

耐熱構造用 CFRP の開発及びその高温特性

○ 荘司 明子 (日大生産工), 平山 紀夫 (日東紡績株),
西田 裕文 (ナガセケムテックス株), 邊 吾一 (日大生産工)

1. 緒 言

プラスチック系の繊維強化複合材料は、比強度・比剛性に優れ、軽量化を必要とする様々な分野で使用されている。しかし、一般の車両・建築分野等に応用するためには、さらに耐熱性に対する要求を満たすことが重要である。代表的な耐熱樹脂には航空宇宙用材料として開発されたポリイミドなどがあるが、一般的な構造材料として使用するにはコストがかかりすぎる。

通常のエポキシ樹脂をカルボン酸カリウム塩を触媒として硬化させることで、Fig. 1 に示すように高温下でも剛性が低下しない T_g レスエポキシ樹脂が調製できることが示されている¹⁾³⁾。さらに、この樹脂をマトリクスとすることにより、 250°C でも 25°C での弾性率の 80%以上を保持する高耐熱性 FRP が製造可能であることが発表されている⁴⁾。しかしながら、CFRP の高温での曲げ強度の維持率が 20%以下になってしまうことも明らかとなった。

本研究では、 T_g レスエポキシ樹脂を母材とした CFRP の高温下での曲げ強度向上のため、フィラーやガラス短繊維の添加、および炭素繊維に表面処理を施すことによって、界面の強度改善を図り、高温下での曲げ特性への影響を調査した結果について報告する。

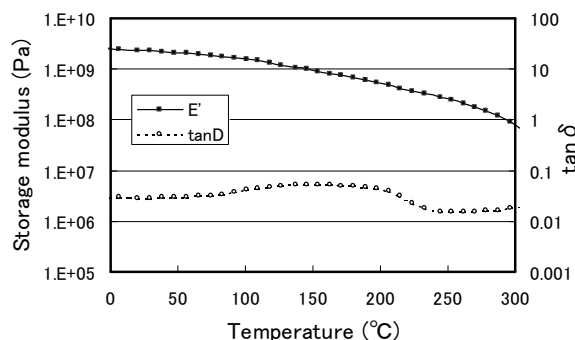


Fig.1 Viscoelasticity of T_g -less epoxy

2. 高温曲げ試験

2.1 試験片

T_g レスエポキシ樹脂をマトリクスとし、強化材には炭素繊維綾織りクロス CO6347 (東レ株製) 及びガラス繊維平織りクロス WL230BZ (日東紡績株製) を用いた。成形法は HLU にて各強化繊維織物に所定枚数を含浸積層させ、平板形状の金型を使用し、 $180^\circ\text{C}/2$ 時間で加熱プレス成形を行った。

また、本研究の目的である曲げ強度を向上させるために、①マトリクス樹脂の強度を向上する、②マトリクスと強化繊維の界面接着性を改善する、この 2 点について検討を行った。その方法として成形時に①シリコーンフィラーおよびガラス短繊維の添加、②強化材の洗浄を行った。各試験片の違いについて Table1 にまとめる。

No.1 および No.2 は強化材の表面処理の影響の調査を目的とする。No.3~No.5 は綾織り炭素繊維を強化材としており、フィラーやガラス短繊維などの添加物の影響を調査することとする。使用したフィラーはシリコーンナノ粒子 (カネカ社製)、ガラス短繊維は繊維長 $80\mu\text{m}$ のミルドファイバー (パウダー状) である。また、 T_g レスエポキシ樹脂単体に対して、シリコーンナノ粒子およびミルドファイバーを添加することで強度が向上することが確認されている⁵⁾。

また、No.1 および No.2 の比較結果から、炭素繊維の表面処理が有効であることが明らかとなったため⁶⁾、さらにアルカリ溶液による処理を施した場合の影響について調査した。アセトンによる洗浄は、炭素繊維を 2 日間浸漬させ、乾燥後に成形するのに対し、アルカリ処理はアルカリ溶液に 30 秒ほど浸漬させ、乾燥後に成形した結果である。この違いは、アセトン洗浄

Development of Heat -resistance and Structural CFRP and its Properties under High Temperature

Akiko Shoji, Norio Hirayama, Hirofumi Nishida and Goichi Ben

が炭素繊維の収束剤を完全に除去するための洗浄であるのに対し、アルカリ処理は収束剤を中和させることを目的としているためである。アルカリ処理液の濃度はそれぞれ 1%, 0.1%, 0.02%とした。

Table 1 Specification of test specimens

	フィラー	ガラス短繊維	アセトン洗浄	アルカリ処理
No.1	なし	なし	なし	なし
No.2	なし	なし	有	なし
No.3	6部	なし	有	なし
No.4	6部	25部	有	なし
No.5	6部	50部	有	なし
No.6	なし	なし	なし	有(1%)
No.7	なし	なし	なし	有(0.1%)
No.8	なし	なし	なし	有(0.02%)

