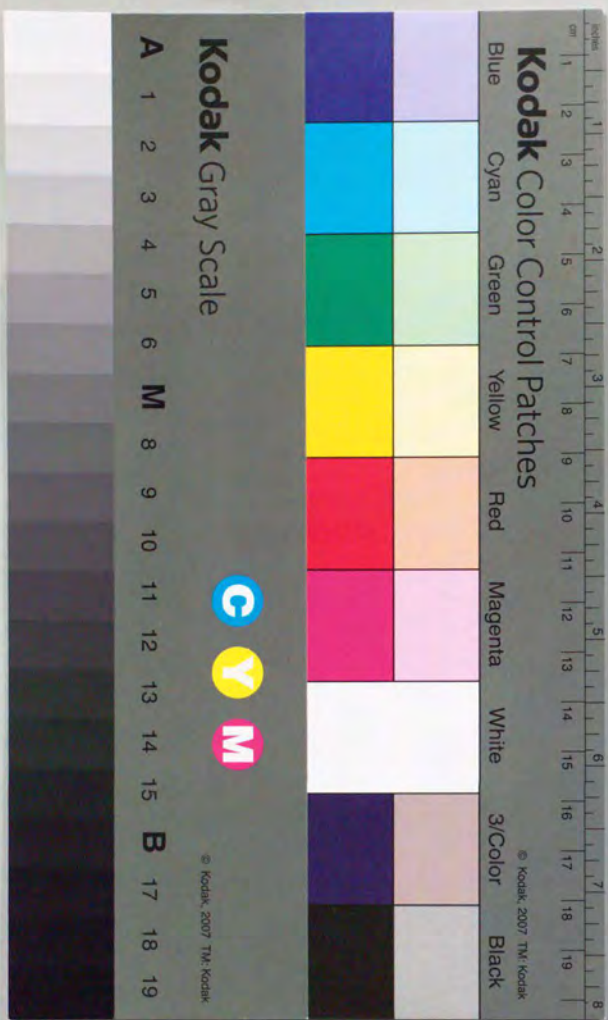


# 炭素繊維及びその複合材料 の品質保証に関する研究

松 井 醇 一





|                                 | ページ |
|---------------------------------|-----|
| 緒 論 .....                       | 1   |
| 第1章 CFRPの力学的性質に及ぼす炭素繊維の影響 ..... | 18  |
| 1.1 はじめに .....                  | 18  |
| 1.2 実験方法 .....                  | 19  |
| 1.3 結果と考察 .....                 | 24  |
| 1.3.1 0°引張弾性率 .....             | 24  |
| 1.3.2 0°引張強さ .....              | 26  |
| 1.3.3 90°引張性質 .....             | 29  |
| 1.3.4 0°圧縮弾性率 .....             | 30  |
| 1.3.5 0°圧縮強さ .....              | 32  |
| 1.3.6 90°圧縮性質 .....             | 37  |
| 1.3.7 せん断性質 .....               | 37  |
| 1.4 おわりに .....                  | 42  |
| 1.5 今後の課題 .....                 | 43  |
| 第2章 CFRPの耐環境性 .....             | 53  |
| 2.1 はじめに .....                  | 53  |
| 2.2 CFRPの吸湿挙動と吸湿による耐熱性の変化 ..... | 58  |
| 2.2.1 Powellらの実験の追試 .....       | 58  |
| 2.2.2 吸湿性に対する試験片寸法の効果 .....     | 61  |
| 2.2.3 吸湿性に対する温度の効果 .....        | 63  |
| 2.2.4 吸湿による硬化樹脂の耐熱性の低下 .....    | 69  |
| 2.3 CFRPの屋外暴露試験 .....           | 73  |
| 2.3.1 実験方法 .....                | 73  |
| 2.3.2 結果と考察 .....               | 74  |
| 2.3.3 CFRPの促進暴露試験 .....         | 79  |
| 2.4 おわりに .....                  | 82  |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第3章 CFRPの試験方法              | 84  |
| 3.1 はじめに                   | 84  |
| 3.2 圧縮強さ・弾性率試験方法           | 86  |
| 3.2.1 圧縮試験方法の系譜            | 86  |
| 3.2.2 圧縮試験方法の比較実験          | 91  |
| 3.2.3 ダムベル型試験片の問題点         | 95  |
| 3.2.4 ASTM D3410法の評価       | 102 |
| 3.2.5 試験方法間の比較             | 107 |
| 3.3 繊維含有率試験方法              | 111 |
| 3.3.1 繊維含有率試験方法の概要         | 111 |
| 3.3.2 実験方法                 | 112 |
| 3.3.3 結果と考察                | 114 |
| 3.3.4 試験方法間の比較             | 117 |
| 3.4 おわりに                   | 120 |
| 第4章 炭素繊維の試験方法              | 126 |
| 4.1 はじめに                   | 126 |
| 4.2 樹脂含浸ストランド試料による引張試験方法   | 128 |
| 4.2.1 含浸用樹脂配合物組成の影響        | 136 |
| 4.2.2 樹脂の硬化状態の影響           | 141 |
| 4.2.3 試料片の樹脂含有率の影響         | 143 |
| 4.2.4 試験片の空洞(ボイド)の影響       | 144 |
| 4.2.5 試験片端部の補強             | 148 |
| 4.2.6 引張試験条件               | 150 |
| 4.2.7 樹脂含浸ストランド法使用上の留意点    | 154 |
| 4.2.8 試験方法間の比較             | 157 |
| 4.3 引張弾性率試験方法              | 161 |
| 4.3.1 光学式非接触伸び計を用いた引張弾性率試験 | 165 |
| 4.3.2 試験方法間の比較             | 177 |
| 4.4 おわりに                   | 181 |
| 4.5 今後の課題                  | 181 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第5章 炭素繊維ブリブプレグの試験方法          | 186 |
| 5.1 はじめに                     | 186 |
| 5.2 樹脂流れ試験方法                 | 189 |
| 5.2.1 樹脂流れ(樹脂フロー)試験方法の設定     | 189 |
| 5.2.2 JIS K7601樹脂流れ試験方法の適用試験 | 195 |
| 5.3 ゲルタイム(ゲル化時間)試験方法         | 202 |
| 5.3.1 試験方法                   | 202 |
| 5.3.2 結果と考察                  | 205 |
| 5.4 タック試験方法                  | 209 |
| 5.4.1 試験方法                   | 211 |
| 5.4.2 タックテスター法の試験条件の検討       | 216 |
| 5.4.3 試験方法間の比較               | 227 |
| 5.5 ブリブプレグ試験方法の応用例           | 232 |
| 5.6 おわりに                     | 241 |
| 5.7 今後の課題                    | 242 |
| 第6章 炭素繊維及びその複合材料の品質管理制度      | 246 |
| 6.1 はじめに                     | 246 |
| 6.2 炭素繊維関連材料への品質管理適用仕様書      | 247 |
| 6.3 炭素繊維ブリブプレグについての実用例       | 249 |
| 6.4 品質管理体制に関する研究の成果          | 258 |
| 結 論ー 本研究の工業的意義               | 260 |
| 謝 辞                          | 266 |



炭素繊維は1950年代に米国において開発され、断熱材などの耐熱材料として用いられた。その後炭素繊維の力学的性質が改善されるに及び、繊維強化樹脂複合材料用強化繊維としての利用が発達した。炭素繊維強化樹脂複合材料（以下CFRPと略）は、密度が小さく強さ及び弾性率が大きいので、軽量の構造材料として金属の一部を代替することができる。1960年代後半から1970年代前半にかけてCFRPの評価が行われ、航空機、宇宙機器、遠心分離機などの部品への利用が研究された。その範囲は原料の選択、複合材料部品の設計方法・製作方法・品質評価方法など多岐に渡り、アメリカ及び欧州諸国が先導的立場にあつた。開発初期にはCFRPは軍用航空機の2次構造部材として軽量化の効果の確認が行われ、金属部品をCFRP部品で換装した航空機の飛行試験によつて実用性能の把握が進められた。続いて実用を前提とした大型部品のCFRP化が研究の対象とされ、品質面では疲労挙動や耐環境性などフェイル・セーフ設計法に関係するデータの集積が、製作面では面板と桁の複雑な構造の一体成型や面板とハニカムコアのサンドイッチ構造の同時成型などコスト・ダウンに関する技術開発が行われた。また航空機の運用時の信頼性の維持のために要求される品質保証体制をCFRPに対して適用する必要性が生じ、主として金属製品について運用されてきた品質保証の手法を複合材料に当てはめるための研究が行われた。これらの活動の成果は1970年代後半から1980年代初期にかけて開発された航空機・宇宙機器、例えばボーイング757と767、エアバスA310、スペースシャトル・オービタをはじめ宇宙探査機や人工衛星の部品へのCFRPの実用として結実し、ひとつの技術分野として完成するに至つた。CFRPが航空機の2次構造部材の軽量化とコスト・ダウンに効果的であることが広く認められるに至り、その適用を1次構造部材に拡大する機運が生じた。1次部材は損傷許容性が重視され、材料であるCFRPに対しては破壊靱性の改良が求められる。この新しい要求に対処するため、現在炭素繊維の高伸度化、マトリクス樹脂の高靱性化、強化繊維の3次元配列化、繊維とマトリクス樹脂界面の適正化などの課題について研究開発が進められている。航空機及び宇宙機器におけるCFRP



の実用に刺激を受けて、種々の機械部品への応用が試みられ、用途が拡大しつつある。CFRPは研究の開始から約四分の一世紀を経て、ようやく構造材料として認知されるようになったと云える。

CFRPは鉄鋼、非鉄金属を補完もしくは代替する材料と位置付けられる。機械材料の選定にあたっては、材料の性質が使用目的に適うか否か、入手の難易、加工の難易、経済性などが考慮されるが、近年耐久性、信頼性に対する要求が高まっている。

CFRPは、開発の初期から航空機、宇宙機器、原子力機器など軽量・高弾性率・高強度がとくに重要とされる用途への使用を進めてきた。このような機械は、部品点数が多く、高度にシステム化されており、高価であつて、破損時の経済的損失が大きいのみならず社会的影響が甚大なため、全ての構成部品からシステムにわたる全てについて品質・性能に対する信頼性の保証が求められる。これらの点を明らかにしない限り、CFRPは機械材料として広く使用されるとは期待できない。

筆者が炭素繊維の研究開発に参画したのは1968年であり、CFRPの揺籃期であつた。米欧諸国では先端的な研究が行われていたものの、日本においてはCFRPを手にもすることも難しく、製造方法についても性質についても海外の文献から一端を伺い知るのみであつた。CFRPは、米欧においては航空宇宙用先進材料として官民一体の研究が行われていたが、日本の航空宇宙産業は規模が小さく、このような進め方は望むべくもなかつた。わずかにジェットエンジン動翼を想定した基礎研究が行われ、核燃料用ウランの濃縮のための高速遠心分離機への利用の可能性が議論されるといつた状況にあつた。

当時も機械メーカーは新材料への関心が深く、CFRPを機械部品に使用してみたいとの期待が伝えられた。機械メーカーは金属材料に通暁しているため、CFRPの使用の可能性を判断するためには、CFRPについて金属並のデータと品質管理体制の説明を求められることがしばしばあつた。すなわち、

- (1) 材料の性質のデータベース、この中には試験項目、試験方法、サンプリング方法、データの処理方法、バラツキの程度、試料製作方法との関係など
- (2) CFRPの性質の支配要素の明確化、なかんずく素材の要素として炭素繊維、マトリクス樹脂及び繊維と樹脂の界面の寄与、並に
- (3) 米軍規格MIL-Q-9858Aの流れを汲む品質保証体系の採用の可否、が具体的な項目であつた。<sup>1)</sup>

このような諸点は観念的には理解できるものの、筆者に機械材料に対する基礎知識が欠けているうえ、彼我にCFRP製品を作り、使い、壊す経験が乏しかつたため、意志疎通を欠くところが多くあつた。新規材料の開発の初期には必ず直面する問題であり、当然のことではあるが、これが本研究を行う動機となつている。

東レ株式会社の炭素繊維の研究開発は、関係する部署が一体となつたチームの活動として行われ、筆者はプリプレグを分担した。プリプレグは、炭素繊維をエポキシ樹脂で含浸した中間基材であり、試形したのち加圧下に加熱してCFRPに成形する。繊維の性質、樹脂の性質、プリプレグの性質及びCFRPの性質を測定し試験することが、製造方法を決定する基本であり、CFRPの品質を安定する基本であるから、プリプレグの研究は特に品質保証の根幹にかかわる部分を担当したことになる。

当初は手探り状態でプリプレグを作り、CFRPを作製して、金属、プラスチック、GFRPの試験方法の適用や文献にあらわれたCFRPの試験方法を追試することによつて試験方法の研究を行うと同時に、CFRPの性質の支配要因の解明を行つて繊維・樹脂の改良にフィードバックを試みた。このような状態に転機が訪れたのは、東レと米国Union Carbide社の炭素繊維に関する技術交換契約の締結であつた(1970)。この契約により、米国の豊富な情報に接し、技術を眼の当りにする機会を得て、急速の進歩をとげた。また、この契約をもとに東レ炭素繊維トレカT300を米国に輸出し、Union CarbideがThorne1300の商標で市場開拓を行い、のちに第1世代の航空機・宇宙機器用CFRPのベースライン材料としての地位を確立するものとなつた。

1972年ころから釣竿とゴルフクラブのCFRP化ブームが起り、プリプレグの需要が急増した。この用途は、MIL-Q-9858のような品質保証体系を要求しないが、安定した品質の製品を供給するためには実効のある品質管理制度を敷くことが必須である。この機会に炭素繊維及び樹脂の原料規格、プリプレグの製造方法・製造設備・製造条件、製品の試験検査方法、製品の表示・梱包・保管・輸送など広範囲にわたる品質保証の基礎を築くことができた。

1974年日本においても、ようやく航空機へのCFRPの利用の機運が高まつた。防衛庁技術研究本部の指導下に機体、成形加工及び材料関係各社が参画して研究が開始し、筆者も材料メーカー代表として参加した。スポーツ用プリプレグによつて培つた経験は有効であり、プリプレグ材料規格の設定に際して、米国のスタイルに倣いつ



つも独自の品質保証思想を盛り込んだ規格案を提示し、機体メーカーの採用するところとなった。この研究の成果として、CFRPは練習機T2方向舵及び輸送機C1主翼グランドスボイラーに使用され、飛行試験によつてCFRPの軽量化効果と実用性が証明された。<sup>2)</sup>

航空機・宇宙機器・原子力機器などの材料規格は、一般に2種類の要求事項から成っている。一は材料の性質であり、他は品質保証体系に関する事項である。プリブレグにあてはめると次のようになる。

#### (1) 材料の性質

(例)

- CFRPの性質 - 一方向材及び斜行交差材の機械的性質
- プリブレグの性質 - 均一性、寸法、繊維含有率、成形加工時の作業性
- 炭素繊維の性質 - 引張性質、密度、模度
- 樹脂の性質 - 組成、分子量分布、反応性

#### (2) 品質保証体系

- 品質保証体系の成文化
- 品質保証の実施状況の査察による確認
- 製品の技術試験による上掲(1)項の確認

このような規格が、はじめて本格的にプリブレグに適用されたのは、日米伊3ヶ国共同開発の大型旅客機ボーイング767である。東レはプリブレグの供給者として767プログラムに参加し、筆者はボーイング社材料規格に対する認定作業を担当した。その結果、東レ製炭素繊維、織物は材料規格BMS9-9、プリブレグはBMS8-168の認定<sup>3),4)</sup>を取得し、量産機用材料として今日も継続して使用されている。ボーイング社の品質保証体系に対する要求は、同社の文書D1-8000Aに規定されており、その内容はMIL-Q-9858A“品質プログラム要求事項 Quality Program Requirements”<sup>5)</sup>と同様である。ここでは、品質を保証するために、品質が生みだされ、確認されてきた活動を体系としてとらえ、この体系を保証する方法が採られ、品質証拠方式と呼ばれている。原料・工程中間品・完成品の試験及び製造工程の条件、例えば温度、圧力、時間、の測定と標準書規定値に対する合否判定を基礎にしており、なかでも物品の試験・検査を重視する思想で貫かれている。

そこでCFRPに関連する材料の試験方法に目を転ずると、1970年初頭には炭素繊維、プリブレグ、CFRPのいずれにも標準化された試験方法がなく各社各様であつた。炭素繊維及びCFRPは、異方性が著しい、脆い、破壊歪がきわめて小さいために材料試験が難しい。試験方法によつて測定値が異なり、文献値及び公表値を比較しても実態が分らないと云つても過言ではなかつた。また試験を行つてみると、測定値のバラツキが大きく、破壊様相に差がある。試料に不均一があるというよりも、それ以前に試験片の作製があやしく、試験方法も疑わしいと感ずることが多かつた。CFRPの破壊は瞬時に起り、目視観察やビデオ撮影によつて破壊の進行を観察することができない点も、この材料の試験を難しくしている。試験方法の研究の対象としては、まことに興味の深い材料である。また品質保証のための材料試験を行う側からすると、可及的速に妥当な試験方法を制定することが求められる。筆者は、このような観点から炭素繊維、プリブレグ、CFRPの試験方法の研究と標準化に取組み、日本工業標準JIS、ドイツ工業標準DIN、国際標準ISOの活動に深く係つてきた。この間の事情を述べると、日本における炭素繊維関連材料の試験方法の研究は、日本科学技術連盟複合材料研究会(1970~1972)<sup>6)</sup>、動力炉核燃料開発事業団の委託による強化プラスチック技術協会研究会(1971~1972)<sup>7)</sup>、防衛庁技術研究本部、機体メーカー、成形加工メーカー及び材料メーカーの研究会(1974~1975)が、標準化に関する先駆的な仕事を行つたが、JISの制定にはつながらなかつた。

炭素繊維試験方法の研究が、工業技術院特別研究として大阪工業技術試験所において実施されたのを契機に、工業標準原案作成委員会が編成され、学官民の委員が参加して活動し(1978~1979)、1980年にJIS R7601“炭素繊維試験方法”が制定され、公布された。<sup>8)</sup>筆者は委員に加わり、試験測定と結果の解析及び原案の立案に関与した。この関係の国家標準としては、1972年英国国防省がNM565を発行しており、これが最初であるが、汎用性に欠けるため後に取り下げられている。<sup>9)</sup>JIS R7601は、NM565には遅れるものの、本格的な体裁と内容を整えた国家標準としては世界最初とも云うべきであり、米国のASTM D4018(1981)より先んじて制定されたところに意義がある。<sup>10)</sup>これは炭素繊維の技術開発及び生産において日本が欧米に先行している立場を反映したものと云える。

他方プリブレグ及びCFRPの試験方法については、航空宇宙産業の強力な米国の研



究が先行し、ASTMは1975年及び1976年に13件の関連標準の発行及び既存の<sup>11)-23)</sup> GFRP試験標準の内容の見直しによるCFRPへの利用のため改訂を行っている。日本は、炭素繊維製造者の団体である炭素繊維懇話会がプラスチック標準試験方法研究会(現高分子素材センター)に業務委託して、プリプレグ及びCFRPの試験方法の標準化を推進した(1983~1985)<sup>24), 25)</sup>。この活動は通産省工業技術院標準部の委託事業“有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究”に継承され、1985年以来今日も継続して研究が進められている。その成果として1988年現在JIS 5件が制定・公布された他、原案6件が起案されている。筆者は1983年以来本調査研究に従事し、委員として活動すると共に就中プリプレグ試験方法(JIS K7071)、CFRP力学特性試験用積層板成型方法(JIS K7072 予定)、CFRP繊維含有率試験方法(JIS K7075 予定)、CFRP曲げ試験方法(JIS K7074)、CFRP耐候性試験方法(研究中)に関する分科会委員として試験測定と結果の解釈を担当し試験方法原案の立案に関与した。またCFRPの引張試験方法(JIS K7073)、圧縮試験方法(原案)、層間せん断試験方法(原案)に関して、独自に行つた知見を各分科会に報告し原案作成の参考に供した。<sup>26)-32)</sup>

CFRP試験方法の国際的標準化に関して、筆者はドイツ規格協会非金属材料分科会委員、国際標準化機構プラスチック技術委員会強化繊維及び複合材料分科会(ISO/TC 61/SC 13)委員兼炭素繊維作業班(WG 6)コンピナ、VAMAS複合材料研究グループ日本委員会委員として参画している。この分野は各国の主張が強く、調整に時間を要するが、炭素繊維製品の通商の拡大に必須である。<sup>33)-40)</sup>

以上に述べた問題意識のもとに、炭素繊維及びその複合材料の品質保証に関する研究を行ない、本論文にその成果をまとめた。

本論文は3テーマを取り上げ、6章からなる。

テーマ1 - CFRPの力学的性質を支配する素材要因の研究

テーマ2 - CFRP、炭素繊維及びプリプレグの試験方法の研究及び標準化

テーマ3 - 炭素繊維関連材料の品質保証体系に関する研究

テーマ1ではCFRPの機械的性質、なかでも力学的性質と炭素繊維、マトリクス樹脂及び繊維と樹脂の界面の性質の関係をとり上げた。CFRPは不均質材料、異方性材料、脆性材料、マトリクスが有機材料であるため金属とは性質が異なる。また繊維と

樹脂の選択並びに繊維と樹脂の混合比(繊維含有率)、繊維の配列角度及び積層角度序列の設計によつて、CFRPの性質を任意にコントロールできる。複合材料の設計及び性質について複合則、積層板理論、巨視的及び微視的材料力学、破壊の統計的・確率論的取り扱いなど理論の研究が行われ、コンピュータを利用した材料設計が日常化してきている。これらの理論計算の基礎は単層板(一方向材)の性質である。単層板の性質は、他の条件を同一とすれば、繊維、樹脂及び界面の性質によつて決まる。<sup>41)</sup>

CFRPの性質に及ぼす各素材要素の影響を明らかにすることは、工学的には素材の選択を容易にし、複合材料の性質の限界を予見し、新しい材料開発の目標設定にとつて重要である。品質保証の立場からは、品質管理項目の抽出と管理基準値の設定のために必要である。第1章では引張強さ及び引張弾性率の異なる炭素繊維から作製したCFRPの繊維軸方向及び直角方向の引張性質、圧縮性質及び層間せん断強さ並びに $\pm 45^\circ$ 交差斜行積層材の引張による面内せん断性質について実験した結果を述べる。

航空機材料としてのCFRPの利用例を眺めると、1970年代初頭は尾翼の方向舵、<sup>42)</sup> 昇降舵に、つづいて主翼の動翼へとひろがつていった。これらは2次構造部材であり、仮に事故によつて損傷しても飛行そのものは可能である。ボーイング757、767、エアバスA310は1983年に就航したが、CFRP及びAFRPは、やはり2次構造部材の利用に限られている。このような部位は、弾性率を標定にした構造設計が行われると云われる。トレカT300/★3601( $0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ$ )<sub>B</sub>積層板の引張及び圧縮弾性率は55 GPaであり、密度で除した比弾性率は $35 \times 10^7 \text{ cm}$ である。アルミニウム合金の比弾性率 $25 \sim 27 \times 10^7 \text{ cm}$ に比べると、CFRPはおよそ30%大きく、従つて比弾性率の差に相当する軽量化の可能性がある。設計許容歪は、0.2%以下と推定され、強度面では充分余裕がある。CFRPの航空機部品への使用に際しては、監督官庁の規定があり、例えば米国航空局(FAA)のAdvisory Circular 20-107(1978)によれば、大気中の湿度及び運用時の温度など環境条件の影響を調査し、<sup>43)</sup> 問題のないことを実証することが求められている。CFRPのマトリクス樹脂は吸湿し、水分子によつて分子間力が弱くなり可塑化されるため、ガラス転移温度が低下し、航空機の運用時の温度(例えば80℃)において樹脂の弾性率が低下する。樹脂の弾性率が低下するとCFRPの圧縮強さが低下する。2次構造部材としてCFRPを使用する場合には、強度の点では余裕があるから吸湿・高温にさらされても問題にはならな



い。しかし、第1次構造部材は強さが標定であるから、この点はシビアに扱う必要がある。第2章では、CFRPの吸湿挙動と吸湿による耐熱性の低下について実験した。あわせて長期屋外に暴露した場合の劣化についても実験した結果を述べる。本研究は東レ社における炭素繊維、マトリクス樹脂、織物、プリプレグ、複合材料に関する研究開発の一部を構成するものである。参考のため最近の周辺の状況について付言すると、CFRPを航空機の2次構造部材に使用し、軽量化を達成した経験から、CFRPは引張には強いが圧縮と層間剥離が金属に比べて低いことがわかり、品質向上の目標は繊維の引張性質の改良よりも、樹脂及び界面にあることが明らかになってきた。筆者は乗田と共同して、炭素繊維の表面処理とCFRPの一方向材及び疑似等方材の力学的性質の関係を研究した。<sup>44)</sup>村木らはマトリクス樹脂の高靱性化による層間強化を、西村<sup>45)</sup>らは強化材の縫合による3次元化による耐衝撃性の向上と層間剥離の防止を研究した。<sup>46)</sup>北野、野口、乗田らはCFRPの圧縮強さを炭素繊維の圧縮強さと異方性から説明する考えを提示した。<sup>47)</sup>このようにCFRPの性質に及ぼす素材要素の研究はおおいに進歩し、素材の改良に反映され、次代の航空機その他機械の1次構造部材に使用しうる材料が生まれつつある。

テーマ2ではCFRP、炭素繊維及びプリプレグの試験方法の研究と標準化を取り上げた。CFRPを機械材料として評価するためには、引張、圧縮、せん断、ねじり、曲げ、靱性、衝撃、疲労、クリープ、かたさ、摩耗など広範囲の試験を行う必要がある。実用上の性質として有孔材の試験や面圧強さ、継手の試験も必要である。複合材料に固有の項目として繊維含有率、空洞率、繊維配向角度などの試験も必須である。

CFRPの試験方法に関して、今日ではJIS、ASTM、DIN、欧州標準ENなどが制定されており、その状況は表1に示す通りである。しかし、ここに至るには紆余曲折があり、多くの方法が提案され、その妥当性の研究が行われてきた。

CFRPの試験方法は、既存のプラスチック、GFRP、金属に用いられてきた方法をそのまま適用することから始まり、CFRPの異方性、脆性、高弾性率・高強度に応じた改良が加えられてきた。筆者は、引張、圧縮、層間せん断、面内せん断、曲げなどの力学的性質の他に繊維含有率、空洞率の試験方法について検討してきた。第3章では、CFRP一方向材の圧縮試験方法及び繊維含有率試験方法について実験した結果を述べる。

表1 CFRP試験方法国家標準対比

| 製品形態 | 項目        | ISO | EN   | JIS       | ASTM  | DIN/LN | NF |
|------|-----------|-----|------|-----------|-------|--------|----|
|      | 試験片の作製方法  | —   | 2565 | K7072(予定) | —     | L29654 | —  |
|      | 繊維含有率試験方法 | —   | 2564 | K7075(予定) | D3171 | D29971 | —  |
|      | 引張試験方法    | —   | 2561 | K7073     | D3039 | D29971 | —  |
|      |           |     | 2597 |           |       |        |    |
|      | 曲げ試験方法    | —   | 2562 | K7074     | D790  | D29971 | —  |
|      | 圧縮試験方法    | —   | 2850 | 研究        | D3410 | D29971 | —  |
|      | 層間せん断試験方法 | —   | 2563 | 研究        | D2344 | D29971 | —  |
|      |           |     |      |           | D2733 |        |    |
|      | 面内せん断試験方法 | —   | —    | 研究        | D3518 | —      | —  |
|      | 面圧試験方法    | —   | —    | 研究        | —     | —      | —  |
|      | 衝撃試験方法    | —   | —    | 研究        | —     | —      | —  |
|      | 耐候性試験方法   | —   | —    | 研究        | —     | —      | —  |
|      | 吸湿性試験方法   | —   | 2823 | —         | —     | —      | —  |



CFRPの圧縮試験方法は、1960年代以来種々の方法が考案されている。その狙いは、座屈の防止、荷重導入部分の局所破壊の防止にある。試験片は、円柱、短冊型平板、幅方向に削ったダムベル型平板、厚さ方向に削り込んだ平板などである。円柱の上下に鋼半球を接着し、荷重導入部の圧潰の防止と球面座による曲がり防止を試みた例がある。平板状試験片では、荷重の導入時の端部の圧潰防止のためGFRP、CFRP製のタブを接着するとか試料厚さ相当のスリットのついた金属ブロックを接着することが行われている。荷重の導入方法は、試験片の上下端面に負荷する方法とCFRP試験片に接着したタブ又は金属ブロックに負荷し接着面を介して荷重を導入する方法がある。座屈の防止は、あて板を用いる方法と柱の細長比を小さくする方法がある。特殊な方法として、ハニカムサンドイッチ板の曲げにより、上面板にCFRPを、下面板に金属を用いることによつてCFRPを圧縮破壊させる方法がある。筆者は、種々の方法の比較実験を行い、破壊様相及び荷重-変位曲線の観察から、試験方法の妥当性を評価した。実験の成果は、現在審議中のCFRP圧縮試験方法日本工業標準原案の作成の参考とされた。

