

vol. 2005-1

Mech D & A News

Mechanical Design & Analysis Co.

December 2005



【特集】 弊社における粘弾性材料の計測と同定

*FEM Consulting Services for Engineering Practice
Find Innovation in Tradition 2008-2019*

【1】はじめに

プラスチックやゴムなどの樹脂材料は、応力緩和あるいはクリープと呼ばれる性質を有しています。金属や地盤のように、一見、硬質な材料であっても、高温の下や長い時間の経過の下では流動的な振る舞いが現れ、内部に生じていた緊張の弛緩が図られます。粘弾性という材料モデルは、弾性率を時間とともに減衰させ、このような弛緩の作用を表現しようとするものです。粘弾性モデルは弾性率の操作によって機能するため、ひずみを直接指定するクリープモデルのような扱いは異なり、温度や周波数に対する依存性を表現し易い特質を持っています。

材料の粘弾性特性を計測する方法は多く提案されていますが、精度と扱い易さの面から、現在では動的粘弾性試験が広く採用されています。今回のニュースレターでは、弊社で新たに導入した動的粘弾性試験装置(TA Instruments 社製 RSA III⁽¹⁾)の機能を紹介するとともに、実測値から汎用 FEM の入力データに至るまでの一連の手順について解説します。またエポキシ樹脂を例にとり、実際に計測されたデータから粘弾性モデルを同定した結果を最後に紹介します。

【2】弊社における粘弾性計測

動的粘弾性試験では、正弦的なひずみ入力を与えて応力応答を計測し、その値と応答遅れから、貯蔵弾性率と損失弾性率、また損失正接が計測されます。このうち貯蔵弾性率は材料の弾性的な振る舞いを、損失弾性率は粘性的な振る舞いを表し、また損失正接はタンデルと略称されますがひずみと応力との位相遅れを表します。



最大荷重	35 N
最小荷重	0.001 N
荷重分解能	0.0001 N
変位分解能	1 nm
弾性率範囲	$10^3 \sim 3 \times 10^{12}$ Pa
弾性率精度	± 1 %
tan δ 感度	0.0001
tan δ 分解能	0.00001
周波数範囲	$2 \times 10^{-5} \sim 80$ Hz
サンプル変位範囲	$\pm 0.5 \sim 1500$ μ m
温度範囲	$-150 \sim 600$ °C
昇温速度	0.1 ~ 60 °C/min
降温速度	0.1 ~ 60 °C/min
アイソサーマル安定性	± 0.1 °C
時間/温度スーパーポジションソフトウェア	有

