研究論文

ガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレートの
損傷の微視過程

崔 洛三*, 高橋 清**

(1989年3月31日受付)

Failure Mechanisms in
Short Glass Fiber Reinforced PET Composites

N.S. CHOI* and K. TAKAHASHI**

(Received March 31, 1989)

Failure mechanisms of short glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate) [SGFR-PET] were investigated on the surface as well as in the interior of uniaxially loaded tensile specimens. On the surface, tensile microcracks occurred mostly at the fiber ends. Tensile cracks grew following the microcracking. The grown cracks were bridged together with shear bands which had been formed at both tensile microcrack tips. The growth and bridging-together of the tensile cracks played an important role in the initiation of catastrophic fracture. In the interior, on the other hand, shear bands were formed in matrix around the fiber ends. With growth of the shear bands, shear cracks propagated along the fiber-matrix interface. The shear cracks induced pulling-out of the fiber from matrix, causing a voiding at the fiber ends. Growth of the voids exhibited strong effects on the fracture initiation. Based on the observation above stated, a model was proposed concerning to the microscopic failure processes in SGFR-PET.

1. 緒 言

熱可塑性高分子材料の引張り変形過程では破壊に先立って、クレイジングやマイクロクラッキングあるいはシアーバンドの形成を伴う¹⁾。短繊維強化型熱可塑性高分子複合材料の破壊においても、これらの微視損傷過程は重要な役割を演じていると思われる。Satoら^{2,3)}とYuanら⁴⁾はそれぞれガラス短繊維強化ナイロン (PA) 6.6 樹脂とガラス短繊維強化ポリ塩化ビニル (PVC) 樹脂を用いて、単軸引張り変形による破壊機構を観察した。Friedrich^{5,6)}とSchultzら⁷⁾はガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂の引張り破壊過程について切欠き試験片を用いて調べた。しかしながら、これらの研究では試験片の表面観察が主になっている。

本研究では、ガラス短繊維 (SGF) 充填 PET が単軸

引張り負荷を受けるときに、その表面および内部で生じる微視的な損傷過程を光学顕微鏡および走査型電顕により観察した。ここでは主として研究の対象となった 1 w/o (重量 %) 充填 PET および参考のために行なった非充填ならびに 30 w/o 充填 PET に関する研究結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試験片

試験片であるガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレート (SGFR-PET) は次のように射出成形により作製された。平均長さ 3 mm, 公称直径 10 μ m のガラス短繊維 (SGF) をアミノシラン系カップリング剤およびエポキシ系集束剤で表面処理した。その後、分子量 (M_n) 約 2×10^4 の PET 樹脂に充填して混合バレットを作製した。充填された繊維の重量含有率 (w/o) は 1% および 30% であった。この混合バレットを成形機のシリンダー温度 280°C, 金型温度 30°C の条件で射出成形して試験片を作製した。試験片は ASTM 規格にしたがうダンベル形でその形状と射出方向を Fig. 1 に示す。成形後の試験片中の平均繊維長さは SGF 1 w/o-PET と

*,** 九州大学応用力学研究所 (816 春日市春日公園 6-1)

Research Institute for Applied Mechanics,
Kyushu University, 6-1, Kasugakoen, Kasuga
816, Japan

* 大学院博士課程 Graduate Student, ** 教授
Professor

SGF 30 w/o-PET でそれぞれ $40 \sim 530 \mu\text{m}$ と $20 \sim 460 \mu\text{m}$ であった。繊維の方向は射出方向にかなりよく配向されている。

