

超音波を用いた CFRP 材の耐候性曲げ強度の評価

邊 吾 一 (機械工学科)

工 藤 亮 (防大・航空)

1. 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は比強度、比剛性、耐腐食性に優れ、航空・宇宙をはじめ車両や船舶、海洋構造物など各種の構造部材として利用されているが、使用環境の多様化や、長期使用の際に気象条件の影響など複雑な複合作用による劣化が考えられ、この劣化要因の解明は技術的に重要な問題となってきた。特に、暴露の影響による CFRP 材の強度低下の要因が最も重要であり、CFRP 材中のマトリックスの劣化が原因であると考えられ、著者らは実験および解析^{1),2)}を行って一致性を示した。これらを鑑み、非破壊的に耐候性強度を求める方法が必要とされているため、超音波による CFRP 材の音速を用いて、その強度を評価することを試みる。

本研究では繊維方向を変えた 2 種類の一方方向 CFRP 材と樹脂単体材の試験片を用い、促進暴露試験と屋外暴露を行い、これら 3 種類の試験片の音速試験と曲げ弾性率、曲げ強度、樹脂体積含有率、板厚および赤外線吸収率の経年変化を明らかにする。さらに、暴露期間毎の CFRP 各材の音速結果から樹脂体積含有率³⁾と樹脂の弾性率⁴⁾を求め、それらの値を複合則および積層理論に代入して、CFRP 材の耐候性曲げ強度を求め、実際の強度試験との比較・検討についても報告する。

2. 実験方法

2.1 供試板

供試板は炭素繊維とエポキシ樹脂の一方方向プリプレグをはりの軸方向に 0° および 90° 方向を別々に 8 枚積層して、ホットプレス成形した積層板を CFRP0°材と CFRP90°材とした。さらに、エポキシ樹脂単体材 (以下 EP 材と略記) の計 3 種類を供試板として用いたが、それぞれの材料構成および寸法を Table 1 に示す。また、暴露試験後は、供試板の端末からの影響などを避けるため、全周

の端末より 6mm 切り取ってから、曲げ試験片を 5 本ずつ採取した。これら 5 本の曲げ試験片 (長さ 138mm, 幅 10mm) を用いて、基準となる各暴露期間の諸性質を求めた。

2.2 暴露試験

従来から行われている単純な要因を想定した促進暴露試験では屋外暴露のような複合化に伴う劣化要因の影響に十分対処できないと考え、実際の使用環境に近い条件を再現し、次のように行った。本試験は 3 つの行程から成り、塩水噴霧試験 (JIS-Z-2371) を 24 時間、キセノンランプ式耐候性試験 (JIS-B-7754) を 100 時間、恒温恒湿試験を 44 時間行い、以上の手順で合計 168 時間の行程を 1 サイクルとして最長 20 サイクルまで行い、4 サイクル毎に供試板をサンプリングし、以下に述べる実験を行った。また、供試板には 1 サイクル当たり約 6 l の塩水噴霧量と、約 28MJ/m² の紫外線量を与えた。屋外暴露は千葉県銚子市の日本ウエザリングセンター内の暴露台に設置し、初年から 4 年までは年間 2 回 (半年毎)、5 年目以上から年間 1 回 (1 年毎) 供試板をサンプリングし、現在 6 年までの結果が得られている。

2.3 超音波試験

超音波の音速試験を行い、暴露の影響による CFRP 材の耐候性強度を求めるデータとする。Fig. 1 に示す水浸反射法による超音波試験装置を使用した。本装置には周波数 20MHz の送受信探触子を用い、水槽内にアルミニウム合金のブロック

Table 1 Three kinds of specimen

Specimen	CFRP0° , CFRP90°	EP
Reinforcement	Unidirectional carbon fiber [0] _s , [90] _s	—
Matrix	Epoxy resin	
Dimension (L×b×t)	150×70×1.0 [mm]	150×70×2.0 [mm]