2.2 曲げ試験

T_g レス FRP の基本特性として、3 点曲げ試験を実施した。試験は、JIS K7198 に準じて行い、試験片形状は厚さ t=約 2mm、幅 b=約 15mm とし、曲げスパンは 80mm である。試験速度は、5mm/min で、試験温度は常温(約 25℃)、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃ の 6 水準とした。ただし、試験片は n=1 とし、各温度環境下において 30 分保持した後、曲げ試験を実施した。また、試験結果について曲げ応力 σ 、曲げひずみ ε は以下の式によって算出した。

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bt^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6dt}{l^2} \quad (2)$$

ここで、F は荷重[N]、d は圧子下の変位[mm]を示す。

3. 結果と考察

3.1 結果

各温度における曲げ弾性率および曲げ強度の比較を Fig.2～Fig.4 に示す。Fig.2 および Fig.4 より CFRP の高温環境での曲げ弾性率保持率は高く、300℃における弾性率は No.6 を除き平均して常温弾性率のほぼ 80%以上であった。しかし曲げ強度については、No.1～No.8 すべての試験片において高温になるにつれて低下する傾向が見られた。

3.2 フィラーおよびガラス短繊維の影響

Fig.3 において No.1 と No.2 を比較すると、アセトン洗浄を行うことで高温での強度維持率が改善されていることが明らかとなった。これは、カーボン繊維の収束剤の酸成分が T_g レスエポキシ樹脂の硬化を阻害しており、アセトン洗浄を行うことで、硬化が促進されたと考えられる。

また、樹脂の No.2～No.5 を比較すると、シリコーンフィラーのみを添加した No.3 の常温での強度が 30%程度、改善されていることがわかる。しかし、150℃以上の温度下では低下が大きく、高温下での曲げ強度向上には寄与しない結果となった。またガラス短繊維の充填に対して、強度は向上しなかった。これは、ガラス短繊維が強化繊維である炭素繊維のモノフィラメント間に均一に充填されず、モノフィラメント間のマトリクス樹脂の補強効果が得られなかったためと思われる。

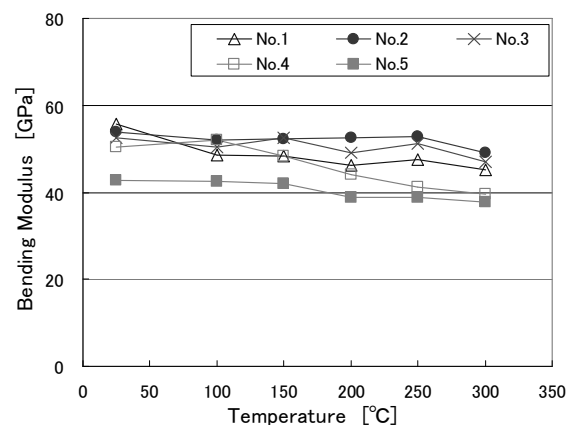


Fig.2 Effect of filler and milled fiber on bending modulus

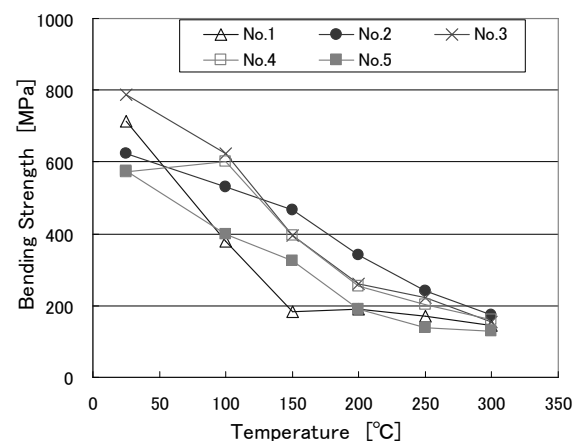


Fig.3 Effect of filler and milled fiber on bending strength

3.3 強化繊維の表面処理の影響

先にも述べたように、無処理の No.1 は 100℃以上の温度下で急激に低下するのに対し、アセトン洗浄では強度の低下率を抑え、炭素繊維の表面処理が効果的であることが示された。また、そのメカニズムは、炭素繊維の収束剤が酸性であると考えられることから、成形前の段階でアルカリ溶液による処理を施し、界面の接着状態の改善することを検討した。高温曲げ試験の結果を Fig.4, Fig.5 に示す。アルカリ濃度 1 % (No.6) では、アセトン洗浄と比較して弾性率・強度ともに大きく低下したのに対して、アルカリ濃度 0.1% (No.7) および 0.02% (No.8) では逆に改善が見られ、特に 0.02% の場合の高温強度維持率は 300℃において約 33% となり、これまでの試験において最も高い値となった。

