

低密度マイクロポーラス高分子材料の圧縮変形特性評価

Characterizations of Compressive Deformation Behavior of Low-density Porous Polymer Materials

精密工学専攻 39号 平山 慧大
Keita Hirayama

1. 緒言

微細な細孔を無数に持つ低密度マイクロポーラス高分子材料は、軽量化や断熱、エネルギー吸収など様々な目的で使用されている。特にエネルギー吸収材においては、圧縮負荷に対する変形応答やその特性評価が重要である。多孔質構造体の変形挙動の理論的研究や数値解析は数多く行われ、その中でも有限要素法 (FEM) を用いた構造解析が広く行われている。最近では、空孔構造を再現した離散モデルによる検討が多いが、要素数や計算領域など大規模計算が必要なため、連続体モデルによる解析のほうが容易である。その中で弾性変形に対する検討は多くあるものの、塑性変形やその硬化則に対する検討例は多くはなく、また高分子材料の評価例は、従来から行われている多孔質金属材料と比較して少ない。

そこで、本研究では低密度マイクロポーラス構造体の変形挙動を表現できる連続体モデルを構築し、圧縮塑性変形特性の評価を目的とした (本報の二節)。さらに、本力学モデルを用いて、ナノスケールの細孔構造を有する低密度ナノポーラス材料へ展開した (本報の三節)。これは、フィルター材料や電池セパレータ膜を想定しており、その圧縮塑性変形特性は、強度信頼性の観点から重要とされている。以上のように本研究では、内部構造の異なる二種類の低密度ポーラス材料に対して適用できる有限要素法を用いた力学モデルを構築し、単軸および多軸圧縮負荷における実験結果と比較することで、本モデルの有用性を検証した。

2. ポリマー発泡材料の変形特性

2.1 供試材

供試材は、市販されている断熱材のポリプロピレン (PP) 発泡体であり、サブミクロンサイズの独立気泡を無数に有するポーラス PP 材料を用いた。この供試材は厚さ 10 mm のボード材であり、そこから各試験片を切り出した。ポーラス構造を観察するために、X 線 CT 法を用いて試験片厚さ (断面) 方向および表面方向の内部を観察した。この結果を Fig.1(a), (b) に示す。得られた断面写真から空孔面積を測定し、空孔を真円と仮定したときの平均直径 230 μm 程度で、そのような独立気泡が内在していることがわかった。つぎに、試験片表面近傍の構造を観察するために、供試材を樹脂埋めして、鏡面研磨した断面を観察した。得られた光学顕微鏡写真を Fig.1(c) に示す。これより、試料表面には薄い PP 層が存在し、その厚さは約 36 μm であった。これは、独立気泡を維持するセル壁に相当するが、図に示すように表層となる PP 層はやや厚いことがわかる。また、供試材の質量と体積から見かけの密度を算出し、PP 素材自身の密度 (0.95 g/cm^3) と比較して求めた空孔率は、約 94 % であった。

2.2 実験方法

小型卓上試験機リトルセンサー (株式会社 JT トーン, LSC-1/30) を用いて圧縮試験および圧子押し込み試験を実施した。荷重は試験機に設置されているロードセルを用いて測定し、変位は試験機のクロスヘッド移動量および渦電流式変位

センサを用いて測定した。全ての試験に対して変位制御下で行った。圧子押し込み試験を行う試験片は、ステンレス鋼の試験台に二液混合型エポキシ樹脂接着剤 (アラルライドラピッド) を用いて強固に固定した。接着部分の境界条件の影響が試験結果に影響しないように、各試験の試験片寸法について、直径 10 mm の球状圧子押し込み試験では 50 mm 四方、角度 90 度のくさび型圧子押し込み試験では 70 mm \times 12 mm とした。いずれも試験片厚さは 10 mm である。本研究では、室温 (約 20 $^{\circ}\text{C}$) 環境下で、変位速度 (1.7 $\times 10^{-2}$ mm/s) で全ての試験を実施した。

