

# 複合材料の適用技術に関する研究 ～ 複合材料の信頼性評価手法の開発 その2 ～

素材開発室 長瀬 尚樹, 西川 康博, 福島 清

## Study on Applied Technology of Composite Materials ～ Development of Reliability Evaluation Method for Composite Materials Part2 ～

Naoki NAGASE, Yasuhiro NISHIKAWA and Kiyoshi FUKUSHIMA

CFRP は比強度・比剛性や耐食性等の優れた特徴を有しているため、航空宇宙分野をはじめ、産業機器への適用が進んでいる。将来、複合材料の適用が広がれば、様々な環境で使用されることが考えられるため、研究では低コストで成形できる常温硬化エポキシ樹脂を用いて CFRP 試験片の作製を行い、50 及び 70 の恒温水槽に試験片を入れて吸水試験の実施により温度と時間による吸水率を測定した。また、任意の時間ごとに試験片を取出し、曲げ試験を行った。未浸漬の試験片と比較して 50 では 889 時間程度浸漬しても曲げ強度の低下は認められなかったが 70 においては浸漬時間増加に従い大きく低下し、試験片の損傷面積も拡大することがわかった。

### 1. はじめに

CFRP は比強度・比剛性や耐食性等の優れた特徴を有しているため、航空宇宙分野をはじめ、産業機器への適用が進んでいる。近年では、自動車分野への適用も進められ、軽量化による省エネへの貢献が期待されている<sup>1),2)</sup>。しかし、CFRP は金属と比較すると、複雑な破壊状況を示し、耐熱性に劣り、吸水により劣化する等の欠点も有するとの報告<sup>3)</sup>もなされている。将来、複合材料の適用が広がれば、様々な環境で使用されることが考えられる。使用環境の適否を判断する際に材料の評価手法の確立とデータの蓄積が重要となる。

本研究では、これまで公開データが少ない、常温硬化エポキシ樹脂を用いて成形した CFRP の吸水・温度環境における曲げ強度・破壊状況について報告する。まず、試験片の作成を行い、吸水試験の実施により温度と時間による吸水率を測定する。また、任意の時間ごとに試験片を取出し、曲げ試験を行い、曲げ強度及び剛性を調べる。さらに、曲げ試験後の試験片破壊状況をマクロ試験、超音波探傷試験、SEM により観察し、各条件が及ぼす破壊状況への影響を考察する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 CFRP 試験片の成形

試験片は CF クロス(3K 平織, 200g/m<sup>2</sup> 目付)に常温硬化型のエポキシ樹脂(Z2/H07, 耐熱 80 )を含浸させながら、型内に手積みし 8ply の積層板を作成した。樹脂含浸及び脱泡にはローラーを使用した。積層した約 350mm × 500mm (板厚 1.9mm)の母板 2 枚から、ダイヤモンドカッターで 100mm × 90mm の試験片を切出した。

#### 2.2 吸水試験

吸水試験には、恒温水槽を使用した。積層板から切出した試験片各 6 体(吸水測定用 1 体、曲げ試験用 5 体)をそれぞれ、70 ± 3 と 50 ± 3 に保った蒸留水中に浸漬させ、最長で約 3,500 時間まで吸水させた。任意時間ごとに吸水測定用試験片を装置から取出し、ペーパータオルで表面の水滴を十分に拭き取った後、電子天秤を用いて板の質量を測定した。吸水率  $C_t$  (%) は次式により計算した。

$$C_t = (m_t - m_0) / m_0 \times 100$$

ここで、 $m_0$  は吸水前の試験片質量、 $m_t$  は吸水後の試験片質量である。

#### 2.3 曲げ試験

恒温水槽から任意時間(6.5, 216, 889, 2063, 3527 hr)で取出した試験片をダイヤモンドカッターにより長さ 100mm, 幅 15mm の曲げ試験片を 5 本採取した。採取した試験片は JIS K 7073 により、支点間距離を 80mm, 曲げ速度を 5.0mm/min とし 3 点



