(平成4年7月28日受理)

短繊維強化複合材料の破壊過程の超音波顕微鏡解析

東京大学先端科学技術研究センター 武田 展雄
日本硝子繊維(株) 中田 数夫
オリンパス光学工業(株) 宮坂 千晶

Fracture Process Analysis of Short Fiber Composites by Scanning Acoustic Microscopy

Nobuo Takeda^{*1}, Kazuo Nakata^{*2}, and Chiaki Miyasaka^{*3}

^{*1} Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo, 153 Japan

^{*2} Nippon Glass Fiber Co., Ltd., Takajaya, Tsu-City, Mie Pref., 514-91 Japan

^{*3} Olympus Optical Co., Ltd., 1-22-2 Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo, 163-91 Japan

Abstract: Three different fiber surface treatments were made to study their influences on drop-weight impact fracture resistance and static in-plane fracture toughness of injection-molded short glass fiber-reinforced nylon 6 plates. Scanning acoustic microscopy (SAM) was used to study the microscopic deformation and fracture processes in detail. The SAM observation revealed several fundamental and quantitative features such as: (1) three-dimensional shape of the crack front, (2) three-dimensional distribution of fibers, (3) matrix plastic deformation and/or matrix microcracking, and (4) fiber/matrix debonding and pull-out. These microscopic deformation and fracture features revealed some of the toughening mechanisms, which were then correlated with the macroscopic static and impact fracture properties. The excellent ultrasonic contrast between fiber and matrix could be accomplished by a large difference in acoustic impedance. The plastic deformation of matrix was detected by enhanced attenuation of surface waves. Moreover, fiber/matrix debonding and/or matrix microcracking were clearly observed due to the waves reflected at debonded or cracked interfaces.

(Received July 28, 1992)

1. 緒 言

射出成形品であるランダム配向ガラス短繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(GFRTP)は、航空宇宙、自動車、スポーツ分野をはじめとする広い分野における構造用材料として注目されている。このため、静的な強度や破壊靱性[1]、衝撃破壊特性[2, 3]などの研究が活発に行われている。筆者ら[4]は、静的、衝撃両負荷条件におけるGFRTPの変形・破壊特性が、繊維表面処理条件に強く依存することを明らかにした。しかし、製造条件と直接結びつく繊維、樹脂及び繊維/樹脂界面などの構成要素が微視的破壊プロセスに与える基本的役割を理解するまでには到らなかった。この目的のためには、超音波

顕微鏡(Scanning Acoustic Microscope, SAM)が有望であることが指摘されている[5, 6]。一般に、複合材料を構成する各材料は超音波伝播特性が異なることから、構成材料間の界面の変形・破壊特性が中心となる微視的な破壊プロセス、メカニズム(マイクロフラクチャメカニクス)の実験的な理解には、SAMが有力な観察・評価手段となる。

本研究の目的は、ナイロン6をマトリックスとする射出成形GFRTPの、引張負荷下き裂先端近傍における微視的な変形・損傷・破壊プロセスを、SAM微視観察により明らかにすることにある。とくに、3種類の異なる繊維表面処理が変形・損傷・破壊プロセスに与える効果を明らかにすることにより、高靱化メカニズムの相違を

明らかにする。また、これら微視的力学特性を巨視的な力学特性である静的面内破壊靱性や落錘衝撃破壊特性と関連づける。

2. 実 験

2.1 実験材料と力学特性

実験に用いたガラス短繊維ランダム方向強化ナイロン6射出成形板(繊維重量含有率30%, 60mm×60mm×3mm)は、表1に示す3種の異なるサイズ剤(以下、A, B, Cと示す)で表面処理したガラス短繊維(平均繊維直径13μm)を用いており、試験板中の平均繊維長さは250μmである。サイズ剤Cは集束用接着剤、シランカップリング剤、潤滑用助剤すべてを含むのに対し、サイズ剤Bはこのうち助剤を含んでいない。また、サイズ剤Aは助剤、カップリング剤両者を含まない。界面強度はA, B, Cの順に増加すると考えられる。射出成形板中の短繊維はほぼ面内に配向しているが、完全な2次元ランダム配向ではなく、表面層では主として繊維は射出方向

(L)に向いているのに対し、内部のコア層ではむしろ射出方向に垂直な方向(T)に向いている。また、各材料の強度比較ではA<B≤Cの順である[4]。

衝撃試験は2通りの方法で行った。第1は、簡便なデュボン式落下衝撃試験機を用いるもので、半径12.7mmの半球部を先端にもつ丸棒とそれに合う半径12.7mmの半球状凹みをもつ受台との間に試験板を置き、300gの重錘を一定の高さから丸棒上部に落下させ、試験板の引張り側表面に亀裂が生じる限界落下高さまたは衝撃エネルギーを求めた。テスト方法はJIS K7211に準拠し、50%破壊衝撃エネルギーE₅₀を求めた。第2は、計装化落錘衝撃試験機を用いるもので、半径25.4mmの円穴をもつ銅製台上に置かれた試験板に、半径12.7mmの半球状先端部をもつ計装化されたタップを取付けた落錘を衝突させる。試験板貫通に要するエネルギーの約10倍の衝撃エネルギー67J(約11.7kg, 3.4m/s)を与え、動的荷重(吸収エネルギー)—時間線図を得た。衝撃試験結果を表2に示す。デュボン式落下衝撃試験から得られたE₅₀値は、A<B