2.3 単軸圧縮試験

単軸圧縮試験の結果を Fig.2 に示す。実測した荷重-変位曲線から公称応力-公称ひずみ曲線を求めた。初期荷重の約 0.6 MPa までは線形的な応力上昇がみられた。さらに負荷すると、応力-ひずみ曲線は 0.6 MPa から 0.7 MPa の範囲で折れ曲がり、その後は応力が一定となるプラトー領域が出現した。そして、ひずみが 0.4 以上になると再び応力が上昇した。図のとおり、この傾向は 4 回の試験結果に対しても同様に見られた。次に、変位速度を 10 倍に上げた 2.0 $\times 10^{-1}$ mm/s に変えて試験を行ったところ、降伏点以降のプラトー領域の変化はほとんど見られなかったことから、本研究においては負荷速度依存性を考えないことにした。

2.4 圧子押し込み試験

つぎに、多軸応力場における変形挙動を測定するために、2 種類の異なる形状を有する圧子を用いた押し込み試験を行った。くさび型圧子押し込み試験の試験片寸法は、長さ 70 mm、幅 12 mm として、くさび型圧子の幅よりも小さい値にした。

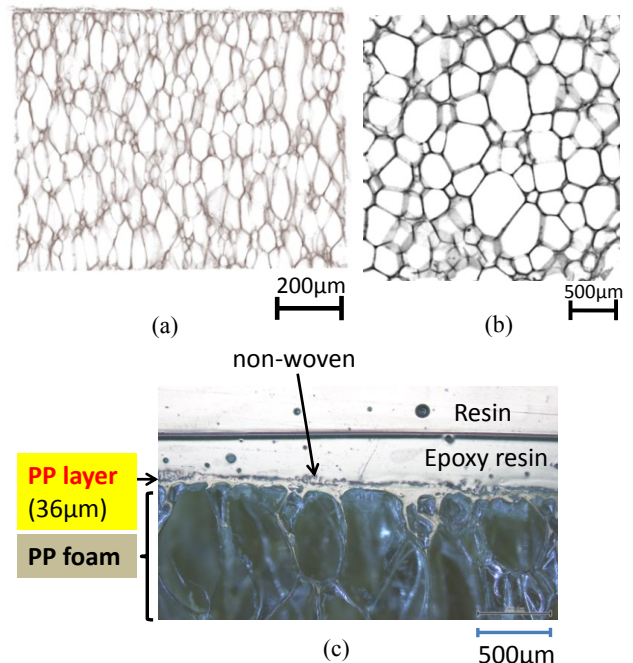


Fig.1 Micro-structure of porous polymer material

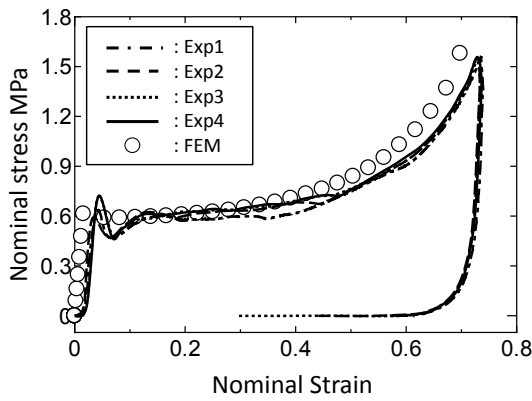


Fig.2 Experimental stress – strain curve

くさび型圧子押し込み曲線における押し込み力を、試験片の幅で除することで正規化して、試験片幅のばらつきの影響をなくした。変位速度は試験機最小値の 1.7×10^{-2} mm/s とした。この結果については、後述する。

2.5 有限要素法 (FEM) のモデル

FEM 解析を用いて供試材の圧縮変形挙動を計算した。Fig.1(c)に示したように試料の表層には $60 \mu\text{m}$ の PP 層をモデル化した (Fig.3)。その下部のポーラス材料には細孔構造の微視的変形を考慮した塑性変形則を導入した。すなわち、多孔質材料の降伏条件は、ミセスの相当応力に加えて静水圧応力にも依存することから、両者の応力成分を含めた降伏条件式 (式(1)の $\bar{\sigma} = \sigma_Y$) を用いた。なお、 σ_e はミセスの相当応力、 σ_m は平均応力 (静水圧応力)、 α は材料定数であり、Deshpande と Fleck ら (以下、D-F と呼ぶ) が金属多孔体の圧縮塑性変形則として提案した降伏条件式⁽¹⁾である。