Fig.1 動的粘弾性試験装置 RSAIIIとその仕様⁽¹⁾

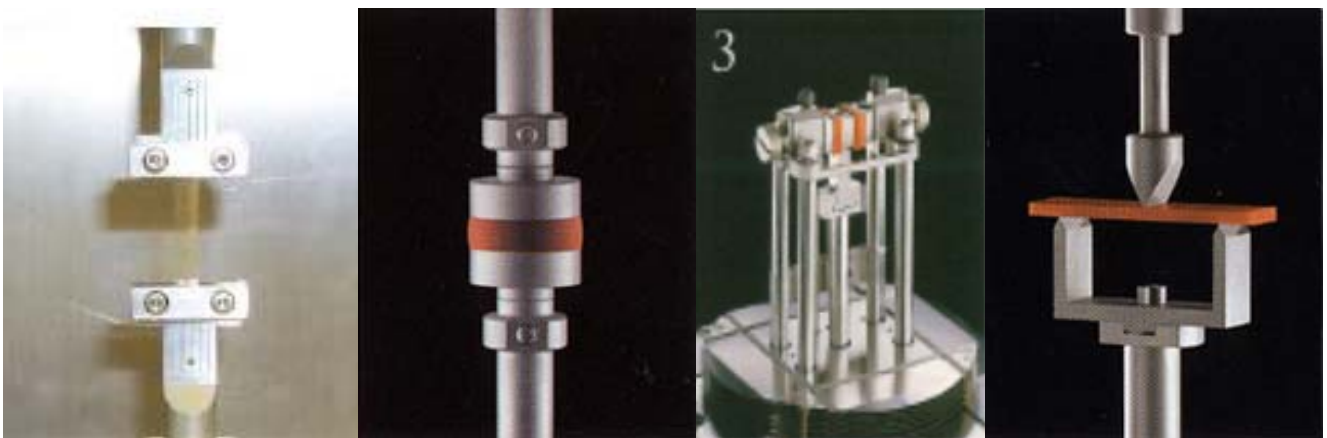


Fig.2 弊社で実験可能な負荷モード

弊社に導入された RSAIII は、粘弾性計測の分野で高い評価を確立していた旧レオメトリック社の流れを継承する機器で、特に温度制御の安定性において優れた性能を有しています。また測定温度領域が-150~600℃と広く、周波数域も静的~80Hz 程度と十分な領域をカバーできるのが特徴です。負荷の形態としては、Fig.2 に示すように(1)引張り、(2)圧縮、(3)せん断、(4)三点曲げ、の4種の試験が可能であり、試験片の形状や性質に合わせた様々な物性計測ができます。Fig.3 に、JIS 規格に定められたゴム材料に対する動的粘弾性計測の例を示します。RSAIII では、このような JIS 規格に沿った条件下の計測も可能です。

—K 6394—

—K 6394—

h) 試験結果
i) 試験年月日
j) ...その他必要事項

7. 小形試験装置による動的性質試験

7.1 目的 この試験は、小形試験装置を用いて強制振動非共振法によって加硫ゴムの動的性質を測定するためにを行う。

7.2 試験装置

7.2.1 試験装置の概要 試験装置は、主に、加振装置架台、加振機、クロスヘッド、荷重検出器、変位検出器、試験片つかみ具、恒温槽、測定回路部、制御回路部、データ処理部などから成る。試験装置の一例を図14に示す。

図14 小形試験装置の一例

a) 加振装置架台 加振装置架台は、加振による共振の影響をなくすため堅固な構造のものを用い、静的荷重も負荷できる構造が必要である。

b) 加振機 加振機は、定期的に安定した正弦波のひずみ振幅を試験片に加えられるもの。無段階の周波数制御で試験片を振動させることができるものが望ましい。

c) クロスヘッド クロスヘッドは、加振機の反力を受け止め、かつ、荷重検出器に加振機の反力による振動及び加振装置各部からの振動を伝達させない構造のもの。

d) 荷重検出器 荷重検出器は、試験片に生じる静的及び動的な応力を算出させるための平均荷重及び荷重振幅が測定できるもの。荷重検出器の最大許容差は、±1%以内が望ましい。

e) 変位検出器 変位検出器は、たわみ振幅又はひずみ振幅、及び平均たわみ又は平均ひずみが測定できるもの。変位検出器の最大許容差は、±1%以内が望ましい。

f) 恒温槽 試験室の標準温度以外に JIS K 6250 の 7.8 (試験温度) (°) に規定された温度で試験を行う場合は、恒温槽を用いる。恒温槽は、連続的に昇温できることが望ましく、槽内に入れた試験片又は試験片近傍の温度が ±1℃ の範囲に保たれるものが望ましい。

g) 試験片つかみ具 試験片つかみ具は、試験片の変形方法によってそれぞれ異なるが、いずれの場合も低温から高温まで試験片が滑らずに振動を伝達できるもの。

h) 制御回路部 制御回路部は、周波数の発振制御回路、恒温槽の温度制御回路、荷重又はひずみを負荷したり、自動的に初期応力を補正したりする制御回路などの回路から成る。

i) データ処理部 データ処理部は、各検出器からの出力を受け取り、各データの処理、演算及び作図による解析などができるもの。

7.2.2 試験装置の校正 試験装置の校正は、次による。

a) 静的荷重の校正 静的荷重の校正は、JIS B 7728 に規定する荷重検定器を用い、荷重検定器を試験装置中心に正しく設置し、荷重を静かに増加及び減少させ、最大許容荷重、下限荷重を含む少なくとも 5 か所以上の荷重について行う。

b) 静的たわみの校正 静的たわみの校正は、基準となる変位計を用い、最大許容たわみ、下限たわみを含む少なくとも 5 か所以上のたわみについて行う。

c) 損失角ゼロにおける動的荷重及び動的たわみの校正 動的荷重及び動的たわみの校正は、静的荷重及び静的たわみを校正後、板ばねを使用し変形方法に曲げ方法を用いて行い、校正手順は、次による。