CFRPの繊維含有率は、力学的性質だけでなく熱的性質、電気的性質、密度など全てに関係する重要な試験項目である。GFRPの場合、燃焼残渣のガラス繊維の定量によつて簡単に繊維含有率を試験できるが、炭素繊維はGFRPの試験条件下では酸化損耗するためこの方法を適用できない。そこでCFRPに対しては、薬液処理によつて樹脂成分のみを選択的に除去する方法が使用されている(ASTM D3171-1976)。筆者は、ガス焰中には酸素がなく、炭素繊維が損耗しないことに着目し、CFRPを直接ガス焰中で燃焼する方法を考案した。この方法は薬液分解法に比べ、操作が迅速で安全、特別な器具、装置を必要としない点に特徴があり、再現性も良好である。欠点として可燃性の樹脂に適用範囲が限定されることがある。この方法はJIS K7075(予定)炭素繊維エポキシ樹脂複合材料の繊維含有率試験方法に採用された。

第4章では、樹脂含浸ストランド試料を用いる炭素繊維の引張性質の試験方法を取り上げた。CFRPの長所の軽量・高弾性率・高強度は、強化材である炭素繊維の引張性質を反映したものである。炭素繊維の引張性質を妥当に評価する試験方法の確立は、炭素繊維及びCFRPの品質を保証するために必要である。

炭素繊維の引張試験の変遷をみると、(1)英国 Royal Aircraft Establishment

のJohnsonとWattがアクリル繊維から高性能炭素繊維を開発した頃は、マルチフィラメントを構成する単繊維を試料として、従来から木綿、羊毛、合成繊維ステープルに用いられている引張試験方法によつていた(1964~1970年代初)<sup>48)</sup>。

(2)単繊維試料によつて得られた引張強さは、測定値のバラツキが大きいだけでなく、試長依存性が大きく、低目の値を与えるためCFRPの引張強さの推定に使用できないことがRoyal Aircraft Establishmentによつて明らかにされた。そこでCFRP一方向材を試料として引張試験を行い、破壊荷重を繊維の断面積(CFRP試験片の断面積ではなく)で除して繊維の引張強さを測定する方法が開発された。この方法は英国国防省発行の炭素繊維材料規格NM565に採用された(1972)<sup>9)</sup>。

(3)米国ではUnion Carbide社がレーヨン系高性能炭素繊維を開発し、引張試験方法<sup>49) 50)</sup>として、FRP用ガラス繊維の試験方法ASTM D2344-1967を準用した(1970)。試料は繊維束をエポキシ樹脂で含浸し、加熱して硬化した細い棒であり、一種の複合材料である。英国においてもCourtaulds社及びMorganite社がこの種の試験片<sup>51)</sup>の使用を試みているが、国防省の採るところとならず、採用されるに至っていない。この方法は樹脂含浸ストランド法と称し、複合材料の強化繊維の評価に適し、バラツキが少なく、試料の作製及び試験の操作が簡便である。そのため米国内で広く採用されるようになり、Union Carbide社と東レ社の技術交換契約時に日本に紹介された。この方法が流布する過程で、原理は同一であつても細部において形の異なる発達をし、今日では各社各様、各国各様の試験方法が存在することになつてしまつている。

わが国においては、炭素繊維試験方法に関する日本工業標準原案作成委員会において、試験方法の統一が検討された。筆者は委員に列し、樹脂含浸ストランド法の試験方法について試験片の調製及び引張試験条件について実験したので、その結果について述べる。また、弾性率試験方法についての実験を行い、弾性率測定不安定性を解消することを可能にした。これらの成果はJIS R7601-1980炭素繊維試験方法<sup>8) 52)</sup>の制定及び1986年改訂に採用された。

第5章では、炭素繊維とエポキシ樹脂のプリプレグの試験方法を取り上げた。プリプレグは、炭素繊維に未硬化の樹脂を含浸した成形用基材であり、CFRP製造の中間体である。従つて、プリプレグの品質がCFRPの品質を左右する。プリプレグの品質管理項目をあげると、



(1) CFRPの物理的性質(寸法, 密度など)に関する項目

幅, 長さ, 厚さ, 単位面積当り質量, 繊維含有率

(2) CFRPの機械的性質に関する項目

繊維の種類, 樹脂の種類・組成, 繊維含有率

(3) CFRPの欠陥に係る項目

糸-糸のオーバーラップやすき間, 繊維の舵行, 毛羽や毛羽玉,  
異物の混入, 樹脂含浸の不均一水分, 揮発分

(4) CFRPの成形加工性に関する項目

タック(粘着)性, ドレープ(柔軟)性, ゲルタイム(樹脂の反応性),  
樹脂流れ(樹脂流動性), 樹脂の粘度-温度, 時間挙動, プリプレグの  
保管寿命

プリプレグの物理的及び化学的性質は, 定量的に表現しやすいが, 成形加工性については検査員個人の判定に委ねられるところが多い。本研究では, 成形加工性に注目し, 樹脂流れ, ゲルタイム及びタックについて計数化のための実験を行った。これらの研究成果は, JIS K 7071 炭素繊維とエポキシ樹脂のプリプレグ試験方法に採用された。<sup>30)</sup>

テーマ3では炭素繊維関連材料の品質保証体系を取り上げた。炭素繊維, 織物又はプリプレグを航空機の材料として使用するためには, これらの物品が要求品質を満足するだけでは不十分であり, その品質が生みだされ, 確認されてきた活動を体系として保証することが求められる。具体的には, 品質保証体系を整備し, 成文化すること。日常の生産活動が, 成文化された品質保証体系の通り運用されていることを査察によって確認すること。材料規格に要求される品質項目について試験し, 要求を満足していることを証明することが行われる。<sup>53)</sup>このようにして物品の品質が確認されると, 材料規格に付属の認定品目表に記入され, 機体メーカーの購入の対象であることが表示される。航空機の部品, 計測機器, 重要な材料に対しては, 従来からこの方式が用いられており, 炭素繊維も例外ではない。CFRPは新材料であり, 経験と蓄積に乏しい。しかもいろいろの点で金属とは異なった性質を有する。例えばマトリックスの樹脂が有機物であり, 機械的性質に対する化学組成及び結晶構造の依存性が金属に比べると小さい。そのため金属を基盤として構築された機械工学の常識では判断の下せないこと

が多く, 品質保証や信頼性保証の点で戸惑いがある。材料メーカー側は高分子の知識は豊富であつても機械の常識に欠けるため, 品質保証体系の成文化ひとつをとつても, 両者の理解の齟齬をたびたび経験した。第6章では, 国内外の監督官庁及び機体メーカーの品質保証関係者との対話を通じて作りあげた炭素繊維関係材料に対する品質保証の思想と手段を, プリプレグを例にとつて述べる。この成果として, 多くの航空機, エンジン, 宇宙機器の部品にCFRPが使用されるようになり, 省エネルギーや高性能化など新しい社会ニーズに応える基礎を築くことができた。



参 考 文 献

- 1) MIL-Q-9858A Quality program requirement (1953, 1963改訂A).
- 2) 則竹佑治, 新井 裕, 山内文彦, 荒田 昇, 豊平重孝, 香田忠男, 最上慶治, 阿部 豊, 炭素系複合構造実機用供試体評価試験, C F R Pの航空機構造への適用, 防衛技術 2 (2) 16 (1981).
- 3) Boeing CAC., BMS 9-8 Graphite reinforcement, yarn and fabric (1977).
- 4) Boeing CAC., BMS 8-168 Epoxy preimpregnated graphite tape and woven fabric - 250F (121C) cure (1978).
- 5) Boeing CAC., D1-8000A Quality control requirements for Boeing suppliers (1967改訂A).
- 6) 日本科学技術連盟, 第3年度日本科学技術連盟複合材料研究会フィラメント試験法分科会報告書(1972).
- 7) 動力炉・核燃料開発事業団, 遠心分離機回転胴用炭素繊維強化複合材料特性の標準試験方法 (1972).
- 8) JIS R7601-1980 炭素繊維試験方法(1980).
- 9) Ministry of Defence, the United Kingdom, NM565 Specification for continuous filament carbon fibre tow (1975).
- 10) ASTM D4018 Test method for tensile properties of continuous filament carbon and graphite yarns, strands, rovings and tows (1981).
- 11) ASTM D3379 Test method for tensile strength and Young's modulus for high modulus single-filament materials (1975).
- 12) ASTM D3410 Test method for compressive properties of unidirectional or crossply fiber-resin composites (1976).
- 13) ASTM D3039 Test method for tensile properties of fiber-resin composites (1975).
- 14) ASTM D3171 Test method for fiber content of resin-matrix composites by matrix digestion (1976).

- 15) ASTM D3518 Practice for in-plane shear stress-strain response of unidirectional reinforced plastics (1976).
- 16) ASTM D3529 Test method for resin solids content of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 17) ASTM D3530 Test method for volatile content of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 18) ASTM D3531 Test method for resin flow of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 19) ASTM D3532 Test method for gel time of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 20) ASTM D3544 Guide for reporting test methods and results on high modulus fibers (1977).
- 21) ASTM D790 Test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials (1979, 1976改訂).
- 22) ASTM D2344 Test method for apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composite by short beam method (1970, 1976改訂).
- 23) ASTM D2733 Test method for interlaminar shear strength of structural reinforced plastics at elevated temperatures (1970, 1976改訂, 1980廃止).
- 24) プラスチック標準試験方法研究会 炭素繊維複合材料研究委員会, 炭素繊維複合材料研究報告 第1報 (1985).
- 25) プラスチック標準試験方法研究会 炭素繊維複合材料研究委員会, 炭素繊維複合材料研究報告 第2報 (1986).
- 26) 高分子素材センター, 昭和60年度通産省工業技術院委託 有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究成果報告書 炭素繊維複合材料編 (1986).
- 27) 高分子素材センター, 昭和61年度通産省工業技術院委託 有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究成果報告書 炭素繊維複合材料編 (1987).
- 28) 高分子素材センター, 昭和62年度通産省工業技術院委託 有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究成果報告書 炭素繊維複合材料編 (1988).



- 29) 高分子素材センター, 昭和63年度通産省工業技術院委託 有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究成果報告書 炭素繊維複合材料編 (1989).
- 30) JIS K7071 炭素繊維及びエポキシ樹脂からなるプリプレグの試験方法 (1988).
- 31) JIS K7073 炭素繊維強化プラスチックの引張試験方法 (1988).
- 32) JIS K7074 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法 (1988).
- 33) プラスチック工業連盟・高分子素材センター・日本規格協会  
ISO/TC61-Plastics 第34回ワルシャワ年次大会報告書 (1985).
- 34) プラスチック工業連盟・高分子素材センター・日本規格協会  
ISO/TC61-Plastics 第35回ストックホルム年次大会報告書 (1986).
- 35) プラスチック工業連盟・高分子素材センター・日本規格協会  
ISO/TC61-Plastics 第36回西ベルリン年次大会報告書 (1987).
- 36) プラスチック工業連盟・高分子素材センター・日本規格協会  
ISO/TC61-Plastics 第37回ヘルシンキ年次大会報告書 (1988).
- 37) プラスチック工業連盟・高分子素材センター・日本規格協会  
ISO/TC61-Plastics 第38回バリ年次大会報告書 (1989).
- 38) 松井醇一, 奥田謙介, ISO/TC61/SC13の活動について, 強化プラスチック **32**, 275 (1986).
- 39) 奥田謙介, 児玉 斎, 松井醇一, ISO/TC61/SC13近況報告, 強化プラスチック **34**, 104 (1988).
- 40) 鋤持 潔, VAMASについて, 日本複合材料学会誌 **13**, 144 (1987).
- 41) D. Hull, "An introduction to composite materials" Cambridge University Press (1981).
- 42) 松井醇一, 連載航空機軽量化の革命児 第1回複合材料の歴史, 航空ジャーナル No.156, p.71 (1984).
- 43) Federal Aviation Administration, Advisory Circular 20-107 Composite aircraft structure (1978, 1984改訂A).
- 44) 松井醇一, 乗田敏毅, 平田 亮, Recent development in carbon fibre composite, SAMPE J. **21**, (6) 39 (1985).

- 45) 村木俊夫, 竹尾 昭, 平田 亮, Tough resin/carbon fibre composites, 7th European chapter Intern. conf. SAMPE p.163 (1986).
- 46) 西村 明, 青谷 寛, New fabric structures for composite, 3rd Japan - U.S. conf. on composite materials p.29 (1986).
- 47) 北野彰彦, 乗田敏毅, 野口健一, 繊維強化複合材料の圧縮強度について 第12回複合材料シンポジウム講演要旨集 p.105 (1987).
- 48) R. Moreton, W. Watt, W. Johnson, Carbon fibres of high strength and high breaking strain, Nature **213**, 690 (1967).
- 49) ASTM D2343 Test method for tensile properties of glass fiber, strands, yarns, and rovings used in reinforced plastics (1967).
- 50) Union Carbide Corp., Standard test method WC-2551 Determinating tensile strength and Young's modulus of graphite fibers (1970).
- 51) R.M. Gill, "Carbon fibres in composite materials" p.130 Iliffe (1972).
- 52) JIS R7601-1986 炭素繊維試験方法 (1980, 1986改訂).
- 53) 例えば, "新版品質管理便覧" 日本規格協会 (1985).



### 1.1 はじめに

CFRPを機械材料に使用するためには、先ずその力学的性質を知る必要がある。力学的性質といつても、その材料の使用目的によつて評価項目は異なる。評価項目は、以下に示すように多岐にわたっている。

種 類：引張，圧縮，せん断，曲げ，ねじり

負荷形式：静的，衝撃，疲労，クリープ

環境効果：水，溶剤，油，温度，太陽光，宇宙線，火焰，雷，砂塵，雨滴，電など

実用性能：有孔材，面圧，継手など

ところでCFRPは、強化材である炭素繊維とマトリックスの樹脂から構成されており、その性質は次に示す要素によつて決まる。

素 材：炭素繊維，マトリックス樹脂，繊維と樹脂の界面

積層設計：繊維含有率，繊維配列角度，配列角度の異なる層の積層順序

成形加工：空洞，亀裂，残留応力，成形品の反りやねじれ，繊維配列角度の乱れ，異物混入など

CFRPを実用する場合には、繊維を一方向に配列した一方向材（単層板）はほとんどなく、斜行交差積層材（積層板）を用いる。積層材にとつて素材の選択及び積層設計の組合せは無限であり、そのひとつひとつに対してデータを採取することは不可能に近い。幸い積層材の力学的性質のあるものは、積層板理論を用いて、一方向材の性質から計算することができ、コンピュータの利用によつて予測が可能である。このようにCFRPの力学的性質を知るためには、計算の基礎となる一方向材の性質を実験によつて求めることが必須である。

東レ株式会社においては、CFRPの性質の安定と向上のために素材はいかにあるべきかという観点の研究開発を行つている<sup>7-8)</sup>。本研究では、その一部として炭素繊維の引張強さ・弾性率とCFRP一方向材の引張，圧縮，せん断の静的性質の関係について実験した<sup>8)</sup>。

### 1.2 実験方法

複合材料の性質は強化材，マトリックス及び両者の界面の性質に関係する。また強化材の含有率及び配列・配向に関係する。これらを整理するために複合則，東理論や積層板理論が発展してきた。複合則は、主として強化材を固定し繊維含有率が変わつた場合及びマトリックスの種類を変更することによつて論議が展開されてきた。

ここでは、強化繊維の性質が変わつたときの複合則の適用性を調査することによつて、CFRPのどの性質が強化繊維支配であるかマトリックス支配であるかを明らかにし、繊維の引張強さ・弾性率の向上の複合材料特性への寄与を究明した。

ここで用いた強化繊維は引張特性が異なる6種類のPAN系炭素繊維“トレカ”T300，T400，T800，M30，M40及びM46である。前の4種類は2000℃以下で熱処理した炭化糸であり、後の2種類は2000℃以上で熱処理した黒鉛化糸である。マトリックスはいずれも東レ処方のエポキシ樹脂配合物であり、121℃硬化型の#2500及び177℃硬化型の#3601，#3620，#3630を用いた。繊維及び樹脂の性質を表1-1に示す。繊維の性質はJIS R7601に準拠し樹脂含浸ストランド試験片を用いて測定した。

CFRPの性質は主としてASTMに従つて測定した。試験方法について以下に述べる。また試験片形状を表1-2に示す。

#### (1) 繊維含有率測定

繊維含有率はASTM D3171に準拠し硝酸分解法によつて測定したが<sup>9)</sup>，分解条件は本実験で用いた樹脂に適合するように変更し，硝酸濃度62%，液温度120℃，分解時間90分を用いた。

#### (2) 引張試験

引張試験の条件はASTM D3039に準拠し，引張速度は0°方向の場合1.6 mm/min，90°方向の場合0.9 mm/minとした<sup>10)</sup>。CFRPの荷重-伸び関係は初期変形においても非線型であるために弾性率の測定に際しては伸び領域を規定する必要がある，0°方向の場合0.1～0.6%，90°方向の場合0.1～0.3%の荷重-伸び線図の勾配から求めた。



### (3) 圧縮試験

圧縮試験は Boeing によつて考案され、第 3 章 3.2 IA-1 として述べた方法に従つた<sup>11)</sup>。この方法は 1985 年 NASA が高靱性エポキシ樹脂をマトリクスとする CFRP の試験方法に採用している<sup>12)</sup>。試験片の形状は表 1-2 に示す通り、弾性率試験用には短冊型を、強さ試験用には短冊型の上下端部を CFRP 製タブで補強した試験片を用いた。強さ試験は荷重を上部端面から導入するため上下端面の平行度をよくしておく必要があり、フライス加工によつて仕上げ上下端面間長さのバラツキが 5/100 mm に、また各コーナー部分の角度が  $90^\circ \pm 25'$  以下になるようにした。試験片は ASTM D695 に規定されているキ字型曲げ防止ジグで挟み、上部端面から負荷した<sup>13)</sup>。弾性率は試験片の側面に Instron エクステンソメータ Type 2620-527 を取付けて負荷時の歪量を求めた。弾性率は荷重-歪線図の歪 0.1 ~ 0.5 % の範囲で計算した。

### (4) 層間せん断試験

層間せん断試験は ASTM D2344 に従い、ショートビーム法によつて行つた<sup>14)</sup>。スパン対厚さ比は 4 を用いた。

### (5) 面内せん断試験

面内せん断試験は ASTM D3518 に従い、 $\pm 45^\circ$  斜交積層板の引張試験によつて行つた<sup>15)</sup>。試験片の形状は表 1-2 に示した通り、試長は 90 mm と 180 mm の 2 種類を用いた。弾性率はミネピア製歪ゲージを  $0^\circ$  及び  $90^\circ$  方向に貼り、荷重  $P_x^i$  と  $0^\circ$  方向歪  $\epsilon_x^i$ 、 $90^\circ$  方向歪  $\epsilon_y^i$  の関係を求め ASTM D3518 の方法で計算した。 $\pm 45^\circ$  材の引張り時の荷重と歪の関係は非線形性が顕著であり、弾性率は歪が 0.05 ~ 0.2 % の範囲で算出した。

上述の 6 種類の炭素繊維から 8 種類の CFRP を作製し、 $0^\circ$  及び  $90^\circ$  引張、 $0^\circ$  及び  $90^\circ$  圧縮、 $0^\circ$  層間せん断並びに面内せん断特性を測定した。結果を表 1-3 に示す。繊維含有率は概ね 60 %  $\pm$  3 % の範囲にあるから、得られた値は繊維含有率の補正を行うことなく直接比較してもさしつかえない。以下に得られた結果について考察を加える。

表 1-1 炭素繊維及びマトリクス樹脂の性質

|        |           | (東レ愛媛工場) |       |       |      |      |      |
|--------|-----------|----------|-------|-------|------|------|------|
| 炭素繊維   | 炭化系, 黒鉛化系 | T 300    | T 400 | T 800 | M 30 | M 40 | M 46 |
|        |           | 炭 化 系    |       |       | 黒鉛化系 |      |      |
| 引張強さ   | MPa       | 3630     | 4610  | 5580  | 4250 | 2670 | 2370 |
| 引張弾性率  | GPa       | 238      | 250   | 295   | 293  | 392  | 457  |
| 引張破断伸び | %         | 1.50     | 1.80  | 1.85  | 1.45 | 0.70 | 0.52 |

|         |                  | (東レ開発研究所) |       |       |       |
|---------|------------------|-----------|-------|-------|-------|
| マトリクス樹脂 |                  | #2500     | #3601 | #3620 | #3630 |
| 硬化温度    | $^\circ\text{C}$ | 121       | 177   | 177   | 177   |
| 硬化樹脂の性質 |                  |           |       |       |       |
| 引張強さ    | MPa              | 90        | 65    | 90    | 100   |
| 引張弾性率   | MPa              | 3700      | 3800  | 3500  | 3500  |
| 引張破断伸び  | %                | 4.0       | 2.1   | 4.3   | 6.0   |



表 1-2 GFRPの力学的性質試験片形状

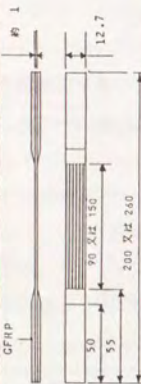
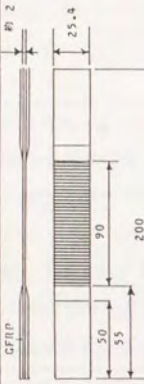
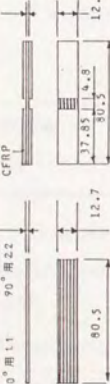
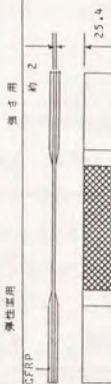
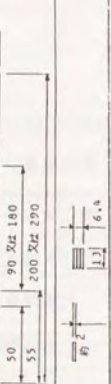

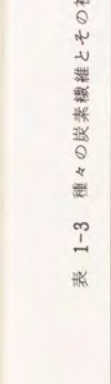
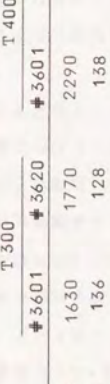
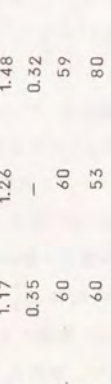
| 項目                         | 繊維配列      | 試験片寸法  | 単位: mm | 歪速度      | 歪測定方法                                      | 試験標準                                      |
|----------------------------|-----------|--|--------|----------|--|---|
| 引 張                        | 0°        |    |        | 1.6 mm/分 | エクステンゾメータ<br>CL 50mm<br>ストレーンゲージ<br>CL 5mm | ASTM D3039                                |
|                            |           |    |        |          |  |   |
| 圧 縮                        | 0°<br>90° |    |        | 1.0      | エクステンゾメータ<br>CL 25mm<br>ストレーンゲージ<br>CL 2mm | ASTM D695<br>Federal Test Std<br>406-1021 |
|                            |           |    |        |          |  |   |
| 面内せん断                      | ±45°      |   |        | 1.8      | ストレーンゲージ<br>CL 5mm                         | ASTM D3518                                |
|                            |           |  |        |          |  |   |
| 層間せん断                      | 0°        |  |        | 1.3      |  | ASTM D2344                                |
|                            |           |  |        |          |  |   |
| 繊維含有率                      |           |  |        |          |  | ASTM D3171                                |
| 測定条件<br>温度 120°C<br>時間 90分 |           |  |        |          |  |   |

表 1-3 種々の炭素繊維とその複合材料の機械性質

| 炭 素 繊 維<br>マトリクス樹脂 | 引張強さ<br>MPa | T 300  |        | T 400  |        | T 800  |        | M 30   |        | M 46   |        |
|--------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                    |             | φ 3601 | φ 3620 | φ 3601 | φ 3620 | φ 3630 | φ 3650 | φ 2500 | φ 2500 | φ 2500 | φ 2500 |
| 0° 引張強さ            | MPa         | 1630   | 1770   | 2290   | 2490   | 3060   | 3600   | 2240   | 1190   | 1140   | 1140   |
| 引張弾性率              | GPa         | 136    | 128    | 138    | 142    | 167    | 167    | 145    | 206    | 246    | 246    |
| 引張破断伸び             | %           | 1.17   | 1.26   | 1.48   | 1.72   | 1.59   | 1.59   | 1.36   | 0.54   | 0.44   | 0.44   |
| ポアソン比              | —           | 0.35   | —      | 0.32   | 0.34   | 0.34   | 0.34   | 0.35   | 0.30   | 0.30   | 0.30   |
| 繊維含有率              | φ vol       | 60     | 60     | 59     | 58     | 60     | 60     | 57     | 57     | 58     | 58     |
| 90° 引張強さ           | MPa         | 60     | 53     | 80     | 80     | 84     | 84     | 50     | 32     | 35     | 35     |
| 引張弾性率              | GPa         | 9.0    | 9.1    | 8.8    | 8.6    | 9.0    | 9.0    | 8.1    | 7.0    | 6.7    | 6.7    |
| 引張破断伸び             | %           | 0.67   | 0.61   | 1.00   | 1.00   | 1.08   | 1.08   | 0.64   | 0.47   | 0.54   | 0.54   |
| 繊維含有率              | φ vol       | 60     | 66     | 57     | 59     | 62     | 62     | 57     | 58     | 58     | 58     |
| 0° 圧縮強さ            | MPa         | 1490   | 1360   | 1760   | 1680   | 1600   | 1600   | 1340   | 910    | 910    | 910    |
| 圧縮弾性率              | GPa         | 125    | 125    | 123    | 130    | 146    | 146    | 143    | 205    | 240    | 240    |
| 圧縮破断歪              | %           | 1.34   | 1.10   | —      | —      | 1.24   | 1.24   | —      | —      | —      | —      |
| 繊維含有率              | φ vol       | 64     | 60     | 58     | 60     | 62     | 62     | 57     | 58     | 58     | 58     |
| 90° 圧縮強さ           | MPa         | 280    | —      | 327    | 306    | 248    | 248    | —      | —      | —      | —      |
| 圧縮弾性率              | GPa         | 10.0   | —      | 9.9    | 8.7    | 10.5   | 10.5   | —      | —      | —      | —      |
| 圧縮破断歪              | %           | —      | —      | —      | —      | 4.4    | 4.4    | —      | —      | —      | —      |
| 繊維含有率              | φ vol       | 60     | —      | 60     | 60     | 62     | 62     | —      | —      | —      | —      |
| 0° 層間せん断強さ         | MPa         | 122    | 123    | 129    | 118    | 114    | 114    | 102    | (86)   | (78)   | (78)   |
| 繊維含有率              | φ vol       | 60     | 66     | 60     | 60     | 60     | 60     | 57     | 58     | 58     | 58     |
| 面内せん断強さ            | MPa         | 93     | 126    | 96     | 112    | 98     | 98     | 75     | 59     | 55     | 55     |
| 面内せん断弾性率           | GPa         | —      | 4.3    | 5.0    | 4.5    | 5.0    | 5.0    | 4.9    | 4.4    | 4.5    | 4.5    |
| 繊維含有率              | φ vol       | 60     | 62     | 59     | 61     | 62     | 62     | 58     | 58     | 58     | 58     |

表中 層間せん断強さの( )内の値は、破断が層間せん断で起らなかったが、参考のために示したものの。  
層間せん断の式  $0.75 \times P/ab$  の P に最大荷重を与えて計算した値である。



### 1.3 結果と考察

#### 1.3.1 $0^\circ$ 引張弾性率

CFRPの $0^\circ$ 引張弾性率  $E_L^T$ 、繊維の引張弾性率  $E_f$ 、樹脂の引張弾性率  $E_m$  及び繊維含有率  $V_f$  の間には次の関係が成立する。

$$E_L^T = K \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

Kは繊維の配列不整や弾性率のバラツキの影響を考慮した修正係数であり、一般に  $K = 1.0 \sim 0.9$  とされている。ところで  $E_m$  は  $E_f$  の  $2/100$  にすぎないから、式 (1.1) は次のように簡易化できる。

$$E_L^T = K' \cdot E_f \cdot V_f \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

本実験の結果の  $E_L^T$  を  $E_f$  に対してプロットすると、図 1-1 に示す通りとなる。あわせて  $K' = 1$  とした場合の式 (1.2) を実線で図中に示す。実験値と計算値の差を  $K' = \text{実験値} / \text{計算値}$  として表わすことができ、 $K' = 0.87 \sim 0.96$  の範囲にあることが認められる。

Kの意味について考察する。炭素繊維の引張特性は、繊維束(ヤーン)1本をエポキシ樹脂に含浸した後、加熱して樹脂を硬化した針金状複合材料を試験片に用いて測定した。CFRPは何百本のヤーンを引揃えて作ったブリフレグを積層して積層板を作り、それを12.7mmに切り出して試験片とするため、繊維の配列角度が炭素繊維に比べて悪くなることは避けられない。CFRP試験片の繊維の配列不整の評価方法が無いので、この点がどの程度Kに影響したかは分らない。次に  $E_f$  も  $E_L^T$  も複合材料の形態で測定されたものであり、単繊維の引張弾性率のバラツキの影響は  $E_f$  に対しても  $E_L^T$  に対しても同等であると考えてよく、K'には関係しない。勿論  $E_f$  はロット内変動率1~2%の範囲でバラツキが、CFRPの  $E_L^T$  も同程度若しくはそれ以上のバラツキがあり、 $E_f$  と  $E_L^T$  の平均値から求めたKについても  $E_f$  のバラツキだけを取り出して論ずることはできない。炭素繊維の荷重-伸び関係の特徴として、第4章4.3で述べた通り伸びが大きくなると引張弾性率が高くなる現象がある。この現象は単繊維、樹脂含浸ストランド及びCFRP一方向積層板のいずれについても認められる<sup>16) 17) 18)</sup>。繊維とCFRPで弾性率を測定する伸び領域が違くと、当然弾性率値が違いK'に影響する。炭素繊維の弾性率  $E_f$  は繊維の破断伸びのおよそ20%から60%の範囲(伸び自

