

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 10 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560102

研究課題名(和文)炭素繊維強化プラスチックの吸水による長期疲労強度の低下機構の解明

研究課題名(英文) Study on degradation mechanism of long-term strength of carbon fiber reinforced plastics under wet condition

研究代表者

中田 政之(Nakada, Masayuki)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：00247438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円、(間接経費) 660,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維の強化方向を1つの方向にそろえた一方向炭素繊維強化プラスチック積層板(一方向CFRP積層板)を取り上げ、熱処理を加えて乾燥させたDry材とDry材を吸水させたWet材の繊維方向引張および圧縮強度と繊維直角方向引張および圧縮強度と温度の関係を実験によって求め、これらの結果に対して樹脂の粘弾性現象に成立する時間-温度換算則を基盤とした耐久性加速試験法を適用し、長期耐久性評価を行った。これにより、マトリックス樹脂の粘弾性と破壊機構の観点から吸水したCFRPの強度低下機構を解明した。

研究成果の概要(英文)：The influence of water absorption on temperature dependent strength of unidirectional CFRP was studied. Unidirectional CFRP were treated under the two conditions; Dry and Wet. The strengths for typical four directions of unidirectional CFRP were measured under various temperatures at a single loading rate for Dry and Wet specimens. The four directions were longitudinal tension and bending, transverse bending and compression, respectively. The influence of water absorption on long-term durability was evaluated by accelerated testing methodology based on the time-temperature superposition principle which holds for the viscoelastic behavior of matrix resin. As results, it can be clarified that the long-term durability in these four directions of unidirectional CFRP decrease with an increase in temperature and water absorption and that strongly depends on the viscoelastic behavior of matrix resin and the failure mechanism.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，機械材料・材料力学

キーワード：CFRP 長期耐久性 吸水 粘弾性 時間-温度換算則

1. 研究開始当初の背景

CFRP のマトリックスである樹脂の機械的特性は時間や温度によって著しく変化する粘弾性挙動を示し、さらに吸水によりこの粘弾性挙動は大きく変化する。したがって CFRP を実環境下において長期にわたり構造部材として用いる際には、強度の時間および温度依存性に及ぼす吸水の影響を正確に評価する必要がある。

研究代表者らは、マトリックス樹脂の粘弾性挙動に成立する時間 - 温度換算則を基盤とした CFRP の長期耐久性加速試験法 (Accelerated Testing Methodology; ATM 法) を提案している。これにより任意の負荷条件および温度条件における長期寿命を短期間の加速試験により予測することが可能となる。

2. 研究の目的

炭素繊維とビニルエステル樹脂の組み合わせからなる一方向 CFRP 積層板を取り上げ、熱処理を加えた Dry 材と Dry 材を吸水させた Wet 材の繊維方向引張および圧縮強度と繊維直角方向引張および圧縮強度に及ぼす温度および吸水の影響について実験的に評価を行い、ATM 法を適用し長期耐久性評価を行う。

3. 研究の方法

本研究に用いた CFRP 積層板は、強化繊維に PAN 系炭素繊維 T700、マトリックス樹脂に主剤としてネオポール(日本ユピカ(株))を用いたビニルエステル(VE)樹脂からなる一方向 CFRP 積層板を取り上げた。CFRP 積層板は、炭素繊維をスティッチ材で固定した一方向のノンクランプファブリックシート (CK1231JL: 東レ(株))を板厚 1mm の場合は 3 枚、板厚 2mm の場合は 6 枚それぞれ積層し、VARTM 法により成形した。

VARTM 法により成形した一方向 CFRP 積層板を試験片寸法に切り出し、150 × 2 時間の後熱処理を行った。ここまでの処理をした試験片を Dry 材、この Dry 材を 95 の蒸留水に板厚 1mm の場合は 25 時間、板厚 2mm の場合は 50 時間浸漬させた試験片を Wet 材とした。

