引張試験法による粉体－繊維系混合物中の 繊維の解繊状態の評価

Apprication of a Tensile Test Method for the Evaluation of
Unraveling State of Fibrous Filler in Powder- Fiber Mixtures

須 貝 幸 廉*, 佐 藤 宗 武*

Yoshiyuki SUGAI, Munetake SATOH

Characteristic curves of tensile stress versus displacement ($\sigma - \delta$ curve) for loosely packed powder beds (high void fraction) containing fibrous materials have been measured to evaluate the mixing and unraveling states of fibers as a filler for composite materials by using a separable cell type tensile tester. The values of energy consumption calculated from the $\sigma - \delta$ curves were used to discuss the relationships among unraveling and/or formation of the fiber network state in the bulk powders and experimental conditions.

As a result, it has been shown that the unraveled degree of fibers could be evaluated by the calculated energy consumption for pulling out a single fiber from the powder bed.

Key Words : Tensile Test, Powder Mixing, Aramid Fiber, Fiber Network, Energy Consumption

1. 緒 言

バルク粉体中に繊維フィラーを分散充填させた複合材の強度や摩耗特性などの諸物性は、フィラーの解繊と分散状態に影響されることが知られている¹⁾。フィラーの分散状態は多くの場合、混合物をいったん成形や固化処理をして適当な形のテストピースにしているから、表面や断面などのミクロな観察や、マクロな力学試験などの結果を総合して評価されている²⁾。このような成形および固化処理をする前段階の、混合直後における混合物内の繊維解繊状態を評価する試みとして、前報³⁾では、混合物を比較的低荷重の条件で圧縮しながら嵩密度変化を測定し、混合操作条件との関係を検討した。

本報では、引き続き炭酸カルシウム／アラミド繊維系の試料について、混合解繊処理直後の混合物内のバルク粉体層中における繊維の分散と、繊維同士の網目形成による複合効果を評価するために引張試験機の利用を試みた。改良した定容積二分割セル型引張試験機

を用いて、分散された繊維の弾性復元力によって試料が再膨張しないような低荷重条件で予備成形したスポンジ状成形体の引張試験を行い、引張応力－変位曲線の特徴と各種実験条件との関係を検討した。

2. 実験装置および方法

2. 1 引張試験機

Fig. 1 に使用した引張試験機 (Cohetester ; ホソカワミクロン社製) の二分割式試料セル部分を示す。セルは内径 50mm, 高さ 20mm の分割円筒で、一方①は本体に固定され、他方②は可動台③に固定され架台から吊り下げられている。セルには高さ 10mm まで圧縮した混合物を一定層高のまま引っ張ることが出来るように、セル上面に半円形状の押さえ板④、⑤をそれぞれ取り付けようにした。セル底面および押さえ板の試料接触面には # 600 のサンドペーパーを貼り付けて、試験中の試料の滑りを防止した。引張距離は 5mm 以上まで可能であり、可動部全体の変位に対する求心応力をあらかじめ補正してある。なお、引張応力と変位はそれぞれ歪ゲージ式ロードセルと差動トランス型変位計により検出され、A/D コンバータを介してパーソナルコンピュータで連続的に計測される。

2. 2 試料および混合物の調製

モデル試料物質として、個数中位径 D_{50} が $2.7 \mu\text{m}$,

1998年9月16日受付

*大阪府立大学工学部化学工学科

(〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1) TEL 0722-54-9307

Department of Chemical Engineering, Osaka

Prefecture University

(1-1 Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8531)

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus and photograph of test section

真密度 2600kg/m^3 の炭酸カルシウム (Super # 1500 ; 丸尾カルシウム) と、平均径 $12\mu\text{m}$, 平均長さ $1000\mu\text{m}$, 真密度 1440kg/m^3 のアラミド繊維 (kevler ; DuPont) を使用した。

混合物の調製方法は前報³⁾と同様なので、ここでは概略を記す。容積 0.011m^3 の高速攪拌型混合機 (High-Speed Mixer ; 深江工業) を用いて、混合および解繊が良好な操作条件 (底部円盤回転速度 : 8 回/s , チョッパー回転速度 : 20 回/s) を設定し、初めに繊維原料のみを投入して 60 秒間攪拌し予備解繊した。その後、炭酸カルシウムを投入して所定の時間まで混合操作を行った。混合物は直ちに採取して引張試験に供した。

