

動的粘弾性データを用いた CFRTP のクリープ挙動の解析

庄司明子(機械工学科) 平山紀夫(日東紡績株) 邊吾一(機械工学科)

1 緒言

炭素繊維強化複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP) は、炭素繊維とエポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂を複合させた材料で、比強度・比剛性に優れ、軽量化が要求される航空宇宙分野やスポーツ用品等に使用されている。また、CO₂削減や省エネルギー化が重要課題となっている車両構造にも CFRP の適用が検討されている。しかし、生産量の多い車両への適用に際しては、リサイクル性が高い材料構成であることも必須となる。そこで近年、長繊維で強化した熱可塑性樹脂 (Thermo Plastics) を使用した CFRTP の開発が注目されている。熱可塑性樹脂をマトリクスとする FRTP は二次加工性やリサイクル、リユース性に優れるためである。

本研究では、近年開発された熱可塑性樹脂^{1,2)}を母材とした CFRTP を供試体とし、実構造の設計項目として重要なクリープ特性の評価を目的とする。しかし、長期クリープ特性の評価には時間がかかり、本研究で使用するような新規の材料においては、材料設計とクリープ特性の把握が並列で進められる簡便かつ短時間の試験法あるいは評価方法が必要とされている。そこで、短時間で測定可能な動的粘弾性試験のデータからクリープコンプライアンスを予測する方法を提案し、この方法の精度と有用性について検討した結果について報告する。

2 時間-温度換算則

多くの高分子材料は粘弾性を有しているために、時間依存性と温度依存性の間に相関関係があることが実験的に指摘されている。たとえば、種々の温度環境下で測定されたクリープ曲線を時間軸に沿って水平移動させると、非常に広い時間範囲にわたるクリープ曲線が得られる。この手法で得られた曲線はマスターカーブ (合成曲線) と呼ばれ、任意の温度を基準とした試験温度に対する水平移動量をシフトファクターと呼ぶ。この手法は、短時間でのクリープ試験の結果から長時間域の特性を同定する手段として広く使用されている。このシフトファクターを定義する関係式はいくつか提案されており、W.L.F 式やアレニウスの式などが一般的に適用されている。

アレニウスの式は化学反応における反応速度の考え方に基いて分子の流動変形過程に適用したもので、シフトファクター a_{T_0} は次式で表される³⁾。

ここで、 R は気体定数で約 $8.314[\text{J/mol} \cdot \text{K}]$ 、 ΔH

$$\log_{10} a_{T_0}(T) = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1)$$

は活性化エネルギー、 T は試験温度、 T_0 は任意の基準温度を示す。アレニウス式は、比較的硬質のプラスチックや多少結晶性のある材料に対してもよく適合するとされている。アレニウスの式を動的粘弾性試験やクリープ試験に適用して温度とシフトファクターの関係をプロットしたものは通常、直線または 2 直線で近似される。この傾きが緩和現象にともなう活性化エネルギーを示しており、材料固有の値となる。長期クリープ変形を正確にかつ短時間で予測する方法として、宮野らは熱硬化性のエポキシ樹脂をマトリクスとする CFRP 材の T_g 以下における繊維直角方向の曲げクリープ変形の修正時間-温度換算則を提案し、長期のクリープ変形を正確に予測している⁴⁾。また、平山らは熱硬化性のビニルエステル樹脂をマトリクスとする GFRP で動的粘弾性試験を行い、 T_g 以下の温度域での試験結果から、長時間のクリープ特性が予測可能であることを示した⁵⁾。しかし、非結晶性の熱可塑性樹脂をマトリクスとする FRTP の T_g 以下でのクリープ挙動について、シフトファクターを用いて時間-温度換算則について議論した例は極めて少ない。

クリープ挙動の解析の流れを Fig. 1 に示す。まず、動的粘弾性試験の結果から時間-温度換算則を用いてマスターカーブを作成する。これを後述する換算式を用いて緩和弾性率に変換し、さらにクリープコンプライアンスへと変換する。この手法で推定されたクリープコンプライアンスと、100 時間クリープ試験の結果より求めたクリープコンプライアンスとを比較し、この手法の妥当性を検証する。