各試験片の曲げ弾性率および曲げ強度維持率を常温での値と比較して Table 2 に示す。

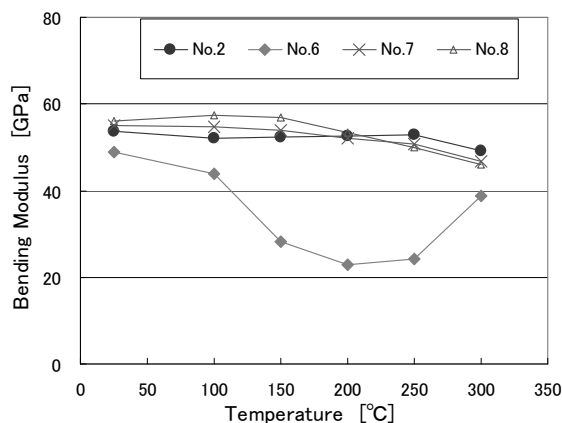


Fig.4 Effect of alkali treatment of carbon fiber on bending modulus

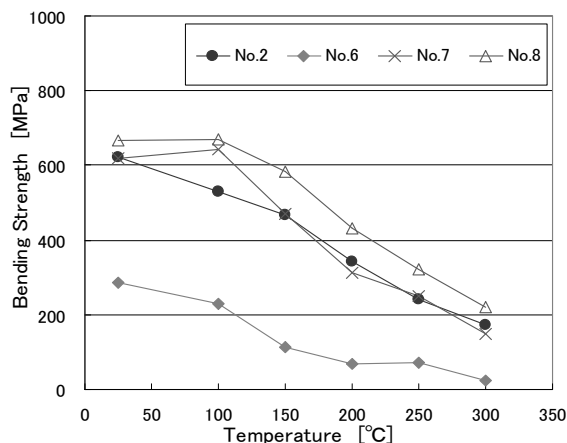


Fig.5 Effect of alkali treatment of carbon fiber on bending strength

Table 2 Rate of maintenance of bending modulus and strength on high temperature

	Bending modulus			Bending strength		
	100℃	200℃	300℃	100℃	200℃	300℃
No.1	87	83	81	53	26	20
No.2	97	98	91	85	55	28
No.3	96	93	90	79	33	20
No.4	103	87	79	105	44	28
No.5	100	91	88	70	33	22
No.6	89	47	79	79	24	8
No.7	99	95	85	104	50	24
No.8	109	102	87	100	65	33

(Unit : %)

3.4 破断ひずみ

強度低下の小さかった No.2 (アセトン洗浄) および No.8 (0.02%アルカリ処理) について、応力-ひずみ線図を Fig.6, Fig.7 に示す。試験温度が上昇するにつれて、破断ひずみも減少している。本報告で使用した炭素繊維の引張破断ひずみはカタログより 1.5% であることから、100℃以上の温度下において明らかに強化繊維の破断ひずみ以下のひずみで破壊している。したがって、強化繊維である炭素繊維の強度が十分に発現していないことが明らかになった。これは、繊維破断ではなく、圧縮側でマトリクス樹脂が破壊することによって全体の強度が支配されていることを示唆している。他の試験片についても同様の傾向が見られたため、曲げ破壊のメカニズムを明らかにするためには、マトリクス樹脂の高温での圧縮特性を調査する必要があると考えられる。