- 1) 板ばねを試験装置中心に正しく設置し、板ばねの弾性領域内で少なくとも 5 か所以上の荷重及びたわみを測定する。
- 2) 測定した荷重及びたわみをグラフに打点して荷重-たわみ線図を描き、静的ばね定数(荷重-たわみ線図の傾き)

を算出する。

- 3) 板ばねを試験装置に設置した状態で、7.4.1 の試験条件の曲げ方法を用い、板ばねを加振する。
- 4) 振幅が安定した状態で、6.5 の計算によって、絶対ばね定数、貯蔵ばね定数及び損失ばね定数を算出する。
- 5) 算出したそれぞれの結果について、損失係数がゼロ、絶対ばね定数と貯蔵ばね定数及び静的ばね定数が同一結果となることを確認する。

7.3 試験片

7.3.1 試験片の形状及び寸法 試験片の形状及び寸法は、4.6 の表 6 の試験片の形状及び寸法を用い、特に規定のない場合は、次の形状及び寸法とし、これを外れる場合は、受渡当事者間の協定による。

- a) 引張試験用試験片 引張試験用試験片の形状は、短冊状のものを用い、試験片の寸法は、厚さ 1 mm、幅 5 mm で、試験片つかみ具間隔は 25 mm のものを用いる。
- b) 曲げ試験用試験片 曲げ試験用試験片の形状は、短冊状のものを用い、試験片の寸法は、厚さ 2 mm、幅 5 mm で、曲げ支点間距離は 32 mm のものを用いる。
- c) 圧縮試験用試験片 圧縮試験用試験片の形状は、円柱状試験片を用い、試験片の寸法は、直径が 6 mm で、厚さ 4 mm のものを用いる。
- d) せん断試験用試験片 せん断試験用試験片の形状は、円柱状、又は角柱状の試験片を用い、試験片がせん断方向となるように 2 個の試験片を同時に組み付ける。円柱状試験片は、直径が 6 mm、角柱状試験片は、辺の長さが 6 mm のものを用い、厚さは、曲げの影響をなくすため 1.5 mm のものを用いる。

7.3.2 試験片の採取・作製 試験片の採取・作製は、JIS K 6250 の 7.5 (試験片の採取・作製) による。試験片を製品から採取する場合は、7.3.1 の試験片の形状及び寸法が保持できる形状及び寸法に切り出し、必要に応じてバフ掛けをしなければならない。

7.3.3 試験片の数 試験片の数は、3 個以上とする。

7.3.4 試験片の厚さ及び直径又は幅の測定 試験片の厚さ及び直径又は幅の測定は、JIS K 6250 の 7.7 (°) による。

7.4 試験方法

7.4.1 試験条件

- a) 試験室の標準状態は、JIS K 6250 の 7.1 (°) による。
- b) 試験片の保管は、JIS K 6250 の 7.2 (°) による。
- c) 試験片の標準状態は、JIS K 6250 の 7.3 (°) による。
- d) 試験条件は、4.6 の表 6 の試験条件を用い、特に規定のない場合は、表 9 の試験条件とし、これを外れる場合は受渡当事者間の協定による。

条件の項目	引張方法	曲げ方法	圧縮方法	せん断方法
平均ひずみ %	3±0.5	0	3±0.5	0
ひずみ振幅 %	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
周波数 Hz	10			
温度 °C	-70~150 の範囲で昇温させて測定する			

7.4.2 測定方式

- a) 一定周波数による低温から高温までの温度特性が測定できること。昇温速度は、2 °C/min が望ましい。
- b) 一定温度における低周波数から高周波数までの周波数特性の測定ができること。周波数によって、試験機本体に共振の生じない測定が可能でなければならない。
- c) 一定温度及び一定周波数において、ひずみ振幅の値を可変させる振幅依存性の測定ができるものが望ましい。

備考 一定周波数、かつ、一定温度での測定方式、周波数と温度を同時に変化させて依存性を測定する方式なども行うことが望ましい。

7.4.3 操作方法 操作方は、次のとおりとする。

- a) 測定前に試験片つかみ具の状態を点検する。必要に応じて、荷重検出器、変位検出器などのゼロ点調整及び校正を行い、初期設定を行う。
- b) 試験室の標準温度以外で試験を行う場合は、恒温槽を試験温度に設定し、試験片が試験温度に達するまで十分な時間放置する。
- c) 正弦波振動は、試験片を正しく取り付けたときだけに得られるため、試験片の取付けは特に重要である。試験片にたわみ、ゆがみなどが生じないように注意しなければならない。また、試験片を一定条件で取り付けるために、トルクレンチ、トルクドライバなどを用いて正常な状態に取り付けなければならない。

