

C F R P 繊維直角方向における振動減衰能の 温度および周波数特性の評価

Evaluation of Temperature and Frequency Characteristics of
Vibration Damping Ability in Transversal Direction of Fibers in
CFRP

足立廣正・長谷川照夫 Hiromasa Adachi and Teruo Hasegawa

名古屋市工業研究所456名古屋市熱田区六番3-4-41
Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya, 456 Japan
Fax: 81-054-652-6776 e-mail adach@nmiri.city.nagoya.jp

Abstract To make clear a difference of vibration damping characteristic by the measurement method in the transversal direction of fibers in CFRP(carbon fiber unidirectionally-reinforced plastics), vibration damping ability of CFRP materials was measured and examined by the modulus of complex elasticity measuring system and the rheological measuring machine. Good agreement was obtained between two ones at common temperature, but the higher temperature became, the larger the difference became, and a large difference rose at 100°C. And the calculation value that was led from the equation of Adams and others was equal to the measured value at common temperature, and it was found that $\tan \delta$ of the matrix had an effect on vibration damping ability of the laminated plate from this equation greatly in case of the transversal direction of fibers. And to make clear frequency and temperature characteristics of vibration damping ability of CFRP materials which there was little data about damping properties under longitudinal vibration, vibration damping ability in tensile and bending mode was measured and examined by the rheological measuring machine, $\tan \delta$ in tensile mode was larger than that in bending mode over the low temperature range. Furthermore, as for from 140°C to 190°C that the standard temperature was more than the glass transition temperature and was over the glass transition area, master curve of $\tan \delta$, which laminated the curve of the frequency characteristics at from 140°C to 250°C, became to be one curve roughly and the WLF equation was completed at each standard temperature.

Key words CFRP/Damping Material/Damping Property/Loss Factor/Loss Tangent/Viscoelasticity/

1 緒 言

炭素繊維強化複合材料(CFRP)は、軽量・高剛性・高強度の優れた特性により、宇宙・航空分野をはじめ、自動車、スポーツ用品、レジャー用品など一般産業用の構造材として幅広く用いられるようになってきた。さらに、最近における構造物の軽量化への要求は、CFRPの使用範囲を拡大し、多くなされている剛性・強度の研究に加え、最近ではCFRP材の振動減衰能に関する研究¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾が見られるようになった。一方、材料自身で振動エネルギーを熱エネルギーに変換し、振動を減衰させる機能を持つ材料である制振材は、環境公害としての騒音振動が社会的に問題となつて以来、研究が重ねられ、特に自動車分野において、拘束型、非拘束型制振鋼板といわれる粘弾性高分子材を鋼板に貼り付

けたものの高減衰化のための材料開発、減衰能予測のためのシミュレーションソフトの開発など、かなりの実用的な研究が進められている⁶⁾。

複合材は、材料の異方性、界面特性、分散相の分布状態、空孔率などの影響によって振動減衰能が変化し、振動減衰特性を評価するパラメータとして、海外の文献では減衰能が用いられている例⁷⁾があるが、特定のパラメータが用いられていない⁸⁾。本研究において、繊維直角方向の一方向強化CFRP材において測定方法による振動減衰特性の違いを明らかにするために、CFRP材の振動減衰能について複素弾性係数測定装置および粘弾性測定器により測定し、検討した⁹⁾。また、CFRP材のような異方性の強い材料は曲げ振動における測定データだけでなく、

Tensile strength (MPa)	3530
Tensile Young's modulus (GPa)	230
Elongation (%)	1.5
Density (g/cm³)	1.76

(a) carbon fiber

Tensile strength (MPa)	82.4
Tensile Young's modulus (GPa)	2.65
Elongation (%)	4.4
Bending strength (MPa)	107
Specific gravity	1.28~1.23
Glass transition temperature (°C)	130

(b) epoxy resin

Tensile strength (MPa)	49.0
Tensile Young's modulus (GPa)	9.81
Tensile fracture strain ($\mu\text{m/m}$)	5000

