

# 高強度FRTPの評価技術に関する研究

鈴木貴行\*

## Study on evaluation technology and method for high-strength FRTP

SUZUKI Takayuki\*

スーパーエンジニアリングプラスチックをマトリックス樹脂として複合化した高強度FRTPでは、一般的な熱可塑性FRPと比較して疲労特性が良いため、評価に多大な時間を要することが多い。本報では、スーパーエンジニアリングプラスチックであるポリフェニレンサルファイド（PPS）と連続炭素繊維の織物からなる高強度FRTPの両振り平面曲げ疲労試験を行い、これまでに報告した疲労寿命の推定<sup>1)</sup>を行った。その結果、高強度FRTPにおいても疲労寿命と相関性が高い近似式が得られた。

### 1. はじめに

樹脂に繊維を複合化させた繊維強化プラスチック（FRP：Fiber Reinforced Plastics）は、軽量かつ高強度なため、航空宇宙産業や自動車産業、スポーツ用途など様々な製品で活用されている。特に熱可塑性樹脂を複合化した熱可塑性FRP（FRTP）は加熱・冷却による短時間成形が可能のため、自動車部品などの生産性が重視される分野で、利用技術の研究開発が盛んに行われている。

また、近年、自動車産業において、電気自動車をはじめとするEV化の機運が高まっている。EV化の課題として、バッテリー重量による航続距離の低下がある。この課題を解決するために、FRTPへの部品代替が検討されている。更に、強度や耐熱性が求められる代替部品では、スーパーエンジニアリングプラスチックを使用した高強度FRTPが注目されている。しかし、高強度FRTPの利用にあたり重要な特性である疲労特性を把握することは困難であり、効率的な評価方法も確立されていない。これは、環境要因（温度、湿度、成形条件、試験条件など）に応じてFRTPの物性が変化するためと、高強度FRTPの疲労特性が一般的なFRTPよりも優れており、評価に多大な時間を要するためである。

当センターでは、平成30年度から令和2年度までFRTPの効率的な疲労評価方法を確立することを目的に「熱可塑性FRPの疲労評価・推定・診断に関する研究」を行い、PA6と連続炭素繊維の織物からなるFRTPを各温度で評価して、ラーソン・ミラー法による近似式から疲労寿命の推定を行った。本報では、PPSと連続炭素繊維の織物からなる高強度FRTPの両振り平面曲げ疲労試験を行い、ラーソン・ミラー法による近似式から疲労寿命の推定を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 試験材料の加工方法

試験材料は、炭素繊維の3K綾織クロス材とマトリックス樹脂（PPS）を複合化した厚み2mmの高強度FRTP（Bond-Laminate製、TEPEX 207-C200(9)/50%）を使用した。試験片の寸法を図1に記す。試験片形状への切断は、ウォータージェット加工機（Flow International Corporation製、FlowMach3 1313b-XD型）を用い、#80のガーネットを使用したアプレシブウォータージェット加工で全長方向が0°方向となるように切断した。また、切り出した際に発生する切断面の細かな傷が疲労寿命に影響することを防ぐため、切断面を研磨した。作製した試験片は十分に乾燥させた後、標準状態（温度23℃、湿度50%）で48時間以上静置した。

#### 2.2 マトリックス樹脂の定性評価

高強度FRTPからマトリックス樹脂（PPS）単体を取り出すため、裁断した試験材料を350℃でプレスし、試験材料からはみ出た樹脂を回収した。回収したPPSの赤外吸収スペクトルを測定した。測定には、FT-IR装置（日本分光製、FT/IR-6700型）を使用し、一回反射ATR法を用いた。また、熱特性を示差走査熱量測定（DSC）装置（TAインストルメント製、DSC2500型）を用いて測定した。測定は、窒素雰囲気下で1℃/minで-50℃から350℃までの昇温条件で行った。サンプルは、測定前に350℃まで昇温し、-50℃まで急冷した。DSCの結果から、試験材料で使用されているPPSのガラス転移点（T<sub>g</sub>）および融点（T<sub>m</sub>）を測定し、平面曲げ試験および両振り平面曲げ疲労試験における温度を選定した。