身はT800の場合0.4~1%、M46の場合0.1~0.3%に相当する)で求めたのに対し、CFRPの弾性率  $E_L^T$  はT800の場合0.1~0.6%、M46の場合0.1~0.2%と繊維に比べやや低目で求めたため、K'を小さくする結果になっている。

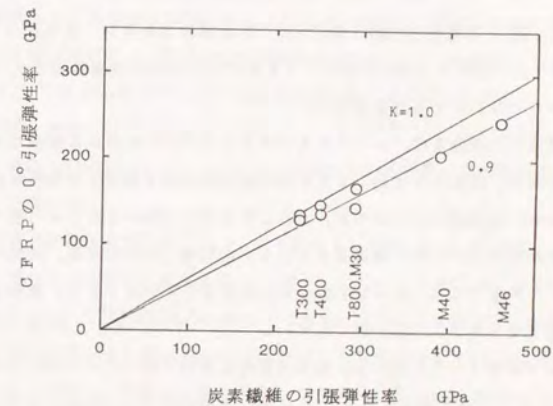


図 1-1 繊維の引張弾性率とCFRPの引張弾性率の関係



### 1.3.2 0°引張強さ

CFRPの0°引張強さ $\sigma_L^{TU}$ 、繊維の引張強さ $\sigma_f$ 及び樹脂の引張強さ $\sigma_m$ 、繊維含有率 $V_f$ の間に次の関係が成立する。

$$\sigma_L^{TU} = K \cdot \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

$\sigma_m$ は $\sigma_f$ の2/100 ~ 5/100であるため、式(1.3)は次のように簡略化される。

$$\sigma_L^{TU} = K' \cdot \sigma_f \cdot V_f \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

$K'$ は式(1.2)の場合と同様の意味を持つ修正係数であるが、後で述べるように $E_L^T$ の場合に比べ包含する因子が多い。 $K$ を論ずるためには繊維の強さ $\sigma_f$ としてなにを用いたかを明らかにする必要がある。

一般に繊維の引張強さは、ヤーンあるいはストランドと呼ばれる繊維束を試料に用いて求められる。羊毛とか木綿のような短繊維は繊維束を構成する単繊維が試料に用いられている。炭素繊維についても、このような試料を用いることは可能であるが、現在広く採用されているのは繊維束をエポキシ樹脂液に含浸した後、加熱して樹脂を硬化することによって得られる細い針金状試料を用いる方法であり、樹脂含浸ヤーン法又は樹脂含浸ストランド法と呼ばれている<sup>8) 19) 20) 21)</sup>。また、CFRPの強化材としての繊維の試験という立場から、積層板試料を用いて得られるCFRPの強さを $V_f$ で除して $\sigma_f$ としている場合もある<sup>22)</sup>。試料の形態が異なると繊維の強さは著しく異なり、樹脂含浸ヤーン試料について得られた $\sigma_f$ を100とすると、繊維束の場合は20<sup>8)</sup>、単繊維の場合は80<sup>23)</sup>、積層板の場合は90 ~ 110といった例が報告されている<sup>22)</sup>。このような状況であるから式(1.3)、式(1.4)の $\sigma_f$ としてなにを用いるかは重要な問題である。

本実験では $\sigma_f$ は樹脂含浸ストランド試料を用いて測定した。この方法によって $\sigma_f$ を求める場合、T300については含浸樹脂の種類の影響は小さいことが明らかにされている<sup>24)</sup>。樹脂の選択に際しては、繊維が本来持っている強さをそのまま測定できることが望ましく、樹脂の種類によって $\sigma_f$ が変わるならばより高い値を与える樹脂ほど好ましいことになる。本実験ではUnion Carbide "Bakelite" ERL4221(100部) - 3フッ化ほう素モノエチルアミン(3部)を用い、硬化は130℃、35分間行

った。この硬化条件によってエポキシ基が完全に反応していること、しかし架橋密度は低く硬化した樹脂の伸びが大きくて、繊維の引張破断時の伸びに追従できることを確認してある。この樹脂はT800のような伸びの大きい系(1.85倍)にも適用でき、繊維の強さをできるだけ高く評価できるという点で好ましい。なおASTM D4018はこの樹脂の使用を例示している<sup>19)</sup>。

一方実用的なCFRPにおいては、樹脂の選択は繊維の引張強さを最大限に引き出すだけではなく、圧縮、せん断、靱性を考慮し耐熱性、耐水性、耐油性、燃焼性、作業性、コストなど総合的に決められる。従って樹脂の伸びは必ずしも大きくはなく、繊維の引張強さを100%発揮し得ない結果になる。この傾向は繊維が高強度化し高伸度化すると共に顕著になり、T300級の炭素繊維に用いられてきた樹脂はT800やHercules社 "MagnaMite" IM6のような高強度・高伸度系に用いてもCFRPの性能向上の效果に乏しいことが明らかにされている<sup>4) 25)</sup>。そこでT400には#3620、T800には#3630樹脂を用いることによって繊維の引張特性を効果的にCFRPに転換することを図った。

複合則の適用性をみるべく $E_L^{TU}$ と $\sigma_f$ をプロットして図1-2に示す。引張強さについても複合則が成立し、修正係数 $K'$ は0.75 ~ 0.92であることが分る。 $K'$ の意味について考察する。0°引張弾性率の項で述べた通り繊維の強さ測定のための樹脂含浸ストランド試料は樹脂含有率が40 ~ 50重量%であるのに対しCFRP積層板は30重量%前後( $V_f$  60%)と樹脂が少なく単繊維の分散性が悪くなる方向にあり $K'$ を小さくする結果になっている。繊維の強さに関しては、T300とT400を比較すると、平均強さの高いT400のほうが $K'$ が大きい。また樹脂については破断伸びの大きいほうが $K'$ が大きいことが分る。炭化系と黒鉛化系を比較すると黒鉛化系の $K'$ が小さくなっている。破壊の様相からすると、炭化系CFRPはブラシ状に壊れたりマツチ棒状の破片となつてバラバラになり破壊点が多く個所に散在していることが分る。黒鉛化系CFRPはヨコ方向に一字に破壊し破壊断面にはギザギザがほとんど見られず、初期破壊が90°方向に進展し繊維を切断して脆性的に壊れているところに差がある。炭化系についても、T300の表面処理を強化し樹脂との接着力を高くした時には、黒鉛化系の場合と同様の破壊様相を示すことを認めており、破壊様相の差は繊維と樹脂の間の接着力及び繊維の強さのバランスによって決ることが分る。黒鉛化系CFRPは相対的に繊維の強さよりも接着力が強いため、初期に生じた破壊は界面剥離によるエネ



ルギー消費をすることなく繊維を切断しつつ伝播するため、破壊荷重は小さく $K$ が小さくなつたと云うことができる。黒鉛化系CFRPの脆性破壊は黒鉛化繊維の属性であり、あとで述べるせん断試験においても共通した特徴である。

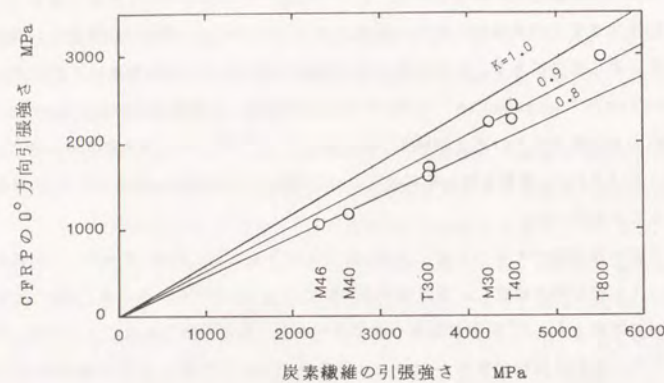


図 1-2 繊維の引張強さとCFRP 0°引張強さの関係

### 1.3.3 90°引張性質

一方向配列CFRPの90°方向引張強さは0°方向の強さに比べて極めて低く、そのため試験片が反つたり振れているか切断面に傷がある場合又は引張試験の時試験片が真直ぐ把持されなかつた場合には容易に破損し、安定した値を得にくい。試験方法の検討を要する。

破壊は強化繊維と樹脂の種類にかかわらず、全ての試料がヨコ方向に一ヶ所又は二ヶ所で鋭利に破断する。

CFRPの90°引張弾性率 $E_T^T$ は、繊維の引張弾性率 $E_f$ が高くなると共に僅かながら低下する傾向にある。炭素繊維の黒鉛化が進むと繊維軸方向の引張弾性率 $E_f$ は高くなるが、直角方向(ヨコ方向)の黒鉛結晶網間の結合が弱くなりヨコ方向弾性率が低下したことに原因すると考えられる。

CFRPの90°方向引張強さの $\sigma_T^{TU}$ は、繊維と樹脂の間の接着力及び樹脂の引張強さ、繊維含有率、応力集中係数によつて決まる<sup>26)27)</sup>。上に述べた通り測定上の難しさがあり整合性のある説明をすることは難しいが、炭化系と黒鉛化系を比べると黒鉛化系CFRPの $\sigma_T^{TU}$ が低いことが明らかである。黒鉛化系は熱処理温度が高いため炭素含有率が約100%であり、しかも黒鉛結晶化が進んでいるため表面の活性が低い。M40, M46 共接着性付与の表面処理を施してあるが、それでもなお炭化系に比べて接着性が低いと考えられる。この点は炭化系のT300について表面処理のない場合 $\sigma_T^{TU}$ がおよそ25 MPaであるのに、表面処理を施すと50 MPa前後に向上し接着力が90°方向強さに影響することを別途確認している<sup>7)</sup>。黒鉛化系と炭化系で樹脂強さ及び繊維の幾何学的配置を略同一と見做せば $\sigma_T^{TU}$ の差を接着性に求めることができる。



### 1.3.4 0° 圧縮弾性率

CFRPの0°圧縮弾性率 $E_L^C$ は、繊維及び樹脂の圧縮弾性率及び繊維含有率を用いて複合則で表現できるはずであるが、繊維の圧縮弾性率を測定することが難しいため、繊維の引張弾性率 $E_f$ を圧縮弾性率と同等とみなして $E_L^C$ を複合則で表すことが試みられている<sup>28)</sup>。

$$E_L^C = K \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

$E_m$ は $E_f$ の2/100であるから、式(1.5)は次式のように簡略化することができる。K及びK'は配列不整などを考慮した修正係数である。

$$E_L^C = K' \cdot E_f \cdot V_f \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

LamotheとNunesはアルミナ繊維-マグネシウム複合材料について式(1.5)が成立すると報告している<sup>29)</sup>。CFRPについて $E_f$ を240 GPaから460 GPaの範囲で変化させた時、 $E_L^C$ と $E_f$ の間には図1-3に示す通り式(1.6)が成立し、 $K' = 0.8 \sim 0.9$ であることが分る。1.3.1で述べた0°引張弾性率の修正係数と比較すると、黒鉛化糸の場合には $E_L^C$ の $K'$ が $E_L^T$ の $K'$ とほぼ同一であり、炭化糸の場合には約0.9倍である。このことから炭素繊維の圧縮弾性率は引張弾性率と同等もしくはほぼ同等であることが明らかになり、従来から云われていた仮説を実証したことになる。

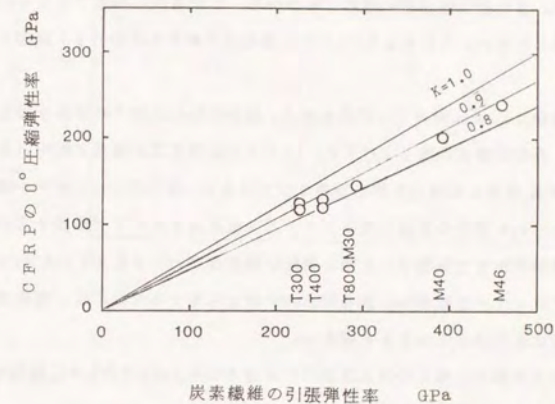


図 1-3 繊維の引張弾性率とCFRPの0°圧縮弾性率の関係



### 1.3.5 0° 圧縮強さ

一方向強化複合材料の0°圧縮強さ試験は難しい。試験方法が確立しているとは云えないし、従つて測定値が信頼するに足ると云いかねる。CFRPの圧縮破壊は脆性的に起り、2次破壊を併発するため、壊れた試験片から破壊の初期及び進展を推察するのが難しい。また強化材が細い繊維であるから、引張特性は測定できても圧縮に関する情報が得られない。この点もCFRPの圧縮強さの解析を困難にする原因となつてゐる。

圧縮強さ理論はDow以来多くの研究があり、複合材料の圧縮下の挙動を始め繊維、マトリクス、界面の破壊が取り上げられ、いくつかの考え方が提案されている<sup>28) 30) 31)</sup>。最近CFRPの圧縮強さの向上に関心が集まつているが、強化材としてボロン繊維やアルミナ繊維を用いた場合の高強度及びビッチ系炭素繊維やアラミド繊維を用いた場合の低強度の発現理由までも包含した強さ理論の展開はない。またPAN系CFRPの圧縮強さのポテンシャルを説明し、強さ向上の手段を示唆するためには、現在提案されている考え方は未完成と云わざるを得ない。

ここで行つた実験は、最近の炭素繊維の引張強さの向上がCFRPの圧縮強さにどのように反映されるかに関するものである。

繊維の引張強さ $\sigma_f$ に対して0°圧縮強さ $\sigma_L^{OU}$ をプロットすると図1-4に示す通り $\sigma_f$ が4500 MPa迄は $\sigma_L^{OU}$ は $\sigma_f$ と共に高くなり、それ以上では飽和して一定値をとるようになる。

$\sigma_L^{OU}$ の解析のためには繊維の圧縮強さ $\sigma_{fc}$ を知る必要があるが、この点についてHawthorneとTeghtsoonianの研究がある<sup>32)</sup>。彼らはビッチ系炭素繊維(ただし現在の市販品に比べ単繊維直径がかなり太いモノフィラメント状のもの)について熱処理条件を変更して弾性率の異なる試料を調製し、単繊維をエポキシ樹脂に包埋した柱状試験片を作製した。この試験片に圧縮負荷した時に、繊維に90°方向のクラックが入つて破壊する様子を顕微鏡観察して、圧縮破壊歪を測定した。別途求めた繊維の引張弾性率が圧縮弾性率に等しいと仮定して、観測した圧縮破壊歪と弾性率から繊維の圧縮強さ $\sigma_{fc}$ を算出した。結果は図1-5に示すように、弾性率が130 GPaから330 GPa迄は $\sigma_{fc}$ はほぼ一定値であるが、熱処理温度が高くなつて黒鉛化が進み、弾性率が高くなると共に $\sigma_{fc}$ は低下することを明らかにしている。

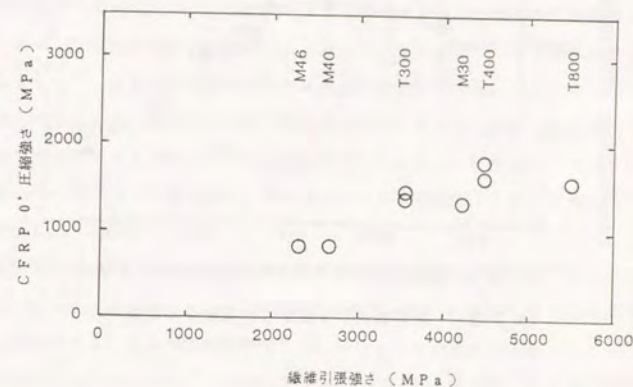


図1-4 繊維の引張強さとCFRPの0°圧縮強さの関係



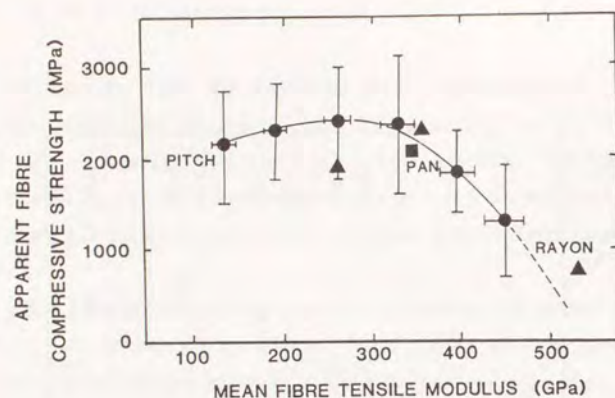


図 1-5 炭素繊維の弾性率と圧縮強さの関係  
(Hawthorne ら)

本実験では2000℃以上で熱処理したM40及びM46の $\sigma_L^{CU}$ が低い。これが黒鉛化処理に依るか又は $\sigma_c$ に関係するかを調べるため、M40と同等の熱処理を施し、同等の弾性率を有するが繊維の引張強さ $\sigma_c$ がM40の1.5倍の高強度糸を用いて追加試験を行った。樹脂は#2500であり、他の試験条件もM40と同一である。結果を表1-4に示す。CFRPの引張強さは繊維の強さを反映し、複合則から予測される値を示す。しかし圧縮強さは910 MPaでM40 CFRPと同レベルであつた。この結果は、黒鉛化系CFRPの圧縮強さが繊維の引張強さとは関係が無く、黒鉛化系に固有の繊維の圧縮強さに支配されていることを示唆している。即ち黒鉛化系は繊維の圧縮歪が約0.5%に達すると破壊すると考えられる。

このような観点からT300, T400, T800, M30の結果を眺めると、バラツキは大きい。黒鉛化系CFRPの場合と同様に炭化系CFRPの圧縮強さは繊維の引張強さと無関係に一定値を与えると云える。

Hawthorne らは、炭化系は圧縮荷重を加えても繊維軸に直角方向のクラックの発生が起らないと述べており、繊維の圧縮強さは充分大きいとみられる。このように繊維の圧縮強さ(又は圧縮破壊歪)及び繊維-樹脂界面強さが充分大きい場合、CFRP

の圧縮破壊は周囲のマトリクスによつて弾性支持されている繊維の柱の微小座屈によるものとする考え方がある。DowとRosen, 林らは微小座屈がマトリクスあるいはCFRPのせん断弾性率に関係するとしたせん断不安定現象説を提案した<sup>31)</sup>。理論値が実測値よりかなり大きいため、繊維の曲りの効果を加味した修正が行われたり<sup>28)</sup>、あるいはせん断弾性率の圧縮荷重による低下が考えられたり<sup>33)</sup>、それが実験的に否定されたりして<sup>34)</sup>、定量的な取扱いの点では課題が残されている。しかしCFRPの0°圧縮強さにマトリクス樹脂の弾性率・剛性率が関与していることは先ず間違いない。本実験で用いたエポキシ樹脂の特性が概ね同一であるため、引張強さの異なる炭素繊維を用いてもCFRPの圧縮強さは、測定のパラッキの範囲内で一定値を与えることは説明がつく。

この関係を図1-6に示す。黒鉛化系の場合には繊維の圧縮強さ(又は圧縮破壊歪)が、炭化系の場合にはマトリクス樹脂の弾性率・剛性率がCFRPの圧縮強さに対して支配的であることを表したものである。図中にビッチ系炭素繊維としてAmoco社(旧Union Carbide社)“Thornel”P55, P75, P100, アラミド繊維としてDu Pont社“Kevlar”49, アルミナ繊維として住友化学工業社製品、ボロン繊維としてAVCO社製品のエポキシ樹脂系複合材料の0°圧縮強さを示した<sup>35)~38)</sup>。ビッチ系炭素繊維及びアラミド繊維は、PAN系黒鉛化繊維と同様に、強化繊維そのものの圧縮強さが低いため $\sigma_L^{CU}$ が小さいと説明できる。しかしアルミナ繊維及びボロン繊維の場合の高い値は、マトリクス樹脂がCFRPと同じエポキシ樹脂であるため、せん断不安定現象だけでは理解できない。従つてPAN系炭化系に対する上述の解釈は完全ではなく、今後の研究の課題として残されている。



表 1-4 黒鉛化系の引張強さと CFRP の性質の関係

| 繊維              | 炭素繊維        |              | C F R P    |             |             |
|-----------------|-------------|--------------|------------|-------------|-------------|
|                 | 引張強さ<br>MPa | 引張弾性率<br>GPa | $V_f$<br>% | 圧縮強さ<br>MPa | 引張強さ<br>MPa |
| M40             | 2670        | 390          | 57~58      | 910         | 1190        |
| M40 タイプ<br>高強度系 | 4090        | 400          | 57~58      | 910         | 2070        |

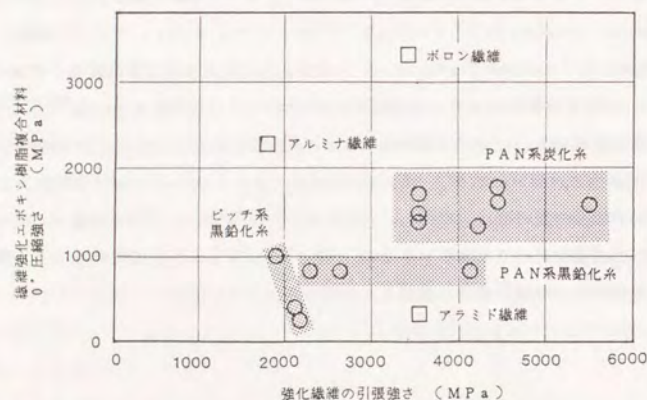


図 1-6 繊維の引張強さ及び黒鉛化・炭化と CFRP の 0° 圧縮強さの関係

### 1.3.6 90° 圧縮性質

CFRP の 90° 圧縮性質は、繊維の引張強さ・弾性率に影響されず一定値を与える。本実験の範囲では圧縮強さ 250 ~ 350 MPa, 圧縮弾性率 9 ~ 10 GPa であった。

### 1.3.7 セン断性質

CFRP のせん断弾性率  $G_{LT}$  は、強化繊維の弾性率が 240 GPa から 460 GPa まで変化しても、ほぼ一定値をとり 4.5 ~ 5 GPa の範囲にある。この性質はマトリクス支配型と云える。

せん断強さは、ショートビームの三点曲げによる層間せん断強さ  $\tau_g$  と  $\pm 45^\circ$  材の引張による面内せん断強さ  $\tau_p$  を求めた。この場合の破壊の様相は、強化繊維が炭化系と黒鉛化系と異なり、黒鉛化系の脆さが特徴的に表われる。

炭化系 (T300, T400, T800, M30) CFRP は、層間せん断試験では層間せん断又は加圧クサビ直下の圧縮破壊とそれに続いて起る層間せん断によって壊れる。面内せん断試験では  $\pm 45^\circ$  材を引張ると試験片端部で層間剝離を起しながらネッキング現象を示し、4% 以上伸びて、塑性変形をした後で壊れる。これに対し黒鉛化系 (M40, M46) CFRP は、層間せん断試験では引張側の繊維の切断によって破壊し、層間せん断では壊れない。M40 の場合引張側表層の 1 プレイ又は 2 プレイが切断し、続いて層間剝離が起る。M46 の場合には真二つに分断破壊する。面内せん断試験では、炭化系 CFRP に観察されたネッキング現象を示すことなく、伸び約 1% で  $45^\circ$  方向に亀裂が入って脆性的に分断し壊れる。炭化系では剝離が多層に及び広範囲に及んでいるのに対し、黒鉛化系では剝離の範囲が狭く、一ヶ所で繊維配列に沿って破断している。

ショートビーム法層間せん断試験は、CFRP のせん断強さの試験方法としては必ずしも好ましくないし、本実験の結果に対しても破壊様式を考慮して考察する必要がある。M40, M46 CFRP は上述のように曲げモードで破壊したため、



せん断強さは破壊荷重Pから次式によつて求められる値より高いことになる。

$$\tau_g = 0.75P / (b \cdot d) \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

ここで $\tau_g$ は層間せん断強さ、 $b$ 及び $d$ は試験片の幅と厚さである<sup>14)</sup>。表1-3中には参考値として括弧に入れて示したが、真のせん断強さはこの値より幾分高目である。

層間せん断強さは、同一マトリクスを用いた場合の繊維とマトリクスの接着力のパラメータとされている。またマトリクスの種類によつても変わることから、本実験のように繊維と樹脂の両方が変わったCFRPの結果の解釈は難しい。そこでT300について接着力の大小と樹脂の組合せ試験を行つた。接着力の大小は繊維の表面処理の有無によつて、樹脂は接着性が低くかたくて脆いA、接着力が高くかたくて脆いB、接着力が高く靱性のあるCを用いた。なお、樹脂の接着力はグリシジルエーテル基（Epikote 828及び1001の官能基）とグリシジリアミノ基（Araldite MY720の官能基）の反応性から推察し、かたさ・脆さ・靱性は硬化樹脂を折り曲げた時の挙動から定性的に判断した。結果は表1-5に示す通り、表面処理なし系では接着力支配であつて、樹脂の性質に関係なく一定の $\tau_g$ を与え、値は低い。表面処理あり系では、樹脂の接着力の大きいほど、また樹脂のかたいほど $\tau_g$ が高いことが分る。樹脂のかたさに関しては載荷時の加圧クサビ直下にかかる試料表面のせん断又は圧潰による亀裂の生成の難易と関係するよう思う。この知見を考慮して本実験の結果を考察すると黒鉛化系CFRPは炭化系CFRPに比べて $\tau_g$ が低いこと。炭化系間では繊維の引張特性とは関係なく、樹脂の硬化温度及び種類に依ることが云える。＃3601はかたくて脆く $\tau_g$ が高い。＃3620、＃3630は靱性が付与してあり、少しやわらかいため $\tau_g$ が低い。＃2500は121℃硬化型であり、このタイプは一般に177℃硬化型に比べ架橋密度が低いためやわらかく、 $\tau_g$ が低い結果となつてゐる。

面内せん断強さは、炭化系CFRPでは目的通り試験できたが、黒鉛化系CFRPは初期破壊が起ると層間剝離よりも繊維切断を伴つた亀裂伝播のほうが優先し脆性的に分断破壊したとも考えられ、せん断強さを正しく測定したか否か疑問が残る。黒鉛化系と樹脂の接着力が低いことは、90°引張試験の結果から類推されるが、それにも拘らず接着力が繊維の強さ（繊維の90°強さ、ノッチ敏感性又は靱性であろう）に優つてゐることを示唆している。このような状況下に、最大引張応力の1/2として求めた面内せん断強さ $\tau_p$ をみると<sup>15)</sup>、黒鉛化系CFRPは炭化系CFRPの $\tau_p$ より低い。

表 1-5 炭素繊維の表面処理の有無及び樹脂組成とCFRPの層間せん断強さの関係

| 炭素繊維 | 表面処理 | 層間せん断強さ (MPa) |     |     |
|------|------|---------------|-----|-----|
|      |      | 樹脂A           | 樹脂B | 樹脂C |
| T300 | 有り   | 89            | 120 | 112 |
| T300 | 無し   | 63            | 63  | 63  |

|     |   |
|-----|---|
| 樹脂A | Epikote 828 - BF <sub>3</sub> · MEA                         |
| 樹脂B | Araldite MY720 - DDS - BF <sub>3</sub> · MEA                |
| 樹脂C | Araldite MY720 - Epikote 1001 - DDS - BF <sub>3</sub> · MEA |



炭化糸 CFRP に関しては樹脂種類に依存し、層間せん断強さと概ね同様の結果を与えるが、 $\#3601$  に比べ靱性改良型の  $\#3620$ 、 $\#3630$  が高い値を示すところに差がある。

せん断強さは繊維と樹脂の接着力、樹脂及び樹脂の力学的性質の全てが関係しており、複雑な現象である。初期破壊の生成及びその進展過程の観察あるいは樹脂の性質が把握が不十分なため、なにが支配的であるかを結論づけるのは難しい。破壊様式の詳細はさておいて、最大荷重から単純に計算して得られる見かけの  $90^\circ$  引張強さと層間せん断強さ及び面内せん断強さをプロットすると、図 1-7 に示すように概ね対応があり、これらの性質は界面強さと樹脂特性の両方の影響を受けると考えてよい。