(c) CFRP

Table 1. Physical properties of samples

伸縮振動による測定データを明らかにする必要がある。現在振動減衰特性の多くは曲げ振動における測定データを得て、評価しているのが現状であり、伸縮振動による測定データは少ない。そこで、現在測定データの少ない伸縮振動減衰特性を明らかにするために、曲げモードおよび引張モードにおけるCFRP材の振動減衰能の周波数、温度特性について粘弾性測定器により測定し、検討した¹⁰⁾¹¹⁾。さらに、マスターカープの有効性についても検討した。

2 試料と測定方法

試料は、東レに委託して特別に作成したものであるが、厚みが0.135mmのプリプレグと呼ばれる薄いシート状のものを何枚か積み重ねて、硬化条件を140°C × 2hrでオートクレーブ成形し、一つの板としたものである。このプリプレグは炭素繊維にエポキシ樹脂を含浸させたものであり、高強度タイプ炭素繊維トレカ T300と、エポキシ樹脂2500からなる。試料の物性

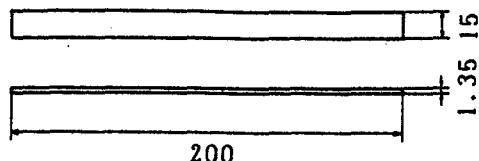
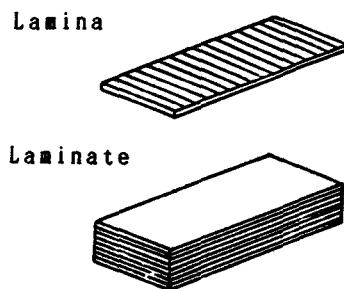


Fig. 1. Dimensions of test specimen in modulus of complex elasticity measuring system.

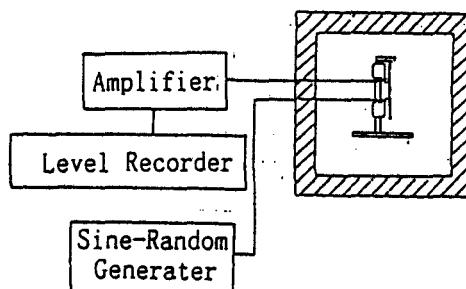


Fig. 2. Modulus of complex elasticity measurement system.

を表1に示す。Fig. 1に示すように、繊維の長手方向に対して、90°の繊維方向の一方向強化CFRP材について、複素弾性係数測定装置による場合は、長さ200.0mm、幅15.0mm、厚み1.35mmの形状に試料を切断し、粘弾性測定器による場合は、長さ10.0~40.0mm、幅2.5~5.0mm、厚み1.35mmの形状に試料を切断した。

Fig. 2に損失係数の測定方法を示す。使用した計測器はブリュアルケア社のものである。短冊状試料を片持で固定し、発振器からなる正弦波で加振させ、振動をピックアップで取り出す。そして、加振力を取り去ったときの減衰振動より、減衰能を評価するパラメータである損失係数をアンプで増幅させた後、レベルレコーダーに出力させて、共振周波数、減衰度から求める。損失係数は次式より求まる¹²⁾。

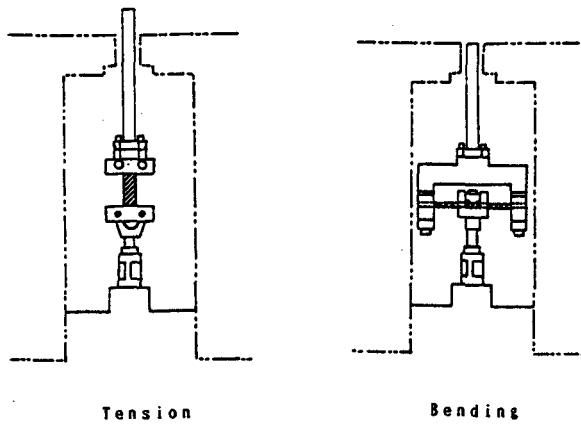


Fig. 3. Devices of tensile mode and bending mode in rheological measuring machine.