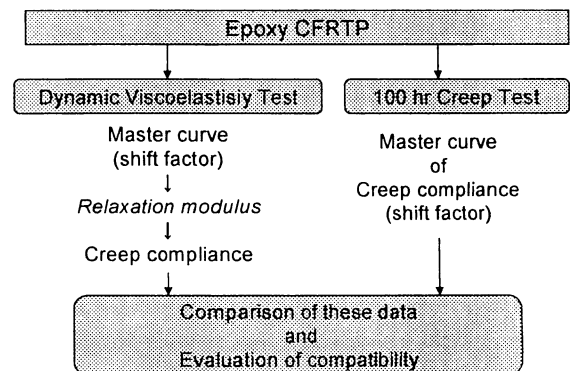


Fig. 1 Purpose and process of this study

3 動的粘弾性試験

3.1 試験方法および結果

試験片は、熱可塑エポキシ単体とこれをマトリクスとしたCFRTPの2種類とした。使用したCFRTPは強化材をカーボクロス(CF3101, 日東紡績(株)製)とし、インフュージョン成形にて作成した。試験片寸法は、長さ50mm, 幅10mm, 厚さは熱可塑エポキシ単体が1.8mm, CFRTPが0.8mmとした。厚さの違いは、エポキシ単体の薄板成形が非常に困難なためである。試験装置はEXSTAR6000 DMS (SII製)を使用し、両端固定の曲げモードで行った。測定周波数は、0.01~100Hzの間で13水準とし、試験温度は室温から120℃までを0.01℃/minの速度で上昇しながら行った。また、加振振幅は20μmで共通である。CFRTPの試験結果を横軸を周波数の対数とし、縦軸を貯蔵弾性率E', 損失弾性率E'', 損失正接tanδとしてFig.2~4に示す。ここで、複素弾性率E*, E', E'', tanδは、荷重振幅をΔF, 変位振幅をΔY, δを応力とひずみの位相差として以下の式で求めた。

$$E^* = \frac{\ell^3}{16I^3} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta Y} \quad (2)$$

$$E' = E^* \cdot \cos \delta \quad (3)$$

$$E'' = E^* \cdot \sin \delta \quad (4)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5)$$