2. 3 試験方法

測定はまず、クランプで固定した分割セル上に同内径のスリーブ⑥を装着し、採取した混合物を精秤した後、出来るだけ外力を加えないようにしながら偏りが生じないように少量ずつ分割投入する。次いで、ピストン⑦を挿入して脱気しながら静かに圧縮して層高が 10mm になるようにする。荷重をかけた状態で 10 分間静置した後、ピストンとスリーブを取り除き、手早く押さえ板④、⑤を取り付けて試料を固定する。クランプを解除して可動セルを一定速度 ($1.7 \times 10^{-5}\text{m/s}$) で引っ張り、引張応力 σ と変位 δ の関係を測

Fig. 2 Typical tensile curves (σ vs. δ) for the mixture samples of calcium carbonate powder and aramid fiber (fiber concentration, $C_f=5\text{wt}\%$, measured at $\varepsilon=0.74$)

定する。

なお、所定の層高まで試料を圧縮した後の徐荷時に、スプリングバックによる粉体層内の構造変化または破壊の進行が出来るだけ少ない条件を選ぶために、圧縮荷重と混合物の体積変化の関係についてあらかじめ試験を行った。これにはセルと同直径の透明円筒容器を用いて混合物を載荷荷重を変えて圧縮し、徐荷時の層高変化をカセットメータで測定した。繊維の混合率によって膨張の仕方は異なったが、ここでは圧縮方向への膨張率が全試料層高さ (10mm) に対して $1\sim 2\%$ 以内の変化に収まる条件を選んで以下の実験を行った。

また、測定時のパラメータである試料空隙率 ε は、セル容積 ($19.63 \times 10^{-6}\text{m}^3$) に充填する試料密度 (炭酸カルシウムとアラミド繊維の混合比により決定) と質量より算出した。

3. 実験結果および考察

3. 1 混合試料の引張応力/変位 ($\sigma-\delta$) 曲線の特徴

Fig. 2 に繊維混合率が $5\text{wt}\%$ の混合試料を、空隙率 ε が 0.74 の条件でセルに充填して引張試験を行った結果の例を示す。炭酸カルシウムのみ (繊維濃度 $C_f=0\text{wt}\%$) の場合には、右上図に見られるように引張応力 σ は変位 δ の増加と共に急激に増大し、ピーク値 σ_{max} に到達後直ちに破断する脆性破壊的な挙動を示している。これに対して、 $5\text{wt}\%$ の繊維混入試料の場合には、 σ は δ の増加と共に増大し、 σ_{max} を示し

Fig. 3 Relationship between the maximum tensile stress, $\sigma_{\max}$ and the testing void fraction, ε for $C_f=5\text{wt}\%$

た後に徐々に低下し破断に至る、一見、塑性変形を伴う延性破壊的なパターンを示した。このようなピークから破断に至る曲線は、測定条件であるセル内の試料空隙率 ε によって変化するが、基本的なパターンは Fig. 2 の形を保っている。Fig. 3 には $\sigma_{\max}$ の値と ε の関係を、混合時間 t_m をパラメータとして示す。 $\sigma_{\max}$ は ε の増加と共に減少傾向を示し、一方、混合時間を大きくすると全体的に $\sigma_{\max}$ の値は大きくなり、 $t_m=1800\text{s}$ 以上では一定の直線に近づいている。この $\sigma_{\max}$ と ε の関係は、単一の粉体に対して適用される次式の指数関数形⁴⁾ が本混合物に対しても適用できることを示している。

$$\sigma_{\max} = k \exp(-a\varepsilon) \quad (1)$$

ここで、混合時間が1800秒以上の条件に対して、式中の係数は $k=9.7 \times 10^4$ 、 $a=15.9$ であった。

$\sigma-\delta$ 曲線は混合時間によって、また後述する繊維混合率によっても変化しており、繊維塊の解砕分散過程と複合化（粉体-繊維、繊維-繊維）の状態を反映しているものと推察される。