$$\eta = \frac{D}{27.3 f}$$

η : 損失係数 D : 減衰度 (dB/sec)
f : 周波数 (Hz)

使用した粘弾性測定器はレオロジ製DVE-V4である。Fig. 3に示すように、伸縮振動は引張モード、曲げ振動は曲げモードの治具を使用したが、引張モードの場合は自動的に張力をかけ、曲げモードの場合は手動で初期荷重を0に設定した。ディスプレイ上において力と変位の正弦波がひずんでないことを確認して測定を開始した。振動振幅は引張モードで $4\mu\text{m}$ 、曲げモードで $20\mu\text{m}$ とした。

3 解析方法

通常において、金属材料では内部摩擦 Q^{-1} 、拘束型、非拘束型制振鋼板では損失係数 η 、プラスチック材料では損失正接 $\tan \delta$ が用いられているが、それらの振動減衰を表すパラメータの関係は次のようになる¹³⁾。

$$\eta = \frac{\phi}{2\pi} = Q^{-1} = \tan \delta$$

η : 損失係数 Q^{-1} : 内部摩擦
 $\tan \delta$: 損失正接 ϕ : 減衰能

Adamsら¹⁴⁾¹⁵⁾は、纖維座標系で応力 σ_x 、 σ_y 、 σ_{xy} に関して、それぞれの方向の減衰能を ψ_x 、 ψ_y 、 ψ_{xy} とし、それらの和 ψ を積層理論¹⁶⁾を用いて求めた。

$$\psi = \psi_x + \psi_y + \psi_{xy}$$

$$\psi_x = \frac{8\phi_L}{C_{11}p^3} \sum_{k=1}^{p/2} (Q^k C_{11} + Q^k C_{12} + Q^k C_{16}) \times (m^2 C_{11} + mn C_{16}) W_k$$

$$\psi_y = \frac{8\phi_T}{C_{11}p^3} \sum_{k=1}^{p/2} n^2 (Q^k C_{11} + Q^k C_{12} + Q^k C_{16}) \times (n^2 C_{11} - mn C_{16}) W_k$$

$$\psi_{xy} = \frac{8\phi_{LT}}{C_{11}p^3} \sum_{k=1}^{p/2} mn (Q^k C_{11} + Q^k C_{12} + Q^k C_{16}) \times [2mn C_{11} + (m^2 - n^2) C_{16}] W_k$$

ここで、 $C_{11} = (M_{22}M_{66} - M_{26}^2) / \Delta$

$C_{12} = (M_{16}M_{26} - M_{12}M_{66}) / \Delta$

$C_{16} = (M_{12}M_{26} - M_{22}M_{16}) / \Delta$

$m = \cos \theta_k$ 、 $n = \cos \theta_k$ 、 $W_k = k^3 - (k-1)^3$

ϕ_L : 繊維方向の減衰能

ϕ_T : 繊維に直角方向の減衰能

ϕ_{LT} : せん断方向の減衰能

p : 積層数

Q_{ij} : 積層板の剛性行列成分

Δ : M_{ij} の行列式

C_{ij} : 積層板の曲げコンプライアンス行列成分

θ_k : 中央層から第k層の繊維配向角

M_{ij} : 積層板の曲げ剛性行列成分

4 解析値と測定値との比較

繊維方向の減衰能 ϕ_L は、複合則により次式で与えられる。

$$\phi_L = 2\pi \cdot \frac{E_f' V_f + E_m' V_m}{E_f' V_f + E_m' V_m}$$

ここで、 E' は貯蔵弾性率、 E' は損失弾性率、 V は体積含有率である。添字fは繊維を、mはマトリクス樹脂をそれぞれ表す。繊維に直角方向の減衰能 ϕ_T は、Adamsらの¹⁵⁾実験値を参考にし、マトリクスの $\tan \delta_m$ の半値から次式より与えられる。