図1 曲げ試験状況の写真

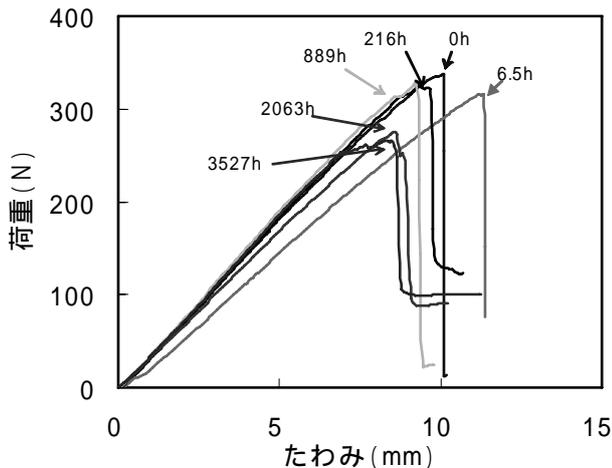


図3 代表的な荷重 - たわみ線図(50 )

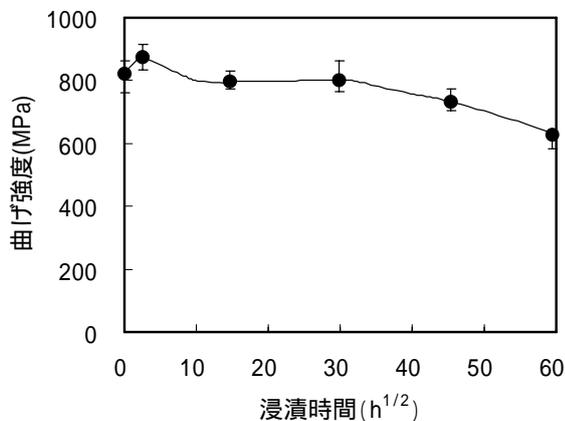


図5 浸漬時間と曲げ強度の関係(50 )

曲げ試験を行い、未浸漬試験片との比較を行った。装置は万能材料試験機(5567, Instron 製)を使用した。一連の切断から試験までの作業は恒温水槽から取出し後,24 時間以内に全て室温環境下で行った。

### 2.3 曲げ試験片の破壊状況観察

試験後の曲げ試験片は、外面から破壊状況を調べるために試験片外觀のマクロ試験,試験片内部の超音波探傷試験,曲げ試験片の破面 SEM により

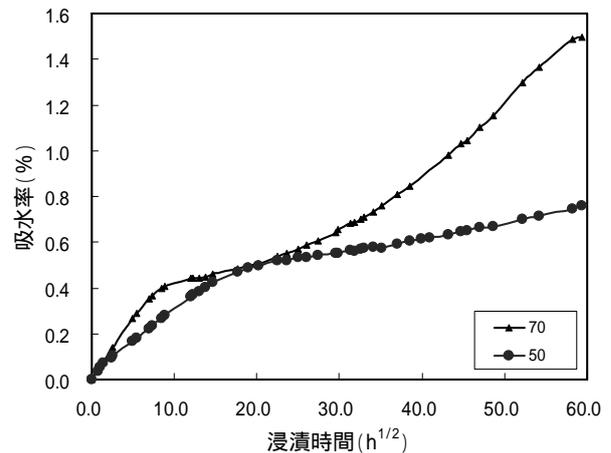


図2 浸漬時間と吸水率の関係

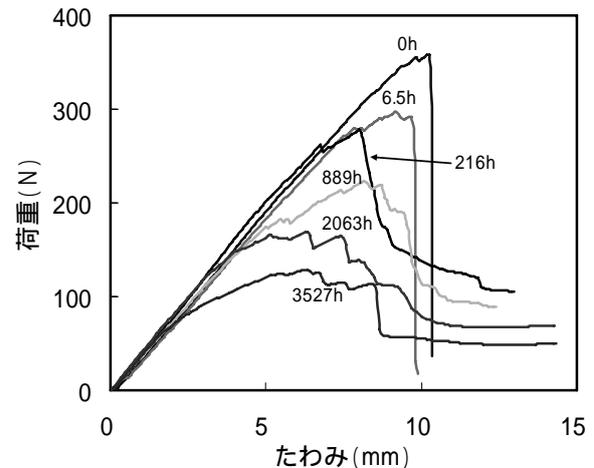


図4 代表的な荷重 - たわみ線図(70 )