台を置き、台上に試験片をテープで貼付け、上側を暴露面とした。なお、試験片は各暴露期間毎の曲げ試験片から 10×10mm の小試験片を切り取って用いた。CFRP 各材および EP 材の音速試験は、図 1 に示すように探触子とブロック台の距離 (h) および水中での伝播時間 (T₀) をオシロスコープで測定し、試験中の水の音速を C₀=h / (T₀/2) として求めた。さらに試験片の板厚 (t) を測定し、それをブロック台に取り付けた場合の伝播時間 (T) を測定して、試験片の音速 (C) を次式で求めた。

$$C = \frac{2tC_0}{(2T - T_0)C_0 + 2t} \quad (1)$$

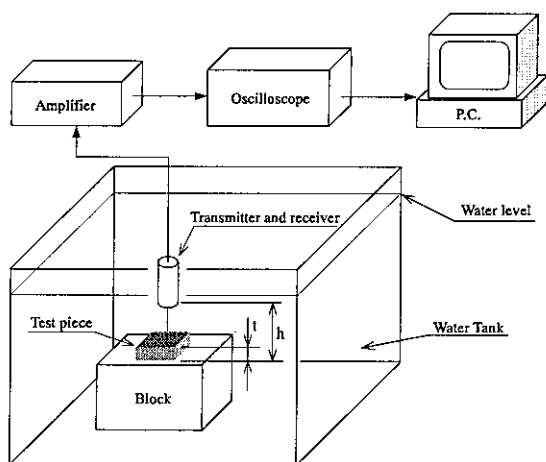


Fig.1 Ultrasonic scanning equipments

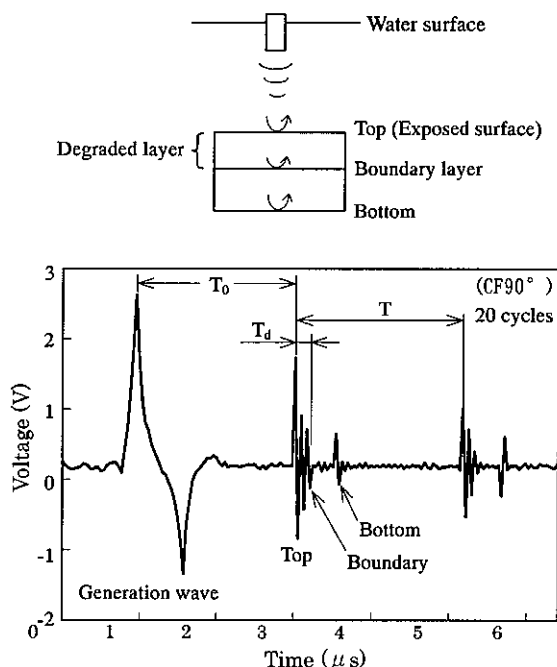


Fig.2 Relations of voltage to time for sound velocity of CFRP90°

Fig.2 は前述のオシロスコープで捉えた CFRP90°材の促進暴露 20 サイクル後の結果である。上図は超音波を受ける試験片断面を示し、劣化層と非劣化層の境界によって電圧変化が起こり、その現象を表すモデル図である。下図に電圧と時間の関係を示す。また、下図の時間 T₀ と音速 C を乗算して、劣化層の厚さが考えられる。

2.4 曲げ特性試験およびその他の試験

暴露期間毎の各試験片における曲げ強度および曲げ弾性率を求めるため 4 点曲げ試験を行った。さらに、それぞれの試験片から 10mm 角の小試験片を切り出して燃焼法による樹脂体積含有率の測定を行い、樹脂の減少度合を検討した。また、KBr 法による赤外分光測定を行って、CFRP 材中のマトリックスの劣化をメチレン基の減少変化を求め、さらに、表面からの深さ方向に対して 0.1mm ずつ測定し、経年毎の劣化層厚さを判定した。