3. 2 引張強度と混合時間の関係

混合時間を変化させて測定した $\sigma-\delta$ 曲線 (Fig. 2) から、最大引張応力 $\sigma_{\max}$ とその時の変位 $\delta_{\max}$ を読みとり Fig. 4 に示す。 $\sigma_{\max}$ は混合時間と共に増加していき、約1800秒で最大となった。さらに混合を続けると2400秒付近まではほぼ一定値を保ったが、それ以上になると若干低下する傾向を示した。また、試料が完全に破断する δ_{∞} までの引張距離は t_m と共に増大

Fig. 4 Variations of the maximum tensile stress, $\sigma_{\max}$ and the displacements, $\delta_{\max}$ at the peak point with the mixing time, t_m (measured at $\varepsilon=0.74$, $C_f=5\text{wt}\%$)

Fig. 5 Relations between the displacement, $\delta_{\infty}-\delta_{\max}$ to the fracture point, δ_{∞} from the peak point, $\delta_{\max}$ and mixing, t_m

し、1800秒付近で最大値を示し、その後減少する傾向を示した。 $\delta_{\max}$ から δ_{∞} 迄の伸びを $C_f=5\text{wt}\%$ について Fig. 5 に例示する。

このことは前報³⁾でも考察したが、解繊された繊維の網目に一旦包含された粉体が、攪拌を続けることによって絞り出されるように分離し、繊維のみが毛玉状の団塊を形成し始める現象に対応している。また、 $\delta_{\max}$ も $\sigma_{\max}$ と同様の傾向を示しており、解繊が進むにつれて伸びが大きくなって最大で $580\mu\text{m}$ (1800秒混合試料) の値を示している。破断面において平均長 $1000\mu\text{m}$ の繊維を粉体層から引き抜くには、繊維を保持する（固定層）側の粉体層には最低限繊維長の半分以上が埋没している必要があると仮定すると、580

Fig. 6 Effect of the mixing time, t_m on the consumption of the tensile energy, E_c integrating the stress from $\delta=0$ to $\delta_{\max}$ (measured at $C_f=5\text{wt}\%$, $\varepsilon=0.74$)

μm の伸びはこの値を超えている。これは解繊の進行と共に、繊維同士が一定程度相互に重なり合って網目構造となり、さらに繊維のフィブリル（細かい枝分かれ）が絡み合っているために、破断面近傍の混合物が全体的に変形するものと推察される。従って、 $\sigma_{\max}$ と $\delta_{\max}$ は繊維の解繊と網目構造の形成（複合化）状態を反映する指標の一つと考えられる。そこで、引張応力が $\sigma_{\max}$ に至るまでに必要なエネルギー $E_c (\text{J}/\text{m}^2)$ を次式から計算した。ここで、 $\delta_{\max}$ は $\sigma_{\max}$ までの距離である。

$$E_c = \int_0^{\delta_{\max}} \sigma d\delta \quad (2)$$

Fig. 6 に E_c と t_m の関係を示す。混合の進行と共に E_c の値が増加し、1800 秒付近で定常値となり、その後僅かに減少傾向に転じている一連の解繊と複合化プロセスがこの図で表現されている。

3. 3 引張強度と繊維濃度の関係

繊維混合率が10数wt%を越える高濃度になると、本攪拌装置では各種操作条件を変えても容器内の流動状態が悪く解繊が困難になる。一方、1wt%以下では繊維塊が粉体層中に埋没して流動するため解繊不良が起りやすく、解繊されても混合物全体に十分な網目構造を展開できずに見かけ密度が大きい混合物となる³⁾。

ここでは、混合試料全体が繊維の展開によって膨張するような混合率の範囲内（1～10wt%）で試料を調製し、引張試験を行った。この繊維濃度範囲の混合試

Fig. 7 Effect of the fiber concentration, C_f on the maximum tensile stress, $\sigma_{\max}$ at the steady state of the unraveled degree ($t_m=1800\text{s}$)

Fig. 8 Relationship between the tensile energy, E_c and mixing time, t_m (measured at $\varepsilon=0.74$)

料について測定した $\sigma-\delta$ 曲線のパターンは Fig. 2 と同様の傾向を示し、混合時間の増加と共に $\sigma_{\max}$ および $\delta_{\max}$ は増大した。また、繊維混合率 C_f が増加すると σ , δ 共に大きくなった。