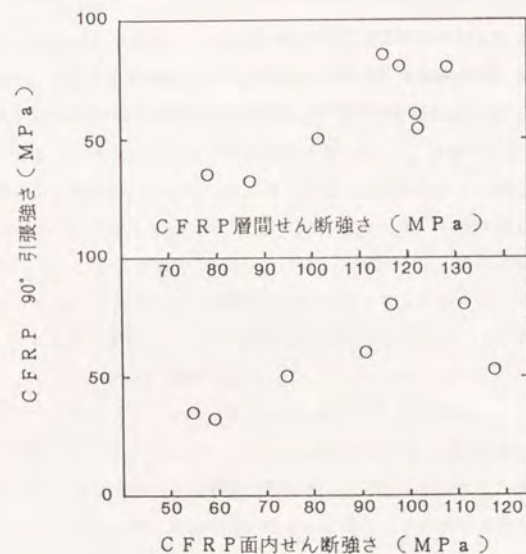


図 1-7  $90^\circ$  引張強さと層間せん断強さ及び面内せん断強さの関係

得られた知見をまとめると次の通りである。

- (1) CFRP の  $0^\circ$  引張弾性率は繊維の引張弾性率に比例し複合則によつて整理できる。複合則の修正係数  $K'$  はおよそ  $0.9 \sim 1$  にある。
- (2) CFRP の  $0^\circ$  引張強さは繊維の引張強さに比例し複合則によつて整理できる。複合則の修正係数  $K'$  は  $0.75 \sim 0.92$  の範囲にあり、脆性的に破壊する黒鉛化糸の場合  $K'$  が小さいこと、繊維の平均強さが高いほど  $K'$  が大きい傾向にあること、樹脂の破断伸びが小さいと  $K'$  が小さいことが分つた。
- (3) CFRP の  $90^\circ$  引張弾性率は  $7 \sim 9$  GPa にあり、 $0^\circ$  方向弾性率に比べると極めて低くほぼ一定値をとると考えてもよい範囲にあるが、繊維の引張弾性率が高くなると共に低下する傾向にある。
- (4) CFRP の  $90^\circ$  引張強さは  $30 \sim 80$  MPa であり  $0^\circ$  方向強さに比べると極めて低い。なかでも黒鉛化糸の場合に低く、繊維と樹脂の間の接着力が低いことに原因すると考えられる。
- (5) CFRP の  $0^\circ$  圧縮弾性率は繊維の引張弾性率に比例し複合則によつて整理できる。
- (6) CFRP の  $0^\circ$  圧縮強さは繊維が炭化糸か黒鉛化糸で顕著な差がある。炭化糸の場合 CFRP の圧縮強さはマトリクス樹脂の弾性率によつて決まり、繊維の引張強さが向上しても改良されない。黒鉛化糸の場合 CFRP の圧縮強さは繊維の圧縮強さによつて決まり、繊維の圧縮強さが低いため CFRP の圧縮強さが低い。また黒鉛化糸についても繊維の引張強さが向上しても CFRP の圧縮強さは改良されない。
- (7) CFRP の  $90^\circ$  圧縮特性は繊維の引張強さ、弾性率及び炭素質、黒鉛質に関係なく略一定の値をもつ。
- (8) CFRP のせん断弾性率は繊維の引張弾性率に関係なく概ね一定の値をもつ。
- (9) CFRP のせん断強さをショートビーム法と  $\pm 45^\circ$  材引張法によつて試験した。

炭化糸と黒鉛化糸で顕著な差があり、炭化糸の場合にはせん断破壊するが、黒鉛化糸では繊維の切断による全体破壊が優先しせん断強さを正しく評価できない。この点を考慮しても黒鉛化糸は炭化糸よりせん断強さが低く、繊維と樹脂の間の接着力が低いと考えられる。接着のよい炭化糸の場合には、せん断強さは樹脂の性質に影響される。



#### 1.4 おわりに

本章ではCFRPの力学的性質に及ぼす炭素繊維の影響に関する研究の一環として、引張強さ・引張弾性率の異なる炭素繊維を用いた場合のCFRP一方向材の引張、圧縮及びせん断性質の挙動について検討し、強化材繊維の支配要因を明らかにした。炭素繊維の引張強さの向上によつてCFRP一方向材の $0^\circ$ 引張強さが向上する。炭素繊維の引張弾性率の向上によつてCFRP一方向材の $0^\circ$ 引張弾性率及び圧縮弾性率が向上する。しかし $0^\circ$ 圧縮強さ、 $90^\circ$ 引張及び圧縮性質、せん断性質は向上しない。これらの性質は、マトリックス樹脂及び界面に支配されるため、CFRPの品質の向上のためには、炭素繊維の引張性質の改良とあわせて繊維表面の適正化が必要である。

CFRPの圧縮強さは、炭素繊維製造時の熱処理温度の影響を受ける。 $2000^\circ\text{C}$ 以上の黒鉛化熱処理をした高弾性率繊維を用いた場合、CFRPの圧縮強さは約 $900\text{MPa}$ を上限とし、繊維の引張強さには関係なく、繊維の圧縮強さに支配されていることを示唆している。また、繊維と樹脂の接着力も熱処理温度に依存し、見かけ上炭素繊維の引張弾性率が高くなると接着力が低下する。

CFRPの改良方向が引張、圧縮及びせん断の高強度化・高弾性率化であるが、炭素繊維の高弾性率化は黒鉛化熱処理によつてのみ達成されるため、圧縮強さ、せん断強さ及び $90^\circ$ 引張強さに対してマイナスの効果になる。このように本研究の結果から強化材としての炭素繊維の限界が明らかになった。

CFRPの品質向上のなかで炭素繊維、マトリックス樹脂及び界面に関係する今後の研究課題について次節に述べる。

#### 1.5 今後の課題

本研究の結果としてCFRPの高性能化の要求に対し、炭素繊維の引張強さ・引張弾性率の向上だけでは解決にならないことを明らかにした。本節1.5では、強化繊維の引張性質の他に繊維の表面及びマトリックス樹脂について、東レ株式会社で実施した研究の現状に触れ、CFRPの高性能化に対する今後の課題を述べる。

トレカT300(引張強さ $3600\text{MPa}$ 、引張弾性率 $235\text{MPa}$ 、引張破断伸び $1.5\%$ )は、テトラグリシジルシアミノジフェニルメタン(TGDDM)-ジアミノジフェニルスルホン(DDS)を主成分とするエポキシ樹脂配合物、例えば米国Narmco社5208、と組合せて、第1世代のCFRPとして航空機2次構造部材に使用し、約20%の軽量を達成した。2次部材は弾性率を標定とする構造設計であり、設計許容歪は $0.1\sim 0.2\%$ 程度と推定され、T300/TGDDM-DDS系で問題なく運用されている<sup>9)</sup>。この成果を1次構造部材に適用し、一層の機体の軽量化を図る試みが、米国NASAを中心に行われた。米国FAAは、1次構造部材に使用する複合材料に対し、1978年発行のAdvisory Circular 20-107を改訂し、新しく損傷許容性に対する要求を追加した20-107Aを発行した(1984)<sup>10)</sup>。これに先立つて1980年には、NASAの研究プログラムに参加していたBoeing社から、1次構造部材としてのCFRPに対する技術的要求事項がBoeing材料規格として発行された。炭素繊維は高強度・高伸び化が要求され、樹脂は破壊靱性の向上が要求された<sup>11)12)</sup>。これに対し、東レ社はトレカT800シリーズ(引張強さ $5600\sim 5700\text{MPa}$ 、引張弾性率 $295\text{GPa}$ 、引張破断伸び $1.8\%$ )を開発した<sup>2)・5)</sup>。炭素繊維の高強度化・高弾性率化高弾性率化に関する改良研究の成果を、1975年時点と1985年時点の“トレカ”系の品質の比較によつて示す(図1, 8及び図1, 9参照)。CFRPの破壊靱性の評価パラメータとして、最初は貫通衝撃荷重や硬化樹脂の切欠き靱性 $K_{I0}$ 又は応力拡大係数 $K_I$ が提案されたが、後に積層板の有孔圧縮強さ、落球衝撃を負荷し損傷を与えた板の圧縮強さが規格項目に取り上げられた。NASAでは、これに加えて一方向材のダブルカンチレバー法によるモードI(開口モード)層間破壊靱性及び $\pm 30^\circ/90^\circ$ 材の引張による板端剥離発生応力から計算した層間破壊靱性を試験項目とした<sup>13)</sup>。筆者、乗田らは、引張強さ・弾性率を向上したT800の使用によるCFRP積層板の性質について実験した<sup>5)</sup>。結果を表1-6に示す。比較のためアルミニウム合金7075-T6の値をあわせて示した。



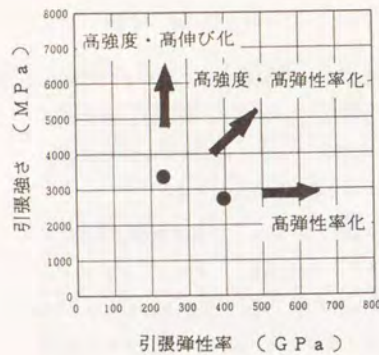


図 1-8 1975年時点の炭素繊維の品質

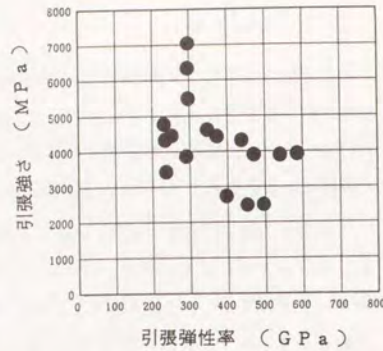


図 1-9 1988年時点の炭素繊維の品質

表 1-6 T 800 及び T 300 疑似等方材の性質

| 材 料             |                   | C F R P |       | アルミニウム合金 |
|-----------------|-------------------|---------|-------|----------|
|                 |                   | T 800   | T 300 | 7075-T 6 |
| 密 度             | g/cm <sup>3</sup> | 1.6     | 1.6   | 2.8      |
| 弾性率             | GPa               | 62      | 55    | 70       |
| 引張強さ            |                   |         |       |          |
| 無孔板             | MPa               | 820     | 555   | 540      |
| 有孔板             | MPa               | 660     | 325   | 460      |
| 圧縮強さ            |                   |         |       |          |
| 無孔板             | MPa               | 660     | 660   | 440      |
| 有孔板             | MPa               | 350     | 350   | 440      |
| 貫通衝撃荷重          | N                 | 440     | 190   | 485      |
| 落球衝撃後圧縮強さ       |                   |         |       |          |
| 衝撃エネルギー 67 J/cm | MPa               | 150     | 160   | 440      |

|          |        |  |
|----------|--------|--|
| CFRP積層構成 | 引張, 圧縮 | (0°/±45°/90°) <sub>B</sub>               |
|          | 貫通衝撃   | (±45°/90°/-45°/0°/+45°/90°) <sub>B</sub> |
|          | 衝撃後圧縮  | (0°/±45°/90°) <sub>4B</sub>              |

この結果は、本研究における一方向材の場合と同様に、炭素繊維の引張強さ・弾性率の向上によりCFRPの引張強さ及び弾性率が向上しているが、圧縮強さは改良されない。貫通衝撃試験は、高歪速度の曲げ試験と考えられ、引張強さの大きい材料が高い貫通荷重を与える。繊維の引張強さ及び破断伸びの向上がそのまま現われている。問題は衝撃後圧縮強さであり、炭素繊維の高強度・高伸び化は改良に寄与しないことが明らかになった。

次に炭素繊維の表面処理の影響について実験した。焼成工程を終えた炭素繊維は、反応性が低いためマトリクス樹脂との接着が弱く、CFRPの強化材に用いるためには表面に官能基を導入する表面処理が必須である。T 300の場合官能基として $-\text{C}-\text{OH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{O}_{\text{OH}}$ が導入され、処理の程度はX線光電子スペクトル分析(XPS)により炭素と酸素の1s電子の存在比 $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ によつて定量できる。ちなみにT 300の $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ は0.3、官能基の存在比率は $-\text{C}-\text{OH}$  73%、 $>\text{C}=\text{O}$  10%、 $-\text{C}=\text{O}_{\text{OH}}$  17%の分析例がある<sup>14)</sup>。

筆者、栗田らは、表面処理の程度を変更したT 300を用い、CFRPの性質に及ぼす影響について実験した<sup>7)</sup>。一方向材及び疑似等方積層材の強度特性の測定結果を図1-10に示す。注目の層間破壊靱性のパラメータの衝撃後圧縮強さ、端部層間剥離強さ、ダブルカンチレバー法による層間破壊靱性、有孔板圧縮強さのいずれも表面処理なし(0)に比べ処理ありが高い。項目によつては1/2倍処理よりも1倍処理が高く、2倍に強化しても改良されないことを明らかにした。この性質は、一方向材の90°引張強さ、層間せん断強さ及び面内せん断強さの挙動に似ており、繊維と樹脂の界面強さに関係していることが分る。表1-6のT 800及びT 300は表面処理系であり、界面での繊維と樹脂の接着は良好である。マトリクス樹脂としてTGDDM/DDS系を用いる限り、炭素繊維の高強度化・高伸び化及び界面強さのコントロールによつては、層間破壊靱性は向上せず、結果として損傷許容性のパラメータである衝撃後圧縮強さを改良できないことが明らかになった。

次に樹脂の影響について述べる。衝撃後圧縮強さは、マトリクスに用いるエポキシ樹脂が脆いことによると考えられる。つまり、落球衝撃を受けた時に樹脂が脆いと損傷面積が大きくなり、試験片の圧縮負荷時に荷重を支える非損傷部分が小さくなり、応力が大きくなり、低荷重で破壊する。あるいは、樹脂が脆いと損傷部分の先端の亀



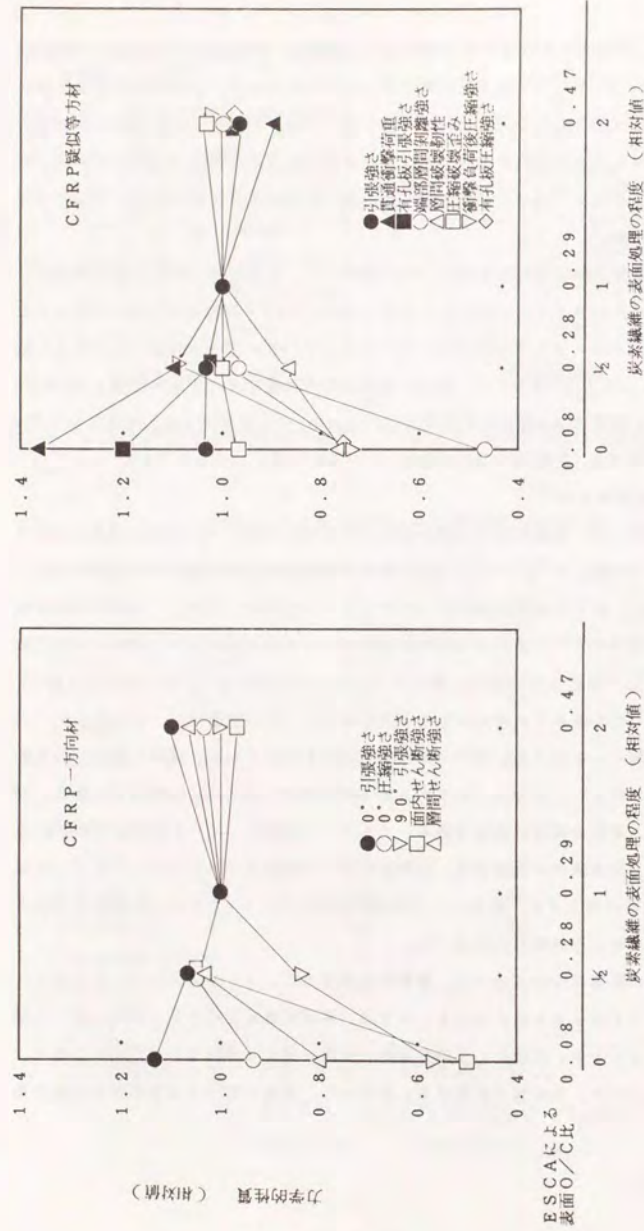


図 1-10 表面処理の程度とCFRPの力学的性質の関係(乗田, 松井)

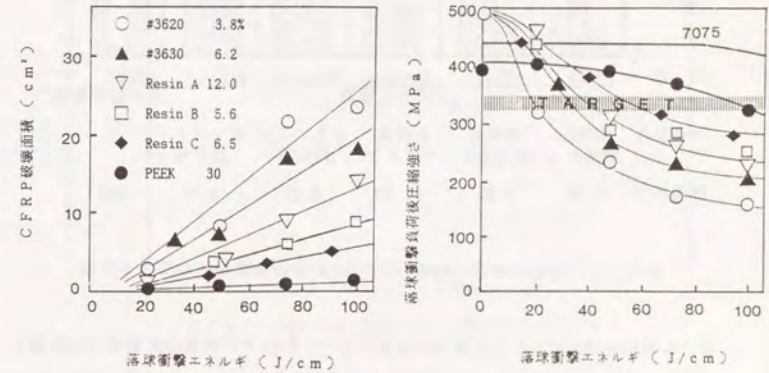


図 1-11 樹脂の伸び・靱性と衝撃負荷後の損傷面積及び残存圧縮強さの関係(乗田)

裂(すなわち層間剝離)が圧縮負荷により容易に進展し、損傷面積を拡大して最終破壊に至ると説明できる。エポキシ樹脂を接着剤に供する場合にも、硬化樹脂の脆さの改良が課題であり、古くからポリビニルホルマール樹脂やポリアミド樹脂のような熱可塑性樹脂、又はニトリルゴムのようなゴムを混合することが行われている<sup>15)</sup>。米欧の情報や文献によれば、CFRPのマトリクスとして熱可塑性樹脂のポリエーテルエーテルケトン(PEEK)やポリエーテルスルホン(PES)を用いる研究が行われており、その狙いが層間破壊靱性の改良にあるという<sup>16)</sup>。PEEK、PESの樹脂の引張破断伸びは20~30%であり、TGDDM/DDS系エポキシ樹脂の2~4%に比べて大きい。乗田、村木はエポキシ樹脂の改良方向として、高伸び化と熱可塑性樹脂混合を選び、4種類の樹脂を配合し、CFRPのマトリクスに用いて実験した<sup>3), 5)</sup>。疑似等方積層板に落球衝撃を与えた後の損傷面積と圧縮強さを、衝撃エネルギーに対してプロットし、図1-11に示す。PEEKは損傷面積が小さく、衝撃後の圧縮強さが高い。7075合金の30%軽量化目標を概ね達成していることが分る。これに比べTGDDM/DDSを主成分とする#3620は遙かに劣っている。また樹脂の序列は、必ずしも破断伸びの大きさの順序ではなく、熱可塑性樹脂の混合の効果が伺われる。



それぞれの樹脂の破壊靱性を調べるためダブルカンチレバー法、切欠きつき単層板の曲げ及び疑似等方材の引張による端部破壊試験を行った<sup>5)</sup>。結果を図1-12に示すように、破壊靱性は、硬化樹脂の引張破断伸びよりも、熱可塑性樹脂（この場合ポリアミド樹脂）の靱性が有効に働いていることが分る。

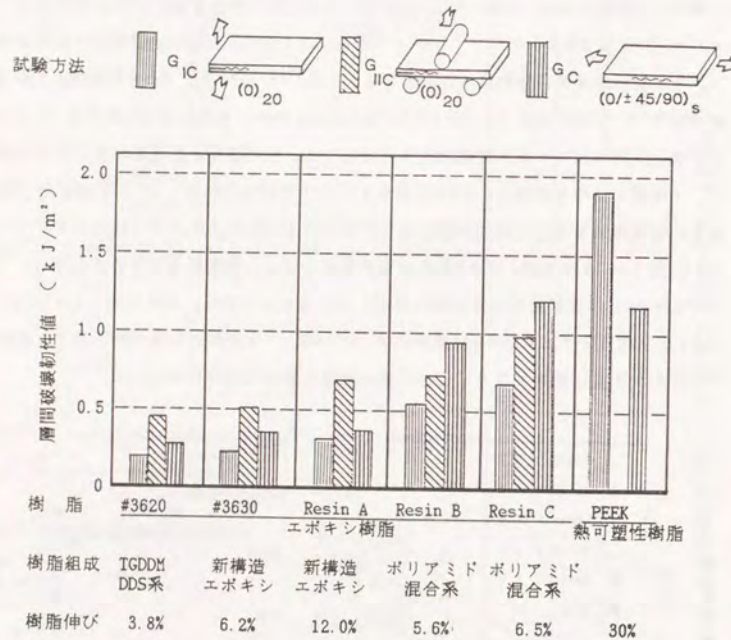


図1-12 樹脂の伸び・靱性とCFRPの層間破壊靱性の関係（乗田）

以上に述べた通りマトリクス樹脂の改質によつてCFRPの衝撃後圧縮強さの改善でることが分つた。しかしエポキシ樹脂の改質は硬化物の耐熱性の低下を伴ない、実用上の問題がある。耐熱性を硬化樹脂のガラス転移温度で表すと、未変成の#3601、

#3620は夫々230℃、213℃であるのに対し、架橋間の鎖の長い構造を有する#3630、Resin Aは188℃、165℃、ポリマーを混合したResin B、Resin Cは158℃、125℃であつた。樹脂硬化物のガラス転移温度はCFRPの高温下の圧縮強さに関係し、とくに試験片が吸湿して樹脂が可塑化された状態で影響が顕著である。吸湿下、高温下のCFRPの物性低下は設計許容強さ（又は歪）の低下を意味し軽量化の効果を減殺する。その他航空機運航時の空気力学的加熱を考えると使用可能な機種及び部位を限定する結果となり好ましいものではない。図1-13に種々の改良樹脂について衝撃後圧縮強さと一方向CFRPの湿・熱圧縮強さの関係をプロットする。柔軟な熱可塑性樹脂の混合及び新しい樹脂・硬化剤を用いる系ではトレードオフの関係にあり実際の解決策を与えるものではない。高弾性率の熱可塑性樹脂の混合は好ましい方向を示している<sup>6)</sup>。

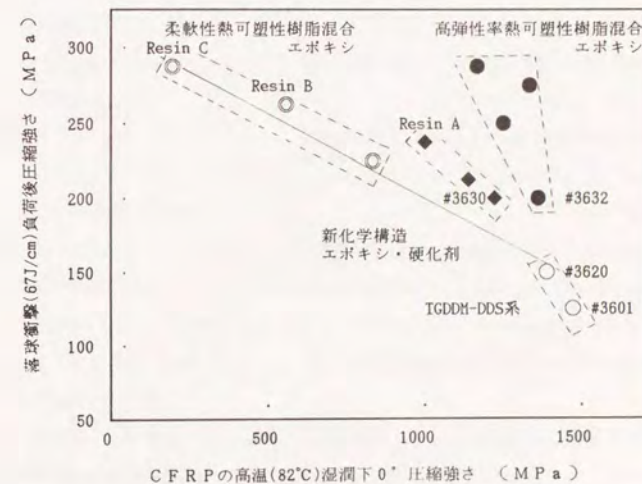


図1-13 CFRPの耐衝撃性(CAI)と耐環境性の関係（村木、竹尾）



その後エポキシ樹脂の熱可塑性樹脂の混合状態のコントロールによつて、靱性と耐湿熱性の両方を満足する樹脂が開発され、航空機1次構造材用プリプレグとして使用できる見込みが生れてきた<sup>17)</sup>。

#### 参 考 文 献

- 1) 松井醇一, 乗田敏毅, 航空宇宙材料としての炭素繊維及びその複合材料の進歩—1983—第14回航空宇宙材料シンポジウム講演集 p. 25~31 (1984).
- 2) 松井醇一, 航空宇宙材料としての炭素繊維及びその複合材料の進歩—1984—第15回航空宇宙材料シンポジウム講演集 p. 47~53 (1985).
- 3) 村木俊夫, 松井醇一, 航空宇宙材料としての炭素繊維及びその複合材料の進歩—1985—第16回航空宇宙材料シンポジウム講演集 p. 40~46 (1986).
- 4) M. Hirata, J. Matsui, H. S. Matsuda, Current status of carbon fiber and composite development, 4th International Conf. SAMPE European Chapter, p. 21-29 (1983).
- 5) J. Matsui, T. Norita, M. Hirata, Recent development in carbon fibre composite, 6th International European Chapter Conf. SAMPE p. 171~183 (1985); SAMPE J., **21** <6> 39-44 (1985).
- 6) T. Muraki, A. Takeo, M. Hirata, Tough resin/carbon fibre composites, 7th International European Chapter Conf. SAMPE p. 163-176 (1986).
- 7) T. Norita, J. Matsui, H. S. Matsuda, Effect of surface treatment of carbon fiber on mechanical properties of CFRP, "Composite Interfaces" H. Ishida and J. L. Koenig ed., proc. 1st Intern. Conf. Composite Interfaces p. 123-132 North-Holland (1986).
- 8) 松井醇一, 野村晋, 石井義明, 炭素繊維とその複合材料の力学的性質の関係, 日本複合材料学会誌 **12**, 109~115 及び 251~258 (1986); M. Hirata, J. Matsui, S. Nomura, Y. Ishii, On the development of carbon fibres as reinforcement for composite materials, 25th International chemifasertagung, Dornbirn (1986) 及び 1st Swedish-Japanese composite seminar (1986) 発表.



- 9) D.R. Tenney, M.B. Dexter, Advances in composites technology, Materials and society 9, 185 (1985).
- 10) Federal Aviation Administration, Advisory Circular 20-107A Composite aircraft structure (1978, 1984改訂A).
- 11) Boeing CAC., XBMS 9-9 Graphite reinforcement, high strain fiber (1981).
- 12) Boeing CAC., XBMS 8-276 Carbon fiber composite prepreg, intermediate tensile strain (1981).
- 13) J.G. Williams, T.K. O'Brien, A.J. Chapman III, Comparison of toughened laminates using NASA standard damage tolerance tests, NASA CP2321 "ACEE composite structures technology" p.51 (1984).
- 14) 高萩隆行, 石谷 炯, XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber, Carbon 22, 43 (1984).
- 15) J. Diamant, R.J. Moulton, Development of resins for damage tolerant composites - a systematic approach, 29th Intern. SAMPE sympo. p.422 (1984).
- 16) 升谷正宏, 熱可塑性プラスチックをマトリックスとする高性能複合材料について 日本複合材料学会誌 11, 7 (1985).
- 17) 小田切信之, 村木俊夫, 戸袋邦明, Toughness improved high performance Torayca prepreg T800H/3900 series, 33rd Intern. SAMPE sympo, exhib., p.272 (1982).