3. 解析と結果

3.1 音速試験による弾性率と樹脂体積含有率

Fig. 3(a) は促進暴露における EP 材の音速の平均値 (C_{m,i}) とサイクル数 (X_c) の関係を示す。添え字 i は暴露期間を表わす。音速は減少傾向にあり、20 サイクルにおける音速は初期値 (2200m/s) の約 93% である。EP 材の音速結果を用いて次式より弾性率 (E_{mc,i}) を求める³⁾。

$$E_{mc,i} = \frac{3(1 + \nu_m)}{5 + 3\nu_m} \rho_m C_{m,i}^2 \quad (2)$$

ここで、EP 材のポアソン比 $\nu_m = 0.38$ 、密度 $\rho_m = 1060 \text{ kg/m}^3$ は変化しないものとする。式 (2) から求めた EP 材の弾性率 (E_{mc,i}) を弾性率比の平均値 (E_{mc,i}/E_{mc,0}) とし、サイクル数 (X_c) との関係を図 3(b) に示す。図中の ◇ 印が弾性率比 (E_{mc,i}/E_{mc,0}) の計算結果であり、全体的に減少傾向を示し、20 サイクルでは初期より約 9.5% 減少している。また、実験による EP 材の曲げ弾性率比を図中の ◆ 印で示すが、音速を用いた弾性率の計算結果とほぼ一致している。次に、Fig. 4(a) は CFRP0°材および CFRP90°材の音速を測定し、その平均値 (C_{r,i}) とサイクル数 (X_c) の関係を示す。図中の ○ 印が CFRP0°材であり、△ 印が CFRP90°材を示す。両材とも減少傾向を示し、20 サイクルの音速は初期値 (約 4730m/s) の 97% 程度である。CFRP 各材の音速結果 (図 4 (a)) と前述の EP 材の

音速(図 3(a))を用いて、次式より樹脂体積含有率($V_{mc,i}$)を求める⁴⁾。

$$V_{mc,i} = \frac{C_{m,i}(C_{fl} - C_{T,i})}{C_{T,i}(C_{fl} - C_{m,i})} \quad (3)$$

ここで、炭素繊維の軸方向の音速は $C_{fl}=12.41$ km/s であり、暴露において繊維の音速は変化しないものとする。式(3)から得たCF材の樹脂体積含有率($V_{mc,i}$)を初期値との比($V_{mc,i}/V_{mc,0}$)で表し、サイクル数との関係を Fig. 4(b)に示す。また、実験で得たCFRP各材の樹脂体積含有率比は図中のCFRP0°材を●印、CFRP90°材を▲印で示す。両方の結果を比較すると、ほぼ同様に僅かな減少

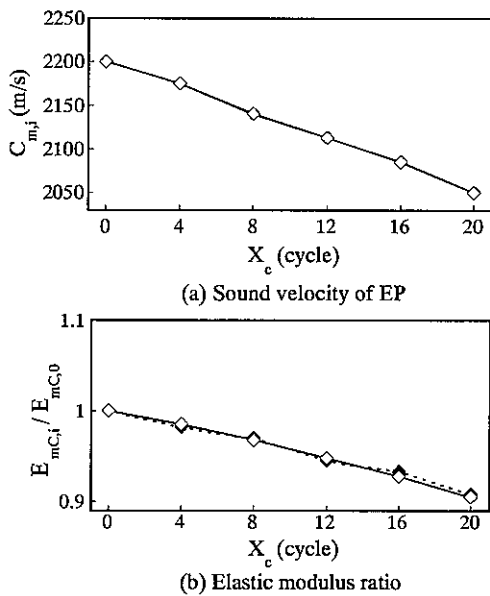


Fig.3 Results of sound velocity and elastic modulus ratio for EP under accelerated exposure

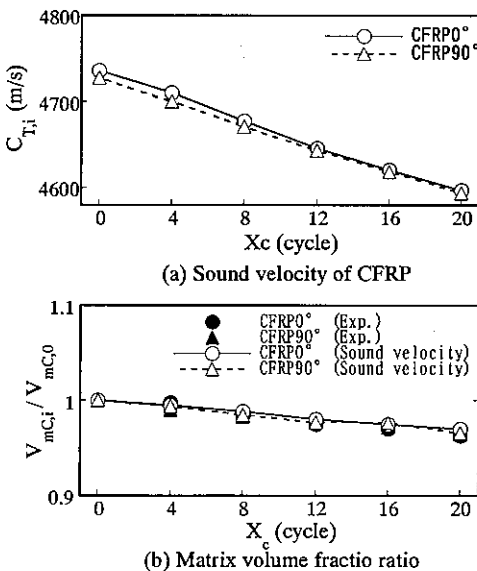


Fig.4 Results of sound velocity and matrix volume fraction ratio for CFRP under accelerated exposure