試験は前述の通り昇温環境下で行ったが、昇温速度は非常に遅いため、図に示す各温度の誤差は±0.5℃程度であり、一定温度での試験結果とみなした。

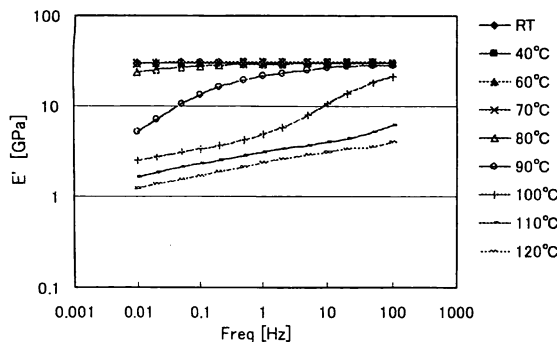


Fig. 2 Storage elastic modulus of epoxy CFRTP

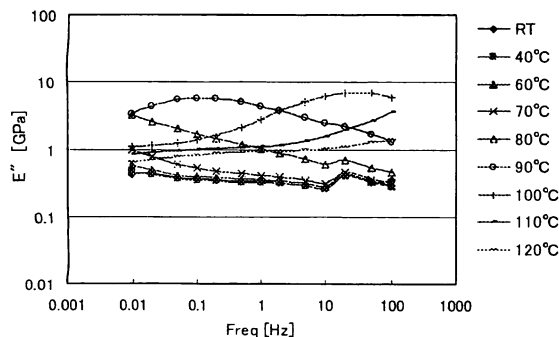


Fig. 3 Loss elastic modulus of epoxy CFRTP

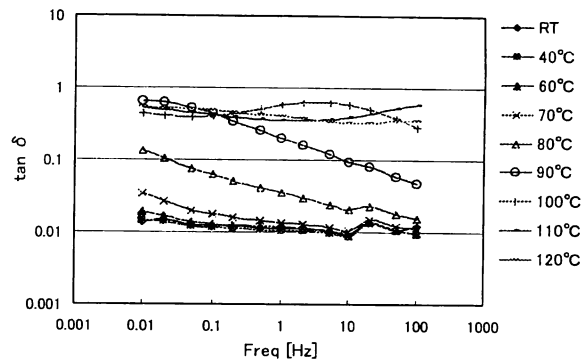


Fig. 4 Loss tangent of epoxy CFRTP

3.2 シフトファクターの同定

動的粘弾性試験の結果から各温度の試験結果を周波数軸方向に移動し、マスターカーブを作成した。CFRTPのE', E'', およびtanδのマスターカーブをFig.5~7に示す。ここで、各試験温度に対する粘弾性データの周波数軸方向の移動量つまり、シフトファクターはE', E'', tanδの間ではすべて同じになるはずである。しかしながら、E', E'', tanδのマスターカーブ作成では重ね合わせに若干の任意性があるため、本検討ではtanδのマスターカーブを作成する際に算出したシフトファクターを使用して、E', E''のマスターカーブを算出した。その結果、どのマスターカーブも滑らかな一本の曲線として得ることができた。また、熱可塑エポキシ単体の試験片についても同様に測定、データ処理を行った。次に、CFRTPと熱可塑エポキシ単体のマスターカーブ作成に用いたシフトファクターを試験温度の逆数を横軸としてFig.8に示す。CFRTPと熱可塑エポキシ樹脂単体のシフトファクターの温度依存性は同様の値を示したことから、CFRTPの粘弾性挙動はマトリクスの粘弾性挙動が支配的であることが明らかとなった。また、Fig.8のプロットは2直線で近似できることから、アレニウスの式(1)を適用して活性化エネルギーを求めた結果、高温側で約257[kJ/mol], 低温側で107[kJ/mol]となった。

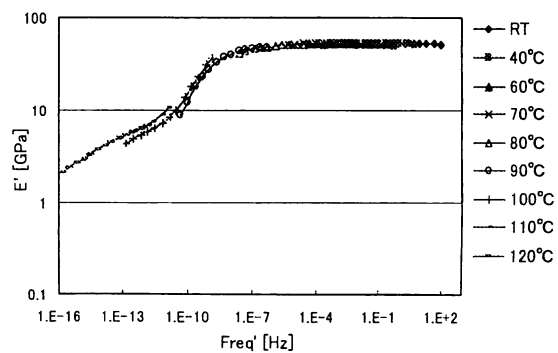


Fig. 5 Master curve of storage elastic modulus of CFRTP

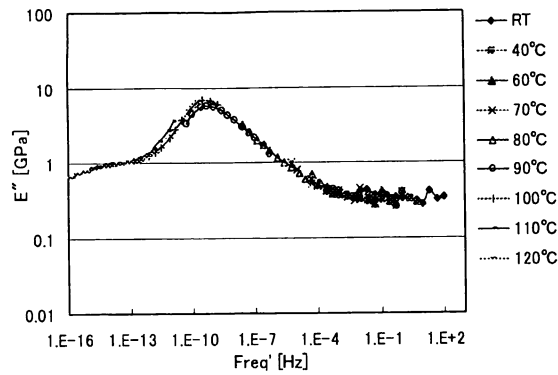


Fig. 6 Master curve of loss elastic modulus of CFRTP

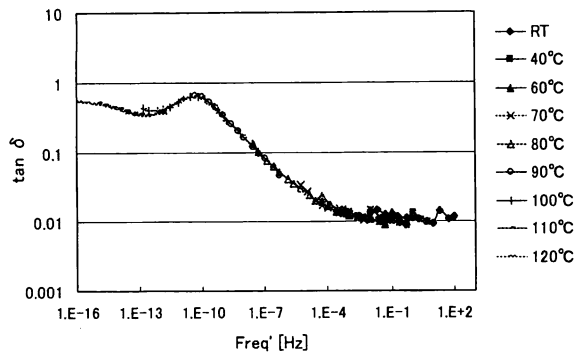


Fig.7 Maser curve of loss tangent of CFRTP

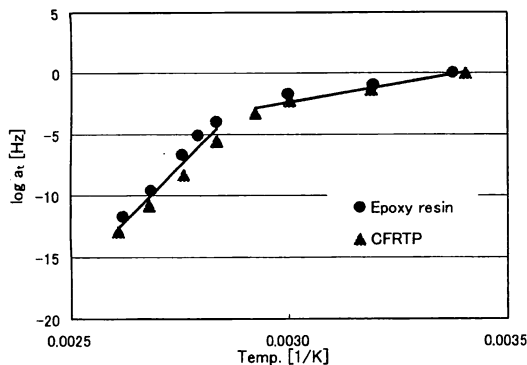


Fig. 8 Shift factor of epoxy and CFRTP

4 クリープ試験

試験体は熱可塑エポキシ樹脂をマトリクスとする CFRTP を用いた。試験片寸法は、100mm、幅 15mm、厚さ約 1.8mm であり、支点間距離 80mm の 3 点曲げで行った。曲げ試験のジグは、圧子半径は 5mm、支点半径は 2mm とし、試験温度は常温、60、80、85°C、試験時間は 100 時間として行った。また、クリープ荷重は 40N 一定としたが、これは常温での曲げ強度を基準とした場合の約 15% の応力レベル(100MPa 程度)である。各温度におけるクリープひずみの変化を Fig. 9 に、クリープコンプライアンス D_c を対数で表示したグラフを Fig. 10 に示す。応力 σ 、クリープひずみ $\varepsilon_c(t)$ 、クリープコンプライアンス $D_c(t)$ は以下の式で求めた。