## 第2章 CFRPの耐環境性

### 2.1 はじめに

機械部品の信頼性、耐久性が、使用中の環境条件に影響されることは周知の通りであるが、実際に遭遇する条件は多様であり、組合せの効果があり、予測のつかないことが多い。耐環境性は、短期的な変化の他に長期的な変化があり、過去の知見、使用の実績の集積が重要な意味をもっている。ところでCFRPは新材料であり、しかも繊維、樹脂共新製品の開発が今なお行われているため、耐環境性に関するデータ蓄積に乏しいと云わざるを得ない。CFRPの耐環境性が問題にされたのは、1970年代初期にUnion Carbide社がERL4617脂環族5員環状エポキシ樹脂にm-フェニレンジアミン(MPDA)を硬化剤とする樹脂系をマトリクスに使用した場合が最初の事例である。ERL4617-MPDA樹脂は、架橋密度が高く、繊維表面との接着性が良く、CFRPの層間せん断強さが従来のビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の約2倍であったため、宇宙機器部品への採用が決った。しかし実験計画の都合で製作後ただちに使用できず、格納しておいたものを、1年後に取りだし物性確認試験を行つたところ、高温下の強さが著しく低下していることが発見され問題になった。解析研究の結果エポキシ樹脂が吸湿し、樹脂分子の極性基間の2次結合を切断するように働き、可塑性して耐熱性を低下することが分つた。ERL4617-MPDAの場合、化学構造的に水分子が配位しやすく性質の劣化が大きかつたが、この現象はエポキシ樹脂に一般的である。この経験から、樹脂系複合材料の耐環境性なかでも吸湿状態での高温下の力学的性質の評価に厳しい目が向けられるようになり、米国航空局はAdvisory Circular 20-107(1978)を発行して耐環境性を考慮した設計基準を作り設計許容値を実験的に求めることを指示している<sup>1)</sup>。

T300とTGDDM-DDS系エポキシ樹脂CFRPの疑似等方積層板について、圧縮強さに及ぼす水分と温度の効果の一例を図2-1に示す<sup>2)</sup>。この実験は、無孔板と有孔板について行い、比較にアルミニウム合金7075が用いられている。CFRPの有孔板の圧縮強さは、無孔板に比べて著しく小さく、アルミニウム合金とは対照的である。



CFRPは水分及び温度の影響を受けやすいこと及び有孔板よりも無孔板で乾・湿の差が顕著であることが分る。有孔板と無孔板の差は、破壊機構の違いによるものと考えられる。有孔板の場合には、破壊は孔の周辺における層間剥離の発生及び進展によつて起り、樹脂の靱性と界面強さに関係する。靱性は試料の吸湿によつて大きくなるとも考えられ、乾・湿の差が小さい。無孔板の場合には、初期破壊は0°層の局所座屈が起り、更に負荷すると座屈部位の拡大と層間剥離が同時進行する。0°層の座屈は、繊維を支持している樹脂のせん断弾性率に関係し、吸湿及び昇温によつて樹脂の弾性率が低下すると低荷重においても発生する。乾・湿の差については、水の可塑化効果によると説明できる。

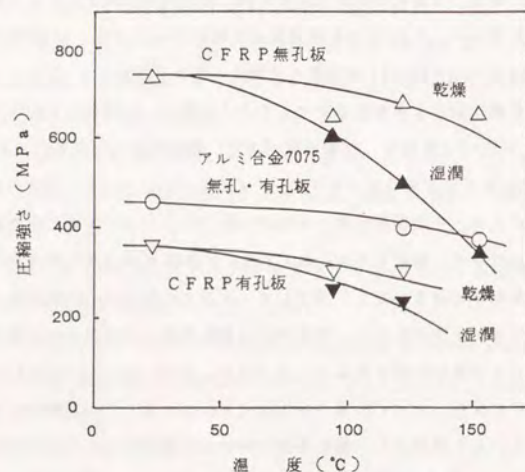


図 2-1 CFRPとアルミ合金の圧縮強さの比較 (乗田)

水及び温度の効果は、CFRPの樹脂の吸湿挙動及び吸湿に伴う耐熱性の変化を把握することによつて推定できる。本研究ではこの点について実験を行い、2.2にその結果を述べる。

CFRPに影響を及ぼす因子としては、水分と温度の他に、航空機燃料、油圧用動作油、塗料中の溶剤、融氷液 (エチレングリコール水溶液)。太陽光、紫外線、宇宙線、火焔、雷撃。飛行中の雨滴や砂塵によるエロージョン。宇宙場における真空、温度サイクルなど多岐である。本研究においては、長期間屋外暴露による劣化について実験し、結果を2.3に述べる。

このようなCFRPの耐環境性についてはいくつかの研究例が成書にまとめられている<sup>3), 4), 5)</sup>。NASAがACEEプログラムで実施した試験は、広範囲にわたり長期的で、航空機に搭載した実験の結果も含まれており価値が高く、二、三の例を引用して示す<sup>6)</sup>。

#### (1) Boeing 737 CFRPスポイラの残存強さ

炭素繊維とマトリクス樹脂の異なる3種類のCFRPを用いて製造したスポイラを、飛行後の機体から取り外し強度試験を行つて使用による劣化を調査した。過去9年間の結果のまとめを図2-2に示す。図中斜線部分は16個の未使用スポイラの強さのバラツキ範囲を表している。6年間迄は使用による劣化が認められないが、7年及び8年使用品に腐食損傷を受けたものがあり強さが35%低下している。追加試験としてT300/2544製スポイラで7年半使用したが腐食していないものについて調査し、強さの低下のないことが確認された。続いて9年使用品で腐食していない個のスポイラでは認められず、強さ低下の原因がCFRPの劣化ではなく腐食による接着剥離にあることが明らかにされた。

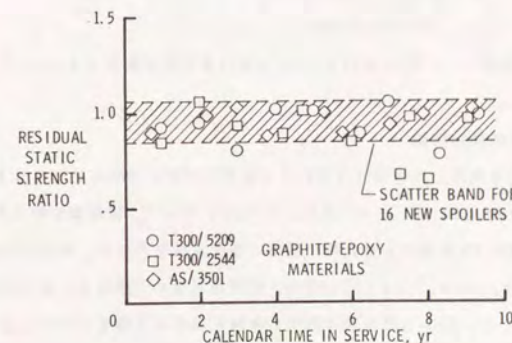


図 2-2 737 スポイラの飛行試験による強さ低下 (NASA)



## (2) 10年間屋外暴露試験

塗装を施していないCFRP及びKFRP試料を世界中の6ヶ所で10年間屋外暴露をし、曲げ、圧縮及び層間せん断試験によつて劣化挙動を調べた。結果は図2-3に示す通りで、KFRP2種及びT300/2544系CFRPの強度低下が目につく。これら3種の材料は吸湿量が2%と他のCFRP材料の2~4倍であり、水分が強さに関係している。またT300/2544系の紫外線劣化が他に比べて顕著であると報告されている。また屋外暴露による劣化の評価には曲げよりも層間せん断及び圧縮が敏感であることが分つた。なお、暴露場所は米国Hampton (VA), San Diego (CA) 及びHonolulu (HA), ニュージーランドWellington, ブラジルSao Paulo並びに西独Frankfurtの6ヶ所である。

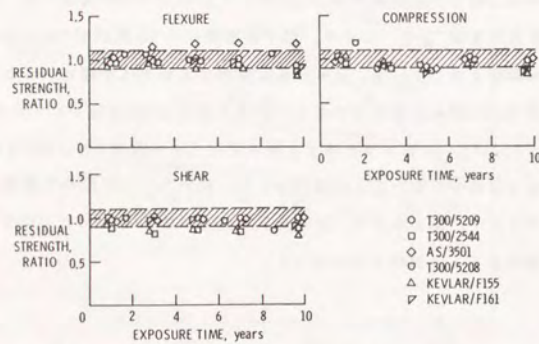


図 2-3 CFRP及びKFRPの屋外暴露試験結果 (NASA)

## (3) 応力負荷屋外暴露試験

一般に応力を負荷した状態での暴露による劣化は無応力時に比べて大きいと云われている。NASAはT300-5208の $[0/\pm 45/90]_8$ 積層擬似等方材について引張破断荷重の40%負荷と無負荷状態での暴露試験を行った。米国Hampton (VA) 及びSan Francisco (CA) における7年間暴露後の引張強さの変化の様子を図2-4に示した。図から分る通り負荷の有無に関係なく強さが低下しない。

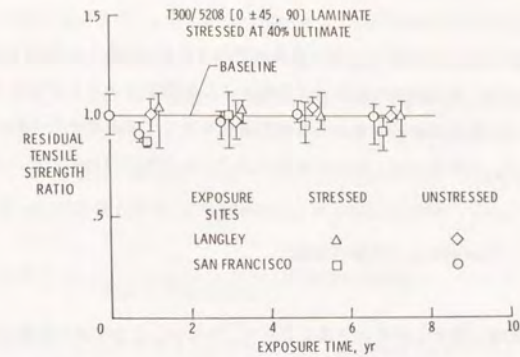


図 2-4 CFRPの応力下暴露試験結果 (NASA)

上に紹介した通り部品の場合には腐食による接着剝離に注目する必要がある。クーポンの試験では吸湿による劣化がある。マトリクス樹脂によつては紫外線による樹脂の分解も問題になる。しかし概ねCFRPの耐候性は良好で、マトリクス樹脂として5208, 5209, 3501を用いた材料は10年程度は十分な耐久性のあることが分る。



## 2.2 CFRPの吸湿挙動と吸湿による耐熱性の変化

実際に問題になるのは、CFRPの厚い部品が使用中に徐々に吸湿し高温下の性質の低下が起る点であり、長期的変化であつて実験によつて確認することができない。そこでモデル条件下の吸湿挙動の把握から長期的変化を推定する研究が行われており、多くの報告がある。本研究では、日本で使用されている材料についてのデータ採取を目的とした<sup>7)</sup>。

### 2.2.1 Powellらの実験の追試

CFRPの吸湿性に関する研究の手始めとして、Powellらの実験の追試を行った<sup>8)</sup>。試料はトレカー方向プリプレグP300及びP3060から製作した積層板を用いた。明細を表2-1に示す。

表 2-1 吸湿性試験用材料明細

| 料 料 No.     | 300 - 1             | 3060 - 1           |
|-------------|---------------------|--------------------|
| プリプレグ       | P300                | P3060              |
| 炭素繊維        | T300                | T300               |
| マトリクス樹脂     | #3130               | #3601              |
| 積層構成        | (±45) <sub>2g</sub> | (±45) <sub>g</sub> |
| 成型方法        | プレス                 | オートクレーブ            |
|             | ブリード型               | ブリード型              |
| 板 厚         | 1.0 mm              | 0.6 mm             |
| 試験片寸法       | 150 × 75 mm         | 150 × 75 mm        |
| 樹脂重量含有率     | 29%                 | 28%                |
| 試験片の切断端のシール | なし                  | なし                 |

試験片は予め120℃、2時間加熱して乾燥し、この状態を初期値として吸湿率0%とした。次に試験片を図2-5に示す架台に20mm間隔でタテ方向に配列し、ナガノ科学機器製作所製恒温恒湿槽LH20型に入れる。雰囲気温度60℃、相対湿度95%とし、定めた時間毎に試験片を架台と共に恒温恒湿槽からとりだし、その質量を迅速に秤量した。

P300について個々の測定値6点の、またP3060について10点の平均値を求めた上式に従つて樹脂含有率を32%に修正し、この値を吸湿率とした。

$$\text{吸湿率} = \frac{32}{\text{試料の樹脂含有率}} \times \text{吸湿率実測値} \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

水の拡散定数Dと試験片厚さh、飽和吸湿量M<sub>m</sub>、時間t<sub>1</sub>における吸湿量M<sub>1</sub>の間には次式の関係があり<sup>9)</sup>、Fickの拡散方程式によつて整理できる。

$$D = \pi \left( \frac{h}{4M_m} \right)^2 \cdot \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

従つて、 $\sqrt{t_1}$ とM<sub>1</sub>をプロットするとその直線部分の勾配として $\sqrt{D}$ が求められる。

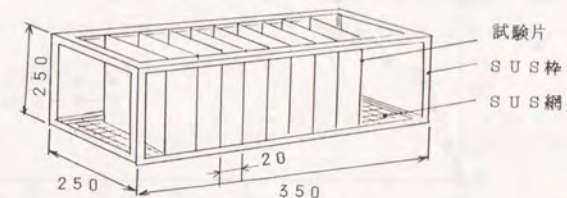


図 2-5 試験片支持用架台

試料No.300-1及びNo.3060-1について得られた結果を図2-6に示す。P300、P3060共吸湿率がおよそ0.5%の前後において拡散定数が変化し、0.5%以上で吸湿速度が小さくなることが観測された。この原因は、試験片の成型方法として、ブリード型を採用したためと考えた。ブリード型とはプリプレグの硬化時に過剰の樹脂分を



布帛またはマットに吸収させ、積層板の繊維含有率を高め、かつ布帛に吸収される樹脂と共に気泡を除去する硬化方法である。具体的にはプリプレグの両面にテトロン布あるいはテフロン処理したガラス布を貼り合せ、プレスまたはオートクレーブ中で加圧、加熱して硬化する方法である。本研究では、プリプレグの両面にテトロンタフタ #71 を置く方法を採用したため 2.3.2 図 2-15 の耐候性試験用試験片の走査型電子顕微鏡写真でみられる布目状の樹脂層が積層板の表面にできている。樹脂層厚さは、0.05 から 0.1 mm あり、全く炭素繊維を含有しないため、この層の吸湿速度が大きく、初期の急勾配の吸湿挙動を与えたものと云える。なお Powell の実験でもこの現象が認められるが、この点についてはとくに論及されていない。

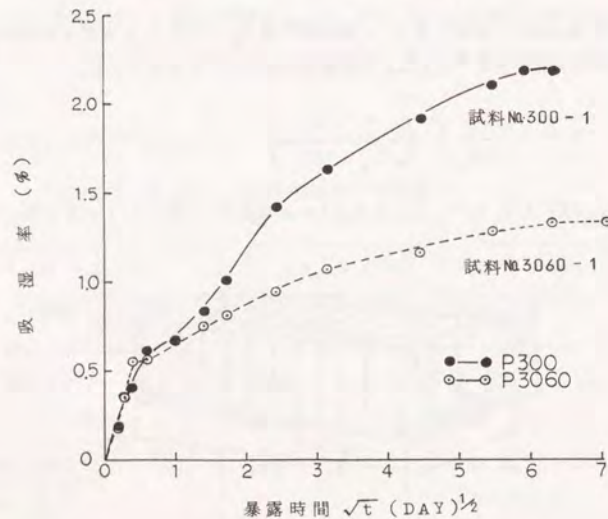


図 2-6 P 300 と P 3060 の吸湿試験結果

この考え方を検証するため表面に樹脂層を形成しない方法で成型した試料について吸湿挙動を調べた。プリプレグに含まれる樹脂を硬化中に外部に逃がさないようにするため、積層したプリプレグの両面にテフロンフィルムを貼り、オートクレーブを用いて加圧、加熱することにより所期の試料を得ることができる。この方法をノンブリー

ド法と称し、近年積層板の成型に広く用いられるようになってきている。実験は P 3060 の積層構成  $(+45^\circ/-45^\circ)_{4S}$  の試料 (Na 3060-2) について行い、図 2-7 に示すように吸湿率 1% まで直線性のある等温吸着線が得られた。このように吸湿試験の試料としては、樹脂層が表面に存在するものは好ましくなく、実際の CFRP の製作方法とは一致しなくとも、ノンブリード型で硬化した平滑表面材料を選ぶ必要があることを明らかにした。

## 2.2.2 吸湿性に対する試験片寸法の効果

CFRP は異方性材料であり水の拡散についても繊維配列方向と直角方向に差がある。樹脂単独の拡散定数を  $D_r$ 、試料の繊維含有率を  $V_f$ 、配列方向の拡散定数を  $D_{11}$ 、直角方向の拡散定数を  $D_{22}$  とすると、

$$D_{11} = (1 - V_f) \cdot D_r \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

$$D_{22} = (1 - 2\sqrt{V_f/\pi}) \cdot D_r \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

$D_{11}$  は  $D_{22}$  に対し約 5 倍大きいので端部からの吸湿の影響は無視しえないと云われている。端部の効果を考慮した場合には、CFRP の拡散定数  $D_x$  は次式で表わされる。ここで  $l$ ,  $n$  は試験片の長さと同幅である<sup>9)</sup>。

$$D_x = D \left( 1 + \frac{h}{l} + \frac{h}{n} \right)^{-2} \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

GFRP の場合にはガラス繊維と樹脂の界面が水の路となり、繊維に沿って吸湿がすすむと云われており、吸湿試験方法として端部をどのように取扱いかは重要な課題のひとつである。

本実験では P 3060  $(+45^\circ/-45^\circ)_{4S}$  積層板を用い 90 mm × 90 mm (Na 3060-2) 及び 45 mm × 45 mm (Na 3060-3) の 2 種類の試験片について吸湿挙動を調べた。いずれも板厚 1.2 mm ゆえ Na 3060-2 の場合、繊維配列方向 (即ち表裏面) に対する直角方向 (即ち断面) の面積比が 2.6 倍に対し、Na 3060-3 の場合 5.3 倍と 2 倍になる。式 (2.5) の括弧中の項は 1.053 と 1.103 となり 45 × 45 mm の  $D_x$  は 90 × 90



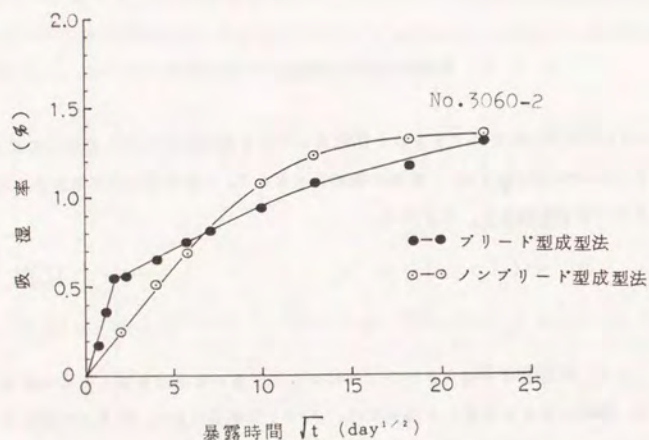


図 2-7 ブリード型成型法とノンブリード型成型法の比較

mm の  $D_x$  の 1.047 倍になる。また  $D_{11}/D_{22} = 5$  と仮定すると  $45 \times 45$  mm の  $D$  は  $90 \times 90$  mm の  $D$  の 1.098 倍となる。いずれにしても  $45 \times 45$  mm 試験片の吸湿が早いと予測される。ところが結果は図 2-8 に示すように両者に差がなく、この実験の限りでは界面からの吸湿あるいは繊維配列方向の水の拡散が顕著であるとは云えない。試料厚みが  $1 \sim 2$  mm であれば、特に端部の防水処理を施すことなく  $D$  を求めてもよいし、吸湿試験片作製時の処理時間予測にこの  $D$  を用いてよいことが分った。今後耐衝撃性評価などに数 mm の部厚い試験片を用いることが多くなると考えられ、より厚い材料についての  $D$ ,  $D_{11}$ ,  $D_{12}$ , 端部効果のデータ集積が必要である。

### 2.2.3 吸湿性に対する温度の効果

ポリマーの吸湿挙動は水分子の拡散に支配されるため、雰囲気温度が高くなると吸湿速度が大きくなる。CFRP の吸湿後の物性測定用試料の作製のためには、雰囲気温度を高くして加速吸湿させ実験に所用の時間を短縮することが行われるが、このためには吸湿速度に及ぼす温度の効果を把握しておく必要がある。 $90 \times 90$  mm P3060 ( $\pm 45$ )<sub>4B</sub> 積層板を試験片に用い、20, 40, 60, 80 °C における吸湿性を調査した。結果を図 2-9 に示す通り 20 °C に比べ 80 °C では  $1/3$  の時間で飽和に達することが分る。

また、雰囲気温度 120 °C における脱湿挙動についても調べ、図 2-10 に示す結果を得た。飽和吸湿量の大きい P300 (≒ 3130 樹脂系) は、吸湿性の小さい P3060 (≒ 3601 系) に比べ脱湿に時間がかかることが分る。120 °C における試験片中の水分子の逃散は、近年とくに重要視されているホット・ウェット物性測定時に問題になる。試験片の温度を所定温度、例えば 120 °C に昇温するためには 10 分乃至 20 分その温度に放置しなければならないし、その間に図 2-10 に示した通り水分が減少することが避けられない。試験片に実際に含まれる水分を推察するためには、所定温度における脱着挙動を把握しておくことが必要である。また、局所を急速に加熱するスポット加熱法の開発が求められる。

図 2-9 及び 2-10 の結果から P3060 ( $\pm 45$ )<sub>4B</sub> 積層板の夫々の温度における拡散定数を求めた。結果を表 2-2 及び図 2-11 に示す。 $\log D$  と  $(t + 273)^{-1}$



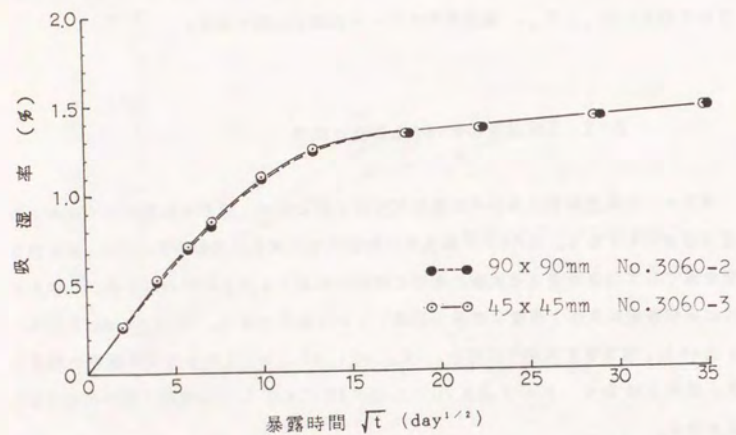


図 2-8 試験片寸法即ち端部の影響

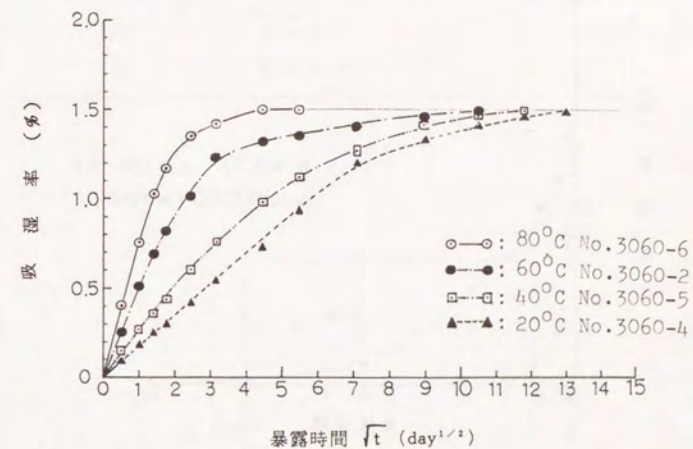


図 2-9 雰囲気温度の効果



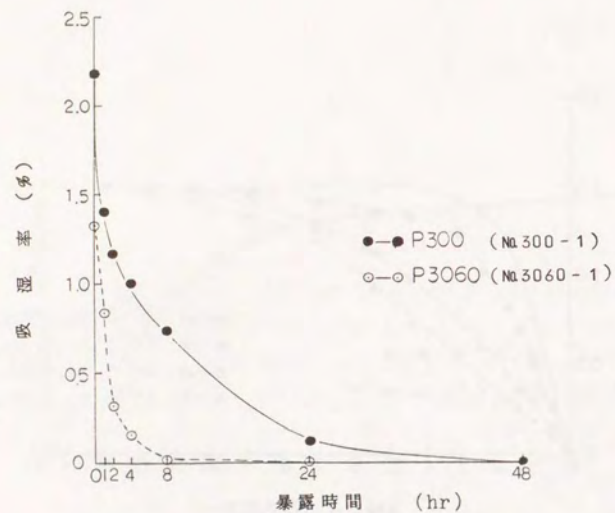


図 2-10 120 °C 加熱による脱湿挙動

表 2-2 P 3060 の拡散定数と飽和吸湿率の温度依存性

| 温 度<br>(°C) | 拡散定数 D<br>(mm <sup>2</sup> /sec) | 飽和吸湿率 M <sub>∞</sub><br>(%) |
|-------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 20          | $0.36 \times 10^{-7}$            | 1.51                        |
| 40          | $0.72 \times 10^{-7}$            | 1.50                        |
| 60          | $3.06 \times 10^{-7}$            | 1.48                        |
| 80          | $6.64 \times 10^{-7}$            | 1.50                        |
| 120         | $5.18 \times 10^{-5}$            | —                           |

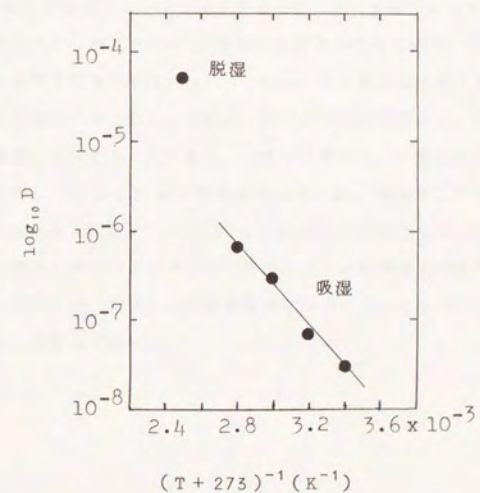


図 2-11 拡散定数のアレニウスプロット



表 2-3 異なつたマトリクス樹脂 CFRP の拡散定数と飽和吸湿率

| 繊維    | 樹脂   | 拡散定数 $D \cdot 10^{-7}$ ( $\text{mm}^2/\text{sec}$ ) |         |       | 飽和吸湿率 $M_m$<br>(%) |
|-------|------|---|---------|-------|--------------------|
|       |      | 40 °C   | 70 °C   | 80 °C |                    |
| T 300 | 3601 | 0.7   | ( 4.4 ) | 6.6   | 1.5                |
| T 300 | 3620 | 1.0   | ( 3.5 ) | 4.9   | 1.4                |
| T 800 | 3630 | 0.9   | 5.0     | 6.6   | 1.2                |

をプロットすると 20 °C から 80 °C における吸湿に関して直線関係があるが、120 °C の脱湿は直線から外れ吸湿から予測されるよりも高い拡散定数を示す。

同様にして P 3060 に用いた #3601 以外のエポキシ樹脂系を用いた CFRP について吸湿挙動を測定した結果を表 2-3 に示す。括弧内はアレニウスプロットからの推定値である。 $M_m$ 、 $D$  及び  $D$  の活性化エネルギーは樹脂に固有であり、拡散定数と飽和吸湿量は独立したものであることが分る。試料 No 300-1 ( T 300-#3130 ) については試験片作製方法上の問題で  $D$  が求められていないが、近藤、滝は 75 °C、40 ~ 90 % RH における値として  $3.1 \sim 4.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{sec}$  を得ており、上掲の結果とほぼ同一の水準にある<sup>10)</sup>。

#### 2.2.4 吸湿による硬化樹脂の耐熱性の低下

CFRP の耐熱性が吸湿によつて低下することは、すでに述べた通りである。この点を確認するため P 300 及び P 3060 積層板の吸湿率の異なる試験片のガラス転移温度を測定した。ガラス転移温度は Perkin - Elmer 社示差走査熱量計を用い、等速昇温時の温度・発熱線図の変曲点から求めた。等速昇温時の問題点は、試験片から水分が昇温と共に逃散してしまうことにある。ここでは密閉式パン中に吸湿した試料を封入する方法を採用し、図 2-12 に示す結果を得ている。吸湿率と共にガラス転移温度が低下する傾向がみられる。P 3060 について 1.3 % 付近の 2 点のガラス転移温度が吸湿していない試料より高い値を与えているが、ガラス転移温度の読みとり上の問題と考えられる。図 2-13 にガラス転移温度測定時のチャートを示すが、わずかな変化を見分けなければならぬ。



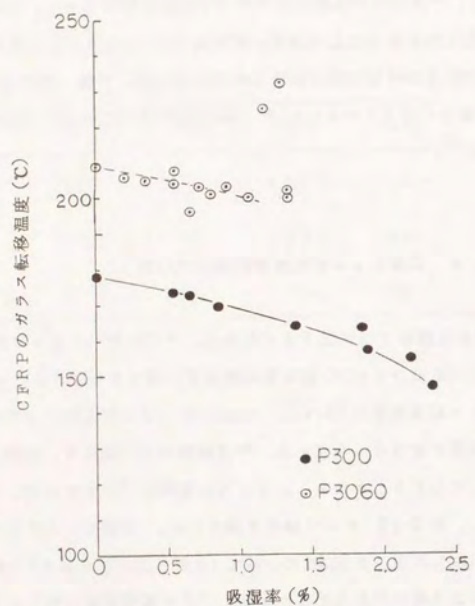


図 2-12 吸湿率と樹脂のガラス転移温度の関係

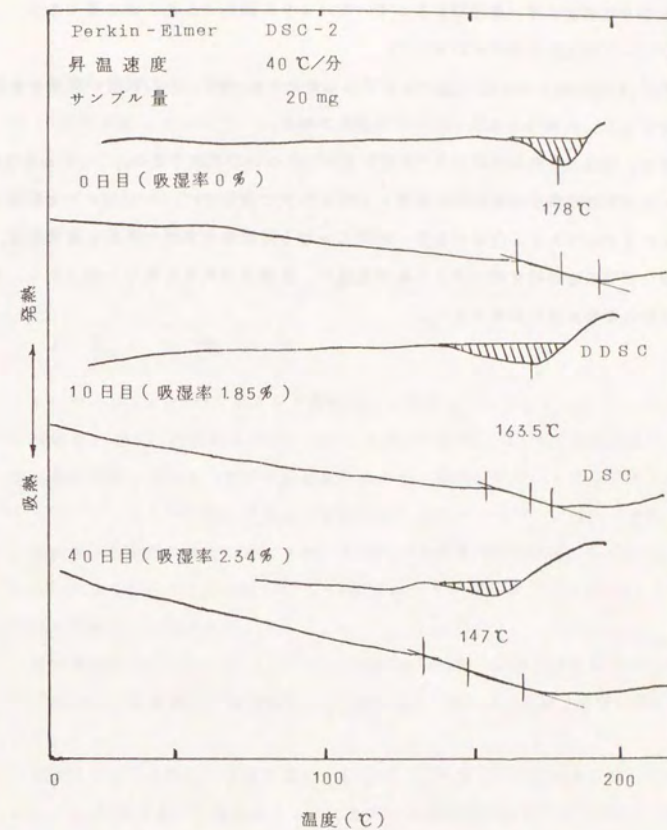


図 2-13 P300 CFRPのDSC - DDSC曲線の測定例 (十時)



以上の実験の結果からCFRPの吸湿試験の要点をまとめる。

- (1) 試験片は表面に厚い樹脂層をもっていないように製作することが必要であり、ノンプリード成型法の採用が好ましい。
- (2) 厚さ 1~2 mmであれば拡散定数を求めるためには端部からの吸湿の影響を無視してもよく、試験片の端部シールは不要である。
- (3) 吸湿、脱湿とも拡散定数は式(2.2)から求めることができる。20℃から80℃の吸湿拡散定数の温度依存性はアレニウスの式で表わされ、マトリクス樹脂固有の定数を求めておくと任意の温度、時間における吸湿率を算出することができる。
- (4) 硬化樹脂の耐熱性を表すガラス転移温度は、吸湿率が大きくなると低下する。この挙動は樹脂組成に固有である。

## 2.3 CFRPの屋外暴露試験

CFRPの屋外暴露試験の結果、例えば図2-3及び図2-4を参照すると、強度は10年間暴露しても低下していない。満田らも同様の報告を行っている<sup>11)</sup>。本研究では、これらの知見を参考にし、わが国で開発されたエポキシ樹脂 東レ $\#$ 3130及び $\#$ 3601を用いたCFRPについて実験し、樹脂の種類、塗装の有無及び屋外暴露と促進暴露の比較を行った。