Fig.3 JIS K 6394-2005 加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの動作性質試験方法(2)

【3】線形粘弾性論の基礎

3.1. 応力緩和関数

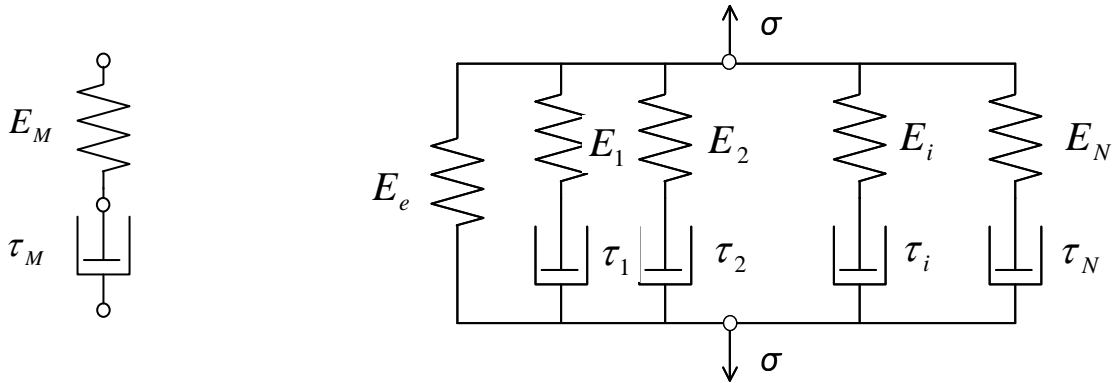
粘弾性の材料モデルは一般に応力緩和の形式によって記述されます。材料に瞬間的な単軸ひずみ ϵ_0 を入力として与えて一定に保持し、時間 τ 後における応力応答 $\sigma_r(\tau)$ を考えたとき、その比を応力緩和関数と称します。ここで、単位ステップ関数 $U(\tau)$ を用いれば、例えば Fig.4(a) の 2 要素マクスウェルモデルの応力緩和関数 $E_r(\tau)$ は次式で表されます。なお、単位ステップ関数 $U(\tau)$ は、 $\tau \geq 0$ で 1 となり、 $\tau \leq 0$ で 0 となる関数です。

$$E_r(\tau) = \sigma_r(\tau) / \epsilon_0 = E_M U(\tau) e^{-\tau/\tau_M} \dots (1)$$

ここで、2要素マクスウェルモデルは、材料の特性が E_M と τ_M のみで表現されています。しかしこの表現は一般的な材料に対しては単純すぎるため、Fig.4(b)に示すような複数の2要素マクスウェルモデルと単独のスプリング要素を並行に配置したモデルが使用されます。複数のマクスウェルモデルは順次弛緩することによって緩和の過程を表し、単独のスプリング要素は弛緩が完全に終息した後に残存する弾性を表します。この拡張されたマクスウェルモデルは一般化マクスウェルモデルと呼ばれ、次の様に記述されます。

$$E_r(\tau) = E_e + \sum_{i=1}^N E_i \exp(-\tau/\tau_i) \quad \dots (2)$$

ここで、 $E_r(\tau)$ の r は応力緩和試験によって得られる物性であることを示します。式中の係数 E_e , E_i , τ_i を決定する事によって、一般的な粘弾性材料を幅広くモデル化することが可能となります。



(a) 2要素マクスウェルモデル

(b) 一般化マクスウェルモデル

Fig.4 応力緩和型の粘弾性モデル

3.2. 貯蔵弾性率・損失弾性率と損失正接

本節では、動的粘弾性試験から得られる諸量について考察します。一般の動的粘弾性試験装置は、貯蔵弾性率 $E'(\omega)$ と損失弾性率 $E''(\omega)$ 、また損失正接 $\tan\delta$ を計測する機能を有しています。このうち、 $E'(\omega)$ は弾性的な性質を、 $E''(\omega)$ や $\tan\delta$ は粘性的すなわちエネルギーの損失の性質を示します。Fig.5に示すように、正弦的なひずみ振幅 ϵ_0 を入力として与え、その応答として応力振幅 σ_0 が位相差 δ を持って得られるとき、上記の諸量は次式のように算出されます。