また、 T_g レスエポキシ樹脂は通常のエポキシ樹脂と比較して構造が密であるため、破断伸びを大きくすることも重要であると考えられる。

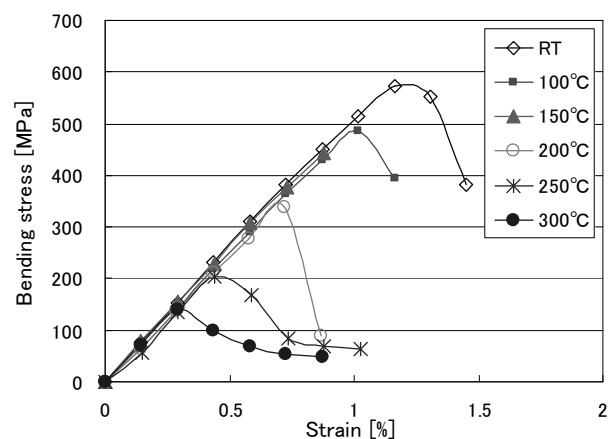


Fig.6 Stress-strain curve of No.2 specimen

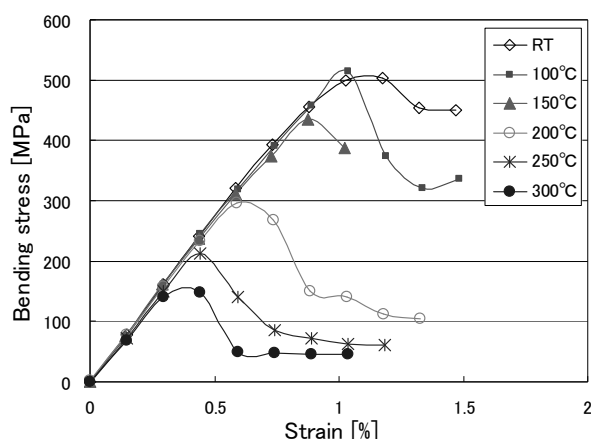


Fig.7 Stress-strain curve of No.8 specimens

3.4 破壊様相

全ての試験片について、常温と100℃以上の高温下では異なる破壊様相が観察された。代表として、No.8 (0.02%アルカリ処理) の破壊様相を Fig.8 に示す。常温の曲げ試験においては圧子下において圧縮側と引張側の破壊がほぼ同時に発生した。しかし、100℃以上の環境下での曲げ試験においては引張側での破壊は観察されず、圧縮側の最外層繊維が座屈するように破壊する様子が観察された。

この傾向は他の試験片でも見られ、先にも述べたように、高温環境化においては T_g レスエポキシ樹脂が圧縮側で破壊することで、CFRP 全体の破壊に至ると考えられる。

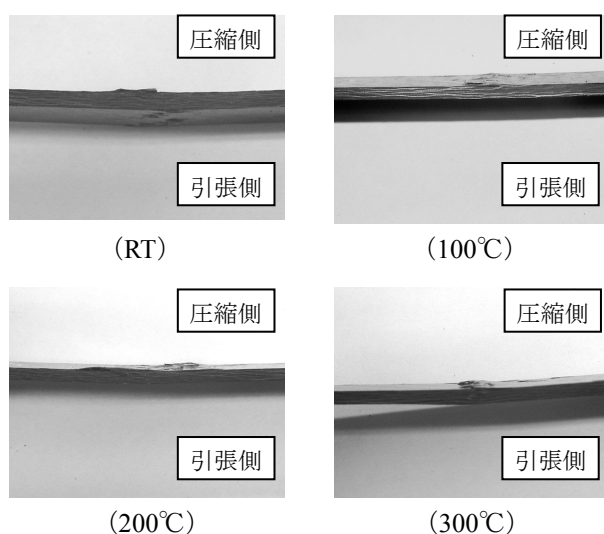


Fig.8 Fracture mode of No.8 specimens

4. 結 言

T_g レスエポキシ樹脂をマトリクスとして高耐熱性 CFRP を作製し、高温での曲げ特性を評価した。その結果、曲げ弾性率は高温環境下でもほぼ一定であり、300℃の環境においても80%程度の高い維持率であることを明らかにした。また、曲げ強度を向上させるため、フィラーおよびガラス短繊維添加および炭素繊維の表面処理によって CFRP として強度を向上させることを検討した。その結果、フィラーおよびガラス短繊維の添加によっては、高温下での大幅な強度向上は達成できなかったものの、炭素繊維の洗浄の効果を確認した。特に、炭素繊維を0.02%のアルカリ溶液で処理し、CFRP を成形した場合の強度維持率が最も高く、200℃環境下で65%、300℃環境下においても33%維持することが明らかとなった。これは、炭素繊維の収束剤を中和することによって、炭素繊維周辺のマトリクス樹脂の硬化が促進されたためと考えられる。今後はこの CFRP を用いたクリープ特性の評価を行い、高温下での長期特性について調査する。

参考文献

- 1) 植田尚敏, 西田裕文, 松田聡, 岸肇, 村上惇, 第41回日本接着学会年次大会要旨集, 73, (2003)
- 2) 西田裕文, 植田尚敏, 松田聡, 岸肇, 村上惇, 第41回日本接着学会年次大会要旨集, 75, (2003)
- 3) H. Nishida, H. Ueda, S. Matsuda, H. Kishi, A. Murakami, 11th European Conference on Composite Materials Book of Abstracts, vol. II, 318, (2004)
- 4) 西田裕文, 平山紀夫, 第29回複合材料シンポジウム講演要旨集, 265, (2004)
- 5) 西田裕文, 平山紀夫, 松田聡, 岸肇, 村上惇, 第31回複合材料シンポジウム講演要旨集, 31-32, (2006)
- 6) 荘司明子, 西田裕文, 平山紀夫, 邊吾一, 第31回複合材料シンポジウム講演要旨集, 33-34, (2006)