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{1 + (\alpha/3)^2} [\sigma_e^2 + \alpha^2 \sigma_m^2]} \quad (1)$$

$$v^p = -\frac{\varepsilon_{11}^p}{\varepsilon_{33}^p} = \frac{(1/2) - (\alpha/3)^2}{1 + (\alpha/3)^2} \quad (2)$$

ここで、 α は式(2)の塑性ポアソン比 v^p から求められる値であり、式(1)からわかるように静水圧応力成分の影響度を示すパラメータである。換言すれば空孔率が大きい場合、静水圧成分の影響が高くなるため、 α の値は大きくなる。一方、 $\alpha = 0$ のときは通常の固体材料に適用できるミセスの降伏条件に相当する。すなわち、巨視的な変形挙動に及ぼす細孔構造 (空孔率) の影響を α 値で表現する。この α は、式(2)のとおり圧縮試験により測定した塑性ポアソン比を用いて、 $\alpha = 1.98$ と求めた。以上の塑性変形則を FEM に入力して弾塑性解析を実施した。つまり、Fig.2 の実験結果に一致するような単軸圧縮試験の FEM 解析を行い、塑性変形の加工硬化則の詳細を決定する。ここで、入力した材料定数は、単軸圧縮試験の結果から求めた弾性率、ポアソン比、降伏応力、係数 α であり、仮定した加工硬化則をパラメトリック解析によって決定する。なお、表層の PP 層は、Fig.1 のように PP 単体の均質材料であるため、文献⁽²⁾の弾性率 2350 MPa 、降伏応力 44 MPa を入力した。

2.6 FEM 解析の結果

単軸圧縮試験の FEM 解析結果を実験結果とあわせて Fig.2 に○印で示す。このパラメトリック FEM 解析によって決定した加工硬化則は、以下に示す式(3)であった。

$$\bar{\sigma} = 0.6e^{(0.4\bar{\varepsilon}_p^{1.7})} \quad (3)$$

式中の $\bar{\varepsilon}_p$ は、相当塑性ひずみであり、式(1)と関連流れ則に基づいている。以上の解析モデルを用いて球状圧子の押し込み

解析およびくさび型圧子押し込みの解析を行った。得られた結果を Fig.4 と Fig.5 に示すが、FEM 解析結果 (○印) は実験結果をよく再現していることがわかる。また、2種類の圧子押し込み解析における、押し込み深さ 1.2 mm のときの相当応力場と相当塑性ひずみ場を Fig.6 および Fig.7 に示す。それぞれ (a) は球状圧子の場合であり、(b) はくさび型圧子の場合である。これらの結果から、相当応力と相当塑性ひずみの分布は異なるが、その押し込み曲線は Fig.4 と Fig.5 の通り計算できている。したがって、様々な多軸圧縮応力場でも本力学モデルは適用できると考えられる。

以上の結果から、低密度マイクロポーラス材料の多軸応力場における圧縮塑性変形挙動の計算が可能になったといえる。つまり、式(1)の低密度多孔体金属材料の降伏条件に従った連続体モデルを用いて、低密度多孔体高分子材料の多軸応力場における圧縮塑性変形挙動の計算が可能となった。次に、内部構造の異なる低密度ナノポーラス高分子材料を用いて、同様の方法で評価して、本解析手法の有用性を確かめる。