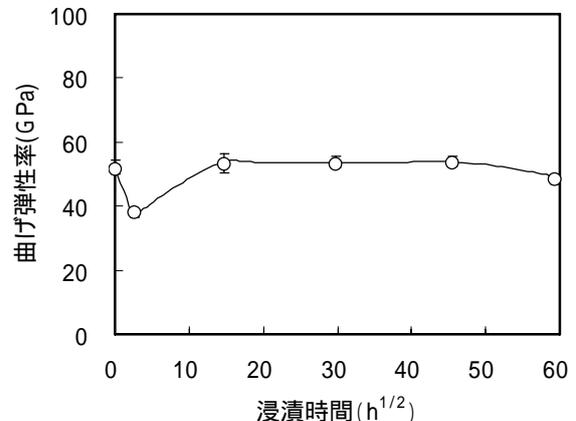


図6 浸漬時間と曲げ弾性率の関係(50 )

観察した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 吸水試験結果

図2に吸水率の時間変化のグラフを表す。縦軸は吸水率,横軸は時間の平方根である。各条件とも浸漬して初期の吸水速度が大きい。また,50 に比べて70 では吸水速度が大きい。50 では,400 時間程度吸水すると吸水速度が緩やかになる

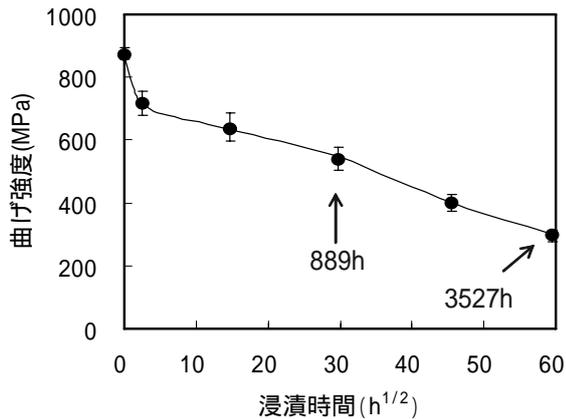


図7 浸漬時間と曲げ強度の関係(70 )

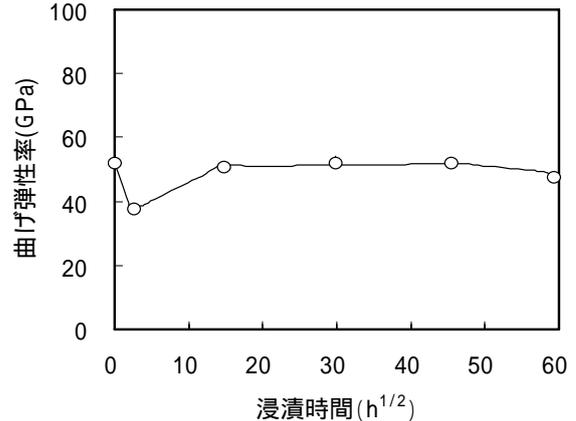


図8 浸漬時間と曲げ弾性率の関係(70 )

のに対して、70 の試験片では、100 時間～400 時間程度の間、一旦吸水速度が緩やかになり、その後増加した。

### 3.2 曲げ試験結果

図3、図4に50、70 浸漬の曲げ試験における代表的な試験片の荷重-たわみ線図を示す。両グラフとも未浸漬(0h)の試験片では線形に応力が増加し、最大応力に至った後、脆性的に一気に破断する。図3(50 浸漬)では、889hまで未浸漬の試験片と比べ、最大荷重の変化は認められなかったが、2063h以降になると最大荷重が低下した。図4(70 浸漬)に示すように、浸漬時間の長い試験片は、最大荷重に至るまで微小な荷重変動とともに高周波の可聴音を発しながら最大荷重に達した。最大荷重に達した後も破断せずに段階的に破壊が進んだ。また、浸漬時間の増加に従って、最大荷重が大幅に低下した。