Fig. 7 には、1800 秒間混合した試料についての $\sigma_{\max}$ と ε の関係を、繊維混合率 C_f をパラメータとして示す。 $\sigma_{\max}$ は C_f の増加と共に増大して行くが、基本的には Eq. (1) の形で表現できることが分かる。

$\sigma_{\max}$ に至るまでの変位 $\delta_{\max}$ を用いて $E_c (\text{J}/\text{m}^2)$ を計算した結果を **Fig. 8** に示す。図に見られるように繊維

Fig. 9 Compounding effect of the fibers into the powder bed at the steady state ($t_m=1800s$) of the unraveled degree (measured at $\varepsilon=0.74$)

混合率に関わらず、混合時間が約1800秒で E_c は各 C_f の値に応じて一定値に近づき、前報³⁾で示した混合物の写真観察結果を参照すると、この時点で混合が完了していると判断できることが分かった。

ここで、引張試験で得られた $\sigma-\delta$ 曲線 ($0 \leq \delta \leq 5000 \mu m$) から単位破断面当たりの全エネルギー E_T (J/m^2) を次式Eq. (3) より求めた。

$$E_T = \int_0^{\delta_\infty} \sigma d\delta \quad (3)$$

δ_∞ は試料が完全に破断した点である。Fig. 9に $t_m=1800s$ の時点での E_T と繊維混合率 C_f との関係を示す。図中には、後述のEq. (4)より求められる試料破断面の単位面積当たりに露出する繊維数 N_f を C_f と対比して記載した。バルク粉体である炭酸カルシウム単体での E_T は約 $5 \times 10^{-3} J/m^2$ ($\varepsilon=0.74$)であり、 $C_f=1wt\%$ と比較しても約1/20の値である。従って、繊維が粉体層に展開することによって、主として引き抜き時の抵抗として繊維強化効果が発現しているものと考えられる。そこで、簡単な仮定の下で繊維一本当たりの引き抜きエネルギーの推定を試みた。

3. 4 繊維の引き抜きエネルギー E_f の推定

混入した繊維が三次元方向に等しい確率で直線状に等間隔で破断面に直角に配列すると仮定した場合、単位面積当たりに露出する繊維本数 N_f は次のEq. (4)で記述されることを報告⁵⁾した。

Fig. 10 Energy consumption, E_f for pulling out the single fiber from the powder bed and the displacements, $\delta_\infty - \delta_{max}$ with the fiber concentration, C_f (measured at $\varepsilon=0.74$)

$$N_f = \frac{4\nu\rho_0(\sqrt[3]{V_0})^2 C_f \cdot 10^{-2}}{3\pi d^2 \rho_f} \quad (4)$$

$$\nu = \frac{\rho_{st}}{\rho_0} \quad (5)$$

ここで、 ρ_0 は載荷荷重を変えて測定した試料の嵩密度値より無荷重時の状態を内挿³⁾した値と定義する。 ρ_0 時の試料体積を V_0 、また d および ρ_f は繊維の直径および真密度である。 ν は ρ_0 の試料を ρ_{st} まで圧縮したときの圧縮比であり、 ρ_{st} はセル内における試料嵩密度である。Eqs. (3), (4)より、繊維一本当たりの引き抜きエネルギー E_f (J) を次のEq. (6)より計算した。

$$E_f = \frac{E_T - E_0 \cdot \left(\frac{A - A_f}{A} \right)}{N_f} \quad (6)$$

ここで E_0 は炭酸カルシウム単体の E_T 、 A および A_f はそれぞれ破断面における試料面積および繊維面積である。

Fig. 10に、 $t_m=1800s$ における E_f および δ_{max} から δ_∞ までの伸びを繊維混合率 C_f との関係として示す。単純モデルでは E_f は C_f に無関係に一定値をとるはずであるが、図に見られるように E_f は C_f によって変化した。これは解繊した繊維のフィブリルが粉体層内で接触し絡み合っている影響と考えられ、接触点数が C_f と共に増加していることを示していると推測される。ただし C_f が10wt%を越えると、図中には示さなか

