよいはずである。これは、低温でも高温でも、強度としては同じ破壊モードによるものを測定していた、つまりT400/PMR-15の試料を除けば、低温と高温両方に共通する、せん断破壊のモードによる強度を測定していたと考えてよい。一方、T400/PMR-15試料においても、座屈破壊が起こってからせん断破壊したと考えるよりも、せん断破壊をしてから座屈破壊をしたと考える方が自然である。なぜなら座屈破壊は、その形状をみればわかるように、部分的に重なり合うぐらゐの変形をとまっていた。そして、それだけの変形にはまず界面のはく離が必要であろうと考えるからである。つまり、試料を曲げていくと、Fig. 10(a)のように中立界面 l の上層内では、 σ という圧縮応力が働いているが、まずせん断破壊が起こり(b)、引続き上層内では座屈または圧縮破壊が起こる(c)と考える。圧縮

Fig. 10. Presumed process of buckling failure. (a) before shear failure, (b) after shear failure, (c) succeeding buckling failure.

破壊がまず起これば、生じたクラックが厚さ方向には進まず、界面はく離を引き起こすことも考えられるが、大きな変形と界面はく離をとともなう座屈破壊には、先行するせん断破壊が必要であると思われる。したがって、T400/PMR-15においてもせん断破壊が先に起こって、そこで荷重の減少が起き、そのときの強度を測定していたと考えられる。

以上の考察から、今回高温で3点曲げショートビーム法により測定した値は、せん断破壊モードの強度であったと推定する。ただし、このせん断破壊は、今回のxz面のみの観察では必ずしも層間で起こったものとは言えない。3点曲げショートビーム法によるせん断破壊が、層間せん断破壊であるかどうかを明らかにすることは、今後の課題である。

5 おわりに

CFRPの3点曲げショートビーム法による測定強度、およびその破壊モードに及ぼす温度とCHSの影響を3種類の炭素繊維と3種類のマトリックス樹脂を

用いて調べた。得られた主な結果を以下にまとめる。

(1) 高温でのILSS保持率は、マトリックスが828, MY720, PMR-15の順に高くなった。そして、同じマトリックス828では、炭素繊維の弾性率が異なっても、高温でのILSS保持率はほとんど変わらなかった。

(2) マトリックスが828の場合、25°C, 150°C、ともにCHSが0.5 mm/min以下の小さいときはせん断破壊モードだけであったが、それが5 mm/min以上になると圧縮破壊のモードが認められた。そして、CHSが5 mm/minで温度を変えた場合、150°Cまではせん断破壊に加えて圧縮破壊がみられたが、200°Cではせん断破壊のモードだけであった。

(3) マトリックスがMY720の場合、200°Cまですべてせん断破壊モードであった。

(4) マトリックスがPMR-15の場合、250°Cまでの温度域でせん断破壊に加えて、座屈破壊が認められた。

(5) 室温および高温での破壊モードには圧縮や座屈破壊もみられたが、測定した強度の破壊モードはせん断破壊であると考察した。そして、せん断破壊のほか圧縮または座屈破壊の起こりやすさは、ひずみ量の大小により決まると推測した。

(平成2年3月15日 第19回FRPシンポジウムにて講演)

参考文献

- 1) 中西洋一郎, 化学と工業, **41**, 140 (1988).
- 2) D. A. Scola, J. H. Vontell and B. L. Laube, 33rd International SAMPE Symp., March 7-10, 1506 (1988).
- 3) 山本 泰, 佐藤貞夫, 熱硬化性樹脂, **4**, 119 (1983).
- 4) 宮野 靖, 金 光 学, 國尾 武, 材料, **29**, 1208 (1980).
- 5) 依田直也, 堂腰範明, “高分子の熱分解と耐熱性”, 神戸博太郎編, p. 107 (1974) 培風館
- 6) 清海成明, 清水安則, 菱川 悟, 笠置 修, “エポキシ樹脂ハンドブック”, 新保正樹編, p. 111 (1987) 日刊工業新聞社
- 7) 中西洋一郎, 澤田吉裕, 第32回材料研究連合講演会前刷集, December 8-9, 275 (1988).
- 8) 安田武夫, 工業材料, **38**, 7, 79 (1990).