### 2.3.1 実験方法

トレカT300/ $\#$ 3130エポキシ樹脂系一方向プリプレグの(+45/-45) $_{\theta}$ 4プライ積層板を用い、滋賀県大津市において1977年3月から1982年3月まで5年間の屋外暴露試験を行った。塗装の影響をみるため、成型したそのままの材料(塗装なし)とエポキシプライマ処理したあとでMMS 420 白色ポリウレタン塗料で塗装した材料(塗装あり)を供試体とした。また、吸湿による質量増加を調査するに当たり、切り口からの吸水を防止するためMIL-S-8802シーリングコンパウンドPR-1422Aを用いて端面をシールした。

屋外暴露試験はJIS A 1410プラスチック建築材料の屋外暴露試験方法に準拠し、45°傾斜した暴露架台に直接試験片(300 mm×300 mm)を取り付け、南向きに暴露した。

試験項目は、外観及び質量の変化、[ $\pm 45$ ] $_{\theta}$ 積層板の引張強さ及び引張弾性率とした。 $\pm 45$ 積層板の引張試験によつて面内せん断特性を評価することができる。NASAの報告でせん断強さ及び圧縮強さが劣化を反映しやすい特性であること、吸湿との関連の深いことを述べており、まず妥当な評価項目を選んだ結果になっている。



### 2. 3. 2 結果と考察

結果を図 2-14 に示す。塗装なし材は、暴露により表面のエポキシ樹脂が劣化し、脱落するため試験片の質量は経時とともに減少し、5 年経過してもなお減少傾向を示している。走査型顕微鏡による表面の変化の様子を調べた結果を図 2-15 に示す。暴露前にはブリーダクロスの布目が積層板の表面の樹脂層に転写されているが、3 ヶ月目にはかなり剥落し CFRP 面（斜線が積層板の表面の炭素繊維である）が透けて見える。6 ヶ月目には、布目状の樹脂層がとれて平坦になつている。9 ヶ月目には、樹脂層は僅か残存するだけでほとんど全てが劣化脱落する。それ以降は顕著な外観変化はない。手で触れると、劣化が進行すると共にザラザラになり、樹脂分解物の粉末が剥がれる。また、強くこすると炭素繊維も剥落する。しかし、破壊荷重、強さ、弾性率は経時によつて低下しない。

塗装あり材は、図 2-16 に示す通り 3 ヶ月後に 0.35 % 質量が増加し、5 年間一定値を保つ。吸湿によると考えられる。表面は光沢がなくなり、粗化しているものの、内部の樹脂の露出には至らず、CFRP 積層板は保護された状態にある。強度特性の劣化はなく、耐候性の良い塗装さえ施せばエポキシ樹脂をマトリクスとする CFRP を屋外に暴露しても全く問題ないことが確認された。

マトリクス樹脂を変更した場合の影響をみるため T300-#3601 エポキシ樹脂系積層板について同様の暴露試験を行った。先の試験で、およそ 1 年間の暴露により状況が判るから、中間結果を図 2-17 に示すが、#3130 樹脂の場合とほとんど同様の結果となつた。塗装あり材でわずかに質量減少（-0.5 %）の起る点に差がある。

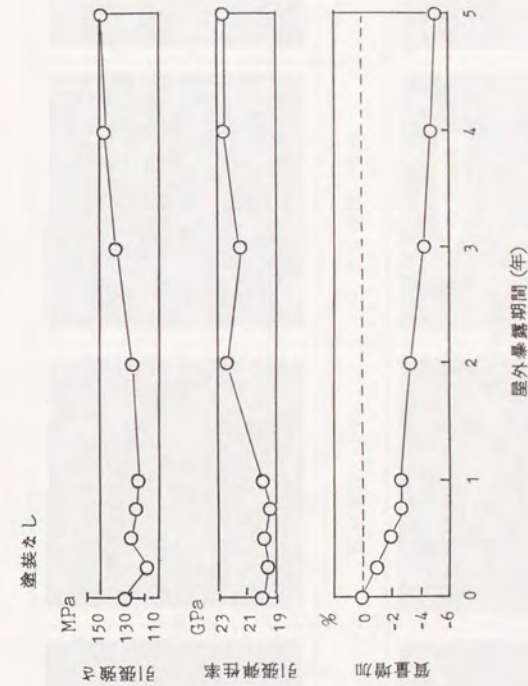


図 2-14 T300-#3130 積層板の屋外暴露試験結果




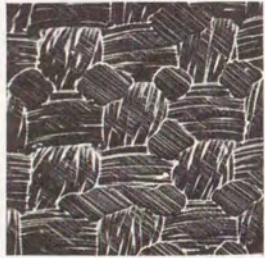
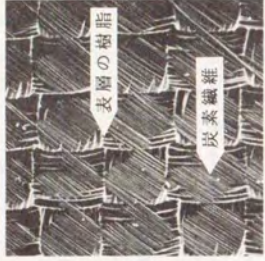
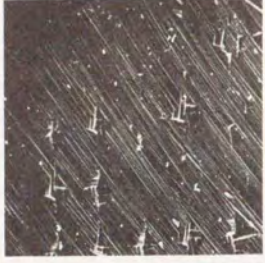


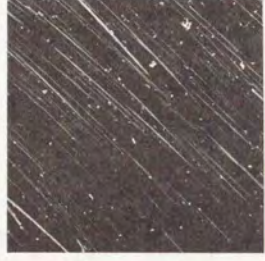

|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| 暴露前   | 屋外暴露 3月  | 屋外暴露 6月   | 屋外暴露 9月   |
|  |  |  |  |
| 屋外暴露 1年   | 屋外暴露 2年  | 屋外暴露 3年   | 屋外暴露 5年   |
|  |  |  |  |

図 2-15 屋外暴露によるCFRP表面の変化(塗装なし材)

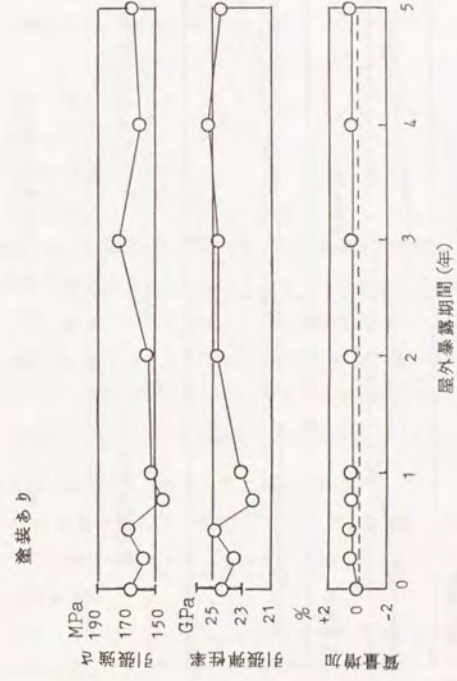


図 2-16 T500-#3150 積層板の屋外暴露試験結果



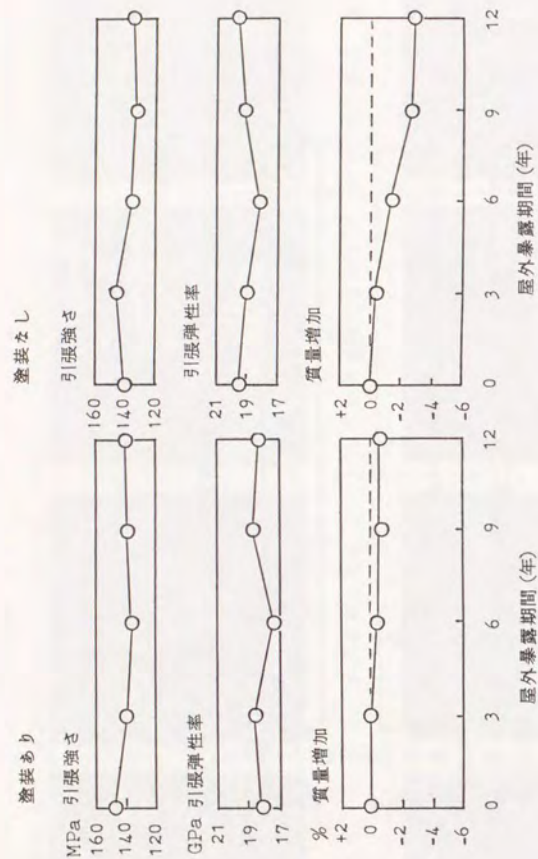


図 2-17 T300-#3601 屋外暴露試験結果

### 2. 3. 3 CFRPの促進暴露試験

短期間に評価を行うため促進暴露試験を行い、屋外暴露試験と比較した。試験条件は T300-#3130 [  $\pm 45$  ]<sub>g</sub> 積層板を用い、JIS A1415 プラスチック建築材料の促進暴露試験方法に準拠した。

暴露装置 : スガ試験機 機 WEL-SUN-HC スタンダードサンシャイン  
スーパーロングライフウエザオメータ

温度 :  $63 \pm 3^\circ\text{C}$

水噴射時間 : 18 分

無噴射時間 : 102 分

暴露時間 : 250 及び 500 時間

劣化挙動は屋外暴露試験と類似しており、塗装なし材については表面樹脂の劣化脱落による質量の減少が認められるが、強度特性は塗装の有無に拘らず変化しない。表面樹脂の劣化の程度から判定すると、促進暴露試験の 500 時間は屋外暴露試験の 6 ヶ月に、質量減少からみると 9 ~ 12 ヶ月に相当する。塗装の効果は、この方法で判定することができ、促進試験として有効であることが分つた。図 2-18 に引張特性及び質量の変化を、図 2-19 に表面の走査型電顕写真を示す。

以上の実験の結果をまとめると次の通りである。

- (1) CFRPの屋外での使用時の耐久性は、塗装を施せば問題ない。しかし吸湿は塗装によつて防止できないから、耐熱性の低下の可能性があり、実験によつて確認する必要がある。
- (2) T300-#3130 [  $\pm 45$  ]<sub>g</sub> 交差積層材は 5 年間屋外暴露しても強さ・弾性率の低下はない。
- (3) 塗装なし材は表面のエポキシ樹脂硬化物層が数ヶ月で分解し飛散する。しかしウレタン塗料の塗装によつて分解を阻止することができる。CFRPの実用上は塗装が必須である。塗装しても CFRPは暴露中の重量増加が観察され、吸湿したと考えられる。
- (4) ウェザオメータによる暴露は、屋外暴露の促進試験として、樹脂の分解劣化性及び塗装の効果の調査に有効である。



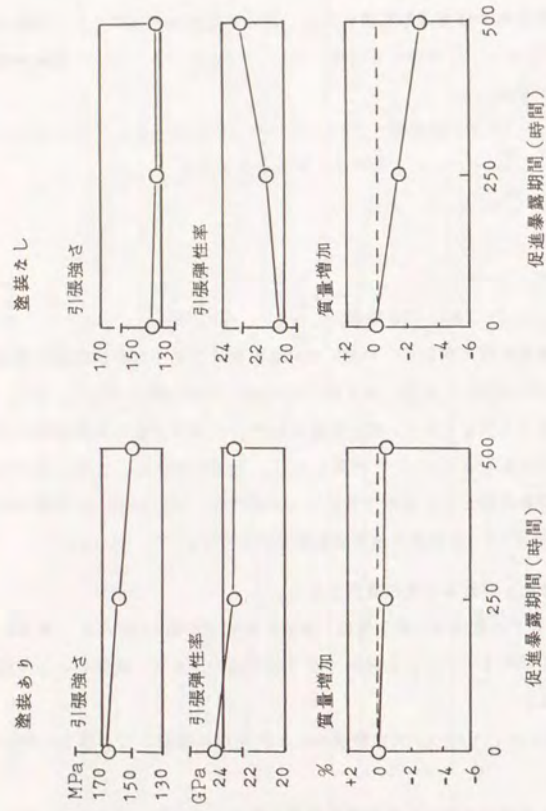


図 2-18 T 300 - Ⅱ 3130 クエザメータによる促進暴露試験結果

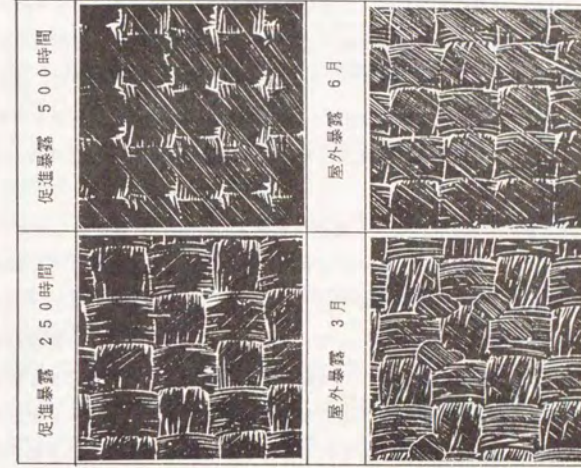
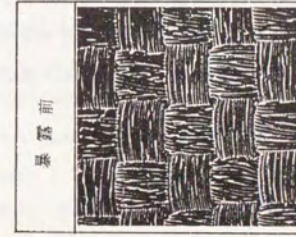


図 2-19 促進暴露と屋外暴露をしたCFRP表面の比較(塗装なし材)



## 2.4 おわりに

本章ではCFRPの耐環境性について吸湿及びそれに伴う耐熱性の低下、並に屋外暴露及びウエザオメータによる促進暴露による劣化を取上げた。

CFRPの吸湿は、樹脂中の水の拡散が律速であり、Fickの拡散方程式によつて整理できる。表面に厚い樹脂層をもつ試料は、この層の吸湿の影響があるためFickの式から外れる。試料の調製に当つては、この点を考慮しノンブリード成形法を使用する必要がある。拡散定数は雰囲気温度が高くなると大きくなり、温度依存性は20℃から80℃の間でArrheniusの式が成立する。吸湿による耐熱性の低下は、示差走査熱量分析法によるガラス転移温度の変化として検知できる。エポキシ樹脂の種類を変更した試料についての測定から、吸湿及び吸湿に伴う耐熱の低下挙動は樹脂の組成に固有である。

CFRPを屋外で使用する間にエポキシ樹脂が光化学的に劣化し、表面から剥落して、実用に耐えなくなる。この挙動はウエザオメータによる促進暴露試験によつて短時間に調べることができる。表面の樹脂が劣化しても、 $\pm 45^\circ$ 材の室温下の引張弾性率・強さでみる限り、強度的な低下は認められない。樹脂の劣化は、ウレタン塗料の塗装により防止でき、5年間屋外暴露によつて外観及び強度の低下のないことを確認した。

今後の課題として、最近の樹脂開発の方向が靱性の改良にあり、エポキシ樹脂に高靱性の熱可塑性樹脂を混合する方向がとられている(第1章5節参照)。多成分混合系樹脂について、各成分と混合物の吸湿挙動の調査やモルホロジイとの関係における境界の問題などに焦点をあてる必要がある。また熱可塑性樹脂は耐溶剤性の良くないものがあり、塗料中の溶剤、燃料、作動油などに対する耐久性の評価が重要になってくると考えられる。

## 参考文献

- 1) Federal aviation administration, Advisory circular 20-107, Composite aircraft structure (1978).
- 2) 松井醇一、乗田敏毅、平田 亮、Recent development in carbon fibre composite, SAMPE J., 21, <6>39 (1985).
- 3) T.K. O'Brien ed., ASTM STP813 "Longterm behavior of composite", ASTM (1983).
- 4) N.R. Adsit ed., ASTM STP768 "Composites for extrem environments" ASTM (1982).
- 5) G.S. Springer ed., "Environmental effects on composite materials" Technomic Publishing (1981).
- 6) H.B. Dexter, D.J. Baker, Worldwide flight and ground based exposure of composite materials, NASA-CP 2321, ACEE composite structured technology conf., p.17 (1984).
- 7) 上林信則、井野庄次、松井醇一、植田昭夫、CFRPの耐環境性について、第21回飛行機シンポジウム講演集 p.58 (1983).
- 8) H. Powell, D.J. Zigrang, The moisture absorption and desorption characteristics of three epoxy/graphite systems, SAMPE J., 8, <4>4 (1977).
- 9) C. Shen, G.S. Springer, Moisture absorption and desorption of composite materials, "Environmental effects on composite materials", G.S.Springer ed., p.15 Technomic Publishing (1981).
- 10) K. Kondo, T. Taki, Moisture diffusion of unidirectional composites, J. Composite Materials, 16, 82 (1982).
- 11) 満田信也、坂元勝治、田中直行、各種複合材料の耐環境性 昭和52年度飛行機シンポジウム講演集p.338 (1977).



### 第3章 CFRPの試験方法

#### 3.1 はじめに

CFRPの実用のためには、その物性を把握する必要があることは論を待たない。CFRPは新材料であるため、その試験方法は研究途上にあり、国家規格などとして確立しているのは一部分にすぎない。CFRPの材料試験には、金属、プラスチック、GFRPなどについて確立された方法を便宜的に適用している場合が多い。この状況をまとめて表3-1に示す<sup>1), 2)</sup>。複合材料の試験方法については、GFRPを中心にした成書のほか、学会誌及び学会・講演会の要旨集に発表されている<sup>6)~13)</sup>。なかでもASTM Special Technical Publicationの“Composite Materials: Testing and design”シリーズは、BFRP及びCFRPの試験方法について1960年代からの足跡を知る上で重要であり、高弾性率繊維を強化材とする複合材料のASTM制定の背景を知ることができる<sup>11)</sup>。ASTMでは1970年代に先進複合材料の力学的性質の試験方法の研究とGFRPのための試験方法の適用範囲の拡大に関する見直しが行われ、引張(ASTM D3039)、圧縮(ASTM D3410)、曲げ(ASTM D790)、層間せん断(ASTM D2344及びD2733)、面内せん断(ASTM D3518)、繊維含有率(ASTM D3171)が制定され、先導的立場に在る。

これらの試験方法を使用してみると、不便や疑義を生ずる点がある。本研究においては、CFRPの圧縮試験方法について、提案されている種々の方法の比較を通じ、その妥当性を評価した。また繊維含有率試験方法について筆者らの考案した簡便な方法の試験条件の設定を行い、あわせてASTM D3171との比較試験によつて適用の範囲の明確化を行った。

表 3-1 炭素繊維複合材料の試験項目と試験法例

| 項 目                        | 試 験 方 法 の 例   |
|----------------------------|---|
| (1) 物理的性質                  |   |
| ◦ 密度・比重                    | ASTM D792 (プラスチック)  |
| ◦ 繊維含有率                    | ASTM D3171, D3355 (CFRP)                                      |
| ◦ 空洞含有率                    | ASTM D2734 (FRP)  |
| ◦ 硬 度                      | ASTM D2583 (プラスチック)   |
| ◦ 繊維の配列性 <sup>3), 4)</sup> |   |
| (2) 熱 的 性 質                |   |
| ◦ 線膨張係数                    | ASTM D696 (プラスチック)  |
| ◦ 比 熱                      | 示差走査熱量分析 (DSC)  |
| ◦ ガラス転移温度                  | 示差走査熱量分析 (DSC), 熱機械分析 (TMA), 動的熱機械分析 (DMA)                    |
| (3) 耐 環 境 性 質              |   |
| ◦ 熱分解温度                    | 熱重量分析 (TGA)   |
| ◦ 燃焼性, 発煙性                 | ASTM D635, D2843, D2863 (プラスチック)<br>ASTM E662 (一般) F814 (航空機) |
| ◦ 吸湿性                      | ASTM D570, D756 (プラスチック)                                      |
| ◦ 耐薬品性                     | ASTM D543 (プラスチック)  |
| ◦ 耐侯性                      | JIS Z2381 (一般)<br>Federal 6022, 6023, 6024 (プラスチック)           |
| ◦ 耐雷撃性 <sup>5)</sup>       | MIL-STD-1757<br>FAA AC20-53                                   |
| ◦ 耐放射線性 <sup>6), 7)</sup>  | Co 60照射, 電子線照射 (CFRP)   |
| (4) 力 学 的 性 質              |   |
| ◦ 引張り                      | ASTM D3039 (CFRP)   |
| ◦ 圧 縮                      | ASTM D695 (プラスチック, GFRP),<br>D3410 (CFRP)                     |
| ◦ 曲 げ                      | ASTM D790 (プラスチック, FRP)                                       |
| ◦ せん断                      | ASTM D2344, D3518, D4255 (FRP)                                |
| ◦ 面 圧                      | ASTM D953 (プラスチック)  |
| ◦ 疲 勞                      | ASTM D3479 (CFRP)   |
| ◦ クリープ, クリープラプチャ           | ASTM D2990 (プラスチック)   |
| ◦ 耐衝撃性 - アイソット             | JIS K7110 (プラスチック)  |
| - シャルビー                    | JIS K7111 (プラスチック)  |
| - 落 球                      | ASTM D3029 (プラスチック)   |
| - 貫 通                      | “Dynatup” など (一般)   |
| ◦ 破壊靱性 - 衝撃負荷後圧縮           | } NASA RP-1092 (CFRP)   |
| - エッジデラミネーション              |   |
| - 有孔板引張                    |   |
| - 有孔板圧縮                    |   |
| - ダブルカンチレバービーム             |   |



### 3.2 圧縮強さ・弾性率試験方法

#### 3.2.1 圧縮試験方法の系譜

平板状試験片を用い繊維配列軸方向に荷重をかける圧縮試験方法の研究経緯を概観する。

CFRPの圧縮試験は硬質プラスチック及びGFRPの試験方法から発展した。最も簡単な方法は、プラスチックを対象として短冊型試験片を用いキ字型ジグで曲げを防止しつつ、試験片の上端面に荷重をかける方法であり、Federal Test Method No. 406-1021に規定されている<sup>14)</sup>。この方法はCFRPの圧縮弾性率の試験に今日使用されている。しかし短冊型の試験片ではプラスチックにおいてさえ負荷時に端面の圧潰を併発し、ゲージ内破壊を起しにくいと、幅方向に削りこんだダムベル型試験片を用いるASTM D695が開発された<sup>15)</sup>。この方法はGFRPにも適用できるし、比較的強さの低いCFRP織物材及び交差積層材の試験に使用することができる。CFRP一方向積層材の0°方向（繊維配列方向）試験においては40 kN（4000 kgf）の荷重がかかるため、荷重導入部である上部端面の圧潰が先行し低荷重で、かつゲージ部以外で破壊し試験にならない。Adsitは端部の問題ではなくゲージ長が長いと低い圧縮強さを与え、CFRPには適しないと別の観点からASTM D695ダムベル型試験片を否定している<sup>16)</sup>。この経験に基づき上部端面から荷重導入するための端部補強を行なうか、あるいは側面からせん断力を介して荷重をかける方法が考案されてきた。また、試験中の曲げを防止するジグの適正化やEuler座屈を起さない長さ/厚さ比の選択がなされている。試長を短くするため積層板の厚さ方向の削り込みを行なう方法もある。極端に試長を短くすると、本来繊維が座屈することによって起るCFRPの破壊を抑制する結果を招来し、真の圧縮強さを表現できないとの解析例があり、種々の方法が発表されている。近年ASTM D3410の側面からの荷重導入方法の経験が積み重ねられCFRP一方向材についての標準的な試験方法になりつつある<sup>17)</sup>。ISOではGFRPにもこの方法を採用する方針をだしている<sup>18)</sup>。

これらの研究の結果を表3-2にまとめて示す。表中の区分は、試験片の形状と荷重の導入方法によって次のように分類した。

| 形 状                | 荷 重 導 入 方 法 |
|--------------------|-------------|
| I 短冊型              | A 上部端面から    |
| II 幅方向に削り込み（ダムベル型） | B 側面から      |
| III 厚さ方向に削り込み      |             |

本研究においてはIA-1, IA-2, IA-3, II, IIA, IIIA, IB-1について実験し、他の方法については文献の結果を引用して試験方法を比較検討した。



表 3-2 炭素繊維複合材料の圧縮試験方法

(1)

| 区分   | 試験片 | 圧縮ジグ  | 適用範囲                               | 備考  |
|------|-----|---|------------------------------------|---|
| I    |     | ASTM D695<br>キ字型<br><br>又はその変型                          | IA-1に対応する<br>弾性率の測定用<br>強度試験には適しない | Federal Test<br>Method Std. (14)<br>No. 406-1021<br>(22)<br>BMS 8-168 |
| IA-1 |     | ASTM D695<br>変型<br>                                     | 一方向材<br>織物材                        | BMS 8-168<br>タブはCFRP  |
| IA-2 |     |   | 一方向材<br>織物材                        | 東レ技術試料 (21)<br>CF04<br>タブはCFRP  |
| IA-3 |     | 使用しない<br>寸法はAerospatiale<br>仕様<br>(RAE仕様は<br>III A-2参照) | II Aに対応する<br>弾性率の測定用<br>強度試験には適しない | Aerospatiale (23)<br>RAE, BAe<br>鋼製補強具とエポキシ<br>樹脂で接着                  |

表 3-2 炭素繊維複合材料の圧縮試験方法 (2)

| 区分      | 試験片 | 圧縮ジグ      | 適用範囲                 | 備考                            |
|---------|-----|-----------|----------------------|-------------------------------|
| II      |     | ASTM D695 | 交差積層材<br>織物材         | (15)<br>ASTM D695             |
| II A    |     |           | 一方向材<br>交差積層材<br>織物材 | ASTM D695改良法 (25)<br>タブは鋼     |
| III A-1 |     | 使用しない     | IA-3強度試験用<br>一方向材    | Aerospatiale (23)<br><br>タブは鋼 |
| III A-2 |     | 使用しない     | IA-3強度試験用<br>一方向材    | RAE (28)<br><br>タブは<br>アルミ合金  |



表 3-2 炭素繊維複合材料の圧縮試験方法 (3)

| 区分      | 試験片 | 圧縮ジグ           | 適用範囲                                    | 備考  |
|---------|-----|----------------|---|---|
| IB-1    |     | ASTM D3410<br> | 一方向材<br>交差積層材<br>織物材には6.35mm<br>幅は小さすぎる | (17)<br>ASTM D3410<br>Celanese<br>タブはGFRPより<br>鋼がよい |
| IB-2    |     | IITRI<br>      |   | IITRI (16)  |
| III B-1 |     | ASTM D3410     | 一方向材                                    | RAE (27)<br>GFRPタブ<br>                              |
| 丸棒      |     |                | 一方向材                                    | Union Carbide (19)<br>圧潰防止に鋼の半球を<br>接着することがある       |
| サンドイッチ板 |     |                |   | Air Force Design<br>Guide (16)                      |

### 3.2.2 圧縮試験方法の比較実験

東レ株式会社においては、1970年頃Union Carbide社から丸棒試験片を用いる圧縮試験方法を導入した<sup>19)</sup>。丸棒の上下端部に半球型の鋼を接着し、球面座を用いて荷重を加える方法であるが、鉛直性がとり難いことと補強の鋼球とCFRPの接着破壊が起り易く、充分使いこなすに至らなかった。その後西岡らによってIA-2型の端部補強平板を用いる方法が開発され、東レの標準試験方法として採用されてきた(以下東レ法と呼称する)<sup>20)21)</sup>。1978年Boeing社、Aeritalia社、日本民間旅客機開発協会による767機の共同開発が契約され、Boeing社の材料試験方法が紹介され、圧縮試験方法としてFederal Test Method No. 406-1021を改良したIA-1型端部補強平板を用いる方法がもたらされた(以下BMS法と呼称する)<sup>22)</sup>。欧州ではAerospatiale社、British Aerospace社などが航空機用CFRPの研究グループACOTEGを結成し試験方法の標準化に取り組んでいたが、一方向材の圧縮についても一方向材の引張と同様厚さ方向に削り込みを入れた試験片を用い、端部は比較的大きい金属ブロックを接着することによって両端面の平行度を確保する方法を採用していた<sup>23)</sup>。Celanese社で開発された側面から荷重を導入する方法(1971)がASTM D3410として提携先の東邦ベスロン社に紹介されたのもこの頃である。このように種々の試験方法が考案された時代に当り、炭素繊維懇話会技術委員会としても標準化の必要性を感じ、会員5社によって各社試験方法の手合せを行った結果について述べる。

トレカT300と121℃硬化型エポキシ樹脂#2500の一方向ブリブレッグから作った一方向積層板を各社に配布し圧縮強さ及び弾性率を測定した。結果を表3-3に示す。試験条件の詳細及び破壊様相の報告がなく結果の考察はできないが、同一材料について弾性率は98GPaから112GPaと比較的一致した結果を与える。強さは910MPaから1410MPaと最高値は最低値の150%に達し試験方法の依存性が高い。この他に習熟の問題もあり、東レ測定値は他に比べて高い値を与えている。

東レ測定の詳細を表3-4に示す。同時にT300と177℃硬化型エポキシ樹脂#3601からの積層板についても実験を行ないマトリクス樹脂の寄与を検討したので、この結果を表3-5に示す。IA-1型(BMS法、端部補強)とIII A-1型(Aerospatiale法、厚さ方向削り込み)は2種の材料について同水準の圧縮強さ



を与える。しかしIA-2型(東レ法, 端部補強)は, IA-1型と基本的には同一型式であり, 補強部の応力集中防止のための工夫がしてあるにも拘らず, 他の方法による強さの70%(#2500樹脂), 50%(#3601樹脂)を与えるにすぎない。この理由について考察する。