$$\sigma = \frac{3F_c L}{2bt^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon_c(t) = \frac{6dt}{L^2} \quad (7)$$

$$D_c(t) = \frac{\varepsilon_c(t)}{\sigma} \quad (8)$$

上式で、 F_c はクリープ荷重、 L は支点間距離、 b は試験片の幅、 t は試験片の厚さ、 d はたわみを示す。また、動的粘弾性試験と同様にクリープコンプライアンスのマスターカーブを作成した。作成したクリープコンプライアンスのマスターカーブを Fig. 11 に示す。試験片ごとのばらつきが若干あるものの、滑らかなクリープコンプライアンスのマスターカーブが作成できた。

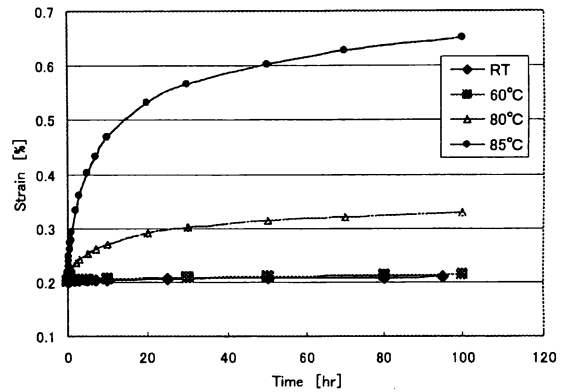


Fig. 9 Creep strain of CFRTP under various temperature

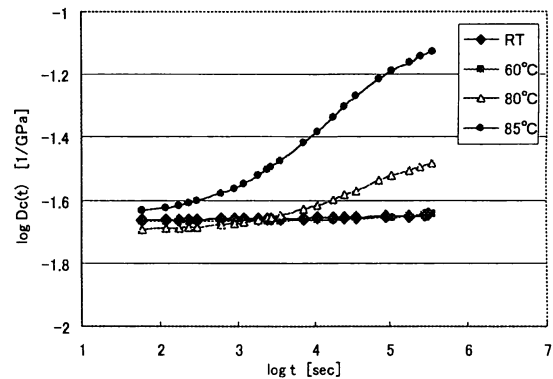


Fig. 10 Creep compliance of CFRTP

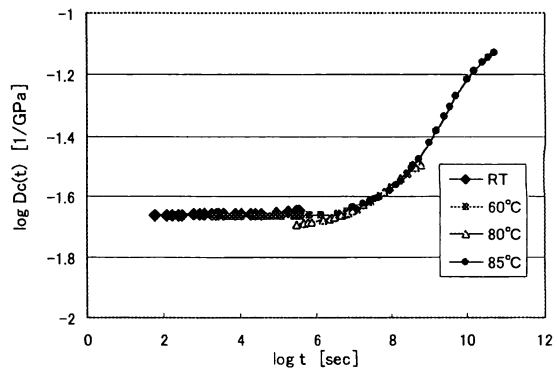


Fig. 11 Master curve of creep compliance of CFRTP

5 クリープ挙動の予測

先にも述べたように、シフトファクターのアレウスプロットは樹脂の緩和現象を現しており、動的粘弾性およびクリープ特性はいずれも温度に依存した緩和現象であると言える。したがって、動的粘弾性のデータからクリープコンプライアンスを推定する方法として、動的粘弾性のマスターカーブから応力緩和弾性率を求め、さらにクリープコンプライアンスへの変換を試みた。また推定したクリープコンプライアンスと100時間クリープ試験より得られたクリープコンプライアンスのマスターカーブとの比較を試みた。

動的粘弾性のデータから応力緩和弾性率 $E_r(t)$ を求める方法として、二宮-Ferry らによって以下の関係式⁹⁾が提案されている。

$$E_r(t) = E'(\omega) - 0.4E''(0.4\omega) + 0.014E''(10\omega)|_{\omega=1/t} \quad (9)$$