図5・図6に50、図7・図8に70 の浸漬時間と曲げ強度及び曲げ剛性の関係を示す。プロットは5本の各データの平均値で、各条件の最大・最小値はエラーバーで示した。

図5に示すように、6.5hにおいて曲げ強度は微増するが、その後、未浸漬と比べて889hまでほとんど低下せず、浸漬による曲げ強度への影響は小さいといえる。889h以後は、時間の平方根に対して直線的に緩やかに曲げ強度が低下したが、最長(3527h)浸漬させても24%程度の強度低下であった。図6に示す50 の曲げ弾性率は、未浸漬に比べ初期(6.5h)で27%低下したものの、それ以降は未浸漬と比べ大きな変化はなかった。図7の70 における曲げ強度は浸漬して初期(6.5h)に強度が

大きく低下した。その後、浸漬時間の平方根に対してほぼ直線的に急激に低下し、889hにおいては、未浸漬と比べ38%の強度低下を示し、3527hになると66%の強度低下を示した。図8に示すように70 に浸漬した試験片の曲げ弾性率は、初期(6.5h)において28%低下し、その後は未浸漬と比較して大きな変化は認められなかった。初期における曲げ強度及び曲げ弾性率の変化は、未硬化部の硬化反応の促進や初期の急激な吸水によって、樹脂が不安定な挙動を示すためだと考えられる。

### 3.3 曲げ試験片の破壊状況観察

#### 3.3.1 断面マクロ試験結果

曲げ試験後にマクロ写真装置(日本光学工業(株)製)を用いて試験片の断面観察を行った。図9、図10に50及び70の蒸留水に浸漬後、曲げ試験を行った後の試験片側面中央部を撮影した代表的な断面観察写真を示す。図9に示すように50試験片の889hまでの破壊状況は、破断及び局所的な破壊である。2063h以降になると表面の剥離が大きくなり、また、クラック箇所も増加していることがわかる。2063h以降でクラック箇所が増加するのは、樹脂の劣化が進むことにより、クロス間の界面接着性が弱くなり、わずかな荷重で剥離しやすくなるためであると考えられる。図10の70浸漬した曲げ試験片においては、6.5hでは局所的な破壊にとどまり、216hでは表面の剥離が生じ、889h以降では表面剥離のほかに内部のクラックが広域化し、最終的な3527hでは細かい繊維の破断が生じる複雑な破壊状況であった。

#### 3.3.2 超音波探傷試験結果

50及び70の曲げ試験後の試験片の超音波

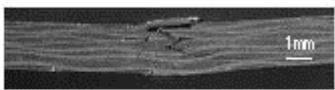
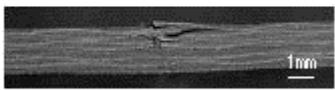
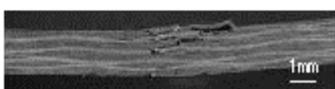
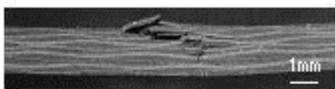
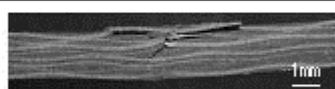
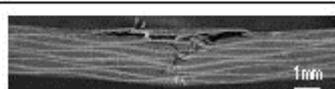
時間	50℃
0	
6.5	
216	
889	
2063	
3527	

図9 断面観察写真(50 )

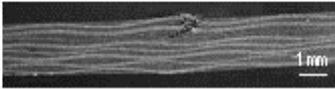
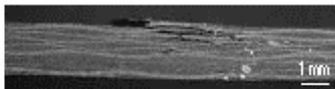
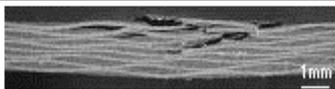
時間	70℃
0	破断
6.5	
216	
889	
2063	
3527	

図10 断面観察写真(70 )

