

B

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の環境劣化耐久評価と非破壊評価



応用化学事業部
技術部
阿南 匡範

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics:CFRP) は、比重に対する強度 (比強度) や弾性率 (比弾性率) が金属材料にくらべ高い特性を有しており、航空機分野では、強度や剛性が必要とされる構造部材としての需要が拡大している。さらに、自動車分野でも、燃費向上策として軽量化が進められているなかで、その特性からCFRPを有力な素材候補として検討が進められており、当社も種々の試験・分析を通じてお客様の開発サポートを進めている。

本報では、CFRPを対象にして、(1) 環境試験 (乾熱中、温水中、高温エンジンオイル中) 実施後の機械的強度試験および化学分析を総合して環境と劣化について考察した事例、(2) 内部損傷の非破壊評価事例を紹介する。

B-1 環境劣化耐久評価

1-1 環境劣化耐久評価技術

プラスチック (CFRPなど樹脂系複合材料を含む) は、その種類により種々の環境条件 (温度、雰囲気、暴露時間) に対して耐久性に差異があり、各環境下での耐久試験を実施することが重要となる。当社では、第1表に示す設備類により、種々の環境条件に対応した試験や、環境試験後の試料の各種機械的強度試験、化学分析、形態観察を組み合わせた材料開発サポートが可能である。

本項では、CFRPを供試材として、自動車エンジンルーム内の環境で想定しうる温度、雰囲気についての環境試験 (第2表参照)、その後の機械的強度試験 (曲げ試験)、化学分析 (赤外分光分析: FT-IR分析) の結果から各環境下でのCFRPの挙動を考察する。

1-2 試料

炭素繊維織物にエポキシ樹脂を含浸させた中間資材 (プリプレグ) を120℃で硬化させた一般用途向けのCFRP積層材 (80×25×3mm) を用いた。

1-3 結果と考察

(1) 外観観察

各条件での環境試験後の試験片外観は、初期品とくらべて顕著な違いは認められなかった。

(2) 機械的強度への影響

第1図 (a) に、曲げ試験からえられた曲げ強さと、環境試験時の暴露期間との関係を示す。乾熱およびエンジンオイルでは、2週間後では初期

第1表 プラスチックの環境劣化評価に関連する装置類 (例)

評価内容	設備名
環境試験	湿度冷熱衝撃試験機
	複合サイクル試験機
	サンシャインウェザーメーター
	加圧浸漬試験装置
強度試験	万能試験機 (静的試験: 引張、曲げ、圧縮、破壊靱性など)
	疲労試験機
	クリープ試験機
	落錘衝撃試験機
	振り子式衝撃試験機
分析評価	フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)
	熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析計 (熱分解GC-MS)
	示差走査熱量計 (DSC)
	熱重量分析装置 (TGA)
	ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)
形態観察	電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)
	走査型プローブ顕微鏡 (AFM)

第2表 環境試験条件

No.	環境条件	暴露期間
①	初期品	
②	150℃ 乾熱	2週間
③		4週間
④	80℃ 温水	2週間
⑤		4週間
⑥	150℃ 2サイクルエンジンオイル	2週間
⑦		4週間
⑧	150℃ 4サイクルエンジンオイル	2週間
⑨		4週間

*テフロン瓶中に試料を入れ、恒温槽内で静置した。

よりも曲げ強さが若干高く、4週間後では2週間後よりも低下傾向であった。一方、温水では、2週間後でも初期より若干低下し前述の条件よりも早目の低下傾向を示した。

(3) 化学状態への影響 (FT-IR分析)

各試料表面のFT-IR分析の結果、初期品とくらべて酸化劣化を示すC=O結合に帰属される赤外吸収ピークの変化が認められ、エポキシ樹脂の芳香環のC=C結合に帰属される赤外吸収ピークの変化はなかった。そこで、C=O結合に帰属されるピーク強度を、C=C結合に帰属されるピーク強度で除した値 (C=O/C=C赤外吸収ピーク強度比) と、環境試験時の暴露期間との関係を第1図 (b) に示す。すべての環境条件でC=O結合は暴露期間とともに増加していた。