マトリックス樹脂の粘弾性挙動を調べるため、一方向 CFRP の繊維直角方向について動的粘弾性試験を実施した。動的粘弾性試験には粘弾性アナライザ(レオメトリックス社製 RSA-)を用いた。試験片形状は短冊形であり、寸法は長さ 50mm、幅 6.4mm、厚さ 1.6mm とした。試験温度は $T=25 \sim 140$ の範囲で 5 間隔とし、試験片に周波数 $f=0.01\text{Hz} \sim 10\text{Hz}$ 、正弦波による 0.01% の定むずみ振幅を加え、種々の温度における損失正接 $\tan \delta$ および貯蔵弾性係数 E' を求めた。

一方向 CFRP 積層板について繊維方向引張、繊維方向および繊維直角方向曲げ、繊維直角方向圧縮の 4 つの強度試験を種々の温度の下で実施し、繊維方向引張強度(X)、繊維方向圧縮強度(X'), 繊維直角方向引張強度(Y)、繊維

直角方向圧縮強度(Y)を取得した。なお、繊維方向圧縮強度および繊維直角方向引張強度に関しては、繊維方向曲げ試験において圧縮破壊を生じ、繊維直角方向曲げ試験において引張破壊を生じることから、それぞれ曲げ試験によって強度を取得した。繊維方向引張試験は SACMA SRM 4R-94、繊維方向および繊維直角方向曲げ試験では ISO 14125、繊維直角方向圧縮試験は SACMA SRM 1R-94 に準じた。この 4 つの試験は、Dry 材では $T=25 \sim 120$ の 5 水準、Wet 材では $T=25 \sim 80$ の 3 水準で行った。負荷速度は繊維方向引張試験および繊維直角方向圧縮試験では $V=1\text{mm/min}$ 、繊維方向および繊維直角方向曲げ試験では $V=2\text{mm/min}$ とした。また、Wet 材の試験では、試験中の試験片の乾燥を防ぐため、試験片を蒸留水を注入したビニール袋で密閉して試験を行った。

4. 研究成果

一方向 CFRP 積層板の繊維直角方向における Dry 材の損失正接 $\tan \delta$ と対数時間 $t(=1/f)$ の関係を図 1 の左側に示す。各温度における $\tan \delta$ を対数時間軸に対して平行移動して求めたマスター曲線を Fig.1 の右側に示す。また Wet 材のマスター曲線も示す。その際の横軸の移動量である時間 - 温度移動因子 a_{T0} を図 2 に示す。これより、Dry 材、Wet 材のいずれも 1 本の滑らかなマスター曲線を求めることができることから、 $\tan \delta$ の時間依存性と温度依存性の間には時間-温度換算則が成立する。また、Dry 材の a_{T0} は低温側と高温側で異なる活性化エネルギーを持つアレニウス式で近似できる。Wet 材の a_{T0} は Dry 材の低温側のそれとほぼ一致するものとなった。

各温度における Dry 材の貯蔵弾性係数 E' と対数時間 t の関係を図 3 の左側に示す。各温度の E' に対して図 2 の a_{T0} を適用して横軸に移動し、互いに重なり合うように縦軸にも平行移動して求めた E' のマスター曲線を図 3 の右側に示す。Wet 材のマスター曲線も示す。その際の縦軸の平行移動量である温度移動因子 b_{T0} を図 4 に示す。これより、Dry 材、Wet 材のいずれも 1 本の滑らかなマスター曲線が求められることから、 E' の時間依存性と温度依存性の間には $\tan \delta$ と同じ時間 - 温度換算則が成立する。

a_{T0} および b_{T0} は式(1)および式(2)を用いて定式化した。

$$\log a_{T_0}(T) = \frac{\Delta H_1}{2.303G} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) H(T_g - T) + \left[\frac{\Delta H_1}{2.303G} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta H_2}{2.303G} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right) \right] (1 - H(T_g - T)) \quad (1)$$

$$\log b_{T_0}(T) = \left[\sum_{i=0}^4 b_i (T - T_0)^i \right] H(T_g - T) + \left[\sum_{i=0}^4 b_i (T_g - T_0)^i + \log \frac{T_g}{T} \right] (1 - H(T_g - T)) \quad (2)$$