第一に習熟の効果がある。本実験の3種の試験方法の中でIA-1型は多くの経験を積んでいるが, IIIA-1型は今回が初めて, IA-2型は何度か実施したものの習熟が不十分でコツを握むところには至っていない。ちなみに西岡らは本実験で用いたのと同様のCFRP一方向材(マトリクス樹脂として#3601の代りに類似の#3150を使用)についてIA-2型で圧縮強さ1420 MPa(圧縮弾性率133 GPa,  $V_f$  70%)を得ており, 正しく測定すると他の方法と同水準の強さが発現される可能性を示している。

第二にコツを握むという点で試験片形状が問題になる。IA-1型はASTM D695に規定の曲げ防止ジグとこのジグを直角に保持するためのL型ジグを用いる。ジグのタテ, ヨコは70 mm×40 mmであり, 上部クロスヘッドに取りつけた載荷アンビルの直径とジグの対角線を略々同一にしてあるため, 荷重の軸を試験片の中心に定めやすい。IIIA-1型は端部補強金具としてタテ・ヨコ方法が10 mm×50 mmと大きく, 試験片の位置決めがしやすい。ところがIA-2型は8 mm×12.5 mmと小さく, 試験片を目測でセットするときにどうしても荷重軸から外れがちになると考えられる。

第三に試長の点がある。IIIA-1型は試験片の中央を削つて薄くしてあり試長は1 mm以下, IA-1型は4.8 mmに対し, IA-2型及びIA-3型(Aerospatiale弾性率測定用試験片, 削り込みなし)は10 mmである。西岡らはIA-2型試験片形状の決定に当りEulerの座屈の発生を考慮している。しかし, GehaniはIA-2型について試長5 mmと10 mmの比較を行ない, 10 mmで1160 MPaに対し5 mmで1340 MPaを得ており, 試長10 mmでは曲げの発生とそれに続いて起る座屈の影響のあることを明らかにしている<sup>24)</sup>。

以上に述べた通り試験方法の比較には, 習熟の効果, 試験片のセットの仕方, 適切なジグの工夫, 曲げ及びEuler座屈の有無の調査など多くの点を加味して行う必要があることが分つた。3種の試験方法の比較からはIA-1型BMS法が好ましいと云える。

表 3-3 圧縮試験方法の手合せ結果

| 材 料 | ト レ カ T 300 - # 2500 |             | Aerospatiale |      | Federal |      | ASTM D695 |             |
|-----|----------------------|-------------|--------------|------|---------|------|-----------|-------------|
|     | $V_f$ 60%            |             | IA-3         |      | IA-2    |      | II又はIIA   |             |
| 試験者 | 弾性率                  | 強さ          | 弾性率          | 強さ   | 弾性率     | 強さ   | 弾性率       | 強さ          |
| A   | 112                  | 1410        | 98           | 1010 | 106     | 1220 | 1410      | —           |
| B   | —                    | —           | —            | —    | 126     | —    | 940       | —           |
| C   | —                    | —           | —            | —    | 113     | —    | 1130      | —           |
| D   | —                    | —           | —            | —    | —       | —    | —         | 1110        |
| E   | —                    | 870<br>~930 | —            | —    | —       | 108  | —         | 960<br>~980 |

A: 東レ

(炭素繊維懇話会)



表 3-4 3 種の試験方法の比較結果

T 300/＃2500 一方向材

| 材 料  | トレカ T 300 - 2500 |      |      |      | V <sub>r</sub> 60% |      |         |
|------|------------------|------|------|------|--------------------|------|---------|
| 方 法  | B M S            |      | 東 レ  |      | Aerospatiale       |      |         |
| 項 目  | 弾性率              | 強 さ  | 弾性率  | 強 さ  | 弾性率                | 強 さ  | 強 さ     |
| 試験方法 | I                | IA-1 | IA-2 | IA-2 | IA-3               | IA-3 | III A-1 |
|      | GPa              | MPa  |      |      |                    |      |         |
| 1    | 112              | 1360 | 110  | 1060 | 110                | 1190 | 1420    |
| 2    | 118              | 1440 | 100  | 950  | 113                | 1220 | 1530    |
| 3    | 108              | 1490 | 98   | 950  | 107                | 1120 | 1400    |
| 4    | 114              | 1250 | 98   | 1030 | 102                | 1200 | 1320    |
| 5    | 112              | 1380 | 95   | 1050 | 104                | 1250 | 1540    |
| 6    | 110              | 1390 | 94   | 930  | 111                | 1340 | 1460    |
| 7    | 111              | 1470 | 99   | 1030 | 100                | 1240 | 1270    |
| 8    | 106              | 1520 | 94   | 930  | 104                | 1190 | 1390    |
| 9    | 112              | 1380 | 97   | 1010 | 107                | 1240 | 1410    |
| 10   | 118              | —    | 100  | 1010 | 101                | 1230 | —       |
| 平均値  | 112              | 1410 | 98   | 1010 | 106                | 1220 | 1410    |

表 3-5 3 種の試験方法の比較結果

T 300/＃3601 一方向材

| 材 料  | トレカ T 300 - 3601 |      |      |      | V <sub>r</sub> 60% |         |
|------|------------------|------|------|------|--------------------|---------|
| 方 法  | B M S            |      | 東 レ  |      | Aerospatiale       |         |
| 項 目  | 弾性率              | 強 さ  | 強 さ  | 強 さ  | 強 さ                | 強 さ     |
| 試験方法 | I                | IA-1 | IA-2 | IA-3 | III A-1            | III A-1 |
|      | GPa              | MPa  |      |      |                    |         |
| 1    | 122              | 1600 | 750  | 1450 | 1560               |         |
| 2    | 133              | 1590 | 570  | 1030 | 1710               |         |
| 3    | 127              | 1680 | 840  | 1110 | 1560               |         |
| 4    | 125              | 1670 | 850  | 1260 | 1520               |         |
| 5    | 130              | 1620 | 830  | 1010 | 1630               |         |
| 6    | 138              | 1640 | 860  | 1430 | 1660               |         |
| 7    | 125              | 1670 | 710  | 1140 | 1630               |         |
| 8    | 127              | 1600 | 700  | 1280 | 1690               |         |
| 9    | 133              | 1610 | 780  | 1320 | 1590               |         |
| 10   | 130              | 1530 | 710  | 1360 | 1560               |         |
| 平均値  | 128              | 1620 | 760  | 1250 | 1610               |         |

## 3.2.3 ダムベル型試験片の問題点

ASTM D 695 (Ⅱ型, 幅方向に削り込んだダムベル型) を CFRP 一方向材の試験に用いたときの問題点は先に述べたが, この試験片を改良したⅡA型について試験した。

試験片形状及びジグは表 3-3 に示した通り, D 695 ダムベル試験片を伸長し両端部に 80 mm の鋼の補強板を接着したもので, 端面は研削し平行度を保つ。中央部に幅方向に削り込みがある。ジグは L 型鋼, 試長部の曲げ防止具, 端部を保持し補強板の剝離を防止するためのキャップから成っている。実験に用いた試料の明細を表 4-6 に示す。

表 3-6 圧縮試験用試料の明細

| 炭素繊維  | マトリクス樹脂 | 硬化温度   | 硬化樹脂の特徴                      |
|-------|---------|--------|------------------------------|
| T 300 | ＃2580   | 121 °C | コキユア用でやわらかい                  |
| T 300 | ＃3601   | 177 °C | ラミネート用でかたく脆い                 |
| T 700 | ＃3630   | 177 °C | ラミネート用であるが, 2580 に近いやわらかさをもつ |

やわらかさ, かたさは定量化し得ないが, 硬化樹脂の引張弾性率よりもむしろ延性, 靱性を表わすもので CFRP の成型時にブリードアウトした樹脂硬化物を曲げてみて, 脆いかどうかを感覚的に表現したものである。

ⅡA型 (D 695 改良法), ⅠA-1型 (BMS 法) 及び ⅠB-1型 (ASTM D 3410 法側面荷重導入) によつて得られた結果を表 3-7 に示す。ダムベル形状をしたⅡA型は, 他の 2 法と比較すると T 300 - 2580 (室温) 及び T 300 - 3630 (高温) の圧縮強さが低く, マトリクス樹脂がやわらかくなると強度低下することが推察される。ⅡA型について特異な破壊様相が観察されたので, この点とあわせて理由を考察する。

(1) T 300 - 3601 系 — 荷重が約 10 kN (1000 kgf) で, 小さい音をたて, R 加工部分でタテ方向割れを生ずる。そのまま荷重をかけ, 約 45 kN で主としてタブのど



く近くで座屈を起して破壊する。R加工部分のタテ割れが進行しており、ダムベルの両端部分には力がかからないため、この部分はこわれず、中央の12.7 mm部分のみで破壊する。ダムベル型に削り込んで荷重がゲージ部分にかかるように工夫されているが、現実には12.7 mmの短冊型試験片を用いたのと同じ結果になっている。また、曲げ防止ジグとタブの間が数mmあいており、ここに曲げがかかり易い形になっている。

- (2) T300-#2580系—#3601系のようなタテ割れは生じないが、約25 kNでR加工部分から斜に破壊が起り切損する。R加工部分に研削時の小さい刃物の傷があるので、これをサンドペーパーで磨いて平滑にしても、強さ向上には効果がなかった。また、タテ割れの発生が強さに関係するとの考え方で、積極的にR加工部分にナイフで割れ目を入れて試験した。結果を表3-8に示す。割れ目を入れると幾分向上するが、IA-1, IB-1型によつて求めた値には到達しない。

次に測定温度についてみると、高温側では斜に破壊して低い値を、 $-54^{\circ}\text{C}$ では#3601と同様に、R加工部にタテ割れを生じ、タブ近傍でこわれ、高い値を与えることが分つた。樹脂のかたさが関係している(表3-9)。

- (3) T700-#3630系— $23^{\circ}\text{C}$ 測定ではT300-#3601系と同様の破壊様相を示すが、水分を1%含んだ状態で $120^{\circ}\text{C}$ 測定ではマトリックス樹脂が軟化するため、T300-#2580系でみられる斜め破壊が起る。

以上の状況を図3-3に示す。このように幅方向に削り込みをすると曲線から直線への変曲点附近に応力が集中し、かたく脆いマトリックスの場合には荷重軸に対し斜め方向の分力がCFRPの $90^{\circ}$ 方向引張強さ、あるいはせん断強さ以上となつてタテ割れを生ずる。またやわらかく靱性のあるマトリックスの場合には、亀裂の斜め方向伝播が優先して斜め切断を起し正常な圧縮破壊を起さないことが分る。かたいマトリックスの場合でも、破壊はゲージ内ではなく曲げ防止当て板のない部分で起ることから、ジグ構造上の問題があると考えた。また、タブの材質、タブとCFRPの接着力の大小に原因を求める意見もあり、タブを鋼からCFRPに変更し、タブ接着時の熱応力の減少を試みたが効果はなかった。接着剤としてAF-126(3M)の代りにシアノアクリレート系を用いると、ゲージ内破壊が起るようになる(表3-10)。高い圧縮荷重がかかり、しかもタブとCFRPが強固に接着していると、タブ近傍の曲り易い部位で壊れざるをえないが、やや低目の接着力になるとタブ内での滑りが起り、試験片全体に荷

重がかかるように働くのであろうか。

幅方向に削り込んだ試験片は、応力集中点を作っているのに等しく、一方向積層板の試験には適していないと結論できる。本実験に用いたのと同じ材料について、宮部もD695改良法(IIA型、文献25ではD695 Doubler法と呼称)、BMS法(IA-1型、D695 Modify法と呼称)、D3410法(IB-II型)の比較を行い、ここで得られたのと同じ結論を得ている<sup>25)</sup>。



表 3-7 ダムベル型 (IIA) と短冊型 (IA, IB) の比較結果

| 炭素繊維 | マトリクス繊維 | V <sub>f</sub> | 試料<br>乾 湿   | 測定<br>温度 | 圧縮強さ (MPa)            |              |                       |
|------|---------|----------------|-------------|----------|-----------------------|--------------|-----------------------|
|      |         |                |             |          | ASTM<br>D695改良<br>IIA | BMS<br>IA-1  | ASTM<br>D3410<br>IB-1 |
| T300 | #3601   | 64             | 乾           | 23℃      | 1450<br>n=10          | —            | 1560<br>n=10          |
| T300 | #2580   | 55             | 乾           | 23℃      | 720<br>n=9            | 1220<br>n=30 | 1060<br>n=5           |
| T700 | #3630   | 60             | 乾           | 23℃      | 1610<br>n=5           | 1530<br>n=5  | —                     |
|      |         |                | 乾           | 120℃     | 840<br>n=5            | 1290<br>n=5  | —                     |
|      |         |                | 湿<br>水分1.0% | 120℃     | 620<br>n=5            | 950<br>n=5   | —                     |

表 3-8 圧縮強さに及ぼす割れ目の効果  
(T300 - #2580)

| V <sub>f</sub> | 測定温度 | 割れ目なし   | 割れ目あり   |
|----------------|------|---------|---------|
| 54%            | 23℃  | 720 MPa | 970 MPa |

表 3-9 圧縮強さに及ぼす測定温度の効果  
(T300 - #2580)

| V <sub>f</sub> | 測定温度 | 割れ目なし    |
|----------------|------|----------|
| 54%            | 85℃  | 560 MPa  |
| "              | -54℃ | 1150 MPa |



表 3-10 圧縮強さに及ぼすタブ接着剤の効果 (T 300 - # 3601)

| 接 着 剤          | エポキシ接着剤 | シアノアクリレート接着剤 |
|----------------|---------|--------------|
| T 300 # 3601 乾 | 25℃測定   | 1250 MPa     |
|                | タブ附近破壊  | 9/10         |
|                | ゲージ内破壊  | 1/10         |
|                |         | 8/11         |

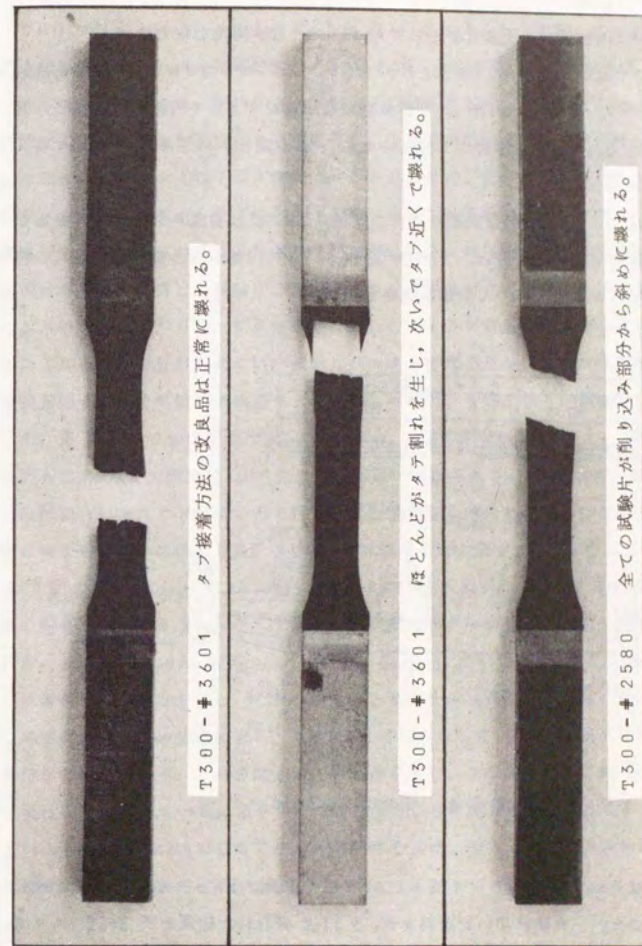


図 3-3 ASTM D 695 改良法 II A 型試験片の破壊様相



### 3.2.4 ASTM D3410法の評価

CFRP 一方向材の圧縮試験方法として Celanese 社が開発した方法が ASTM D3410 として標準化され、DIN がこれにならい、ISO では GFRP への適用を検討している<sup>18), 26)</sup>。また、ASTM D30 委員会では圧縮ジグとして円錐型の他に三角錐型を用いる改良法の追加を検討中と伝えられる。わが国においても JIS 原案に本方法が採りあげられた。

この方法は、CFRP の引張試験の場合と同様 GFRP 又は金属タブを端部に接着して補強した短冊型試験片を用い、2 分割円錐型ジグと外円筒からなる圧縮自緊式の特殊な装置を用いる。図 3-4 に装置の概略を示す。

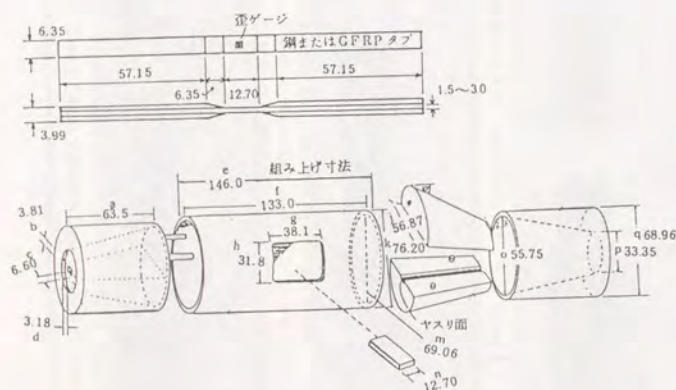


図 3-4 ASTM D3410 ジグ

本研究では D3410 法 (IB-1 型) と BMS 法 (I 及び IA-1 型) の比較を通じて評価を行った。実験に用いた試料を表 3-11, 得られた結果を表 3-12 に示す。

圧縮弾性率については T400, AS4 では BMS 法が数パーセント高目であり、T800 では逆に数パーセント低目である。圧縮強さについてはいずれの場合にも BMS 法が高い値を与える。この理由について考察する。

BMS 法については、補強用タブ CFRP 材の厚さを左右同一にすること、上下両端面の平行度に特に留意しフライス加工によつて仕上げ、 $5/100\text{ mm}$  以下の精度を保つようにしているし、各コーナの角度も  $90^\circ \pm 25'$  にあることを確認している。圧縮ジグの床面の水平、凸凹の実測結果は  $6/1000\text{ mm}$ 、床面と垂直面のなす角度  $90^\circ \pm 02'$  と極めて高精度である。試験片をキ字型ジグの間に置き軽くネジを締める。締め方は試験片の自由な動きを拘束しない程度とし、上部に突出している部分に触れたとき左右に振れ、自然にジグの下面に密着することが必要で、このようにして架台、ジグ、試験片の荷重軸に対する鉛直性と上下両端面の平行性を確保する。一方 D3410 法は、試験片を 2 分割円錐ではさみ凹円錐ジグに押し込み、外円筒をかぶせたのち、材料試験機に置き軽く負荷して試験片の鋼製タブとジグ内面のヤスリ目を喰い込ませる。しつかり喰い込んでから徐々に荷重をかける。このように試験片の固定の過程に任意性があり鉛直性の保証がしにくい。試験片のセットの仕方及び鉛直性が圧縮強さにどの程度影響するかを実験的に検証するのは難しいので、2 法の個々の測定値の比較を試みた。表 3-12 の全測定値は 82 点  $\times$  2 あり、ASTM 法が BMS 法より高いもの 6 点、低いもの 76 点と圧倒的に BMS 法の方が高い値を与える。この結果から ASTM 法では試験片のセットが密室内で行なわれ任意性があるため低強度になるとは言えず、別の理由を考える必要がある。BMS 法は試長  $4.8\text{ mm}$  (厚さ  $1.2\text{ mm}$ ) であるのに対し、ASTM D3410 法は試長  $12.7\text{ mm}$  (厚さ  $2.0\text{ mm}$ ) と試長が長く 3.2.2 で経験した座屈の影響を無視できない。そこで試験片の表裏に歪ゲージを貼り荷重-歪線図を測定した。T800-#3630 系についての結果を図 3-5 に示す。BMS 法の場合 0.3% までは表裏同一の挙動を示し、これを越えると僅かながら表裏の変形量に差はあるものの両面共圧縮を受け破壊に至る。ASTM D3410 法も 0.4% までは表裏共均等に圧縮負荷を受けているが、これを越えると表裏差を生じ、0.6% で曲げに転じ A 面は圧縮、B 面は引張変形している。歪が 1% に達したところで座屈を起して破壊すると考えてよい。BMS 法と ASTM 法の 2 法の圧縮強さの差は、主として試長の差に起因する破壊様式の違いにあると説明できる。



表 3-11 圧縮試験用試料の明細

| 炭素繊維   | マトリクス樹脂          | 硬化温度   | 硬化樹脂の特徴                    |
|--------|------------------|--------|----------------------------|
| T 400  | # 3620           | 177 °C | ラミネート用, やわらか目              |
|        | # 3501           | 177 °C | TGDDM-DDS を主成分とするかたい脆い樹脂*  |
|        | # 3620<br># 3501 |        |                            |
| AS 4** | # 3620<br># 3501 |        |                            |
| T 800  | # 3630           | 177 °C | ラミネート用高伸度・高靱性<br>性でやわらかい樹脂 |

\* ) テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(エポキシ樹脂)-4,4'-ジアミノジフェニルホン(硬化剤)

\*\* ) Hercules 社 高強度炭素繊維, T 400 と略同一性質

表 3-12 D3410 法 (IB-1 型) と BMS 法 (I/IA-1 型) の比較

| 試 験 方 法 |           |                     | D 3 4 1 0               |                  | B M S     |         |  |
|---------|-----------|---------------------|-------------------------|------------------|-----------|---------|--|
|         |           |                     | I B - 1                 |                  | I I A - 1 |         |  |
| 炭素繊維    | マトリクス樹脂   | V <sub>f</sub><br>% | 試 験 材 料<br>乾 湿<br>(水分%) | 測 定<br>温 度<br>°C | 弾 性 率     | 強 さ     |  |
|         |           |                     |                         |                  | GPa       | MPa     |  |
| T 4 0 0 | # 3 6 2 0 | 6 0                 | 乾                       | 2 3              | 1 1 7     | 1 4 7 0 |  |
|         |           |                     | 乾                       | 8 5              | —         | 1 3 4 0 |  |
|         |           |                     | 湿                       | 8 5              | —         | 1 0 4 0 |  |
|         |           |                     | (0.9)                   |                  |           |         |  |
|         |           |                     |                         |                  |           |         |  |
|         | # 3 5 0 1 | 5 9                 | 乾                       | 2 3              | 1 2 3     | 1 5 0 0 |  |
|         |           |                     | 乾                       | 8 5              | —         | 1 3 2 0 |  |
|         |           |                     | 湿                       | 8 5              | —         | 1 2 2 0 |  |
|         |           |                     | (1.0)                   |                  |           |         |  |
|         |           |                     |                         |                  |           |         |  |
| A S 4   | # 3 6 2 0 | 5 8                 | 乾                       | 2 3              | 1 1 3     | 1 2 7 0 |  |
|         |           |                     | 乾                       | 8 5              | —         | 9 3 0   |  |
|         |           |                     | 湿                       | 8 5              | —         | 8 1 0   |  |
|         |           |                     | (0.7)                   |                  |           |         |  |
|         |           |                     |                         |                  |           |         |  |
|         | # 3 5 0 1 | 5 8                 | 乾                       | 2 3              | 1 1 7     | 1 5 2 0 |  |
|         |           |                     | 乾                       | 8 5              | —         | 1 2 9 0 |  |
|         |           |                     | 湿                       | 8 5              | —         | 1 0 6 0 |  |
|         |           |                     | (0.8)                   |                  |           |         |  |
|         |           |                     |                         |                  |           |         |  |
| T 8 0 0 | # 3 6 3 0 | 6 2                 | 乾                       | 2 3              | 1 5 5     | 1 5 5 0 |  |
|         |           |                     |                         |                  | 1 4 6     | 1 6 0 0 |  |



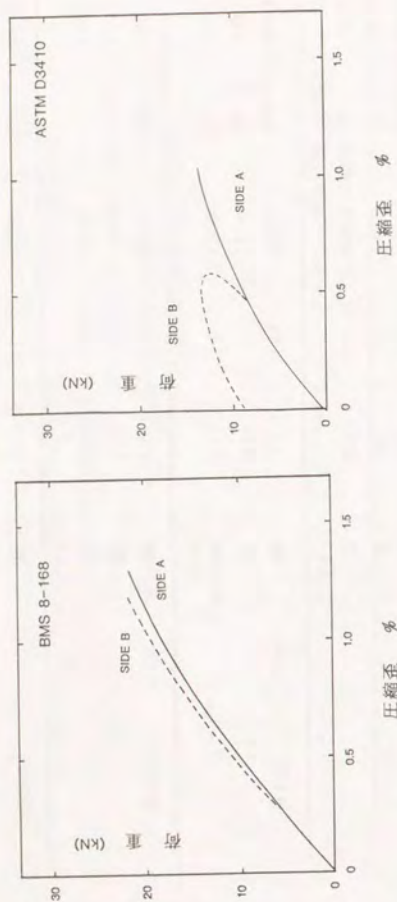


図 3-5 試験片表裏の応力 - 歪関係

### 3.2.5 試験方法間の比較

以上に述べたのと同様の試験方法の比較がWoolstencroftら及びAdsitの研究があり、これらを引用して総合的な対比を試みる。

本研究の結果及び文献値をまとめて表 3-13 に示す。

(1) Woolstencroftらは、IA-1型(BMS)、IB-1型(ASTM D3410)、ⅢA(RAE)、ⅢB(厚さ方向に削り込み試験片、側面荷重導入)を比較評価すると共に有限要素解析を行い、次の結論を得ている(表 3-13 中No 1行のデータ参照)<sup>27)</sup>。

IA-1型：強さ 1440 MPa,  $\sigma$  91 MPa, CV 6.3%, 設計強さ 1170 MPa<sup>\*</sup>。平均値は妥当な値を与えるが、バラツキが大きいため統計処理すると低い値しか与えない。曲げ防止当て板の当り具合が安定しないため、バラツキが大きくなる。また、試験片の構造上かなり大きい 90° 方向応力が働くものと思われる。このため繊維の微少座屈を起しにくくしている可能性がある。

IB-1型：強さ 1270 MPa,  $\sigma$  128 MPa, CV 10.1%, 設計強さ 880 MPa と低目の値しか与えないので、この方法は好ましくない。

ⅢA型：厚み方向に削り込んだ短冊型試験片を、アルミ合金ブロックに接着したもの。強さ 1400 MPa,  $\sigma$  29 MPa, CV 2.1%, 設計強さ 1310 MPa。強さは妥当な値であり、バラツキも小さく、設計強さは高い。構造上2次的に働く応力は小さく、従つて繊維の微少座屈の発生を阻害することもなく、真の値を与える。この試験片形状が最も好ましい。しかし、試験片の製作、試験には細心の注意を払わないと曲げ力が生じる。わずか 1.5° の配列不整が幅方向にあると正常な強さの 50% に低下するし、厚さ方向では 20% の低下が起る。

ⅢB型：強さ 1840 MPa,  $\sigma$  110 MPa, CV 6%, 設計強さ 1510 MPa と、もつとも高い値を与える。しかし、圧縮負荷時に 90° 方向、周方向に大きい応力が発生するため繊維の微少な座屈を抑止する作用があり、真の圧縮強さより高目の値がでる。この方法も好ましくない。

\* (平均値 - 3 $\sigma$ ) として求められている。



表 3-13 圧縮試験方法の比較結果一覧  
(圧縮強さ, 単位: MPa)

| No | 文 献 | 試 験 片<br>形 状 | 短 冊 型       |            |                         |                       |               | ダ ム ベ ル 型          |                   | 厚 さ 方 向 削 り |      | ハニカム<br>サンド<br>イツチ |
|----|-----|--------------|-------------|------------|-------------------------|-----------------------|---------------|--------------------|-------------------|-------------|------|--------------------|
|    |     |              | IA-1<br>BMS | IA-2<br>東レ | IA-3<br>Aerosp<br>atial | IB-1<br>ASTM<br>D3410 | IB-2<br>IITRI | II<br>ASTM<br>D695 | IIA<br>D695<br>改良 | IIIA<br>BAe | IIIB |                    |
| 1  | 34  | XAS-914      | 1440        | —          | 1020                    | 1270                  | —             | —                  | —                 | 1400        | 1840 | —                  |
| 2  | 22  | AS-3501      | —           | —          | —                       | 1420                  | —             | 950                | —                 | —           | —    | 1350               |
| 3  | 22  | T300-5208    | —           | —          | —                       | 1720                  | 1310          | —                  | —                 | —           | —    | 1530               |
| 4  | 22  | T300-934     | —           | —          | —                       | 1610                  | 1490          | —                  | —                 | —           | —    | —                  |
| 5  | *   | T300-#2500   | 1410        | 1010       | 1220                    | —                     | —             | —                  | —                 | 1410        | —    | —                  |
| 6  | *   | T300-#3601   | 1620        | 760        | 1250                    | —                     | —             | —                  | —                 | 1610        | —    | —                  |
| 7  | 26  | T300-#3150   | —           | 1420       | —                       | —                     | —             | —                  | —                 | —           | —    | —                  |
| 8  | *   | T300-#3601   | —           | —          | —                       | 1560                  | —             | —                  | 1450              | —           | —    | —                  |
| 9  | 32  | "            | 1520        | —          | —                       | 1520                  | —             | —                  | 1490              | —           | —    | —                  |
| 10 | *   | T300-#2580   | 1220        | —          | —                       | 1060                  | —             | —                  | 720               | —           | —    | —                  |
| 11 | 32  | "            | 1130        | —          | —                       | 1180                  | —             | —                  | 900               | —           | —    | —                  |
| 12 | *   | T700-#3650   | 1530        | —          | —                       | —                     | —             | —                  | 1610              | —           | —    | —                  |
| 13 | 32  | "            | 1520        | —          | —                       | —                     | —             | —                  | 1180              | —           | —    | —                  |
| 14 | *   | T400-#3620   | 1630        | —          | —                       | 1550                  | —             | —                  | —                 | —           | —    | —                  |
| 15 | *   | T800-#3650   | 1670        | —          | —                       | 1710                  | —             | —                  | —                 | —           | —    | —                  |