2.2 破壊過程の観察

実験は温度 23°C 、相対湿度 55% で行なわれた。SGF 1 w/o-PET および非充填 PET の場合は、試験片に歪速度 $0.007/\text{min}$ の引張り荷重をかけた後除荷して、試験片の表面および内部で起こった損傷を透過式偏光顕微鏡により調べた。内部の損傷が顕著に進みすぎて偏光顕微鏡による透過観察が困難な場合には、研磨およびポリシングによって試験片を厚さ約 $250 \mu\text{m}$ の薄片にしてその損傷を観察した。一方、SGF 30 w/o-PET の場合には、上記と同じ速度の引張り荷重をかけた後に試験片の表面部で起こった損傷を Sato ら^{2,3)}と同様の手法で走査型電顕によりその場観察した。内部の損傷は上記の薄片観察法を用いて調べた。

3. 実験結果および考察

Fig.2 に SGF 1 w/o-PET 試験片と SGF 30 w/o-PET 試験片の応力（真応力）-歪（みかけ）曲線を示す。まず、SGF 1 w/o-PET 試験片について述べる。応力-歪曲線上の点 P_0 , P_1 , P_2 はそれぞれ最大応力 σ_{max} の 0%, 約 50%, 約 95% である。 P_1 と P_{max} はそれぞれ塑性変形の始まる応力と最大応力 σ_{max} に対応する。また、 P_3 は歪がおおよそ 160% での負荷点であり、最大荷重の約 65% である。 P_4 は最終破断点でこのときの歪は約 360% である。 P_0 から P_{max} までは試験片中にネッキングが起こっていないが、 P_{max} から P_4 までにお

いてはネッキングが生じている。点 P_1' , P_2' , P_{max}' , P_3' はそれぞれ P_1 , P_2 , P_{max} , P_3 までかけて除荷した後の残留歪を示す。

非充填 PET 試験片における応力-歪曲線は SGF 1 w/o-PET の場合にほぼ類似のものであった。ただし、その破断時の歪は SGF 1 w/o-PET の場合に比べては

Fig. 1 Specimen geometry.

Fig. 2 Stress-strain curves of SGFR-PET specimens.

(a) Surface

(b) Interior

Fig.3 Polarized optical microscope observation of failure processes in an unreinforced PET specimen.

Fig. 4 Polarized optical microscope observation of failure processes on the surface of a SGF 1w/o-PET specimen.

るかに大きく、およそ 1300% であった。一方、SGF 30 w/o-PET の場合には、歪が約 2.6% で最大応力水準に達し、歪が約 5% で最終破断が起こった。

3.1 非充填 PET

Fig. 3 は前述の P_{max} で生じた非充填 PET 試験片の損傷の形態を示す。写真(a)に示すように、表面部では多数の引張りマイクロクラックの発生とその成長があり(矢印A)、これに伴うシアーブンドの形成がみられる(矢印B)。シアーブンドの成長方向は試験片の引張り方向に対しておよそ 52° であった。一方、内部では写真(b)に示すように介在物など(矢印C)からのシアーブンドの形成がみられる(矢印D)。この場合、シアーブンドの成長方向は表面部とはほぼ同じである。また介在物と

PET との界面においては剥離もみられる(矢印E)。マイクロクラッキングおよびシアーブンド形成の様相が表面と内部とで異なることは注目し値する。

非充填 PET の場合試験片の表面部では引張りマイクロクラックが、また内部ではシアーブンドが破壊の発生とその進展に重要な役割を担っているものと思われる。

3.2 SGF 1w/o-PET

Fig. 4 は SGF 1w/o-PET 試験片の表面部における破壊過程を偏光顕微鏡により観察した写真である。写真(a)と(b)を比較すると、負荷前(P_0)において損傷はほとんど認められない。しかし Fig. 2 の応力-歪曲線上の点 P_2 までの負荷により引張りマイクロクラックの形成が繊維端で認められ(矢印A)、そしてこのマイクロ

Fig. 5 Polarized optical microscope observation of failure processes in the interior of a SGF 1w/o-PET specimen.