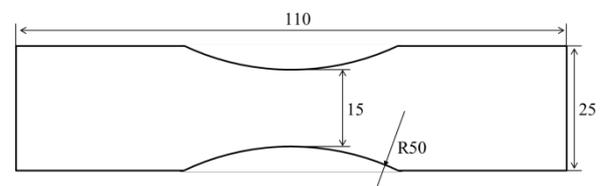


図1 試験片寸法 (mm)

\*次世代技術部

## 2. 3 平面曲げ試験

両振り平面曲げ疲労試験用の治具を使用して、平面曲げ試験を行った。試験機には万能試験機（インストロン製、5985型）を用い、試験片数は $n=10$ とした。また、2.2の結果を踏まえて、標準状態以外の温度で平面曲げ試験を行った。標準状態以外の温度で試験を行う場合は、試験前に試験片を選定した温度下で2時間以上静置し、試験片の温度が選定した温度と同程度となったことを確認してから、試験を行った。最大応力は最大荷重を下記の式(1)に代入することで求めた。

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot l}{b \cdot h^2} \dots (1)$$

$\sigma$  : 応力(MPa)  
 $P$  : 最大荷重(N)  
 $b$  : 試験片の最小幅(mm)  
 $h$  : 試験片の厚み(mm)  
 $l$  : つかみ部の支持点間長さ(mm)

温度(K)をX軸として、各温度での応力(MPa)の平均値をY軸としてプロットし、グラフを作成し、作成したグラフの対数近似を行った。

## 2. 4 両振り平面曲げ疲労試験

JIS K 7082<sup>2)</sup>を基に、両振り平面曲げ疲労試験を行った。試験は図2の疲労試験機（インストロン製、8802型）を使用した。2.3と同様に2.2で選定した標準状態以外の温度においても、両振り平面曲げ疲労試験を行った。疲労試験機の制御は、試験機のロードセル容量が大きく、繊細な荷重制御が困難であったため、位置制御の正弦波で行った。また、周波数は、振幅に合わせて試験時間が短くなるように調整した。

ロードセルで測定された繰り返し最大荷重を式(1)に代入することで応力を計算した。この時、位置制御による疲労試験のため、試験荷重( $P$ )が変動する。そのため、応力の計算で用いる荷重は、破断までの繰り返し数が1サイクルから10サイクルまでの最大荷重の平均から求めた。



図2 疲労試験機



図3 超音波探傷装置

得られた試験結果から各温度の関係性を示すマスターカーブを作成するため、回帰分析を行い、式(2)に示すラーソン・ミラー指数( $P_{LM}$ )を求めた。得られた $P_{LM}$ をX軸に、応力(MPa)をY軸にして試験結果をプロットし、近似式と決定係数( $R^2$ )を求めた。また、2.2の平面曲げ試験の最大応力を繰り返し数が1回の時の試験結果とした。疲労試験開始後に繰り返し数が10回以下で破断した試験片に関しては、破断までの繰り返し数と計算した応力が対応していない可能性があるため、試験結果から除外して、回帰分析を行った。

$$P_{LM} = T(\log t + C) \dots (2)$$

$T$  : 温度(K)

$t$  : 破断までのサイクル数(回)

$C$  : 定数

## 2. 5 超音波探傷試験

図3の超音波探傷装置（日本クラウトクレマー製、SDS-Win6600R AM型）を使用し、疲労試験前の試験片内部のボイドを観察した。測定では、径0.25inch、周波数15MHz、焦点距離1.5inchの探触子を使用し、走査条件は0.05mmピッチで、走査速度は100mm/secとした。また、測定方法は水浸式内部監視法を用いた。評価ゲートは表面反射と底面反射の影響を避けるため、表面から0.4mm-1.8mmの範囲に設定した。結果は、反射の範囲を表示するCスコープ図で示した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 マトリックス樹脂の評価

図4に2.2で回収したPPSのFT-IRスペクトルと一般的なPPSのFT-IRスペクトルを示す。回収したPPSと一般的なPPSを比較すると、それぞれの官能基が示す特徴的な赤外吸収の位置が一致している。そのため、本研究で使用した高強度FRTPのマトリックス樹脂がPPS単体であることが分かった。