C=O結合の増加がもっとも大きかった乾熱条件・4週間後の試料について、切削加工により断面を切出し、その表面近傍断面でC=O/C=C赤外吸収ピーク強度比のイメージングIR分析を行った。第2図に示すように表面層でC=O/C=C強度比が高い傾向を示している。表面から約150 μ m以上内部ではC=O/C=C強度比は小さく、C=Oの増加は表層の樹脂層だけで生じていることが示され、樹脂の酸化劣化は表層のみで起こっていることがわかった。

(4) 考察

各環境における機械特性変化と化学状態の変化から環境試験のCFRP特性への影響は以下のように考察される。

[150 $^{\circ}$ C 乾熱試験]

暴露2週間後は、曲げ強さが若干増加したが、これは後硬化が進んだ可能性が示唆される。4週間後では、曲げ強さが若干低下しており、酸化劣化が表面樹脂層で進んだためと考えられる。

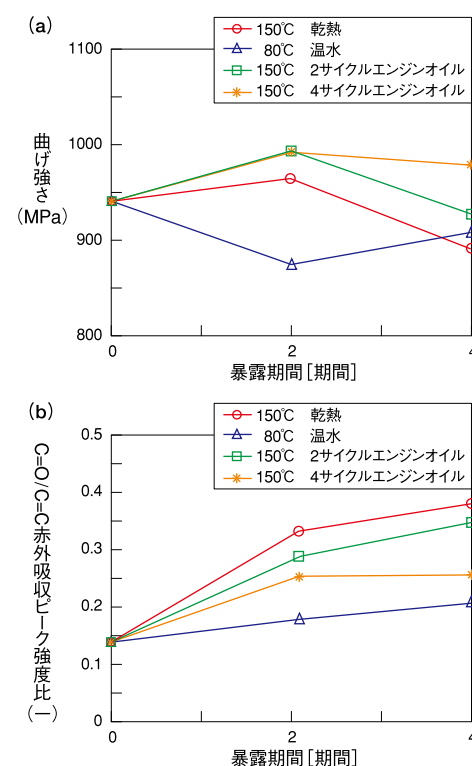
[80 $^{\circ}$ C 温水試験]

浸漬2週間後より曲げ強さが若干低下したが、これは水の浸入により界面の接着性が低下した可能性が示唆される。

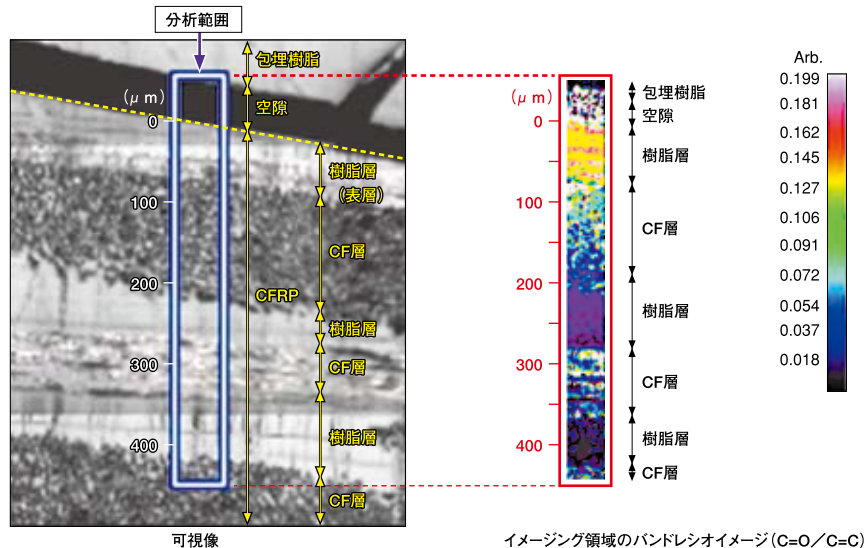
[150 $^{\circ}$ C エンジンオイル試験]