$$\phi_T = 2\pi \cdot \tan \delta_m / 2$$

これらの式より ϕ_L 、 ϕ_T を算出した。

せん断方向の減衰能 ϕ_{LT} は、Hashinの式により、次式で与えられる⁴⁾。

$$\phi_{LT} = 2\pi \cdot \frac{\tan \delta_m (1-V_f) [(G+1)^2 + V_f (G-1)^2]}{[G(1+V_f) + 1 - V_f] [G(1-V_f) + 1 + V_f]}$$

ここで、 $G = G_f' / G_m'$ である。Adamsらの実験¹⁵⁾により、 $G = 10$ を用いて ϕ_{LT} を算出した。

計算に用いた弾性係数、減衰特性は次のとおりである。

$$E_L = 130\text{GPa}, \quad E_T = 10\text{GPa}, \quad G_{LT} = 2.5\text{GPa}, \\ \phi_L = 1.03\%, \quad \phi_T = 6.28\%, \quad \phi_{LT} = 9.28\%, \\ \tan \delta_m = 0.02$$

Fig. 4は、繊維直角方向の一方向強化CFRP材について二つの測定方法における損失係数、損失正接の温度特性とAdamsらの計算値を示す。

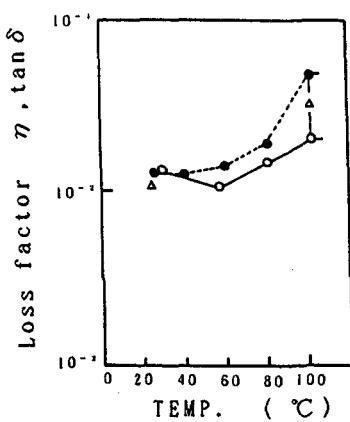


Fig. 4. Comparison of the loss factor and the loss tangent by the difference of measurement method. ○:Loss factor in modulus of complex elasticity measuring system;●:Loss tangent in rheological measuring machine;△:Loss factor calculated by theory of Adams and others.

粘弾性測定器による値は、複素弾性係数測定装置による値と比較して常温においてほぼ等しいが、温度が高くなるほど粘弾性測定器による値は大きくなり、100°Cにおいてかなりの差になる。Adamsらの計算式より求めた値は常温において測定値に近い値であるが、100°Cにおいてはマトリクスの損失正接 $\tan \delta_m$ がわからないため、計算値は粘弾性測定器による値と複素弾性係数測定装置による値との間にあると予測される。しかし、粘弾性測定器による値は、曲げモードの場合が引張モードの場合と違い、自動的に初期荷重がかけられなく、試料が軟化すると測定値に誤差があるので、試料の固定部の影響も合わせて考慮すると、複素弾性係数測定装置による値の方が100°Cにおいて実際の値に近いと考えられる。Fig. 5は、Adamsらの計算式における損失係数とマトリクスの損失正接 $\tan \delta_m$ との関係である。この図より、繊維直角方向における一方向強化CFRP材の振動減衰特性は、樹脂の特性が大きく作用していることがわかる。

5 引張モードと曲げモードとの $\tan \delta$ の比較

Fig. 6は温度が28°C、40°C、60°C、80°C、100°Cの時の繊維直角方向の試料の場合における $\tan \delta$ と周波数との関係である。引張モードの $\tan \delta$ は曲げモードより大きく、常温においてその差は大きく、100°Cにおいてほぼ等しい。

低い温度域において、引張モードの $\tan \delta$ が曲げモードより大きいのは、炭素繊維の方向性に原因の一つがあると考える。引張モードの場合は、繊維とマトリクスとの弾性率差が大きく、