ラックの先端部および繊維端の周辺部においてシアーバンドが発生する(矢印B)。引張りクラックの発生(矢印C)は繊維端でのこのマイクロクラックの成長に伴うようである。負荷を Fig.2 の P_{max} にすると写真(c)に示すようにマイクロクラックの成長(矢印D)とそれに伴う引張りクラックの進展(矢印E)が続く。また同時に、成長したシアーバンド相互の合体や接続(矢印F)も起こる。シアーバンドの成長は繊維の表面近傍では繊維の長さ方向に沿ってなされているが、シアーバンドが樹脂中で成長するに伴い試験片の引張り方向に対しておよそ 52° の方向に漸近する。この方向は上記の非充填 PET の場合とほぼ同じである。また、繊維間では引張りマイクロクラックの発生が認められる。繊維と樹脂の界面で

のシアー降伏やシアークラック(矢印G)、繊維の引抜き(矢印H)なども生じる。写真(d)は試験片の表面直下約 $10 \mu m$ のところの損傷の様相を示す。繊維の破断(矢印I)が認められる。繊維破断部の周辺には新しく形成された引張りマイクロクラック(矢印J)やシアーバンド(矢印K)があり、これが発展して生じるクラックもある。つまり、表面部では繊維端で形成される引張りクラックが巨視的な破壊の発生に大きな役割を担っていると思われる。前述した非充填 PET の表面部での結果もこれを裏付けている。以上が表面における観察結果であるが、一方、試験片の内部における観察結果を Fig.5 に示す。写真(a)と(b)を比較すると、Fig.2 の P_1 から P_2 にかけてシアーバンド(矢印A)が繊維端の周辺

(a) *In situ* SEM observation of failure processes on a specimen surface.

(b) Polarized optical microscope observation of failure processes in the specimen interior.

(c) SEM observation of a fracture surface.

Fig. 6 Failure mechanisms in SGF 30 w/o-PET specimen.

部で発生するのが認められる。そして微視的な引張りクラックまたはシアークラック (矢印B) が繊維端で発生する。負荷を Fig.2 の P_{max} までかけると、写真(c)に示すように、繊維端の周辺部におけるシアーブンドが成長して合体する (矢印C)。シアーブンドの方向は試験片の表面部での場合とはほぼ同じである。また、繊維の引抜き (矢印D) と破断 (矢印E) も起こる。繊維の破断部の周辺には新しく引張りマイクロクラック (矢印F) やシアーブンド (矢印G) が形成される。負荷を Fig.2 の P_3 までかけると試験片中にネッキングが起こる。写真(d)はその試験片の内部の損傷機構を示す。シアーブンドの“後遺層”ともいべき層状部 (矢印H) が繊維端部の界面で認められる。また、繊維端の界面でのシア-

クラックの進展 (矢印I) に伴い、繊維の引抜きおよび樹脂の空洞化 (矢印J) が進んでいる。この空洞が成長して巨視的な破壊の始まりになると思われる。

3.3 SGF 30 w/o-PET

Fig.6 は SGF 30 w/o-PET 試験片の損傷の様相を示す。写真(a)は表面部で起こった損傷を走査型電顕によりその場観察した結果である。このときの試験片は Fig.2 に示すように歪が約 2.6% で最大応力状態にあった。引張りクラックの発生と進展 (矢印A) が多くの繊維端で認められる。この引張りクラックは繊維端でのマイクロクラックの成長に伴うものと思われる。繊維と樹脂の界面でのシア-降伏やシアークラック (矢印B) も認められる。これは Fig.4(c)に示したように、シア-パン

Fig. 7 A model of failure mechanisms in SGFR-PET specimens.