傾向が表れている。

したがって、CFRP各材とEP材の音速試験から樹脂体積含有率と弾性率を求めることができ、これらの結果を次の耐候性曲げ強度の計算に用いる。なお、図には表わしていないが、屋外暴露の場合もそれぞれ同様な結果が得られている。

3.2 CFRP材の耐候性曲げ強度の計算

CFRP各材の暴露試験の結果から、曲げ強度の減少は暴露期間における表面層樹脂の劣化と減少による効果が大きく、CFRP中のエポキシ樹脂のみの変化であると考えられる。そこで、最外層のエポキシ樹脂の変化についてラミナの微視弾性論を用い、暴露におけるCF各材の曲げ強度の計算を以下のように行う。

[1] 図 3(b)におけるEP材の音速を用いた各暴露期間毎の弾性率の結果を以下のCFRP各材の式(4)~(5)の中の $E_{mc,i}$ に用いる。ここでも、暴露期間を添字*i*で示す。

[2] 炭素繊維の縦弾性率 $E_{fl}=225.4$ GPa, 横弾性率 $E_{fr}=20.58$ GPa, せん断弾性率 $G_{flr}=41.16$ GPa, ポアソン比 $\nu_{fl}=0.31$ は変化しないものとして、カタログ値を用いる。

[3] 樹脂体積含有率 $V_{mc,i}$ は、EP材とCFRP各材の音速から得られた結果をCFRP各材の式の中に用いる。なお、繊維体積含有率($V_f=68\%$)は変化しないものとする。

[4] CFRP0°材およびCFRP90°材の弾性率は複合則に基づき、記号は $E_{0,i}$ 、 $E_{90,i}$ として次式より算出する。

$$E_{0,i} = E_{fl} V_f + E_{mc,i} V_{mc,i} \quad (4)$$

$$E_{90,i} = (1 - F_i) \frac{E_{fl} E_{mc,i}}{E_{mc,i} V_f + E_{fr} V_{mc,i}} + F_i (E_{fr} V_f + E_{mc,i} V_{mc,i}) \quad (5)$$

ここで、隣接係数 $F_i = 0.375 - V_{mc,i}$ とする。

[5] Fig. 5 は促進暴露を受けるCFRP90°材の超音波の波形から得た劣化層厚さ(T_d)と赤外分光測定の結果と、暴露期間との関係を示す。なお、図中の△印が超音波結果、▲印が赤外分光の結果である。図5において、12サイクルから内部が劣化し、20サイクルでは表面から0.2mmまで劣化している。これを積層数(n_d)で表わすと、全体が8層から成り、1層あたり0.125mmであるため、20サイクルは最外層付近が劣化していることになる。したがって、弾性率($E_{0,i}$)の暴露期間に対

する変化は、繊維配向角に応じて式(4)、(5)のいずれかとする。劣化層以下の層は暴露の影響を受けず、それぞれの弾性率($E_{0,i}$)は初期値と同等とすると、各サイクル数における曲げ弾性率($\hat{E}_{0,i}$)は次式で与えられる。

$$\hat{E}_{0,i} = k_1 E_{0,i} + k_2 E_{0,0} \quad (6)$$

ここで、 k_1 、 k_2 は劣化層および非劣化層の積層係数であり、これらは次式から得られる。

$$k_1 = \frac{1}{2} \left[(2 - N_R)^3 - \left\{ 2 \left(1 - \frac{n_d}{n} \right) - N_R \right\}^3 \right]$$

$$k_2 = \frac{1}{2} \left[N_R^3 - \left\{ 2 \left(1 - \frac{n_d}{n} \right) - N_R \right\}^3 \right]$$

なお、 n (=8)は積層数、 n_d (=1, 2)は劣化した積層数であり、 N_R は中立軸の係数を示す。

[6]曲げ強度は複合はり理論を用いて最大曲げ応力 $S_{0,i}$ を求めるが、以下の式(7)の $E_{0,i}$ は前述と同様に式(4)、(5)をそれぞれ代入する。また、試験