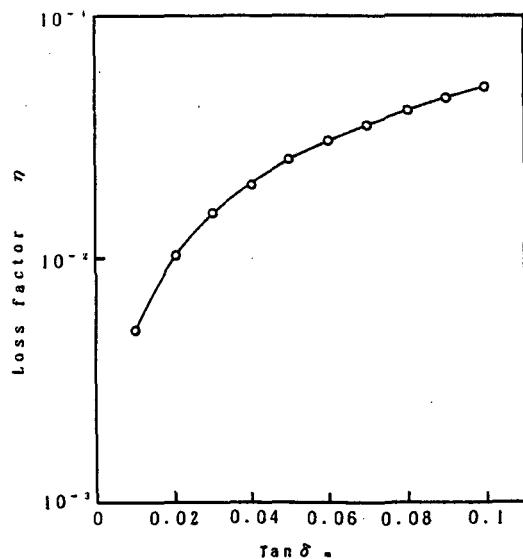


Fig. 5. Relation between the loss factor of the laminate and the loss tangent of the matrix.

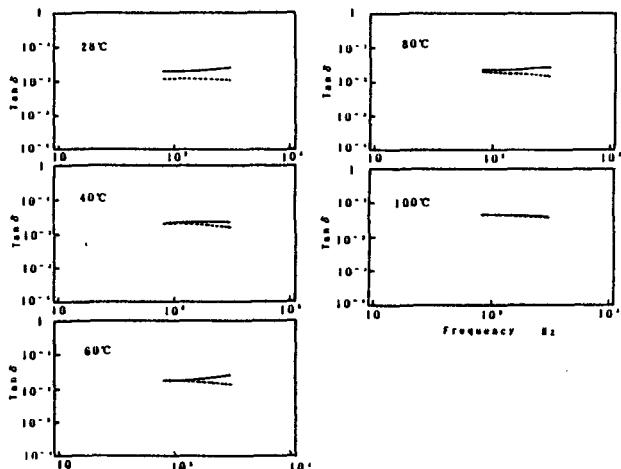


Fig. 6. Comparison of the loss tangent in tensile mode and that in bending mode at 28°C, 40°C, 60°C, 80°C, and 100°C. — Tension mode; - - - Bending mode.

界面近傍における内部応力が大きいのでエネルギーの損失が大きくなり、 $\tan \delta$ も大きくなる。曲げモードの場合は、繊維とマトリクスとの弾性率差が小さく、界面近傍における内部応力が引張モードほどではないので、引張モードの $\tan \delta$ より小さい。もう一つの原因是プリプレグの各層の間に、引張モードの場合は大きな内部応力が発生するためと考える。Fig. 7は、高温における引張モードと曲げモードとの比較である。引張モードの場合は、マトリクスであるエポキシ樹脂のガラス転移温度近傍に $\tan \delta$ のピークがある。曲げモードの場合に、高い温度域では

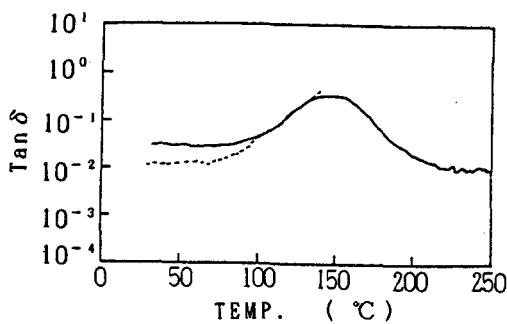


Fig. 7. Comparison of the loss tangent in tensile mode and that in bending mode over the high temperature area.

Tension mode; Bending mode.

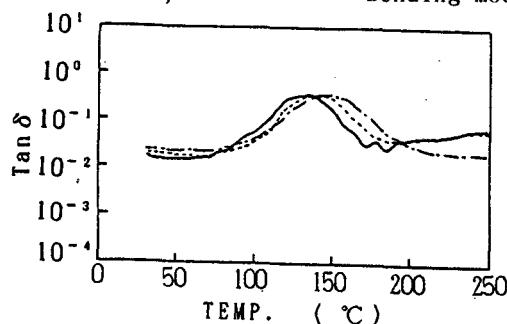


Fig. 8. Effect that the frequency has on the temperature characteristics of $\tan \delta$ in tensile mode. — 1 Hz; 10 Hz; - - - - 100 Hz.