ここで、 ΔH_1 はガラス状領域における活性化エネルギー、 ΔH_2 は粘弾性領域における活性化エネルギー、 G はガス定数、 T は温度、 T_0 は基準温度、 T_g はガラス転移温度、 b は定数、 H はヘヴィサイドの階段関数である。

図5は一方方向CFRP積層板の繊維直角方向の E' のマスター曲線より式(3)を用いてクリープコンプライアンス D_c を求め、これに複合則を適用して求めたマトリックス樹脂の D_c のマスター曲線である。この D_c のマスター曲線は式(4)により定式化した。

$$D_c(t) \sim \frac{1}{E(t)}, E(t) = E'(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 2\pi/t} \quad (3)$$

$$\log D_c = \log D_{c,0}(t'_0, T_0) + \log \left[\left(\frac{t'}{t'_0} \right)^{m_g} + \left(\frac{t'}{t'_g} \right)^{m_r} \right] \quad (4)$$

ここで、 $D_{c,0}$ は基準温度および基準時間における D_c 、 t' は換算時間、 t'_0 は換算基準時間、 t'_g は換算ガラス転移時間、 m_g 、 m_r は定数を示す。

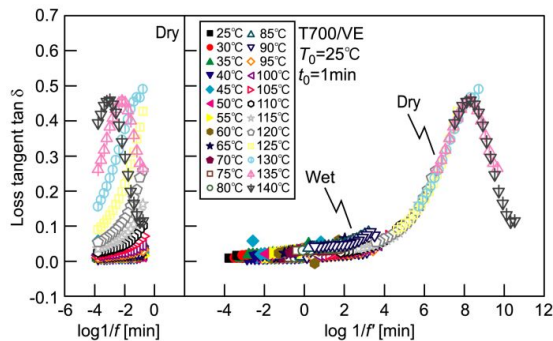


図1 一方方向CFRP積層板の損失正接のマスター曲線

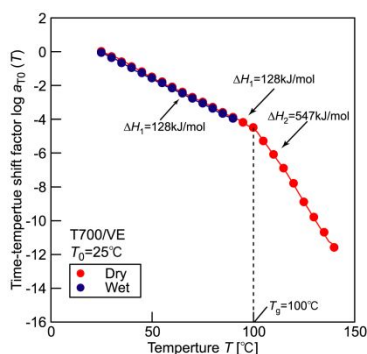


図2 一方方向CFRP積層板の損失正接のマスター曲線作成時の時間-温度移動因子

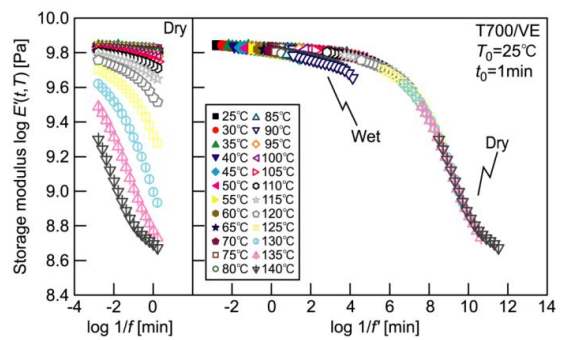


