Fatigue properties of GFRP with improved fiber-resin interfacial strength by grafting CNF on reinforcements

1. 緒言

ガラス繊維と樹脂との複合材料であるガラス繊維強化プ ラスチック (Glass Fiber Reinforced Plastics : GFRP) は、比強 度や比剛性が大きく,耐食性や絶縁性にも優れている.また, 経済的には比較的安価であるという特徴もある.近年,GFRP の更なる機械的性質の向上を目的として、 ナノサイズの繊維 や粒子を添加した際の機械的性質の変化に注目した研究が 盛んに行われている. 代表的な添加物としては、カーボンナ ノチューブやナノクレイ,そしてセルロースナノファイバー (Cellulose Nano Fibers; CNF) などが挙げられる⁽¹⁾. 中でも CNF は鉄の約 25 倍の比強度を持ち,幅が数 nm の植物由来 の天然超極細繊維で, 資源量も豊富であることから特に注目 されている. CNF の添加方法としては、樹脂に混合する方法 が最も一般的であるが⁽²⁾, CNF は親水性であるため表面を 疎水化する必要がある.また, CNF による樹脂の粘度の増加 やコストなどの課題がある.他の添加方法としては、ガラス 繊維表面に直接付着させる方法がある. この方法は少量の CNF でガラス繊維と樹脂の界面強度を直接的に強化するこ とが可能である.

ガラス繊維と樹脂との界面の強化は静的な引張, 圧縮強度 よりも曲げ強度や疲労特性などに大きく影響することが知 られている.本研究では、ガラス繊維に直接 CNF を付着さ せて作製した GFRP について疲労試験を行い,疲労特性に及 ぼす CNF の影響について調査を行った.

2. 試験片及び実験方法

2.1 材料

本研究では,強化材として平織ガラスクロス(KS2750,日 東紡,繊維直径9.3 µm,目付104 g/m²,ガラス密度2.6 g/cm³) を使用した.また,マトリックス樹脂として主剤にはエポキ シ樹脂(jER 801N,三菱ケミカル株式会社)を用い,硬化剤 にはダイトクラール 3080(大都産業株式会社)を用いた.主 剤と硬化剤の混合割合は重量比で100:42.5とした.CNFは 高知県紙産業技術センターから提供頂いた2.0 wt%スラリー を希釈して使用した.

2.2 試験片の作製

まず, 平織ガラスクロスを150×150 mm の大きさに切り 出した. 次に, CNF スラリーに純水を加え攪拌し CNF 水溶 液(0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.5 wt%)を作製した. この CNF 水溶液を市販の霧吹きに入れ, ガラスクロスの両 面に 5 回ずつ噴霧し乾燥させたものをスプレー付着用のガ ラスクロスとした.また, CNF 水溶液を,切り出したガラス クロスが収まる大きさの容器に適量入れ, ガラスクロスを 1 分間浸漬し乾燥させたものを, バス付着用のガラスクロスと した.

続いて、一般的な Vacuum assisted Resin Transfer Molding; VaRTM 法を用いて GFRP 積層板を作製した. 前述の 2 種の 知能機械工学コース

材料強度学研究室 1265016 野地 俊成

ガラスクロスをそれぞれ 15 枚積層してスプレー付着用とバ ス付着用のプリフォームとした.このプリフォームを,真空 フィルムとシーラントテープを用いてパッキングした.その 後に,前述の質量割合で混合し攪拌,脱泡したエポキシ樹脂 を真空ポンプを用いて含浸させた.この VaRTM 法の概要を 模式的に図1に示す.含浸後40時間程度常温で硬化させた 後,乾燥炉を用いて80℃,3時間の条件でポストキュアを行 った.

ポストキュアにより十分に硬化させた後,図2に示すよう に静的引張試験用試験片と疲労試験用試験片を作製した. GFRPを切断する際はダイヤモンドカッターを用い,切断面 を 500 番と 1000 番のエミリー紙で研磨した.研磨の後,そ れぞれの試験用のタブをアルミニウム合金を材料として図2 の寸法で作製し接着剤(Araldite2000)を用いて接着し,試験 片とした.なお,試験片の板厚tは約1.6 mm~2.5 mmの範囲 であった.



2.3 実験方法

静的引張試験は, CNF を加えていない(0 wt%)GFRP 試 験片について,容量100 kNの万能引張試験機(AG-100kNG, 島津製作所)を用いて, 0.5 mm/minのクロスヘッド変位速 度で試験を行った.

疲労試験は,容量10 kNの油圧式疲労試験機(EHF-F1,島 津製作所)を用いて,応力比0,繰返し速度10 Hz,応力波形 は正弦波とし,荷重制御で試験を行った.