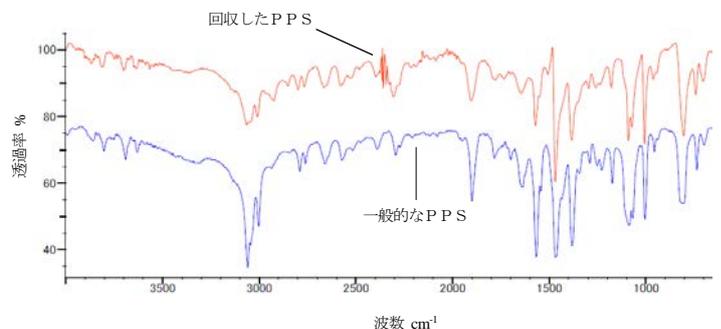


図4 FT-IR スペクトル

(上段：回収した PPS、下段：一般的な PPS)

図5にDSCの結果を示す。T<sub>g</sub>が約88°C、T<sub>m</sub>が約286°Cという結果となった。この結果より、T<sub>g</sub>より低い温度として5°C (278K)、23°C (296K)、50°C (323K)を、T<sub>g</sub>付近の温度として90°C (363K)を、T<sub>g</sub>より高い温度として120°C (393K)、150°C (423K)、200°C (473K)を試験温度として選定した。

### 3.2 平面曲げ試験

3.1で設定した温度における平面曲げ試験の結果を図6に示す。グラフ中の誤差範囲は標準偏差とした。T<sub>g</sub>近傍以下では誤差範囲が大きく、T<sub>g</sub>より高い温度では誤差範囲が小さくなることが分かった。また、T<sub>g</sub>前後のグラフの傾きに注目すると、マトリックス樹脂のT<sub>g</sub>を境にして曲げ強度の傾向が変化していることが分かる。

平面曲げ試験を行った7水準で対数近似を行うと、 $\sigma = -2972 \ln K + 18322$  となり、R<sup>2</sup>の値は0.945となった。また、T<sub>g</sub>近傍以下の5°C (278K)、23°C (296K)、50°C (323K)、90°C (363K)と、T<sub>g</sub>より高い120°C (393K)、150°C (423K)、200°C (473K)で温度区分を分け、対数近似を行った。T<sub>g</sub>付近の温度である90°C (363K)に関しては、T<sub>g</sub>より小さい温度のグラフの傾き上にあるとみなせるため、T<sub>g</sub>近傍以下の温度区分とした。対数近似は、それぞれ $\sigma = -3217 \ln K + 19752$  と  $\sigma = -658.8 \ln K + 4270.6$ 、R<sup>2</sup>の値はそれぞれ0.966と0.997

となり、非常に高い近似式が得られることが分かった。全体での近似においても適切にデータを表現できているが、T<sub>g</sub>前後で温度区分を分けて近似を行った方が、より適切にデータが表現できていることが分かる。

### 3.3 両振り平面曲げ試験

T<sub>g</sub>前後の温度区分で、回帰分析を行った結果を図7に示す。3.2の結果を踏まえ、T<sub>g</sub>付近の温度である90°C (363K)に関しては、3.2と同様にT<sub>g</sub>近傍以下の温度区分として回帰分析を行った。T<sub>g</sub>近傍以下の温度区分で回帰分析を行った結果は $P_{LM}=T(\log t + 33.51)$ 、T<sub>g</sub>より高い温度区分で回帰分析を行った結果は $P_{LM}=T(\log t + 74.46)$ となった。また、F検定における上側p値(有意F)においては、T<sub>g</sub>近傍以下の温度区分が $3.91 \times 10^{-18}$ 、T<sub>g</sub>より高い温度区分が $1.89 \times 10^{-8}$ であり、どちらの温度区分においても値が十分に小さいため、それぞれの回帰分析の結果が推定に有効であることが分かる。また、回帰分析における決定係数(R<sup>2</sup>)と自由度調整済み決定係数(補正R<sup>2</sup>)は、T<sub>g</sub>近傍以下の温度区分ではR<sup>2</sup>=0.86と補正R<sup>2</sup>=0.85、T<sub>g</sub>より高い温度区分ではR<sup>2</sup>=0.79と補正R<sup>2</sup>=0.77となった。T<sub>g</sub>近傍以下の温度区分とT<sub>g</sub>より高い温度区分のどちらにおいても、近似式と試験結果が高い相関関係にあることが分かった。