図3 一方方向CFRP積層板の貯蔵弾性係数のマスター曲線

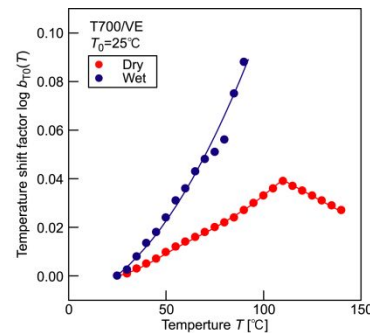


図4 一方方向CFRP積層板の貯蔵弾性係数のマスター曲線作成時の温度移動因子

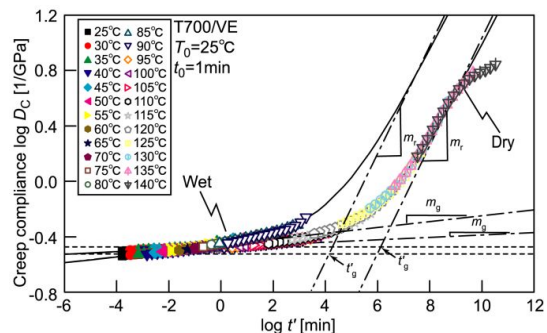


図5 一方方向CFRP積層板のクリープコンプライアンスのマスター曲線

一方方向CFRP積層板の繊維方向および繊維直角方向のDry材とWet材の強度と温度の関係を図6と図7に示す。繊維方向引張強度および圧縮強度は温度の上昇および吸水によって低下し、この傾向は圧縮強度においてより顕著に認められる。これらの強度は温度の上昇および吸水によりマトリックス樹脂が軟化し、繊維方向引張では繊維への応力伝達能力が低下し、繊維方向圧縮では繊維の座屈強度が低下したため、それぞれの強度が低下したと考えられる。

繊維直角方向引張強度および圧縮強度も温度の上昇および吸水によって大きく低下する。これらの強度低下は温度の上昇および吸水によりマトリックス樹脂そのものの強度が低下したことによると考えられる。また、負荷方向にかかわらず吸水によって繊維と樹脂の界面が劣化し、強度が低下した可能性も考えられる。

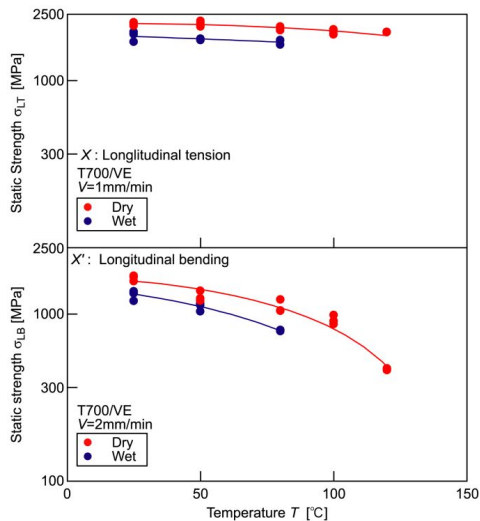


図 6 一方向 CFRP 積層板の繊維方向の強度と温度の関係

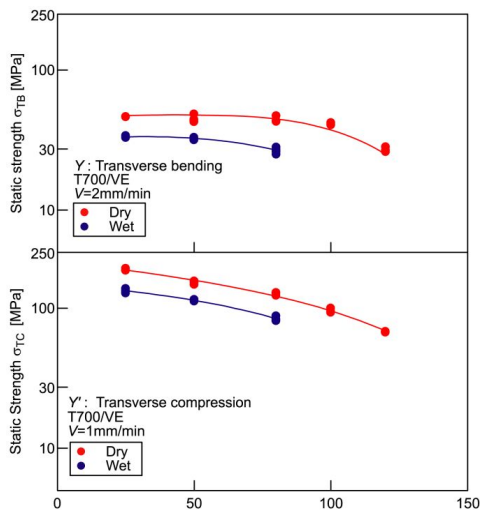


図 7 一方向 CFRP 積層板の繊維直角方向の強度と温度の関係

一方向 CFRP 積層板の繊維方向および繊維直角方向の Dry 材と Wet 材の各温度における強度のワイブル分布を図 8 と図 9 に示す。これより、強度は負荷方向、試験温度および吸水により異なるが、強度のバラツキを表すワイブル形状係数(グラフの傾き)はほとんど変化しない。