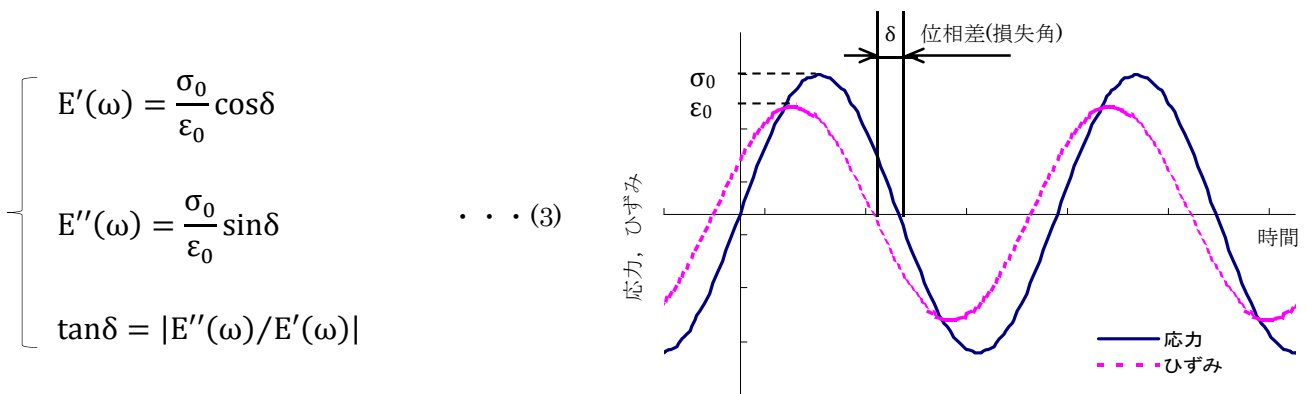


Fig.5 粘弾性材料の応力とひずみの時間波形

これらの諸量は周波数領域に対して得られるため、結果は周波数の関数となっていることに注意が必要です。したがって、一般化マクスウェルモデルのような緩和形式のモデルに帰着させるためには、周波数領域に対して得られた結果を時間の関数に変換する必要があります。貯蔵弾性率・損失弾性率と応力緩和関数の関係 $E_r(\tau)$ を以下に示します。

$$\begin{cases} E'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} E_r(\tau) \sin \omega\tau d\tau \\ E''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} E_r(\tau) \cos \omega\tau d\tau \end{cases} \dots (4)$$

動的粘弾性試験から得られた結果は(4)式を用いて変換され、最終的に(2)式に示される一般化マクスウェルモデルの係数を決定することができます。この具体的な変換手法については、次のニュースレターで紹介いたします。

3.3. 時間温度換算則

日常的に経験されるように、材料の粘性的な挙動は高温の下ではより短時間で進行します。例えば、材料を昇温することによってクリープ現象を加速し、試験時間の短縮を図るといった操作はこのような性質を利用したものです。このような粘弾性材料の力学的な挙動に関する時間依存性と温度依存性の相関関係を簡便にモデル化しようという試みが、従来行われてきました。

時間と温度の間の簡易な換算ができる材料を熱レオロジー的に単純な材料と呼びます。熱レオロジー的に単純な材料では、時間スケールの拡大、縮小を次式で定義される温度の関数を用いて定義します。ここで、 α_T を時間温度換算因子と呼びます。

$$\alpha_T = t/t' \dots (5)$$

ここで、 t は物理時間と呼ばれ、任意の温度 TK において現象を観察する際の時間です。一方は t' 換算時間と呼ばれ、同じ現象をある基準温度 T_0K で見た場合の時間です。したがってこの関係を利用すれば、異なる温度条件で計測された挙動を、特定の基準温度での挙動に書き直すことができます。すなわち一連の測定結果を、その基準温度で計測された結果として取り扱うことができるようになります。