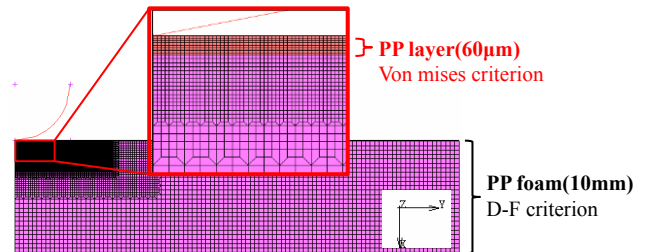


Fig.3 FEM model

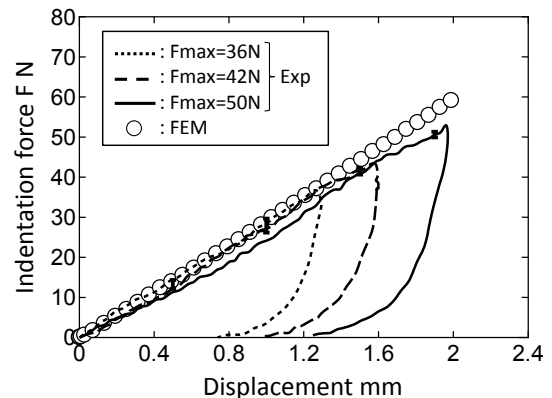


Fig.4 Experimental force – displacement curve of spherical indentation

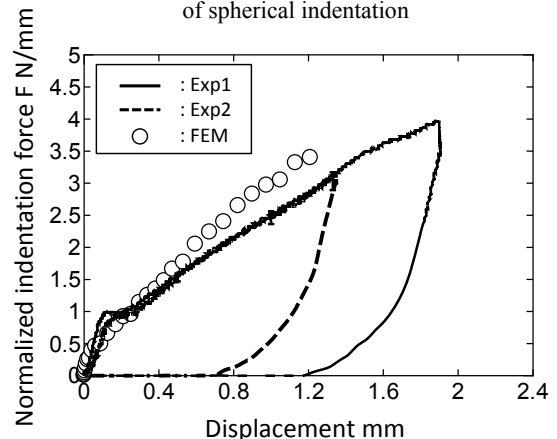


Fig.5 Experimental force – displacement curve of wedge indentation

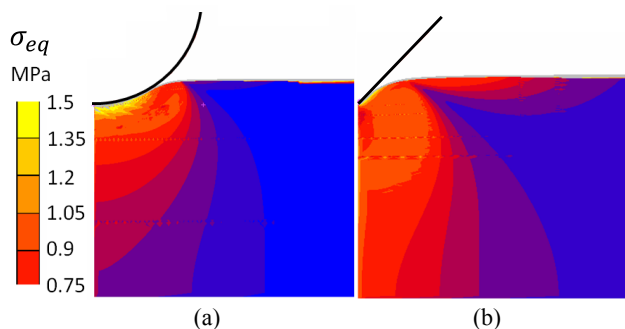


Fig.6 Equivalent stress field at the depth of 1.2 mm

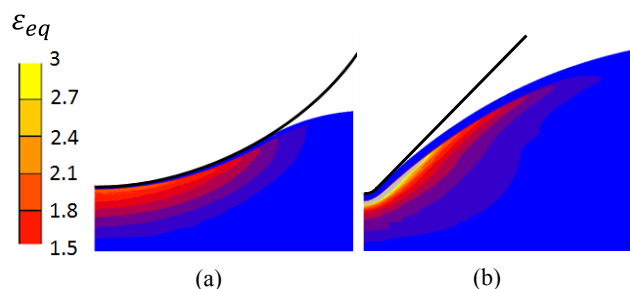


Fig.7 Equivalent plastic strain field at the depth of 1.2 mm

3. ナノポーラスポリマー膜の変形特性

3.1 供試材

供試材は、サブミクロンサイズの連続気泡を無数に有するオープンセル型のポーラス高分子材料である。つまり、フィルター材料として市販されているポリプロピレン (PP) フィルターメンブレン (日本ポール株式会社メトリセルポリプロピレンメンブレンディスクフィルター) を用いた。この供試材は厚さ $89 \mu\text{m}$ のメンブレン材料である。その微細構造を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) によって観察した画像を Fig.8 に示す。この結果、細孔の孔径は、孔径 $0.1 \mu\text{m}$ であった。また、供試材の質量と体積から見かけの密度を算出し、PP 素材自身の密度 (0.95 g/cm^3) と比較して求めた空隙率は、約 73% であった。上述のとおり、本供試材はフィルター材料として市販されているが、リチウムイオン電池用電極間セパレータと同様の微視構造を有している (文献⁽³⁾)。また、供試材の断面構造を観察するために、液体窒素で試料を硬化させた後、カッターにより切断し、FE-SEM を用いて断面方向を観察した。その結果、材料の空隙構造は断面方向に一樣であることがわかった。本供試材のポーラス高分子膜は、薄膜であり、多軸圧縮状態を生成させる微小押し込み試験を行うための固定が必要である。Fig.9 に示すように供試材をガラス製プレバートに平坦になるように接着した。接着剤には、供試材よりも剛性が高いエポキシ系強力接着剤 (ニチバン株式会社アラルダイトラピッド急速硬化タイプ) を用いて、強固に接着させた。この接着剤は粘性が高く、供試材の細孔構造には侵入しないことを確認している。また、接着時には、可能な限り平坦になるように注して塗布した。なお、昨年の学部卒業生 (文献⁽⁴⁾) は、供試材と接着剤の弾性率を測定しており、その差は 100 倍以上もあることから、供試材の下地になる接着剤は剛体と仮定できる。

3.2 実験方法