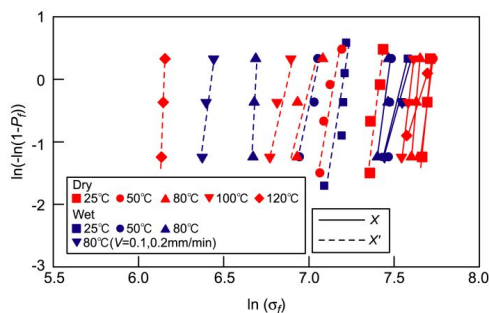


図 8 一方向 CFRP 積層板の繊維方向の強度のワイブル分布

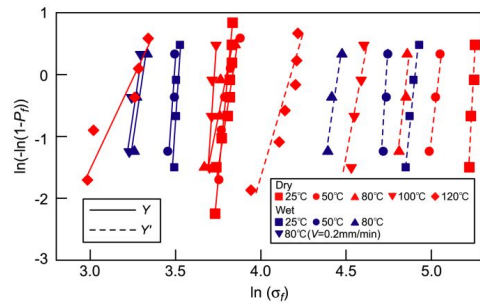


図 9 一方向 CFRP 積層板の繊維直角方向の強度のワイブル分布

一方向 CFRP 積層板の繊維方向および繊維直角方向の Dry 材および Wet 材の各負荷方向における強度と同じ時間、温度におけるマトリックス樹脂の無次元化コンプライアンス (D^*/D_c) の関係を図 10 に示す。これよりいずれの負荷方向においても直線で表わすことができ、その傾きは負荷方向によって異なるが、Dry 材と Wet 材ではほぼ同じである。このことから強度の時間、温度および吸水による低下は主としてマトリックス樹脂の粘弾性挙動によって生じる。

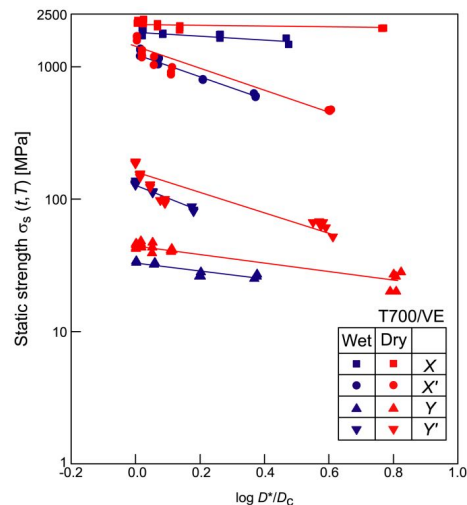


図 10 一方向 CFRP 積層板の強度と樹脂のコンプライアンスの関係

以上の結果より、ATM 法によって長期強度を式(5)により定式化した。

$$\log \sigma_s(t', T_0, P_f) = \log \sigma_{s,0}(t'_0, T_0) + \frac{1}{\alpha_s} \log[-\ln(1-P_f)] - n_r \log \left[\frac{D^*(t', T_0)}{D_c(t'_0, T_0)} \right] \quad (5)$$

ここで、 $\sigma_{s,0}(t'_0, T_0)$ は基準換算時間 t'_0 および基準温度 T_0 における強度、 α_s はワイブル形状係数、 P_f は破壊確率、 n_r は変数、 D^* は荷重履歴を考慮したマトリックス樹脂のコンプライアンスである。