動的粘弾性試験の周波数域は、機器の制約から通常 $0.1 \sim 100 \text{rad/sec}$ 程度の範囲に限られます。したがってその範囲を超える速度域の結果については、実現可能な周波数域で計測された断片的な結果をつなぎ合わせて外挿し、推定する必要があります。時間温度換算則を利用すれば、このような計測上の制約からもたらされる困難を克服することができます。

蛇足ながら(5)式は単純な比の形式であるので、時間を横軸として対数表記すると、時間の換算は単に測定結果を横軸方向に α_T だけ横移動することに相当します。このような操作によって基準温度に対して描かれた一本の曲線をマスター曲線と呼びます。

3.4. W.L.F. 式

時間温度換算則の最も代表的な例として、Williams, Landel, Ferryによって提唱されたW.L.F.式⁽³⁾があります。その時間と温度の換算式は以下の通りです。

$$\begin{cases} \log \alpha_T = -\frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \\ T_R = T_g + 50, \quad C_1 = 8.86, \quad C_2 = 101.6 \end{cases} \dots (6)$$

ここで、 T_R はガラス転移温度 T_g よりも約 $50K$ 高い温度と設定します。なおガラス転移温度とは、ガラス状弾性応答をする温度領域から粘弾性応答をする温度領域へと遷移する温度であり、樹脂の減衰に関する性能を表す指標として一般に用いられる値です。また C_1 および C_2 は充填物を混入していない一般的な高分子材料に対して、それぞれ上記のような値を持つ定数であることが経験的に知られています。

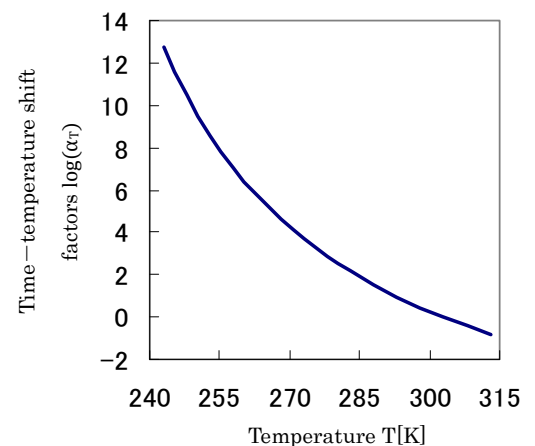


Fig.6 時間温度換算因子 W.L.F.式

Fig.6に α_T と T との関係を図示します. この型の時間温度換算則は分子の網目状構造がそれほど密でなく, 比較的軟質で変形能の大きな材料に対して良く適応すると言われています.

【4】 RSAIIIを用いたエポキシ樹脂の計測例

最後に, RSAIIIを用いてエポキシ樹脂の動的粘弾性を計測した例を紹介します. 試験片は矩形型(20×5×1mm)のものを使用し, 引張りモードによる負荷を与えました. 計測温度領域は T=233~333K とし, 5種類の周波数($\omega=1, 3.16, 10, 31.6, 100$ rad/sec)に対する応答を計測しています. 計測結果の代表例を Fig.7に示します. この図は, 横軸に周波数, 縦軸に貯蔵弾性率を代表として示したもので, 温度が高いほど貯蔵弾性率は小さく, また特定の温度領域(およそ 260~300K)で周波数依存性が顕著に現れることがわかります.

4.1. マスター曲線の作成

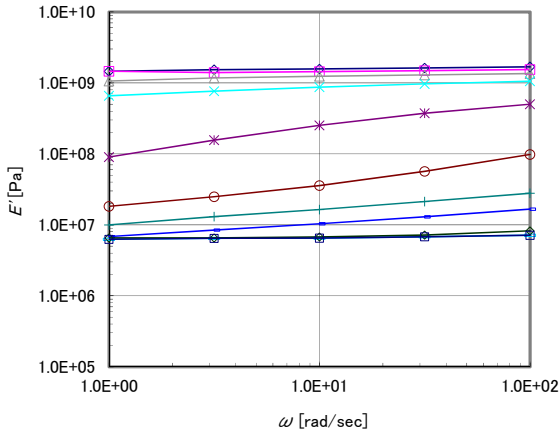


Fig.7 エポキシ樹脂の実験結果 (温度と周波数に対する依存性)