マトリクス部分のエポキシ樹脂がガラス転移温度を越えると、軟化し、正確な測定ができなくなる。低い温度域において、引張モードの $\tan \delta$ は曲げモードより大きい値を示すが、100°C以上でほとんど等しい値は示す。これは曲げモードでは温度が大きくなるほど、マトリクスのエポキシ樹脂が温度の上昇に伴い、軟化するので、繊維とマトリクスとの弾性率差が大きくなることが原因であると考える。Fig. 8 は引張モードにおける周波数が $\tan \delta$ の温度特性へ及ぼす影響である。マトリクスであるエポキシ樹脂と同じように周波数が大きくなるほど、ピークは温度の高い方へ移動し、ピークの $\tan \delta$ の値は等しい。

6 損失正接のマスターカーブ

繊維直角方向の一方向CFRP材において、マトリクスのガラス転移温度より少し高い140°Cを基準温度として、40°Cから250°Cまでの0.1Hz、1Hz、10Hz、100Hzの周波数特性の曲線を周波数軸に沿って平行移動し、重ね合わせた $\tan \delta$ のマスターカーブが、Fig. 9である。低い温度領域から高い周波数領域へと換算した曲線の一部にはばらつきがあるが、全体に一本の滑らかな

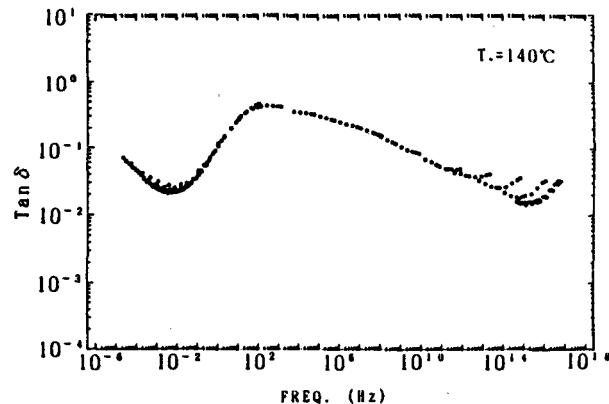


Fig. 9. Master curve at standard temperature of 140°C.

曲線が得られ、 $10^2 \sim 10^{10}$ Hzという広い周波数範囲にわたる $\tan \delta$ の推定が可能である。また、基準温度を40°Cから250°Cまで、10°C間隔で $\tan \delta$ のマスター曲線を求めたところ、基準温度が100°C以下は有効周波数範囲にばらつきが多く、基準温度が110°Cで有効周波数範囲 $10^2 \sim 10^3$ Hzと、基準温度の温度が上がるほど広い周波数範囲にわたって一本の滑らかな曲線が得られることがわかった。

Williams、LandelおよびFerryは物質についてある特性温度を T_a 、測定温度を T とし、マスターカーブ作製の際の対数周波数軸の平行移動量である周波数-温度移動因子である a_T を $T-T_a$ に対してプロットすると、ポリマーの種類にかかわらずひとつの曲線で与えられるというWLF式を実験的に導き出した。

$$\log a_T = -C_1(T-T_a)/(C_2+T-T_a)$$

ここで、 C_1 、 C_2 は温度に無関係な定数である。 T_a は各物質に固有の標準温度であるが、 Williamsらは T_a としてガラス転移温度 T_g を使えば、 $C_1=17.44$ 、 $C_2=51.6$ となることを見出している。