図 11、図 12 に定式化により求めた強度のマスター曲線を示す。これより、各負荷方向

の長期強度は定式化によって近似したマスター曲線とよく一致する。そして、長期強度は吸水により著しく低下する。

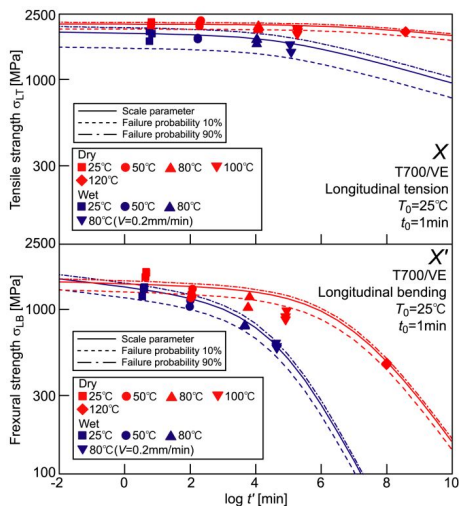


図 11 一方向 CFRP 積層板の繊維方向の強度のマスター曲線

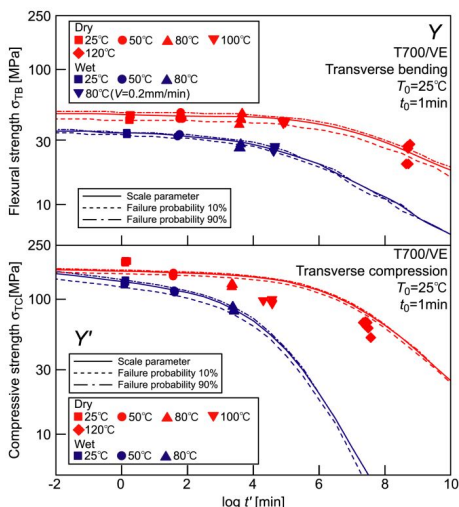


図 12 一方向 CFRP 積層板の繊維直角方向の強度のマスター曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Nakada, M. and Miyano, Y., “Formulation of time- and temperature dependent strength of unidirectional carbon fiber reinforced plastics”, Journal of Composite Materials, 47 (2013), pp.1897-1906. (査読有)
DOI: 10.1177/0021998312452025

Nakada, M. and Miyano, Y., “Advanced accelerated testing methodology for long-term life prediction of CFRP laminates”, Journal of Composite Materials, on-line published, (2013) (査読有)
DOI: 10.1177/0021998313515019

〔学会発表〕(計 8 件)

Nakada, M. and Miyano, Y., “Long Term Life Prediction of CFRP Laminates under Wet Condition”, The SEM International Conference & Exposition on Experimental and Applied Mechanics, Paper No.74, June 11-12, 2012, Costa Mesa, CA, USA.

Nakada, M., Hara, S. and Miyano, Y., “Effect of Water Absorption on Time-Temperature Dependent Strength of Unidirectional CFRP”, 16th International Workshop on Advances in Experimental Mechanics, Aug.19-25, 2012, Portoroz, Slovenia.

Nakada, M., Hara, S. and Miyano, Y., “Effect of Water Absorption on Time-Temperature Dependent Strength of CFRP”, 2013 SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics, June 3-5, 2013, Lombard, IL, USA.

Miyano, Y., Hara, S. and Nakada, M., “Effect of Water Absorption on Time-Temperature Dependent Strength of Unidirectional CFRP”, 19th International Conference on Composite Materials, July 28 – Aug.2, 2013, Montreal, Canada.

Nakada, M. and Miyano, Y., “Evaluation of progress of physical aging on viscoelastic behavior of epoxy resin”, 17th International Workshop on Advances in Experimental Mechanics, Aug.18-24, 2013, Portoroz, Slovenia.

Miyano, Y., Hioki, T. and Nakada, M., “Formulation for Time-Temperature Dependent Strength of Unidirectional CFRP”, The 9th Japan-Korea Joint Symposium on Composite Materials, Sept.25, 2013, Kagoshima.

Hioki, T., Nakada, M. and Miyano, Y., “Formulation for Time-Temperature Dependent Static and Fatigue Strengths of Unidirectional CFRP”, 13th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition, Nov.11-13, 2013, Nagoya.

山北裕紀, 中田政之, 宮野 靖, “一方向 CFRP 積層板の静的強度の温度依存性に及ぼす吸水の影響”, 第 5 回日本複合材料会議, 2014 年 3 月 4-6 日, 京都.

〔図書〕なし

〔産業財産権〕なし

〔その他〕なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田政之 (NAKADA, Masayuki)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 0 0 2 4 7 4 3 8