ドの成長と結び付いているものと思われる。このシアークラックの成長に伴い、繊維の引き抜きと繊維端での空洞化（矢印C）が起こった。また、繊維の破断（矢印D）も生じた。この結果起こった樹脂中の引張りクラック（矢印E）や界面でのシアークラック（矢印F）が認められる。つまり、SGF 30 w/o-PET 試験片の表面部では繊維端で発生して樹脂中に成長する引張りクラックが破壊の重要な因子として認められ、これはSGF 1 w/o-PET 試験片中の表面部での結果と一致している。

一方、写真(b)はSGF 30 w/o-PET 試験片の内部の損傷を薄片観察法で調べた結果である。薄片は試験片を上述の最大応力水準まで負荷した後に除荷してつくられた。観察結果は次のようである。繊維端の周辺部に成長するシアーブンドが認められる（矢印G）。このシアーブンドの成長に伴い繊維端の界面でのシアークラック（矢印H）が進展する。この結果、繊維の引き抜きや繊維端での空洞化が進むと思われる。また、シアーブンドの“後遺層”ともいふべき層状部が繊維の界面で認められる（矢印I）。これらの結果はSGF 1 w/o-PET 試験片の内部での結果と一致している。写真(c)は走査型電顕による破断面の観察結果である。繊維の表面部(界面部)では樹脂がシアークラックなどとして残っている（矢印J）。この残余樹脂の存在は繊維と樹脂の間の界面強度が高いことを示している。

3.4 破壊機構のモデル

以上の観察結果をもとにSGFR-PET 試験片の損傷破壊機構をモデルとしてまとめたものをFig.7に示した。試験片の表面部においては、Fig. 7(a)に示すように、

繊維端で形成されるマイクロクラックから成長する引張りクラックが巨視的な破壊の発生に重要な役割を演じている。引張りマイクロクラック同士のつなぎ合わせはシアーブンドによる。Friedrich^{5,6)}とSchultz⁷⁾の報告によると、繊維端ではボイドングやマイクロクラッキングあるいはクレイジングが起こる。繊維と樹脂の間の界面強度が大きい場合には、これから樹脂中に引張りクラックが進む。著者らの研究によると常温下の引張りにより樹脂中のクラックの進展に先立ち、PET ないしSGFR-PET 中でクレイジングが生じているという明確な証拠は得られていない。前述の引張りマイクロクラックがクレイズ様の構造を有しているか否かについては現在のところはっきりしていないが、著者らのとらえ方はどちらかというとな否定的である。

一方、試験片の内部においては、Fig. 7(b)に示すように繊維端の周辺部でのシアーブンドの著しい成長に伴い、繊維端の界面でシアークラックが発生し進展する。この結果起こる樹脂の空洞化とその成長が巨視的な破壊の始まりになっているものと考えられる。

4. 結 論

ガラス短繊維強化 PET 高分子複合材料の破壊機構のモデルを提案した。破壊の様相は試験片の表面部と内部とで異なった。試験片の表面部では、引張りマイクロクラックが繊維端で形成される。そのマイクロクラックによる引張りクラックの発生と進展が巨視的な破壊の発生に結び付いている。一方、試験片の内部では、シアーブンドが繊維端の周辺部で起こり、成長する。これに伴う

繊維端の界面でのシアークラックの進展、樹脂の空洞化ならびにその空洞の成長が巨視的な破壊の発生に大きな役割を果たしている。

本研究のために SGFR-PET 試験片を作製し提供された出光化学(株)樹脂研究所の加藤淳氏に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) たとえば、成沢郁夫：高分子材料強度学，オーム社，東京 (1982)。
- 2) N. Sato, T. Kurauchi, S. Sato & O. Kamigaito : *J. Mater. Sci. Lett.*, **2** (1983), 188.
- 3) N. Sato, T. Kurauchi, S. Sato & O. Kamigaito : *J. Compos. Mater.*, **22** (1988), 850.
- 4) J. Yuan, A. Hiltner, E. Baer & D. Rahrig : *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 4377.
- 5) K. Friedrich : *Fortschr.-Ber. VDI-Z.*, Reihe 18, Nr. 12, VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf (1982).
- 6) K. Friedrich : *Fortschr.-Ber. VDI-Z.*, Reihe 18, Nr. 18, VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf (1984).
- 7) G. Lhymn & J.M. Schultz : *J. Mater. Sci.*, **18** (1983), 2029.