この式を変形すると、

$$\frac{T-T_a}{\log a_T} = -\frac{T-T_a}{C_1} - \frac{C_2}{C_1}$$

基準温度140°Cのマスターカーブにおいて、 T_a を基準温度と同じ140°Cとした場合の $(T-T_a)/\log a_T$ と $(T-T_a)$ との関係を表したのがFig. 10である。マトリクスのガラス転移温度以上の領域において良好な相関関係にある。すなわち、 140°Cから250°Cまでの1Hzから100Hzまでの周波数特性の曲線を重ね合わせたマスターカーブにおいて周波数-温度換算則であるWLF式が成立立つ。同様に、基準温度を40°Cから250°C

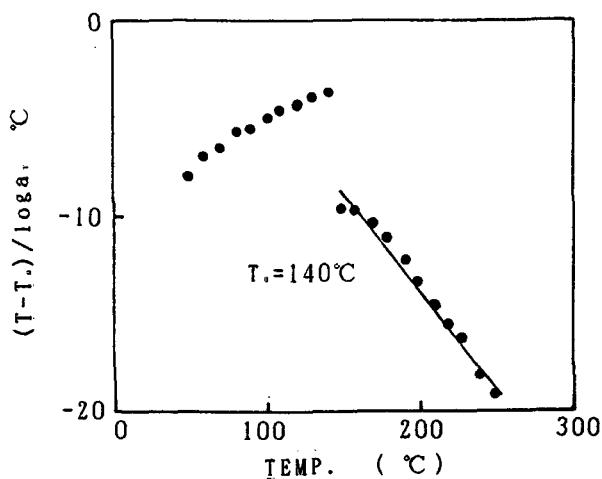


Fig. 10. Relation between the $(T - T_0)/\log a_T$ and the temperature at standard temperature of 140°C .

Standard temperature (°C)	C_1	C_2	Correlation coefficient
140	9.79	74.12	0.9902
150	8.56	79.10	0.9889
160	6.90	76.06	0.9906
170	5.34	76.80	0.9929
180	4.40	79.91	0.9891
190	2.95	78.97	0.9863

Table 2. Values of the C_1 , the C_2 , and the correlation coefficient at standard temperature of $140^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$.

まで 10°C 間隔ごとにマスターカーブを求めたところ、基準温度 $140^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ で、Fig. 10の場合と同様にマトリクスのガラス転移温度以上の領域において、WLF式が成り立つ。Table 2に基準温度 T_0 が $140^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ における C_1 、 C_2 および $(T - T_0)/\log a_T$ と $(T - T_0)$ との相関係数を示す。たとえば、マトリクスのガラス転移温度に近い $T_0 = 140^\circ\text{C}$ では、 $C_1 = 9.79$ 、 $C_2 = 74.12$ と、William sらの見つけだした $C_1 = 17.44$ 、 $C_2 = 51.6$ と、かなり違う値である。基準温度 150°C 、 170°C 、 190°C において、マトリクスのガラス転移温度以上の 140°C から 250°C までの 1Hz から 100Hz までの周波数特性の曲線を周波数軸に沿って平行移動し、重ね合わせた $\tan \delta$ のマスターカーブが、Fig.

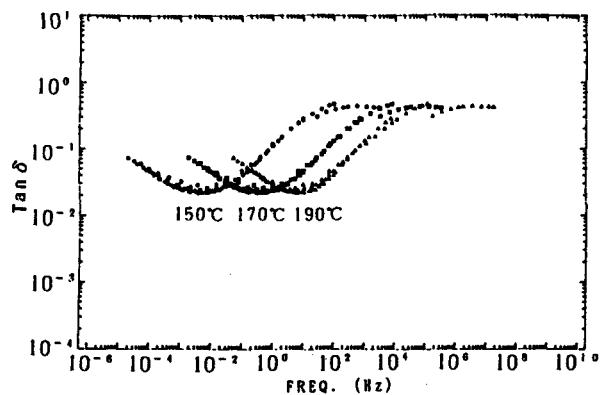


Fig. 11. Master curves at standard temperature of 150°C , 170°C , and 190°C .