3. 実験結果及び考察

3.1 静的引張試験

図1に試験で得られた荷重変位線図を示す. 典型的な脆性 破壊の挙動であり, ガラス繊維によりエポキシ樹脂が機械的 に強化されていることが分かる.

8 本の試験片について得られた破断応力の平均から, 0 wt%の試験片の引張強さを $\sigma_B = 279$ MPaとした.本試験での破断応力の最小値は249 MPa,最大値は312 MPaであり,標 準偏差は21.7 MPaであった.また,弾性域内でのヤング率とポアソン比はそれぞれ18.5 GPa及び 0.14 であった.



Fig.3 Load-Displacement curve of GFRP (0 wt%)

3.2 疲労試験

最大引張応力が σ_B の約50%である140 MPaを超えない 応力振幅 σ_a において,疲労試験を行った. CNF を添加して いない0 wt%試験片,用いた CNF の重量割合が0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%のスプレー付着片,CNF の重量割合が 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.5 wt%のバス付着片につい て得られた S-N 曲線を図4に示す.

図 4 から、 σ_a と破断までの繰返し数 N_f の関係は CNF の添加の有無に因らず, 片対数表示でほぼ直線で近似するこ とが可能であった.スプレー付着とバス付着は同一濃度の CNF 水溶液を用いても異なる疲労特性を持つことが分かった. 特に両者の差が著しい0.1 wt%について比較すると、 $N_f =$ 2×10^5 における疲労強度はスプレー付着では $\sigma_a = 50$ MPa, バス付着では $\sigma_a = 60$ MPa程度と推定されるのでスプレー 付着はバス付着に対して約20%疲労強度が向上した.CNFを 添加した GFRP は、添加量もしくは添加方法により、付着さ せていないものと比較して疲労特性が向上する場合もあれ ば低下する場合もある.応力振幅が小さい長寿命領域におい ては多くの場合 CNF により疲労特性は向上する. 例えば, N_f = 10⁶における時間強度は0.1 wt%スプレー付着は非付着 と比較して約15%向上した.しかしながら、バス付着は特に 低寿命領域において0 wt%試験片よりも劣る疲労特性を示 している.これは CNF の付着量が過剰となっているからで はないかと考えられる.以上から,疲労特性の向上に最適な CNF 添加量, 方法が存在することが示唆された. 著者の一人 は、ドロップレット試験により繊維/樹脂界面強度において、 過剰な CNF の添加が強度の低下をもたらすことを報告⁽³⁾し ている.疲労においても、CNFの添加量、方法によっては効 果的な強度の向上は見込めないことが考えられる.

応力振幅 $\sigma_a = 50$ MPaを負荷した疲労試験における剛性 の変化について,横軸に破断回数 N_f で正規化した繰り返し 数 N をとり,縦軸に初期剛性 k_0 で正規化した剛性 k を とり図 5 に示す.剛性の変化が大きい範囲を遷移域,小さい 範囲を定常域とする.遷移域が小さい0.1 wt%スプレー付着 は N_f が大きく,遷移域が大きい0.5 wt%バス付着は N_f が 小さい.以上から,初期剛性の遷移域の大小が材料の疲労特 性に大きな影響を与えると考えられる.

3. 結言

CNF をガラス繊維にスプレー,もしくは浸漬する事により 作製した GFRP の疲労特性を調査した.添加方法により差異 はあるが、特に高寿命領域で、CNFの添加による疲労特性の 向上は顕著である.また、疲労特性の変化は、初期剛性の変 化と密接な関係があることが示唆された.CNFの添加による 疲労特性の向上について、想定される応力レベルに応じて異 なる最適な CNF の添加量、方法が存在すると考えられる.



Fig.4 S-N curves



Fig.5 Change in normalized stiffness

文献

- (1) Sandeep Kumar, Brian G. Falzon, Jeffery Kun, Emma Wilson, Georg Graninger, Stephen C. Hawkins, "High performance multiscale glass fibre epoxy composites integrated with cellulose nanocrystals for advanced structural applications", Composites Part A 131 (2020) 105801
- (2) Wahid Ferdous, Allan Manalo, Joshua Peauril, Choman Salih, Kakarla Raghava Reddy, Peng Yu, Peter Schubel, Tom Heyer, "Testing and modelling the fatigue behaviour of GFRP composites – Effect of stress level, stress concentration and frequency", Engineering Science and Technology, an International Journal 23 (2020) 1223–1232
- (3) Mouhamadou Moustapha Sarr, Hikaru Inoue, Tatsuro Kosaka, "Study on the improvement of interfacial strength between glass fiber and matrix resin by grafting cellulose nanofibers", Composites Science and Technology, Volume 211,28 July 2021, 10885