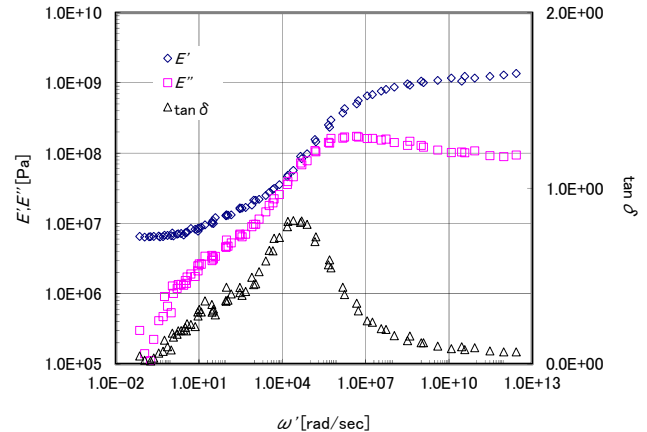


Fig.8 エポキシ樹脂のマスター曲線 (基準温度: T₀=308K)

マクスウェルモデルの項数を指定

動的粘弾性試験の結果

同定された一般化マクスウェルモデルの係数

貯蔵モジュラスと損失モジュラスの実測値(青○)と
級数近似結果(○)の比較

得られた級数近似の結果から算出した緩和弾性率

Fig.9 弊社開発プロニ級数近似プログラムによる FEM 入力データの同定

Fig.7 で得られた貯蔵弾性率のデータから、時間温度換算則を用いて、基準温度 $T_0=308\text{K}$ に対するマスター曲線を作成しました。得られた貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接のマスター曲線を Fig.8 に示します。時間温度換算則の適用は経験に頼る部分が大きく、今回のエポキシ樹脂については、W.L.F.式におけるガラス転移温度を $T_g=258\text{K}$ に選ぶことによって、滑らかなマスター曲線が得られました。ガラス転移温度を推定する手がかりとしては、例えば Fig.7 において貯蔵弾性率の低下が顕著になり始める温度(今回の例では約 260K)、あるいは損失正接が極大値を示す温度が目標となりますが、現実の手順としてはガラス転移温度を試行錯誤的に与え、最も滑らかなマスター曲線が得られるように試みるのが実際的でしょう。

このように、適正な時間温度換算則を与えることで、通常では計測が困難な幅広い時間領域にわたるマスター曲線を特定することができます。次に、得られたマスター曲線に対してプローニ級数近似プログラムを適用し、(2)式に示した一般化マクスウェルモデルの係数を同定した結果を Fig.9 に示します。実験から得られた貯蔵弾性率と損失弾性率を精度良く再現するモデルが得られていることがわかります。このプローニ級数近似プログラムは青山学院大学と弊社の開発^{(4),(5)}になるもので、例えば粗く計測された試験結果などに対して、従来の汎用 FEM に用意されている機能よりも、現状、格段に優れた近似性能を有します。また同定された係数は、Abaqus, .Marc, LS-DYNA の入力書式に従って出力することが可能です。

今回のニュースレターでは、動的粘弾性試験から得られた計測結果を、応力緩和試験に相当する時間領域の形式に変換する方法、また時間温度換算則を用いてマスター曲線を推定し、さらにプローニ級数近似によって一般化マクスウェルモデルの係数を同定する方法について紹介しました。今後、プローニ級数近似の詳細や、線形粘弾性材料における独立二係数関数間の関係及び変換方法などについて紹介して参ります。

参考文献

- (1) ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社, <http://www.tainstruments.co.jp/>
- (2) JIS K 6394-2005 加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの動的性質試験方法.
- (3) Williams, M.L., R.F. Landel and J.D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701, 1955.
- (4) 隆雅久, 粘弾性挙動と特性係数, 材料システム, 6, 20-48, 1987.
- (5) 藤川正毅, 青山大輔, 隆雅久, 三原康子, 小林卓哉, 定ひずみ速度試験による線形粘弾性特性係数関数決定法, 実験力学, 4-4, pp.315-320, 2004.

表紙：クリアライトジャパン，株式会社セブンフォト提供

株式会社 メカニカルデザイン
〒182-0024 東京都調布市布田 1-40-2 アクシス調布 2 階
TEL 042-482-1539 FAX 042-482-5106
E-mail:comm@mech-da.co.jp <http://www.mech-da.co.jp/>