ダイナミック超微小硬度計 (株式会社島津製作所 DUH-510S) を用いて、Fig.9 に示すような微小押し込み試験を実施した。試験には、ダイヤモンド製の円錐台圧子 (フラット面半径 $100 \mu\text{m}$, 円錐角度 60 度) と球状圧子 (先端曲率半

径 $R=500 \mu\text{m}$, 円錐角度 60 度) を用いた。SEM 観察により、円錐台圧子先端のエッジ部分の曲率を測定したところ、 $R = 0.429 \pm 0.033 \mu\text{m}$ であった。このように 2 種類の形状の異なる圧子を用いた理由は、負荷時に生成する応力場が異なるためである。つまり、異なる応力場においても、本研究で提案する力学モデルが成立するか否かを検証する目的で実施した。

円錐台圧子押し込み試験の試験荷重は、 $F_{max} = 100, 200$ および 300 mN で行い、試験回数は 300 mN のみ六回、その他は 2 回ずつ行った。球状圧子は $F_{max}=100, 200$ および 300 mN として、各荷重 5 回ずつ押し込み試験を行った。負荷速度は、全て 0.901 mN/sec で行った。

3.3 実験結果

円錐台圧子と球状圧子の押し込み試験結果を、Fig.10 および 11 に示す。この荷重一変位曲線は、各最大荷重で行った試験結果の平均曲線である。荷重を負荷すると、円錐台圧子では約 70 mN で荷重一変位曲線の折れ曲がり点が見られる。この折れ曲がり点より下の荷重で負荷除荷試験を行ったところ、圧痕は見られず、押し込み深さが戻っていることから、この折れ曲がり点を降伏点であると推定した。この検討の詳細は、文献⁽⁵⁾を参照されたい。そこで、Fig.10 の荷重一変位曲線の降伏点前の領域から弾性率を決定するとともに、降伏荷重 (降伏する押し込み力) を決定した。なお、弾性率を決めるにあたり、供試材の表面粗さおよび円錐台圧子の片当たりの影響が押し込み曲線に現れる。その影響を無視できる、ある程度深く押し込んだ領域を対象にするため、Fig.10 の 300 mN の試験結果のみを用いた。式(4)に示す Hertz の接触理論に基づく Boussinesq の式⁽⁶⁾を用いて、弾性率を求めた。

$$F = \frac{2rE}{(1-\nu^2)}h \quad (4)$$

ただし、 F は試験荷重、 h は押し込み深さ、 r は圧子半径、 ν は試料ポアソン比、 E は試料弾性率である。ポアソン比はセル構造体の弾性理論⁽⁷⁾から $\nu = 0.33$ を採用した。算出した弾性率は、 $E = 54.73 \pm 10.03 \text{ (MPa)}$ となった。この値は、Voronoi の式⁽⁸⁾から得た $E = 54.63 \text{ (MPa)}$ とよく一致している。つぎに、この弾性率を用いて、降伏荷重を決定した。具体的には、式(4)の F と h の傾きからなる直線を押し込み曲線に描き、膜厚の 0.2% 変位 (深さ $0.178 \mu\text{m}$) を平行移動させたときの、直線と押し込み曲線の分岐点を降伏荷重として、 $F_y = 54.40 \text{ (mN)}$ とし