Table 1 Tested Materials and Their Mechanical Properties

Surface treat- ment	Tensile strength ^{a)} (MPa)	E _{Izod} ^{b)} notched (kJ/m ²)	E _{Izod} ^{b)} unnotched (kJ/m ²)	σ_B ^{c)} L/h=4 (MPa)	σ_B ^{c)} L/h=8 (MPa)
A	113.8(L)	5.5	49.5	132(L) 142(T)	113(L) 100(T)
B	163.3(L)	8.4	74.3	224(L) 187(T)	191(L) 149(T)
C	162.6(L)	8.9	81.8	222(L) 209(T)	193(L) 153(T)

^{a)} ASTM D638-68.

^{b)} Izod impact value, ASTM D256-56.

^{c)} 3-point bending strength (L: span, h: thickness).

(L): Parallel to mold fill direction.

(T): Normal to mold fill direction.

Table 2 Summary of Impact Test Results

Mat'l	E ₅₀ (J)	P ₁ (kN)	E ₁ (J)	P ₂ (kN)	E _t (J)
A	0.65[0.69] ^{a)}	1.29[0.56]	0.62[0.27]	1.66[0.91]	5.57[0.68]
B	0.82[0.87]	2.10[0.91]	1.85[0.80]	1.95[1.07]	7.49[0.92]
C	0.94	2.29	2.31	1.82	8.14

E₅₀: Fracture energy when 50% of specimens are cracked.

P₁: First peak load.

E₁: Absorbed energy at P₁.

P₂: Second peak load.

E_t: Total absorbed energy.

^{a)} Number in [] is the ratio of each value to that of material C.

＜Cの順である。一方、計装化落錘衝撃試験より得られた第1ピーク荷重値 P_1 [吸収エネルギー E_1]も $A < B < C$ の順である。この第1ピーク荷重が生じる原因は、上述の E_{50} 値同様、引張り側の表面亀裂発生に伴うものであることが高速度写真により確かめられている。ここで、A、B、Cの E_1 の比が E_{50} の比と異なるのは、主として両試験において与えた衝撃エネルギーの違いに伴う破壊プロセスの相違による。

上記衝撃負荷時の亀裂発生、進展特性に対応すべく、静的面内亀裂発生、進展特性を、コンパクトテンション試験片を用いて調べた。亀裂進展方向は射出方向と一致させた。ピン荷重 P と、クリップゲージにより計測される荷重線変位 δ とを記録するとともに、変形、破壊過程中的アコースティックエミッション(AE)信号をモニターした。実験方法の詳細は文献[4]を参照されたい。 P - δ 線図はかなりの非線形性をもつため、J積分概念の導入が必要である。安定亀裂成長限界時のJ値(以下 J_c と示す)を表3に示す。ここでは J_c を累積AEエネルギー急増点(δ_c)におけるJ値で定義する。この δ_c は、亀裂先端部の観察による安定亀裂成長限界時とほぼ一致する。各材料の J_c 値の傾向は、上述の E_{50} の傾向とよく一致している。この結果はFRTPに共通に言えることと筆者は考える。

2.2 SAMによる表面、表面下観察

図1に示すように、SAM(オリンパスUH-3)により、表面または表面下($z < 0$)におけるx-y平面内にスキャンされた超音波映像を得た。まず、r.f.パルス入力を押電トランスデューサに供給することにより、サファイアロッドに縦波平面波を発生させる。蒸留水を媒体として使用し、サファイア/水界面が音響レンズを構成する。縦波は表面上または表面下の1点に集束される。反射波は逆の経路を戻り、増幅後信号処理され、1点の反射波強度が記録される。以上の測定をx-y平面内にスキャンすることにより反射波強度分布が映像化される。本研究では200または400 MHz音響レンズを用いた。

3. 結果と考察

SAMによる観察例を図2～4に示す。一般に超音波映像のコントラストの成因は、次の4項目に分類される。

- ①試料中の反射率の差によるコントラスト
- ②試料形状から生じる透過散乱によるコントラスト
- ③試料中の表面波速度の差によるコントラスト
- ④試料中の吸収の差によるコントラスト

観察したFRTP試験片の表面状態は良好で、形状凹凸が原因で生じる透過散乱によるコントラストは無視でき

Table 3 J_c Values

Material	δ_c (mm)	J_c (kJ/m ²)
A	1.37	6.0[0.83] ^{a)}
B	1.34	7.3[0.91]
C	1.34	8.0

a) Number in [] is the ratio of each value to that of material C

Fig. 1 Schematic drawing of scanning acoustic microscope observation.