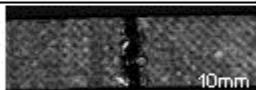
時間	50℃ - 曲げ試験片	損傷面積比
0		1
6.5		1.1
216		1.5
889		1.6
2063		2.0
3527		2.0

図11 超音波探傷試験結果(50 )

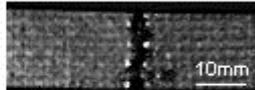
時間	70℃ - 曲げ試験片	損傷面積比
0		1
6.5		1.5
216		1.6
889		3.6
2063		5.0
3527		5.5

図12 超音波探傷試験結果(70 )

探傷試験結果(Cスコープ)を図11, 図12に示す。使用した装置は超音波映像装置 AT7500(日立建機製)で使用した探触子は周波数が5MHz, 水距離で40mm-focusの集束探触子である。試験方法<sup>4)</sup>はゲート位置を表面から0.50mm~1.64mmの深さに設定して100μmピッチで走査し結果を画像化した。試験片中央付近で白く見える箇所はゲートに設定

した深さにある損傷部で反射波が生じている箇所である。また、黒く見える箇所はゲートに設定した位置よりも表面に近い箇所に剥離または損傷があるために表面近傍で超音波が反射し、試験片内部まで超音波が伝搬しなかった箇所である。

未浸漬の試験片の損傷に対してどの程度損傷の度合いが大きいかの目安を示すため損傷面積比を

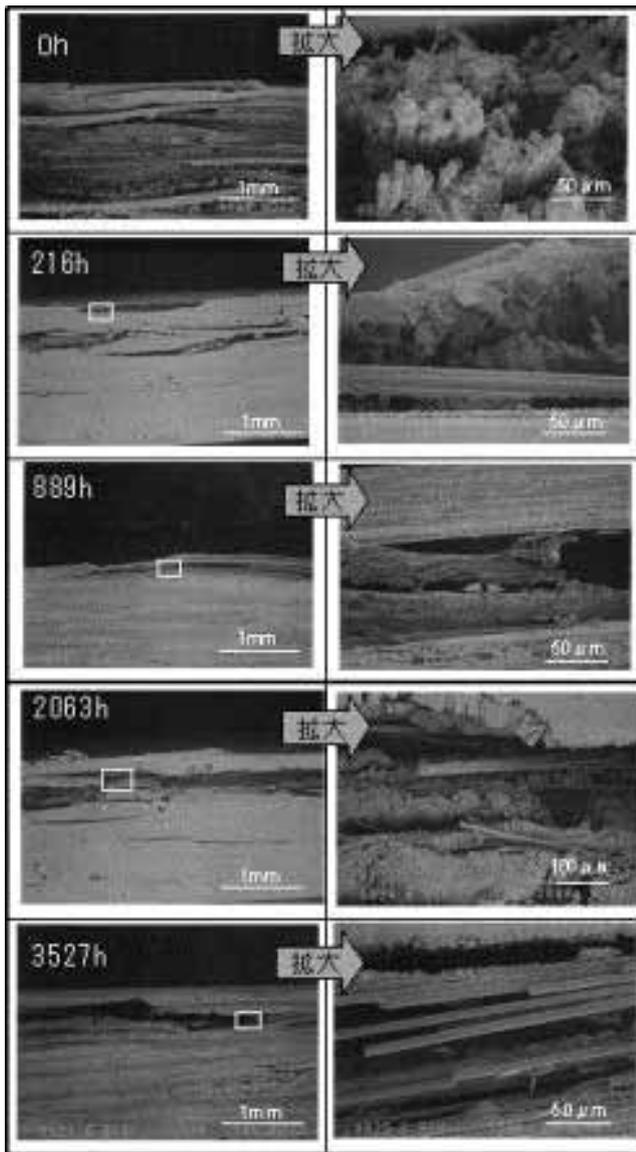


図 13 SEM 観察写真(50 )