また、対数コンプライアンス $\log D_c(t)$ が広い時間範囲において対数時間 $\log t$ の一次関数であり、その勾配を m とすると、以下の関係式⁷⁾が得られる。

$$E_r(t) = \frac{(\sin m\pi)}{m\pi D_c(t)} \quad (10)$$

ここで、Fig. 11 からわかるようにすべての時間軸で勾配 m は 0.0001~0.02 程度と非常に小さく $\sin m\pi \approx m\pi$ と近似できる。したがって、より簡便に

$$E_r(t) \doteq \frac{1}{D_c(t)} \quad (11)$$

と見積もることができる。本検討では式(11)を用いて、動的粘弾性のデータから算出した応力緩和弾性率 $E_r(t)$ をクリープコンプライアンス $D_c(t)$ に換算した。換算したクリープコンプライアンスと、100時間クリープ試験より得られたクリープコンプライアンスのマスターカーブと比較した結果を Fig. 12 に示す。両者は若干のずれがあるものの、およそ $10^2 \sim 10^{10}$ [sec] の範囲でほぼ同様の軌跡を描いており、エポキシ CFRTP の動的粘弾性とクリープ特性は相互に変換が可能であることが明らかとなった。したがって、短時間で測定可能な動的粘弾性試験の結果より応力緩和弾性率を算出し、さらにクリープコンプライアンスに変換することでクリープ挙動を予測することが可能であることが示された。また、クリープコンプライアンスのマスターカーブ作成に使用したシフトファクターを Fig. 8 に重ねてプロットした結果を Fig. 13 に示す。動的粘弾性におけるシフトファクターとクリープ特性におけるシフトファクターはほぼ一致している。このことから両試験では緩和現象の温度依存性が計測できることが示されており、本手法の妥当性を確認できる。

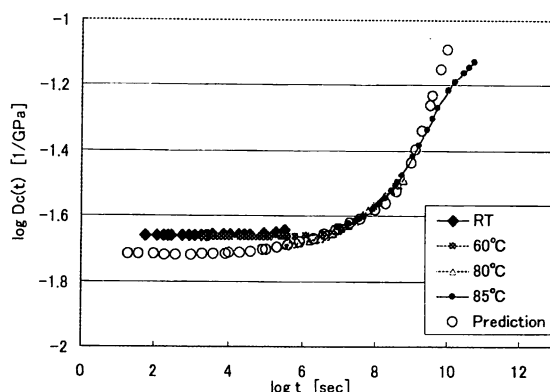


Fig. 12 Prediction of creep compliance of CFRTP

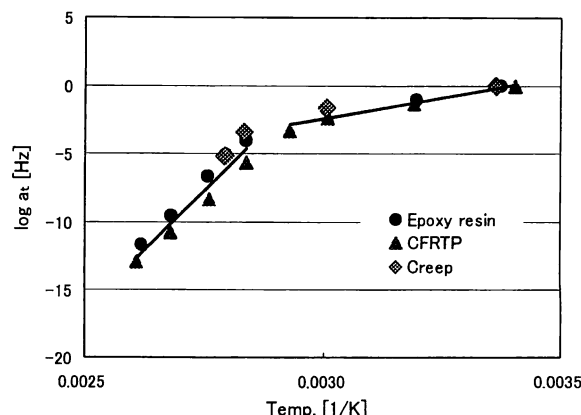


Fig. 13 Comparison of the shift factors

6 結言

リサイクル性の高い熱可塑エポキシ樹脂をマトリクスとする CFRTP のクリープ挙動を、動的粘弾性のデータより予測する手法について検討をおこなった。本研究で示す手法を用いて動的粘弾性のデータから $10^2 \sim 10^{10}$ [s] 程度の時間範囲におけるクリープ挙動を簡便かつ短時間で予測できることを示した。

参考文献

- 1) 平山紀夫, 友光直樹, 西田裕文, 菅克司: 強化プラスチック, Vol50, No.12, (2004), pp.31-36
- 2) 西田裕文, 菅克司: 日本接着学会第41回年次大会講演要旨集, (2003), p.163
- 3) 隆雅久, 國尾武, 材料システム, 第6巻, (1987), pp.36-40,
- 4) 宮野靖, 笠森正人, 服部陽一, 材料システム, 第10巻, (1991), pp.87-95
- 5) 平山紀夫, 三木恭輔, 日本複合材料学会誌, Vol.27, No.3, (2001), pp.146-154
- 6) 高分子学会編, 高分子の物性(1), 共立出版, (1997), p.361
- 7) J.D.Ferry, 高分子の粘弾性, 東京化学同人 (1964), p.67