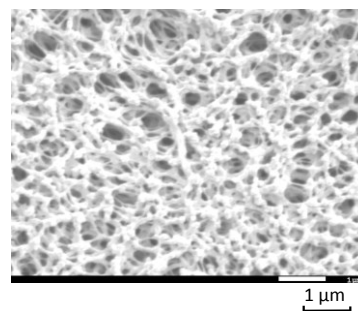


Fig.8 Micro-structure of surface of porous polymer material

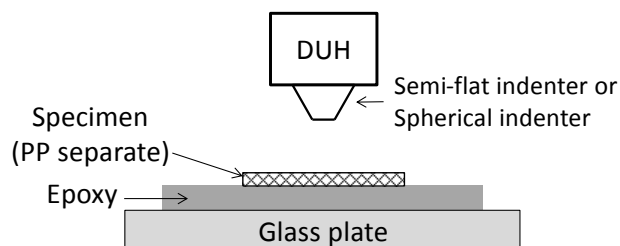


Fig.9 DUH and specimen of separate

た。また、この降伏荷重を円錐台圧子の接触面積で除した平均接触圧力は、 1.83 ± 0.14 (MPa)であった。

3.4 有限要素法 (FEM) のモデル

2.5に示したFEM解析を用いて、供試材の圧縮変形挙動を計算した。上述のようにFE-SEMによる断面観察結果から、内部の空孔形状は一樣で連続性を有するため、厚み $89 \mu\text{m}$ の連続体モデルを作成した(Fig.12)。円錐台圧子のエッジ部は、曲率半径を $1 \mu\text{m}$ とした。圧縮塑性変形則は、2.5節で述べた式(1)および式(2)を用いた。入力した材料定数は、式(4)を用いて求めた弾性率、および文献⁽⁹⁾に従って $\alpha = 2.0$ を採用した。仮定した降伏応力と加工硬化則をパラメトリック解析によって決定する。

3.5 FEM 解析の結果

押し込み試験のFEM解析結果をFig.10および11に○印で示す。このパラメトリック解析によって決定した降伏応力は、 1.8 MPa であり、Fig.10の荷重-変位曲線の折れ曲がり点は、実験結果とよく一致している。つぎに、加工硬化則のパラメトリック解析を行い、式(5)のように決定した。

$$\sigma = 1.4 + 1050\varepsilon_p^{1.1} \quad (5)$$

この加工硬化則を用いて、球状圧子押し込み解析を行ったところ、Fig.11に示すように実験結果とよく一致する荷重-変位曲線が得られた。

以上の結果から、低密度ナノポーラス材料の単軸および多軸の圧縮塑性変形挙動の計算が可能になったといえる。これは、内部構造が異なる多孔質材料においても、適切な塑性ポアソン比を用いることで変形挙動を計算できるといえる。

しかしながら、本研究で構築した力学モデルは、大きな圧縮変形に伴う空孔率の低下(緻密化)によって変化する塑性ポアソン比の再設定は行っていない。つまり、多孔質材料の塑性変形における大変形のモデリングには課題があり、負荷中の塑性ポアソン比(または、式(1)の材料定数 α)の更新方法を新たに導入すべきである。

また、本研究では高分子材料で顕著にみられる負荷速度依を考慮しなかった。本研究において、負荷速度を変化させても、荷重-変位曲線の傾向は大きく変わらなかったためである。しかしながら、衝撃吸収材などを想定すると、本研究で実施した変位速度(負荷速度)よりもかなり高くなると考えられ、負荷速度依存性を考慮した力学モデルが必要である。したがって、負荷速度依存性を表現する粘弾性や粘塑性構成則を本力学モデルに組み込むことで、上記の課題を解決できると考えられる。

4. 結言

本研究では、低密度マイクロポーラス高分子材料の圧縮変形挙動を計算できる連続体モデルを検討した。DeshpandeとFleckらが提案した低密度多孔体金属の連続体モデルに基づく圧縮の塑性変形構成則をFEMに導入して、ポーラス高分子材料の多軸応力場における圧縮塑性変形挙動を解析した。その結果、単軸圧縮試験および2種類の圧子押し込み試験の結果をよく再現できることがわかった。