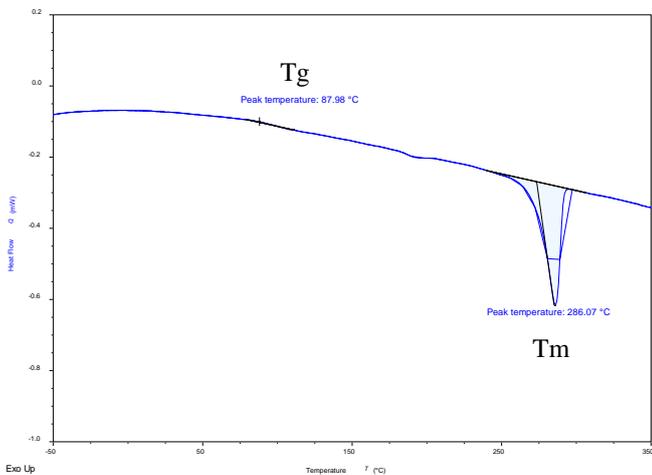


図5 DSCの測定結果

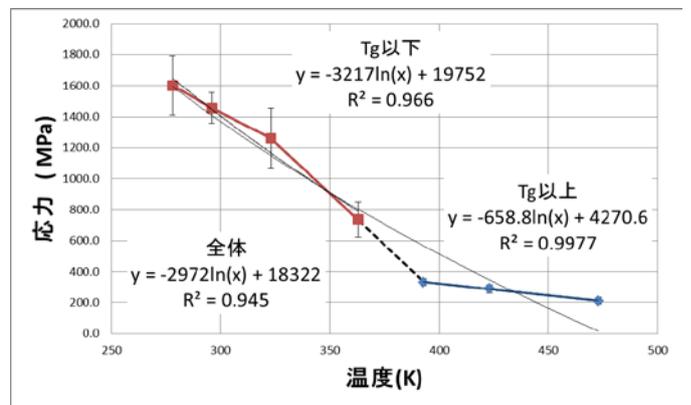


図6 平面曲げ試験の結果

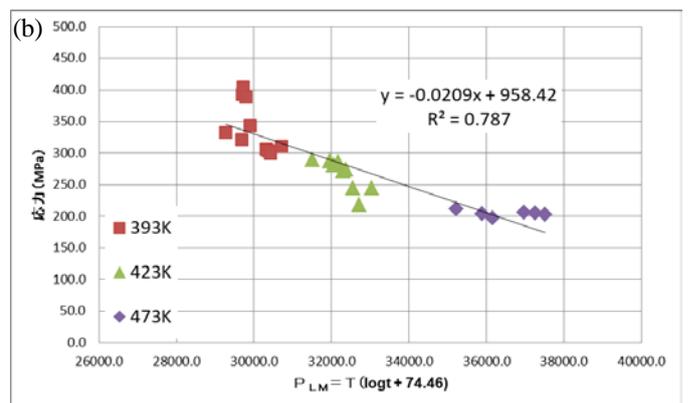
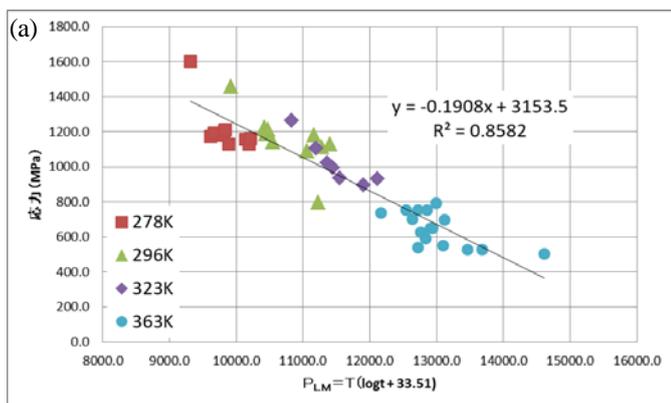