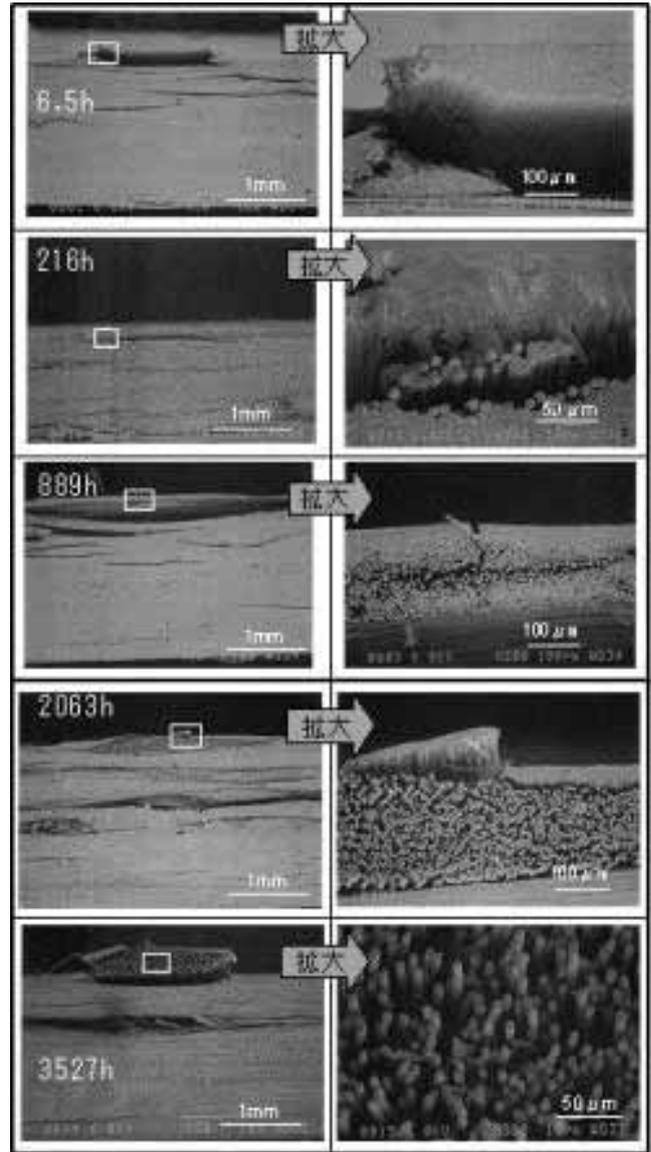


図 14 SEM 観察写真(70 )

表した。試験片の大きさが各々若干異なるため、  
 損傷面積比は損傷面積率を以下の式

$$\text{損傷面積率(\%)} = (\text{損傷面積} / \text{試験片面積}) \times 100$$

により算出した後、未浸漬の試験片の損傷面積率  
 を 1 とし各浸漬時間による損傷面積率を比で示  
 した。図 11 に示すように 50 における試験片で  
 は損傷面積が徐々に大きくなり、未浸漬に比べ  
 889h で 1.6 倍、3527h では 2.0 倍に増加するこ  
 とがわかる。また、図中の剥離箇所に着目すると  
 圧縮荷重により試験片の長手方向に剥離が広が  
 っていることがわかる。

図 12 に示すように 70 試験片では、損傷面積  
 が浸漬時間によって拡大し、未浸漬の試験片と  
 比較した損傷面積比は 216h で 1.6 倍程度と小さ

たが、889h になると急激に増加して 3.6 倍とな  
 った。これは図 2 の吸水曲線で示したとおり、  
 889h 以降、一旦緩やかになった吸水速度が増  
 加している時間帯で樹脂自体の特性が変化して  
 いる可能性がある。吸水によるガラス転移温度  
 の変化について追加調査を行う必要がある。20  
 63h 及び 3527h では探傷画像から試験片の  
 膨潤状態が観察でき、吸水及び樹脂の劣化の  
 影響により、損傷面積比が 5 倍以上に拡大し、  
 表面近傍の樹脂が劣化していることがわかる。

### 3.3.3 SEM 観察結果

曲げ試験後の試験片破面を SEM(走査型電子顕  
 微鏡 JSM-6100S(日本電子(株)製))により観  
 察した。試験片中央部付近をダイヤモンドカッ  
 ターで切断