10である。この図から高い周波数から低い周波数までのかなりの広い範囲にわたって、特定の温度において振動減衰特性の周波数特性の推定が可能であることがわかる。特に、基準温度 150°C の場合に材料の振動減衰特性が問題となる周波数が 1Hz から 1000Hz において $\tan \delta$ が0.1以上と良好な値を示す。

7 結論

繊維直角方向の一方向強化CFRP材において、複素弾性係数測定装置および粘弾性測定器により曲げ振動の損失係数、損失正接の温度特性を測定したところ、常温においては近い値を示すが、温度が高くなるほどその差は大きくなり、粘弾性測定器における試料の固定方法による影響のため、 100°C においてはかなりの差となる。

Adamsらの式より導き出した計算値は常温において測定値に近く、この式から繊維直角方向の場合はマトリクスの $\tan \delta$ が積層板の振動減衰能に大きく影響を及ぼすことがわかった。

伸縮振動と曲げ振動を与えた場合の振動減衰特性について、それぞれ引張モードと曲げモードの治具を用い、粘弾性測定器により損失係数を測定したところ、低い温度域において、引張モードの $\tan \delta$ が曲げモードより大きい。この原因は炭素繊維の方向性による繊維とマトリクスとの弾性率差および引張モードにおけるプリプレグの各層間の内部応力にあると考える。

基準温度がマトリクスのガラス転移温度以上でガラス転移領域にある 140°C から 190°C において、 140°C から 250°C までの 1Hz から 100Hz までの周波数特性の曲線を重ね合わせた $\tan \delta$ のマスターカーブは、各基準温度においてほぼ一本の曲線となり、WLF式が成立する。

文 献

- 1) 白鳥英亮, 池上皓三, 服部敏雄, 材料, 22, 240 (1973).
- 2) 後藤彰彦, 松田全央, 濱田泰以, 前川善一郎, 松尾達樹, 北洞俊明, 日本機械学会論文集, 59A, 566 (1993).
- 3) 蘇我部雄次, 都築正之, 岸田敬三, 材料, 42, 47 6 (1993).
- 4) 藤本淳, 田村徹也, 金原勲, 谷本敏夫, 日本複合材料学会誌, 20, 141 (1994).
- 5) 藤本淳、田村徹也、金原勲、谷本敏夫, 日本複合材料学会誌, 20, 154 (1994).
- 6) " 小特集 : 社会から要求される振動・騒音の低減技術 ", 自動車技術, 49, 6月号 (1995) ; " 特集 信頼性、安全性を高める最近の制振・衝撃吸収材料とその活用例 ", 工業材料, 43, 11月号 (1995).
- 7) R. D. Adams, M. A. O. Fox, R. J. L. Flood, R. J. Friend, and R. L. Hewitt, *J.Com.Matls*, 3, 594 (1969).
- 8) " 特集 : 材料を打診する < 内部摩擦の測定 > ", 超音波 TECHNO, 6月号 (1993).
- 9) 足立廣正, 長谷川照夫, " 一方向強化 C F R P 積層板の損失係数について ", 第23回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1991).
- 10) 足立廣正, 長谷川照夫, " 一方向強化 C F R P 積層板の伸縮および曲げ振動減衰特性について ", 第26回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1995).
- 11) 足立廣正, 長谷川照夫, " 一方向強化 C F R P 材の粘弾性測定における $\tan \delta$ について ", 第27回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1996).
- 12) 長松昭男, 日本音響学会誌, 51, 133 (1995) ; 植村振作, 日本ゴム協会誌, 65, 664 (1992).
- 13) 日本複合材料学会編 : 複合材料ハンドブック, 廣済堂 (1989), pp. 89~93.
- 14) R. G. Ni and R. D. Adams, *J.Com.Matls*, 18, 10 4 (1984).
- 15) R. D. Adams and D. G. C. Bacon, *J.Com.Matls*, 7, 402 (1973).
- 16) 藤井太一, 座古勝, " 複合材料の破壊と力学 ", 実教出版 (1978), pp. 45~47.

Received August 4, 1997

Accepted August 23, 1997