\* : 本研究の結果

(2) AdsitはASTM D30委員会における研究成果を報告している。ここではII型 (ASTM D695), IB-1型 (ASTM D3410 Celanese型円錐ジグ)

IB-2型 (Illinois Institute of Technology Research Institute 型三角錐又はピラミッド型ジグ), ハニカムサンドイツチ板の曲げによる方法を比較し, ASTM D3410の改正案をつくることを目的としている<sup>16)</sup>。

IB-1型: T300-5208 強さ 1720 MPa

(No.3, No.4 T300-934 # 1610 # 参照)

T300-5208の場合, 試験片に不具合のものが有り, 3点中1点異常に低い値が含まれており, バラツキの大きい原因になっている。この方法は良好であるが, 試験片のつかみ部分が部厚く仕上ると, 円錐がしつかり試験片を把持できないので, 試験を失敗するおそれがあると指摘している。

IB-2型: T300-5208 強さ 1310 MPa

(同上) T300-934 # 1490 #

ピラミッド型自緊ジグを用いても良好な結果が得られるから, このIITRI型もASTM D3410に加えるのが好ましいとしている。

IB-1型に比べ2種のCFRPで25% 7%低い値を与えるが, この差は余り問題にしていない。

II型 : 強さ 950 MPa,  $\sigma$  113 MPa

(No.2参照) 破壊は層間剝離又はせん断によつて起る。値の低いのは, 端部の問題ではなくゲージ長が長いためである。また, 成型時の糸の乱れが原因となつて局所に応力が集中し, 低い荷重で破壊が起ることもありうる。破壊状況の写真が2点示されているが, そのなかの1点はT300-#2580 (No.10), T400-#3620 (No.12) でみられるR加工部から圧縮方向に垂直に起る破壊と類似している。この方法はCFRPのようなACMには適しないと結論している。

ハニカム : T300-5208 強さ 1530 MPa

サンドイツチ板

破壊は圧縮側で起り, 座屈ではなくせん断支配とみられる。この方法で得られる値は, IB型と同レベルであり, この方法もASTM D3410に加えることが提案されている。



IB-1型をWoolstencroftは強さが低目にでるとして、高い評点を与えていないが、最近のRAEの材料試験法をみると、この方法が採用されており、再評価されたものといえる<sup>28)</sup>。ただし試験片寸法は幅10mm、厚さ1mm、全長110mm、ゲージ長10mm、タブ長50mm。

表3-13から結論としてBMS法(IA-1型)、ASTM D3410(IB-1型)、Aerospaciale法及びBAe法(ⅢA型)がCFRP方向材の圧縮試験方法として適していると云える。夫々についてのコメントを述べると、

IA-1型：試験片の作製、とくに上下端面の仕上げに注意を要するが、再現性のよい方法である。弾性率を別の短冊型試験片(I型)で求める必要がある。さもないと、4.8mmのゲージ長に2mmの歪ゲージを貼らなければならない、こまかい作業で精度上の不安が残る。

IB-1型：円錐ジグの把持方法の任意性に不安がある。試験にかかるまでのセット、位置決めは手間どる。-54℃測定時に氷が付着して滑りが悪くなることもある。幅が6.4mmと狭く、織物材で糸のゆがみがあつた場合など幅に入らぬことがある。鋼タブを切断するため工具の損耗が著しい。ピラミッド型ジグ(IB-2型)は興味がある。

ⅢA型：厚さ方向の削り込み加工の経験に乏しいのでコメントしにくい、手間がかかる。表裏の削り込み中心の僅少のズレの影響に不安がある。1.5°のズレでも強さが大幅低下するといわれるが、この管理はむづかしい。弾性率用試験が別(IA-3型)であるのも繁雑。破壊歪が測定できない。

このようなことから、当面IA-1型(BMS)、IB-1型(ASTM D3410)のいずれか又は両方が推せられる。IB-1型については試長の検討の必要がある。

以上の知見は、CFRP圧縮試験方法に関するJIS原案作成のための調査研究分科会に、参考資料として提出した。

### 3.3 繊維含有率試験方法

#### 3.3.1 繊維含有率試験方法の概要

CFRPの密度、板厚、比熱、熱伝導率、熱膨張係数、電気伝導性、機械的性質などのほとんど全ての性質は、その中に含まれる炭素繊維の含有率に依存する。繊維含有率の正確、迅速、安全な測定方法を確認することは、CFRPの物性試験のなかでもつとも重要であると云つても過言でない。筆者らはGFRPの繊維含有率測定に都市ガス炎による加熱を用いており可燃性エポキシ樹脂マトリクス除去に燃焼法が有用であること、ガス炎中は無酸素の不活性状態であること、炭素繊維が不活性気体中で高温においても安定であることなどの知見を組合せ、CFRP試験片をガス炎中で直接加熱分解する繊維含有率試験方法を考案した<sup>29)</sup>。

GFRPの繊維含有率は、試験片をルツボの中でガスバーナーの炎で加熱しマトリクス樹脂を熱分解し、分解ガスを燃焼除去し残渣質量を秤量して求める<sup>30)</sup>。CFRPに対しても同様の方法が適用でき、高強度型の炭化系には380℃、高弾性率型の黒鉛系には430℃<sup>31)</sup>又は400℃で16乃至24時間加熱するとの記述がある<sup>32)</sup>。しかし炭素繊維は空気中で加熱すると300℃においても重量減少があることから<sup>33)</sup>、この方法はCFRPには利用できない。

現在CFRPの炭素繊維含有率の測定に広く用いられている方法は、炭素繊維の耐薬品性が優れていることを利用して、濃硝酸または濃硫酸-過酸化水素中で加熱して樹脂成分だけ選択的に分解する方法である<sup>34)~36)</sup>。酸無水物系硬化剤を用いたエポキシ樹脂マトリクスにはエチレングリコール-カ性カリを分解液に用いることもある<sup>35)</sup>。酸化性酸を分解液に用いる場合には、空气中加熱の場合と同様に炭素繊維の劣化の起ることに注意する必要がある<sup>37)</sup>。化学的分解による方法の他に炭素繊維の電気伝導性に着目し、CFRP試験片の抵抗測定によつて繊維含有率を測定する方法も標準化されている<sup>38)</sup>。補強繊維の仕込量から計算で求めることも実用されており、使用したブリグ中の単位面積当りの繊維重さ $W$ ( $g/cm^2$ )、繊維の密度 $\rho_f$ ( $g/cm^3$ )と、得られたCFRP積層板の厚さ $t$ ( $cm$ )から、式(3.1)によつて算出することができる。



$$\text{繊維体積含有率 } V_f = \frac{\frac{W}{\rho_f}}{t} \times 100 (\% \text{ vol}) \dots\dots\dots (3.1)$$

また、マトリクス樹脂硬化物の密度  $\rho_m$  を測定し、CFRP にボイドがないと仮定して、CFRP の密度から  $V_f$  を推算することがある。

### 3.3.2 実験方法

本実験は、炭素繊維トレカ T300 とエポキシ樹脂エポコート 828-BF<sub>3</sub> MEA から作製した CFRP を試料に用いた。この樹脂は、ガス焰中で完全に燃焼し、残渣のないことを確認した。

ガス焰中燃焼法の操作は、次の通り行つた。

- (1) 0.2 ~ 0.4 g の CFRP 試験片を切りだし、表面をサンドペーパーで研磨して平滑にする。完全に燃焼させるためには、厚さは 4 mm 以下とした。
- (2) 試験片の密度を測定する ( $\rho_c$ )。
- (3) 試験片の質量を 0.0001 g まで精秤する ( $W$ )。
- (4) 試験片をニクロム線で図 3-6 に示すようにしぼる。ニクロム線こみの試料の質量を精秤する ( $W_1$ )。
- (5) ブンゼンバーナに点火し、炎の高さを 15 ~ 20 cm にしてから徐々に空気を入れ、還元炎 (青い炎) の高さが約 2 cm になるように調節する。
- (6) 試験片のニクロム線部分をピンセットでつかみ、バーナの還元炎の少し上の部分に、炎の中にすつぽり入るように入れる。図 3-6 参照。
- (7) 5 ~ 20 秒で黒い煤をだして大部分の樹脂が燃えつきる。そのまま加熱し試験片の下面を赤熱に至らしめ、次いで反転させ他の面を赤熱させる。加熱時間は、約 1 分とする。
- (8) 試験片を炎から取り出し、金属板上置いて室温まで急冷する。
- (9) ニクロム線でしぼつた燃焼後の試験片の質量を精秤する ( $W_2$ )。

繊維含有率は式 (3.2) , (3.3) によつて算出する。

$$\text{繊維質量含有率 } W_f = \frac{W - (W_1 - W_2)}{W} \times 100 (\% \text{ wt}) \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\text{繊維体積含有率 } V_f = \frac{W - (W_1 - W_2)}{W} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f} \times 100 (\% \text{ vol}) \dots\dots\dots (3.3)$$

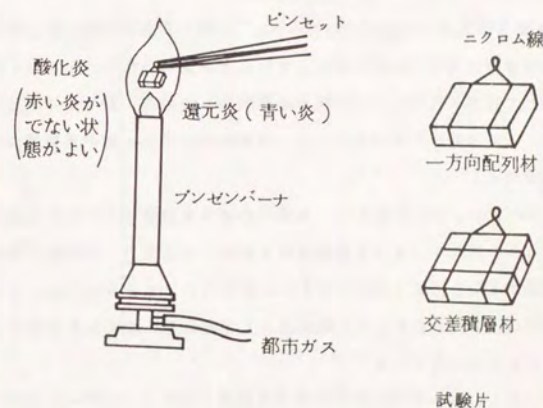


図 3-6 ガス焰中燃焼法の説明図



### 3.3.3 結果と考察

炭素繊維及びCFRPの炎の中の滞留時間と質量の変化の様子を図3-7に示す。繊維は2分までは減量しないが、それ以上加熱を続けると徐々に質量が減ることが観察される。炎の温度が800～900℃であり、実測はしていないが少量の酸素の残留による酸化が起つていると考えてよい。一方CFRPは、数十秒間にマトリクス樹脂のほとんど全てが燃焼してしまう。従って1～2分の滞留が、繊維の減量なく樹脂が分解に適していることが明らかになった。

次にCFRPを縛る金属線の材質についてみた。常識上白金が耐酸化性上好ましいことが分り、事実炎中に入れても何ら変化しないことが認められる。しかし、非常に高価である。そこで容易に入手しうる材料を比較検討した結果、鉄や銅は酸化に伴う質量増加が著しくこの目的にかなわないこと、発熱体用ニクロム線が質量増がなく好適であることが分つた。

炭素繊維は、600℃以上では自然する。試験片の炎中処理後すみやかに繊維塊を冷却しないと燃えるか、燃えないまでも酸化損耗を起す。そこでバーナの隣に鉄板を置き、この上で冷却することにより熱がすみやかに除去されることを知つた。この点について植村と阿部は、燃焼後ただちに水中に投入して冷却し、次に水を乾燥する方法がより好ましいことをみつけている<sup>41)</sup>。

この方法を用いると、炎の中で試験片の端の単繊維が燃えて火の粉状になって飛散すること及び燃焼後の試験片表面に薄く煤が付着することがみられる。このため、直観的に精度が低いと理解される場合もある。実際は計量にかからない程度の質量であり、問題視するには当たらない。ここで、事前に測りとつた量の炭素繊維を用いてCFRP試験片を作り、燃焼試験し、残渣質量を求め比較した結果を表3-14に示す。この結果から、およそ1%の精度で繊維含有率の測定ができることが分つた。

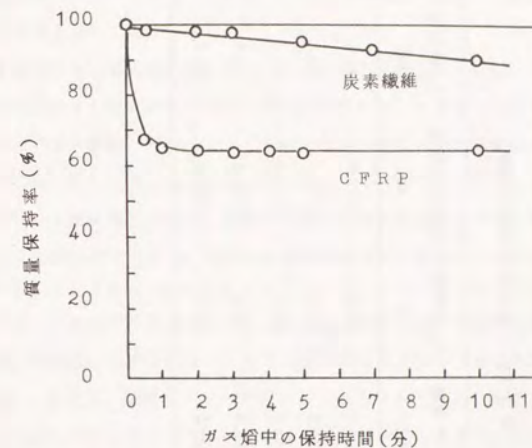


図 3-7 炭素繊維及びCFRPの燃焼挙動



表 3-14 燃焼法の精度の確認

| 実験番号 | CFRP質量<br>mg | 仕込CF質量<br>mg | V <sub>g</sub> 計算値<br>% | 燃焼残渣質量<br>mg | V <sub>g</sub> 実測値<br>% | 計算値-実測値<br>% |
|------|--------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| 1    | 226.3        | 106.5        | 47.0                    | 109.4        | 48.3                    | +1.3         |
| 2    | 229.8        | 120.8        | 52.6                    | 119.7        | 52.1                    | +0.5         |
| 3    | 307.3        | 164.8        | 53.6                    | 167.6        | 54.5                    | -0.9         |
| 4    | 360.8        | 182.3        | 50.5                    | 180.6        | 50.1                    | +0.4         |
| 5    | 385.6        | 209.0        | 54.2                    | 203.9        | 52.9                    | +1.3         |

## 3. 3. 4 試験方法間の比較

CFRPの炭素繊維含有率試験方法に関するJIS原案作成時に、燃焼法が候補にとりあげられ、プラスチック標準試験方法研究会炭素繊維複合材料研究委員会(ACMC)においてASTM D5171に標準化されている酸分解法及びエチレングリコール-カ性カリ分解法との比較試験が行われた<sup>39)</sup>。この研究では、炭素繊維及び硬化樹脂の分解挙動の調査を行つたうえで、CFRPへの適用実験が行われた。筆者は委員として参加し、実験を分担した。

炭素繊維自身の減耗性に関しては、いずれの方法についても条件を適正に選定すれば減耗量は少なく問題がないことが明らかにされた。一方マトリクス樹脂に関しては5種のエポキシ樹脂、ポリイミド(Kerimide)及び2種の不飽和ポリエステル樹脂について検討され特徴のある結果が得られた。表 3-15 に示すように硫酸-過酸化水素分解法は適用範囲が広い。硝酸分解法は酸無水物硬化エポキシ樹脂及びポリイミド樹脂には適用不可である。筆者らの追加試験では不飽和ポリエステル樹脂の分解も不可能であることを明らかにした。エチレングリコール-カ性カリ分解法は酸無水物硬化エポキシ樹脂にのみ有効であり、エポキシ樹脂に関しては硝酸分解法と補完関係にある。燃焼法は燃焼時に残渣を生ずる樹脂系には適用ができず芳香族アミン(例えばDDS)硬化型、難燃性エポキシである臭素化ビスフェノールAグリニルエポキシ及びO/O比の小さいノボラックエポキシには用いられない。しかし不飽和ポリエステル樹脂は一般には易熱分解性であり適用できる。

次に精度に関してみると図 3-8 に示す通り3方法間で概ね同等であり、理論値と実測値の差異の平均値及び個々の測定の差異の最大、最小とも略同一水準にあることが分る。別の視点は測定に要する時間、特別な設備器具の必要性、操作の危険性、器具の腐食性、廃棄物の処理など操作の容易さがある。この点に関しては燃焼法が優れており、特別な器具、薬品を必要としないこと、迅速(数分以内)に結果が得られること、操作が安全であることに特徴がある。

なお、本研究の燃焼法は、動力炉核燃料開発事業団CFRP試験方法として採用されたほか<sup>40)</sup>、日本工業標準JIS K7075の一方法として制定される予定である。



表 3-15 各種樹脂硬化物の燃焼及び分解性試験結果<sup>39)</sup> (ACMC)

| 方法      | 処理条件 | 樹脂            |               | ポキシン            |        |        |        | ポリイミド | 不飽和ポリエステル |              |
|---------|------|---------------|---------------|-----------------|--------|--------|--------|-------|-----------|--------------|
|         |      | エビ・ビス<br>酸無水物 | エビ・ビス<br>DIOY | エビ・ビス<br>芳香族アミン | 臭素化    | ノボラック  | PABM   |       | イソ系       | ビニル<br>エステル系 |
| 燃焼法     | 1分   | X (91)        | X (93)        | X (48)          | X (88) | X (86) | —      | —     | —         | —            |
|         | 2分   | ○             | ○             | X (71)          | X (92) | X (89) | X (42) | ○     | ○         | ○            |
|         | 3分   | ○             | ○             | X (90)          | X (93) | X (91) | X (59) | ○     | ○         | ○            |
| 硝酸      | 75℃  | XX            | —             | —               | —      | —      | XX 3Hr | —     | —         | —            |
|         | 60分  | XX            | ○             | ○               | ○      | ○      | XX 3Hr | —     | —         | —            |
|         | 90分  | X 2Hr (66)    | ○             | ○               | ○      | ○      | X 3Hr  | —     | —         | —            |
|         | 75℃  | X 3Hr (13)    | ○             | ○               | ○      | ○      | X 3Hr  | —     | —         | —            |
|         | 70分  | X             | ○             | ○               | ○      | ○      | ○      | —     | —         | —            |
| 硫酸      | 30分  | ○             | ○             | ○               | ○      | ○      | ○      | —     | —         | —            |
| 水酸化カリウム | 3時間  | ○             | —             | XX              | XX     | XX     | X (69) | XX    | XX        | XX           |

注) ○ : 減量率 98% 以上ではほぼ完全分解  
 X : 減量率 98% 未満で残渣が残る。( )内は減量率  
 XX : はほとんど減量しないか増量する

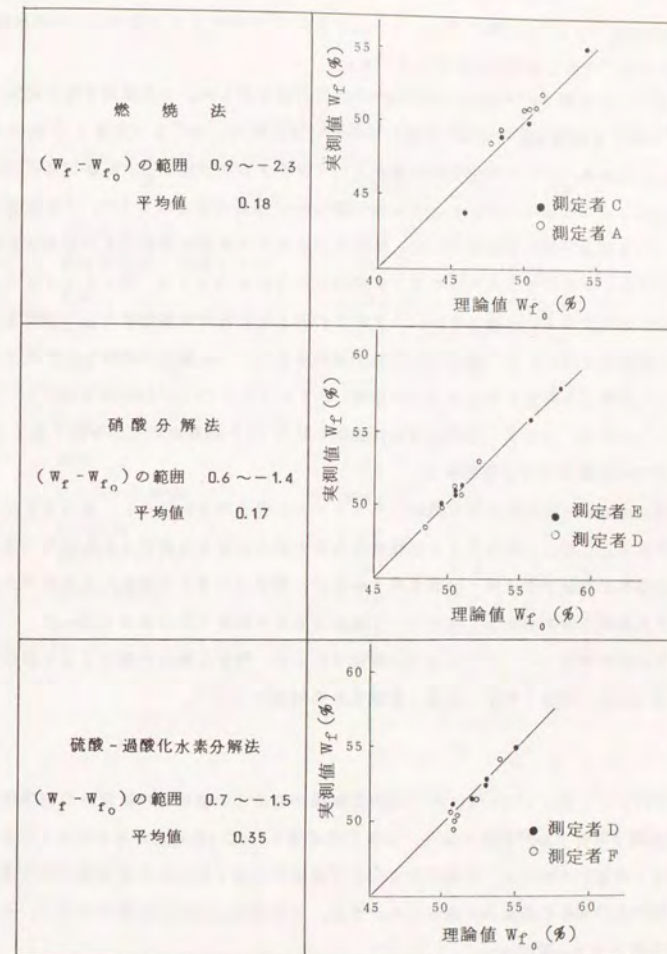


図 3-8 繊維含有率試験方法の比較<sup>39)</sup> (ACMC)



### 3.4 お わ り に

本章では、CFRPの試験方法として一方向材の0°圧縮性質及び繊維含有率の試験方法について実施した研究の結果を述べた。

CFRPは金属やプラスチックに比べると異方性が著しい。また繊維支配の性質（0°引張）と樹脂支配の性質（圧縮、せん断、破壊靱性、90°方向性質）の差が大きい。このためCFRPの力学的性質を正しく評価するのが難しく、試験方法には種々の工夫がこらされている。ここでは特に難しい0°圧縮性質を取り上げ、今日迄提案されている試験方法を比較検討した。試験片の良否及び試験の習熟程度が結果に影響を及ぼすが、プラスチックやGFRPに用いられているASTM D695ダムベル型試験片はCFRPには適しない。CFRPに対しては短冊状積層板の上下端部を補強した試験片を用い、上下端面から荷重を導入するBoeing型及び特殊な自緊型ジグによつて側面から荷重を導入するASTM D3410（Celanese型）が好ましい。しかしASTM D3410型の場合、規定の試長127mmは曲げ変形を起し易く10mm以下の最適値を探す必要がある。

繊維強化複合材料の諸性質は繊維とマトリクスの混合割合に依存し、複合則として説明される。このようにCFRPの繊維含有率の測定は最も基礎的な試験項目である。繊維含有率の試験方法は種々提案されているが、筆者はCFRP試験片を直接ガス焰中に入れ樹脂分を燃焼除去し残分として繊維含有率を測定する方法を考案した。この方法は可燃性樹脂マトリクスに適用が限定されるが、精度は酸化性酸による分解法と同水準であり、迅速・簡便・安全・安価な点実用価値が高い。

日本においては、1983年以来工業技術院標準部の「有機複合系新素材の標準化に関する調査研究」が行われており、日本工業標準（JIS）の制定が進められている。本研究で実施した結果は、圧縮試験方法及び繊維含有率・空洞含有率試験方法に関する原案作成のための委員会に報告した。なお、この委員会は現在活動中であり、その状況を表3-16に示す。

表3-16 CFRPの試験方法に関する日本工業標準原案作成のための委員会活動の状況

| 項 目         | 研究開始 | 1989.3 現在     |
|-------------|------|---------------|
| 試料成型方法      | 1985 | JIS K7072(予定) |
| 繊維含有率・空洞含有率 | 1983 | JIS K7075(予定) |
| 引張          | 1983 | JIS K7073     |
| 曲げ          | 1983 | JIS K7074     |
| 圧縮          | 1983 | 原案            |
| 層間せん断       | 1985 | 原案            |
| 面内せん断       | 1985 | 原案            |
| 面圧          | 1985 | 原案            |
| シャルピー衝撃     | 1985 | 原案            |
| 落球衝撃        | 1988 | 調査            |
| 疲労及びクリープ    | 1988 | 調査            |
| 層間破壊靱性      | 1988 | 調査            |
| 耐候性         | 1985 | 研究            |



参 考 文 献

- 1) 次世代金属・複合材料研究開発協会、次世代複合材料試験方法に関する予備調査報告 (1983).
- 2) MIL-STD 1944, Polymer matrix composites (1985).
- 3) ト部 啓、ミリ波偏波回転法による繊維強化複合材料の繊維配向検出、製品科学研究所報告 第107号 p.23 (1987).
- 4) 阿部利彦、栗山 卓、戸袋邦明、超音波によるCFRPの内部観察、日本複合材料学会誌 15.174 (1989).
- 5) 伊藤 博、耐雷試験に関する海外技術動向、第23回飛行機シンポジウム講演集 1E4 p.144 (1985).
- 6) 園田克己、兼田吉治、谷 巧、中崎幸一、榎本順三、村山邦彦、CFRPの耐宇宙環境性評価 (その3) 電子線照射効果、第28回宇宙科学技術連合講演会講演集 1A8 p.14 (1984).
- 7) C.L. Leung, Space environmental effects on graphite/epoxy composites, ASTM SIP768 "Composites for extreme environments" N.R. Adsit ed., p.110 ASTM (1980).
- 8) 林 毅編、"複合材料工学" 第12章 試験法とその問題点、日科技連 (1971).
- 9) 強化プラスチック技術協会編、"強化プラスチックハンドブック" 改訂版 日刊工業新聞社 (1975).
- 10) G. Lubin ed., "Handbook of fiberglass and advanced plastics composites" 26. Testing methods for advanced composites, Van Nostrand Reinhold (1969).
- 11) ASTM SIP "Composite materials: Testing and design" シリーズ 546 3rd Conf. (1973); 617 4th Conf. (1977); 674 5th Conf. (1978); 787 6th Conf. (1981).
- 12) C.C. Chamis ed., ASTM SIP734 "Test methods and design allowables for composites" ASTM (1981).
- 13) Y.M. Tarnopolskii, I. Kincis, "Static test methods for composites" G. Lubin ed., Van Nostrand Reinhold (1984).
- 14) Federal Test Method Std. No 406 - Method 1021, Compressive properties of rigid plastics (1961).
- 15) ASTM D695 Compressive properties of rigid plastics (1969).
- 16) N.R. Adsit, Compression testing of graphite/epoxy, ASTM STP 808, p.175 ~ 186 (1983).
- 17) ASTM D3410, Compressive properties of unidirectional or crossply fiber-resin composites (1975).
- 18) ISO/DIS 8515 Textile reinforced plastics - Determination of compression properties parallel to the laminate (1985).
- 19) 東レ㈱ トレカ技術資料 CF04R1 "炭素繊維及びその複合材料の試験法概要" (1972).
- 20) 西岡健、村山和永、松原郁夫、CFRP平板圧縮試験法の検討、第6回FRPシンポジウム, p.1 ~ 4 (1977).
- 21) 東レ㈱ トレカ技術資料 CF04R2C "トレカコンポジットの試験法" (1977).
- 22) Boeing CAC, BMS 8-168, Epoxy preimpregnated graphite tape and woven fabrics - 250°F (121°C) Cure (original issue 1978).
- 23) G. Briens, J. Hognat 私信 (1981).
- 24) R. Gehani, Some studies on the effect of dimensions of specimens and testing methods on the measurements of compressive mechanical characteristics of Torayca carbon fiber reinforced plastics, 未発表 (1982).
- 25) 宮部秀樹、炭素繊維複合材料の圧縮試験法について、第22回飛行機シンポジウム講演集 1C7, p.134 - 137 (1984).
- 26) DIN 29 971 Entwurf, Unidirektionalgelege-Prepreg aus Kohlenstofffasern und Epoxidharz, Technische Lieferbedingungen (1983).
- 27) D. H. Woolstencroft, A. R. Curtis, R. I. Harescough, A Comparison of test techniques used for the evaluation of unidirectional compressive strength of carbon fibre-reinforced plastic, Composites, 12, 275-280 (1981).



- 28) P. T. Curtis, CRAG test methods for the measurement of the Engineering properties of fibre reinforced plastic, RAE Technical Report 84102 (1984).
- 29) 松井醇一, 西岡健, 炭素繊維補強樹脂の繊維含有率の測定法について, 第15回材料研究連合講演会要旨集 1A09 p.17 (1971).
- 30) ISO 1172 Textile glass reinforced plastics - Determination of loss on ignition (1975).
- 31) Courtaulds 社パンフレット "Grafil Test Reference" 210. 41 (1969).
- 32) Shell Chemical 社パンフレット "Epikote Resin Carbon Fibre Composites" (1969).
- 33) G. Gourdin, Ageing of carbon fibres of various origins, 4th International Conf. SAMPE European Chaptr p.49-61 (1983).
- 34) W. H. Haynes, T. L. Tolbert, Determination of the graphite fiber content of plastic composites, J. Composite Mat., 3, 709-712 (1969).
- 35) ANSI/ASTM D3171 Fiber content of resin-matrix composites by matrix digestion (1976).
- 36) W. T. Jackson, Critical evaluation of several methods for determining fiber fraction of cured graphite/epoxy composites, 23rd National SAMPE Symp. and Exhibition, p.160-174 (1978).
- 37) N. C. W. Judd, The chemical resistance of carbon fibres and a carbon fibre/polyester composite, Proc. International Conf. Carbon fibres, their composites and application, Paper No. 32, p.258-265 (1971).
- 38) ASTM D3355 Fiber content of unidirectional fiber-resin composites by electrical resistivity (1974, 1980 見直し)
- 39) プラスチック標準試験方法研究会炭素繊維複合材料研究委員会, 炭素繊維複合材料研究報告書第1報 p.33-50 (1985).

40) 動力炉・核燃料開発事業団, 遠心分離機回転胴用炭素繊維強化複合材料特性の標準試験法 IV 炭素繊維強化プラスチックの繊維含有率及び空洞率の測定方法 (燃燒法) (1972).

- 41) M. Uemura, S. Abe, A consideration in measuring fiber content in carbon fiber reinforced plastics, Fukugo Zairyo, Composite Materials & Structures, 1 <2> 64-69 (1972): 第5回 複合材料シンポジウム発表報文集 p.199 (1972).

文献によると, CFRPの繊維含有率測定に Burn-off method が用いられたという記述がある。しかし, 英国RAEのメモであり, 入手していないから内容は不明である。

N. Parker, The determination of CFRP by a burn off method, RAE Technical Memo 88 (1970)。