さらに、本提案の力学モデルを低密度ナノポーラス高分子材料に適用し、その有用性を検証した。圧縮塑性変形させる目的で、円錐台圧子および球状圧子の押し込み試験を行った結果、実験と解析結果はよく一致した。

以上の結果から、本研究では有限要素法の連続体モデルを用いて、低密度多孔体高分子材料の多軸応力における圧縮塑性変形挙動を計算できる力学モデルを構築した。

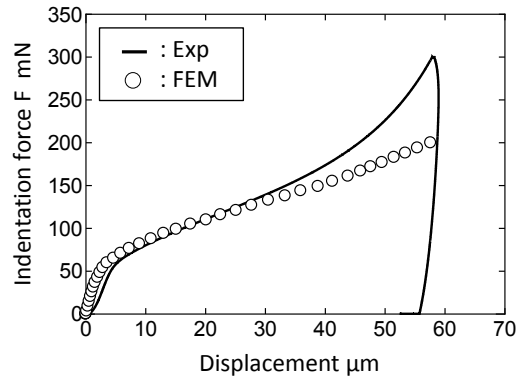


Fig.10 Experimental force – displacement curve of circular truncated cone indentation

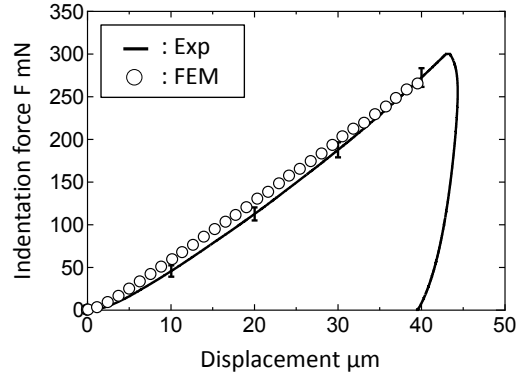


Fig.11 Experimental force – displacement curve of spherical indentation

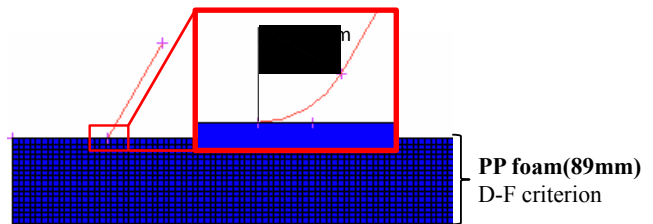


Fig.12 FEM model

参考文献

- (1) Deshpande. V. S, Fleck. N. A, Isotropic constitutive models for metallic foams, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **48**(2000) pp.1253-1283.
- (2) Jerabek. M, Major. Z, Lang. R. W, Uniaxial compression testing of polymeric materials, Polymer Testing, **29**(2010) pp.302-309.
- (3) Christina Peabody, Craig B. Arnold, The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade, Journal of Power Sources, **196**(2011) pp.8147-8153.
- (4) 山口泰之, ナノポーラスメンブレンフィルターの变形特性に及ぼす空孔径の影響, 卒業論文, 中央大学 理工学部 精密機械工学科(2013年度)
- (5) 浦駿佑, 低密度ナノポーラス膜の变形挙動, 卒業論文, 中央大学 理工学部 精密機械工学科(2014年度)
- (6) Boussinesq. J, Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques, Gauthier Villars, **1**(1885).
- (7) Gibson. L. J, Ashby. M. F, Cellular Solids: Structure and Properties, Second edition, Cambridge University Press(1997).
- (8) Zhu. H. X, Hobdell. J. R, Windle. A. H, Effects of cell irregularity on the elastic properties of 2D Voronoi honeycombs, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **49**(2001) pp.857-870.
- (9) Fleck. N. A, Olurin. O. B, Chen. C, Ashby. M. F, The effect of hole size upon the strength of metallic and polymeric foams, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **49**(2001) pp.2015-2030.