ったが、解繊状態が極端に不良となり、粉体層内に未解繊の繊維塊が残存してしまうため E_f は減少する傾向を示した。また $\delta_{\max}$ から δ_{∞} までの伸びは繊維が混入されることにより大きく変化し、炭酸カルシウムのみと比べて1wt%混入時でも約20倍程度の伸びが認められた。すなわち1wt%程度の繊維が混入すれば、試料混合物中にある程度の繊維ネットワークが形成されると考えられる。また C_f が5wt%程度迄は繊維濃度の増加と共に $\delta_{\infty}-\delta_{\max}$ は急激に大きくなるが、それ以後変化は小さくなり定常値に近づいている。すなわち、 $\delta_{\infty}-\delta_{\max}$ には繊維濃度が5wt%以上ではあまり大きな影響が現れない。これは繊維ネットワークの長さが影響していると考えられ、繊維の平均長さに依存すると考えられる。これより、破断に必要なエネルギー E_f は断面に存在する繊維数に依存し、ピークから破断までの伸び $\delta_{\infty}-\delta_{\max}$ は繊維の平均長さに影響されると考えられる。

4. 結 言

高速攪拌型混合機を使用して、混合および解繊されたスポンジ状の炭酸カルシウム／アラミド繊維系試料について、解繊と試料の混合状態変化を引張試験により繊維濃度が $0 \leq C_f \leq 10\text{wt}\%$ 、混合処理時間が $10 \leq t_m \leq 3600\text{s}$ の範囲において検討し以下の知見を得た。

- (1) 定容積二分割セル型引張試験機のセルに試料押さえ板を設置することにより、粉体中に繊維を含んだスポンジ状試料の $\sigma-\delta$ 曲線が測定可能となった。
- (2) 引張応力と変位から最大引張応力に至るまでに必要なエネルギーを求め、これを攪拌時間との関係として整理することにより、解繊と複合化プロセスの一面を評価できた。
- (3) 試料が完全に破断するまでに必要な繊維一本当たりの引き抜きエネルギーから、粉体層内における繊維の枝分かれやフィブリル化ならびに繊維相互間の接触あるいはネットワーク形成について検討できる可能性を示した。

Nomenclature

A : cross-sectional area of sample in testing cell (m^2)	t_m : mixing time (s)
A_f : cross-sectional area of fibers in cross section of sample (m^2)	V_0 : volume of sample mixture at ρ_0 (m^3)
a : experimental constant defined by Eq.(1) (-)	δ : displacement (m)
C_f : fiber concentration (wt%)	$\delta_{\max}$: displacement at maximum tensile stress, $\sigma_{\max}$ (m)
d : average diameter of a fiber (m)	δ_{∞} : displacement at fracture point (m)
E_0 : energy consumption of the tensile for the calcium carbonate powder (J/m^2)	ϵ : void fraction (-)
E_c : energy consumption of the tensile (J/m^2)	ν : compression ratio (-)
E_f : energy consumption for pulling out the single fiber from the powder bed (J)	ρ_f : true density of fiber (kg/m^3)
E_T : total energy consumption of the tensile (J/m^2)	ρ_{st} : bulk density of compressed sample (kg/m^3)
k : experimental constant defined by Eq.(1) (-)	ρ_0 : bulk density of unraveled sample (kg/m^3)
N_f : number of fibers exposed on the cross-section (m^{-2})	σ : tensile stress (N/m^2)
	$\sigma_{\max}$: maximum tensile stress (N/m^2)

References

- 1) Sugai, Y., K. Iida, M. Arai and K. Seki: "Friction Characteristics of Graphite for Brake Friction Materials", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **33**, 782-787 (1996)
- 2) Fukuda, H., R. Yokota and I. Shiota: "Fukugou-zaiyou Kiso Kougaku", pp. 252-263, Nikkan Kougyou (1994)
- 3) Sugai, Y. and M. Satoh: "The Evaluation of Mixing Process for Dispersing Polymer Fiber Materials into the Powder bed", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **35**, 265-270 (1998)
- 4) Tsubaki, J. and G. Jimbo: "Theoretical Analysis of the Tensile Strength of a Powder Bed", *Powder Technology*, **37**, 219-227 (1984)
- 5) Sugai, Y., M. Satoh and M. Morita: "Evaluation of Unraveling State of Polymer Fiber Lumps in Powder Matrix using Image Analysis", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **35**, 721-725 (1998)