る。したがって①、③、④について順次考察する。

①試料中の反射率の差によるコントラストは、音響インピーダンスの差によるコントラストに置き換えて考えられる。反射率 R は一般に次式で表される。

$$R = |(Z_1 - Z_2)/(Z_1 + Z_2)|^2 \quad (1)$$

ここで Z_1, Z_2 は音響インピーダンスを示す。FRTPに分散している繊維と樹脂相のコントラストは繊維、樹脂それぞれの音響インピーダンス Z_1, Z_2 の差、すなわち、上記①が原因で生じている。このため、SAMで得られる繊維と樹脂相の境界は、光学顕微鏡のそれに比べてかなり明瞭に識別できる。また、走査型電子顕微鏡ではフラットな面は観察しにくい、SAMでは可能である。さらに、繊維/樹脂間のディボンディングに伴うコントラストもこれが原因である。ディボンディング領域は輝度がきわめて高くなる(図2)ことから知られる。

さて、図3に示した亀裂先端部の超音波映像について考えよう。まず焦点深度 $z = 0 \mu\text{m}$ 、すなわち表面焦点の場合は、繊維、樹脂間のコントラストが明確である。つぎに、 $z = -20 \mu\text{m}$ と音響レンズを試料に近づけると、表面では観察できなかった白いコントラストの領域が観察される。さらに $z = -25 \mu\text{m}$ と近づけると、その領域は消失してくる。上記方法で観察された白いコントラストの

Fig. 2 SAM micrographs indicating fiber/matrix debonding (impact).

Fig. 3 SAM micrographs indicating plastic deformation near crack tips (static).

Fig. 4 SAM micrographs indicating residual plastic deformation along crack paths.

領域は塑性変形域であり、③の試料中の表面波速度の差によって生じるものと思われる。

図4では、表面焦点($z=0 \mu\text{m}$)であるにもかかわらずコントラストがある。式1で、 Z_1 = 水の音響インピーダンス、 Z_2 = 樹脂相の音響インピーダンスとする。この場

合 Z_1 , Z_2 の値は非常に近いため、音波の反射は小さい。亀裂両側に見られるコントラストは、主に④の試料中の残留塑性変形が生じている領域と生じていない領域における吸収の差による。この場合測定された吸収は3 ~ 9 dBであった。

Fig. 5 Comparison of SAM micrographs for materials A, B and C (static).

試験材料による相違を図5(静的), 図6(衝撃)に示す。材料Aでは繊維／樹脂界面強度が低いため、界面のディボンディングが支配的で、樹脂の塑性変形はあまり生じないままでディボンディングが次々に連結しながら破壊している。一方、材料B, Cでは、亀裂先端近傍の樹脂内にかなりの微視割れの発生が顕著である。以上、繊維／樹脂界面特性の相違が、亀裂進展挙動の相違を引き起こすことが明らかとなった。

4. 結 論

SAM解析によれば、亀裂近傍の樹脂の塑性変形、繊維／樹脂間のディボンディングなどの微視破壊メカニズムが明確に観察できるのに加え、亀裂の3次元形状、短繊維配向などの情報も得られる。このことから、SAMはFRTPのマクロな静的、衝撃力学特性を説明し得るマイクロフラクチャメカニクス解明のための実験解析法としてきわめて有力であると言える。SAMにより得られた映像の波動伝播解析による理論的裏づけについては今後の研究課題としたい。また、現在引き続き進めているSAMその場観察によれば、さらに定量的なマイクロフラクチャプロセスの理解が可能となると期待される。

Fig. 6 Comparison of SAM micrographs for material A, B and C (impact).

謝 辞

本研究の実験に協力いただいた前 日本大学学生、平松哲也氏、前 芝浦工業大学学生 古寺利男氏に感謝致します。

文 献

1. K. Friedrich, "Fracture Mechanical Behavior of Short Fiber Reinforced Thermoplastics", Fortsch. Ber., VDI-Zeitschr., Ser. 18, No. 18, 1984.
2. S. L. Kessler et al., "Instrumented Impact Testing of Plastics and Composites Materials". ASTM STP 936, ASTM, Philadelphia, 1986.
3. P. J. Hogg, *Comp. Sci. Tech.*, **29**, 89 (1987).
4. 武田展雄, 中田数夫, 強化プラスチック, **36**, 97 (1990).
5. R. A. Lemons and F. C. Quate, *Appl. Phys. Rev.*, **25**, 251 (1974).
6. R. L. Hollis, R. Hammer, and M. Y. Al-Jaroudi, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1897 (1984).