片の厚さを常に測定し、暴露期間との減少率を求めて、断面二次モーメント(I_i)および中立軸から最外層端部までの距離($z_{e,i}$)に用い、CFRP各材の最大曲げ応力を次式で算出する。

$$S_{0,i} = \frac{M_{\max} E_{0,i} z_{e,i}}{\hat{E}_{0,i} I_i} \quad (7)$$

ここで、 $\hat{E}_{0,i} I_i$ は各暴露期間の等価曲げ剛性、 M_{\max} は実験で得られた最大曲げモーメント、 $E_{0,i}$ は最外層の弾性率である。

3.3 超音波を用いた耐候性曲げ強度の評価

超音波の音速を用いてCFRP各材の耐候性曲げ強度を計算した結果と曲げ試験から得られた実験結果の比較および評価をFig. 6(a), (b)に示す。なお、図6(a)は促進暴露であり、図6(b)は屋外暴露である。また、図中の実線はCFRP0°材、点線はCFRP90°材のそれぞれの計算結果による近似線であり、実験結果はCFRP0°材を●印、CFRP90°材を▲印で表わす。図6(a)のCFRP0°材は20サイクルにおいて計算結果と実験結果は一致しており、20サイクルにおいて初期より1.6%程度の僅かな減少率である。また、CFRP90°材の場合も両結果はほぼ一致し、20サイクルでの減少率は約7.5%である。図6(b)の屋外暴露による耐候性曲げ強度の計算結果は、6年経過でCFRP0°材が約2.2%減少し、CFRP90°材は約9.0%減少しており、実験結果とほぼ同様な傾向が認められた。

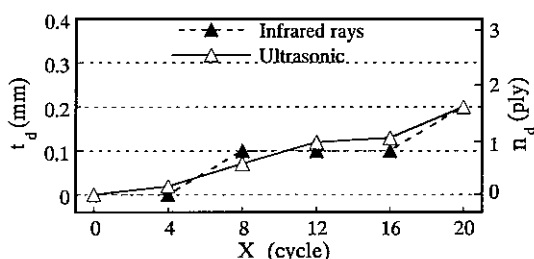
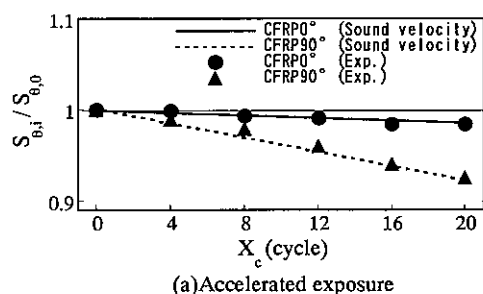
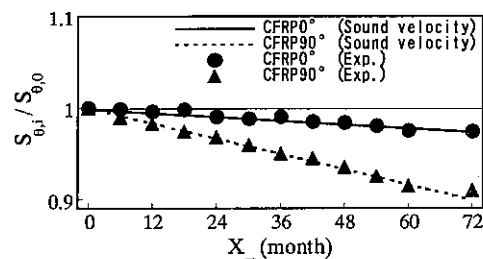


Fig.5 Depth and number of degraded layers for CFRP90° under accelerated



(a) Accelerated exposure



(b) Outdoor exposure

Fig.6 Comparison with experimental flexural strength ratio to ones of calculation

5. 結論

本研究では、超音波法の音速試験を行い、エポキシ樹脂の曲げ弾性率とCFRP材の樹脂体積含有率を求め、さらに、劣化層厚さの変化を測定することによって、一方向CFRP材の耐候性曲げ強度を非破壊的に評価することが可能であることを示した。

今後は、長期屋外暴露(約10年)に相当するCFRP材の材料評価を促進暴露試験でシミュレートする計画である。

6. 参考文献

- 1) 工藤亮, 邊吾一, 機論A編, 65, 632, (1999), 859-864
- 2) G. Ben and A. Kudo., Composites Science and Technology, 61, (2001), 1913-1921
- 3) 四方田重昭, 第5回複合材料シンポ, (1973), 49-55
- 4) 四方田重昭 他, 材料, 23, 255, (1974), 1080-1085