表 1 各実験結果のまとめ

温度	50	70
吸水率	6.5h:急激に吸水 その後は、緩やかに増加	6.5h:急激に吸水 100~400h:緩やかに増加 400h~ :吸水速度増大
曲げ強度	6.5h:微増 ~889h:安定、大きな低下なし その後、直線的に緩やかに低下 最長浸漬しても24%低下程度	6.5h:急激に低下 その後、直線的に大きく低下する。 3527hでは、66%低下
曲げ弾性率	6.5h:低下 その後、大きな変化ない	6.5h:大きく低下(27%) その後、大きな変化ない
マクロ試験	局部的破壊 表面の剥離 表面近傍の剥離面積増大	局部的破壊 表面の剥離 クラック 箇所の広域化 複雑な破壊状況
超音波探傷試験	剥離が徐々に進行 表面近傍の剥離面積増大 浸漬前からの最大損傷面積率2.0倍	剥離、クラックが時間とともに増加 膨潤状態の観察ができる 浸漬前からの最大損傷面積率5.5倍
SEM(破面観察)	~889h:繊維と樹脂の密着良好 その後、密着性が徐々に低下	初期:積層間での剥離 その後、繊維の束が分離 最終的には繊維1本1本が分離

した後に破面に金を蒸着して観察した。

図 13, 図 14 に 50 及び 70 の試験片の SEM 観察写真を示す。浸漬時間ごとに外観を低倍率で撮影した後(左写真), 表面近傍の繊維や樹脂の詳細な状態を観察するため, 任意の倍率に拡大して撮影した(右写真)。図 13 の 50 試験片では 889h まで繊維と樹脂が密着している状態を観察できる。2063h では繊維の束が分離している箇所が確認でき, 3527h では部分的に繊維自体が分離し, 樹脂の密着性低下が顕著になっていることがわかった。図 14 の 70 試験片では 6.5h で積層間の剥離が生じ, 216h では積層間の剥離が生じさらに部分的に繊維の抜けが確認できる。889h では束間が分離し, 2063h では繊維の束間が少しずつ分離し, 3527h になると繊維 1 本 1 本が分離することがわかる。上記のことから浸漬時間が増加するに従って, 曲げ試験片の破壊が段階的に進むことがわかった。さらに, 浸漬時間による曲げ強度の低下と破壊状況の複雑化は, 樹脂の密着性低下が起因となることがわかった。

#### 4. まとめ

常温硬化エポキシ樹脂を用いて成形した CFRP 積層板の作成を行い 50 及び 70 の蒸留水中に浸漬して, 吸水率の変化, 曲げ強度及び剛性, 曲げ試験後の試験片の破壊状況の観察を行った。

個別の実験結果を表 1 にまとめる。全体的な結論は以下のとおりである。

- 1) 50, 70 とともに浸漬初期(6.5h)に急激に吸水し, 曲げ剛性が低下する。
- 2) 50 の蒸留水中に浸漬しても 889h 程度までは強度が低下せず, 樹脂と繊維の密着性が良好である。また, 3527 時間浸漬しても, 未浸漬と比較して曲げ強度は 24%の低下である。
- 3) 70 では浸漬時間の増加とともに曲げ強度は大きく低下し, 小さい荷重で剥離が多く生じる。強度の低下は, 樹脂と繊維との界面密着性の低下や樹脂の膨潤が大きな起因である。
- 4) 70 における曲げ試験片の破壊状況は, 浸漬時間の増加に従い積層間の剥離(表面近傍), 束間の分離, 束内の繊維 1 本 1 本の分離という形に段階的に進む。

#### 参考文献

- 1) 北野, 山口: 日本複合材料学会誌, 32, 5(2006), 193-197
- 2) 邊, 他 7 名: 日本複合材料学会誌, 33, 2(2007), 41- 47
- 3) 石坂, 川越, 宮野: 日本機械学会論文集, 68, 668(2002), 611-616
- 4) 長瀬, 西川, 福島: 日本非破壊検査協会, 第 10 回新素材及びその製品の非破壊評価論文集, 1~4