浸漬2週間後は、曲げ強さが若干増加したが、これは後硬化が進んだ可能性が示唆され、温水のような界面接着性への影響は少なかったものと推測される。また、このことは、CFRPの界面接着力が水素結合により発現しているものと思われ、水は水素結合を阻害し、エンジンオイルは水素結合に影響を与えにくかったためではないかと考えられる。

第1図 環境試験における各特性の経時変化



第2図 イメージングIR結果 (150 $^{\circ}$ C 乾熱 4週間暴露後)



B-2 内部損傷の非破壊評価

2-1 破壊試験と内部損傷評価

CFRP積層材は引張に対しては非常に高い強度を示すが、繊維が通っていない板厚（層間）方向の横衝撃に弱い性質を有している。すなわち、横衝撃を受けると層間に割れが発生し、板面に直角方向の圧縮強度が著しく減少することが知られている*1)。第1表の強度試験の組合せからなる衝撃後圧縮試験（Compression After Impact：CAI試験）は、CFRP積層材でもっとも重要な強度指標の1つとなっている。また、内部層間割れを検出する非破壊検査技術も強度試験とともに重要な技術となっている。

当社では非破壊検査装置として超音波探傷装置（第3図）を新規に導入した。この装置は、成形品として最大800×800×400mmの試料について、内部（材質ごと一定深さまで）の情報を非破壊で観察することが可能である。本項では、この装置を用いて、外観上割れがない程度の衝撃を与えたCFRP材の内部損傷を超音波探傷法で観察した事例を紹介する。

第3図 超音波探傷装置 外観および仕様



型 式	(株)ジーネス GSONIC SCAN
探傷可能範囲	W800×D800×H400mm
試験周波数	5MHz~300MHz
分解能	0.01mm (平面方向) 0.02° (回転方向)
走査速度	300mm/s (水平方向) 50mm/s (垂直方向) 30rpm (回転方向)

2-2 試料

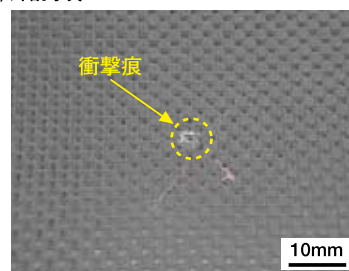
1項と同じく一般用途向けCFRP積層材（炭素繊維織物仕様、板厚2.7×100×150mm）に3J/mmの衝撃エネルギーを与えたものを試料とした。

2-3 結果と考察

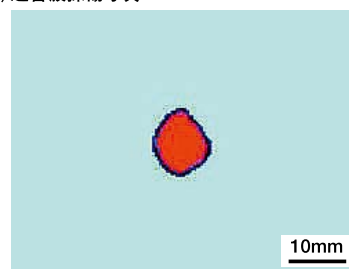
第4図に超音波探傷による非破壊観察結果を示す。外観上、割れは認められない試料であったが、直径約10mm程度の内部損傷が確認できた。したがって、超音波探傷法は、CFRPの外観に割れが認められない程度の内部欠陥を調査するのに、有効な手段と考えられる。

第4図 超音波探傷による非破壊検査結果 (JIS K 7090 10MHz・反射板法)

(a) 外観写真



(b) 超音波探傷写真



最近、軽量化を目的にCFRPを筆頭に樹脂や樹脂系複合材料の使用が増加しているが、金属材料にくらべてデータベースがじゅうぶんではない。これら樹脂系複合材料は環境により劣化の度合いが異なるため、使用状態を考慮した強度データを蓄積していく必要がある。また、製品形状となった場合に強度試験用の試験片が採取できない大きさのものもあり、開発の段階から強度物性と分析データを取得してデータベース化し、トラブル時の原因究明に役立てることも検討する必要があると思われる。当社は、試験技術・評価技術の幅をさらに広め、樹脂系複合材料の普及・発展に貢献していきたい。

参考文献

*1)

たとえば、石川ほか：
日本複合材料学会誌（従来型CF/エポキシ積層材の衝撃後残留圧縮強度（CAI）試験時の力学的挙動）、Vol.26（2000）No.4、p.21～p.31