図7 両振り平面曲げ疲労試験の回帰分析結果  
(a):T<sub>g</sub>以下の温度区分 (b):T<sub>g</sub>より高い温度区分

### 3. 4 超音波探傷試験

疲労試験前の試験片を超音波探傷測定で観察した結果を図8に示す。図中の明るい箇所は、ボイドなどにより超音波の反射が強いことを表す。どちらも疲労試験前の試験片であり、同一の板から試験片形状に加工している。しかし、(a)の試験片と比較して(b)の試験片では、複数の反射が確認され、多くボイドが含まれていることが分かる。耐熱性が高いスーパーエンジニアリングプラスチックでは、板成形時の樹脂流動が悪いため、樹脂が行き渡っていない個所が出来ており、試験片の切り出し位置により試験片内部のボイドの多寡が発生していると推察される。3.2における  $T_g$  近傍以下の温度区分で、誤差範囲が大きくなっているのは、このボイドの影響と考えられる。つまり、 $T_g$  より低い温度では樹脂が硬く、ボイドを起点とした亀裂が進展していくため、試験片内部のボイドの多寡により誤差範囲が大きくなったと推察される。それに対し、 $T_g$  より高い温度では、樹脂が柔らかく、試験片が変形しやすくなるため、ボイドからの亀裂進展が抑えられ、試験片内部のボイド多寡による影響が緩和され、誤差範囲が小さくなったと考えられる。

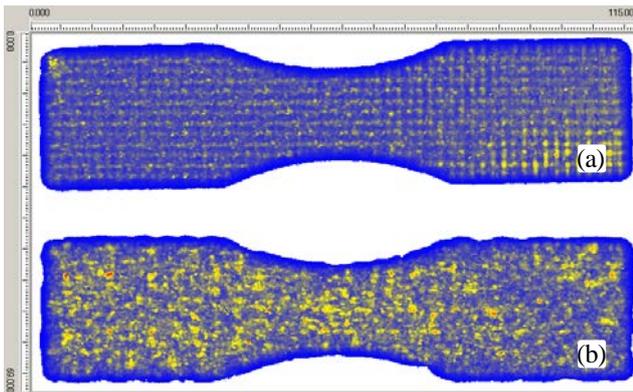


図8 超音波探傷試験結果(Cスコープ図)  
(a):正常な試験片 (b):ボイドの多い試験片

### 4. まとめ

高強度FRTPにおいて、各温度で両振り平面曲げ疲労試験を行い、測定した応力および破断までの繰り返し数から、両振り平面曲げ疲労試験における破断までの繰り返し数が推定可能な近似式が得られた。

高強度FRTPにおける平面曲げ試験の結果からは、マトリックス樹脂の  $T_g$  前後で物性が変化していることが分かった。更に、試験片を超音波探傷試験により内部観察すると、ボイドを多く含む試験片があることが分かった。これは、高強度FRTPのマトリックス樹脂として使用されているスーパーエンジニアリングプラスチックの流動性が悪いためと推察される。このボイドの多寡と樹脂の硬さが試験結果の誤差範囲に影響していると推察される。

本報では、一枚の板から試験片を加工した後、ボイドの多寡で試験片を選別せずに平面曲げ試験および両振り平面曲げ疲労試験を実施したが、超音波探傷試験などの内部観察を実施し、成形状態が良い試験片だけで評価することで、より精巧な結果が得られると考えられる。また、逆に成形状態の悪い試験片のみで評価を行うことができれば、成形不良時の疲労耐久性を把握できるため、安全性の高い設計を行うためのデータが得られると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) 鈴木ら,岐阜県産業技術総合センター報告 No.2, pp77-80,2021
- 2) JIS K 7082 「炭素繊維強化プラスチックの両振り平面曲げ疲れ試験方法」