短繊維強化ポリエーテルサルホンの引張疲労特性に及ぼす 平均応力の影響[†]

古江 治美* 野中 勝信**

Effects of Short Fiber Reinforcement and Mean Stress on Tensile Fatigue Strength Characteristics of Polyethersulfone

by

Harumi FURUE* and Katsunobu NONAKA**

In order to characterize the fatigue strength of injection moulded advanced thermoplastics, such as Polyethersulfone (PES), short glass fiber reinforced PES and short carbon fiber reinforced PES, fatigue tests were conducted under tension-tension cyclic loading (stress ratio, $R=0.1\sim0.7$) at $23\pm1^\circ\text{C}$ and $50\pm5\%\text{RH}$. The effects of repeated stress amplitude, mean stress, characteristic of matrix and the kind of reinforced short fibers on the fatigue strength were investigated. The behavior of fatigue fracture in short fiber reinforced thermoplastics and matrix resin was also investigated on the basis of the fractographic examination of fatigue fracture surface.

The results are summarized as follows. (1) The influences of repeated stress amplitude and mean stress on the fatigue characteristic of PES series were revealed. (2) It was found that the effect of short fiber reinforcement on fatigue strength characteristic is high, and carbon fiber is more effective than glass fiber. (3) The short fiber reinforcement of those materials was also discussed on the basis of the fractographic examination.

Key words : Fatigue strength, Stress amplitude, Mean stress, Injection moulded PES, Short fiber reinforcement, Glass fiber, Carbon fiber

1 はじめに

熱可塑性プラスチックは強度、剛性、硬度の向上、あるいは寸法安定性の確保などの目的で短繊維強化される場合が多い。このような短繊維強化材料では、高性能プラスチック材料としての期待が高い。すでに、著者らは射出成形された高性能熱可塑性プラスチックの曲げ疲労特性に及ぼす強化繊維の影響および射出成形による配向性の影響について検討した^{1),2)}。しかし疲労強度特性に対する短繊維強化効果についての検討は、必ずしも十分ではない。本研究では、短繊維強化射出成形材料の耐疲労設計のための指針を得る目的で、ポリエーテルサルホン(PES)系について、引張疲労強度を求め、基本的力学的性能向上のための短繊維強化が疲労特性に及ぼす影響について明らかにしようとした。特に、平均応力の影響についての研究³⁾はき裂進展挙動の研究⁴⁾を含めほとんどない。

そこで、引張疲労における平均応力と応力振幅および破断繰返し数の関係に重点を置いて、疲労寿命特性を明らかにした。

さらに、フラクトグラフィによる疲労破面の観察結果に基づき、疲労破壊メカニズムに関する短繊維強化効果について考察した。

2 実験方法

2・1 実験材料

実験に用いた材料は前報^{1),2)}と同様の PES 系材料で、その成形条件と力学的特性を Table I に示す。マトリックス樹脂は PES、強化短繊維にはガラス短繊維 (GF) およびカーボン短繊維 (CF) の 2 種類を用いた。すなわち実験材料は樹脂単体である PES、ガラス短繊維強化 PES (GF/PES)、およびカーボン短繊維強化 PES (CF/PES) の 3 種類である。

Table I. Materials investigated.

Materials	Condition of injection moulding			Young's modulus E , GPa	Tensile strength S_t , MPa	S_{tFR}/S_{tneat}	$S_t/E \cdot 10^{-3}$	$(S_t/E)_{FR}/(S_t/E)_{neat}$
	Die temp. $^\circ\text{C}$	Polymer temp. $^\circ\text{C}$	Injection press MPa					
PES	160	380	50 80	2.5	86	—	34	—
GF(20)/PES	180	400	50 80	5.3	110	1.3	21	0.62
CF(20)/PES	180	400	50 80	11.0	150	1.7	14	0.41

() : Short fiber content in whight, % FR : Fiber reinforced neat : Neat resin

† 原稿受理 平成 7 年 3 月 20 日 Received Mar. 20, 1995

* 正会員 機械技術研究所 〒305 つくば市並木, Mech. Eng. Lab., AIST, Namiki, Tsukuba, 305

** 機械技術研究所 〒305 つくば市並木, Mech. Eng. Lab., AIST, Namiki, Tsukuba, 305

ここでマトリックス樹脂として用いた PES はポリエーテルエーテルケトン (PEEK) とならび耐熱性に優れた高性能エンジニアリングプラスチックとして期待されている。しかし、PEEK が極めて優れたじん性、耐疲労性を示す結晶性樹脂であるの⁵⁾に対し、PES は非晶性樹脂であって、じん性、耐疲労性に関しては必ずしも優れるとはいえない特性を示すものである。繊維含有率は GF/PES および CF/PES とともに 20 重量 % である。各素材の比重を PES について 1.37、GF について 2.5、CF について 1.8 として換算した容積含有率は GF/PES が 12%、CF/PES が 16% である。

2・2 試験片

疲労試験に用いた試験片は厚さ 3 mm の射出成形板 (50 mm × 150 mm) より、試験片長軸方向が射出方向と一致するように採取し、Fig. 1 に示す形状・寸法にそれぞれ機械加工した。

2・3 実験方法

引張疲労試験は恒温恒湿室内 (23±1°C, 50±5%RH) において、電気油圧式疲労試験機を用い、正弦波、繰返し速度 10Hz、応力比 R ($=$ 繰返し最小応力/繰返し最大応力) $=0.1\sim0.7$ の範囲について実施した。試験所要時間の関係から、引張疲労強度は概ね 10^6 回までについて求めた。

参考として示した平面曲げ疲労データは Baldwin SF-01 疲労試験機 (定荷重型) を用い、正弦波、繰返し速度 1800rpm 一定で求めたものである。詳細については既報のとおりである。^{1), 2)}

疲労破断後、走査型電子顕微鏡を用いて破面のフラクトグラフィ観察を行い、疲労破壊メカニズムについて考

Fig. 1. Shape and dimensions of specimen.

Fig. 2. $S_{\max}$ - N curves of PES.

察した。

3 実験結果および考察

3・1 $S_{\max}$ と N の関係

繰返し最大応力 $S_{\max}$ と破断繰返し数 N の関係を PES について Fig. 2 に、GF/PES について Fig. 3 に、CF/PES について Fig. 4 に示す。比較のため、それぞれ図中に平面曲げ疲労に関する $S_{\max}(=S_a)$ - N 曲線を点線で示してある。いずれの材料についても、 $S_{\max}$ 基準の引張疲労強度は平面曲げ疲労強度よりも高く、また、 R が大きくなる程高くなる。特に GF/PES の引張疲労では、 $R=0.7$ の $S_{\max}$ - N 曲線が $N=3\sim5\times10^4$ で折れ点を持つと考えられる様相を示し、折点より低サイクル領域での $S_{\max}$ - N 曲線は極めて低こう配の様相である。このような折点の存在は、疲労強度の限界値が静的強度であると考えることにより、0.1 以外の応力比および他の材料についても予測される。

Table II に静的強度 S_t に対する 10^6 回疲労強度 S_f の比 (疲労強度比) S_f/S_t を示した。なお、 10^6 回疲労強度は、明白な疲労限度を示さない場合に、通常 $10^6\sim10^7$ 回疲労強度を疲労限度とみなす取扱いが多いことから、疲労限度にかわる値として用いたものである。引張疲労

Fig. 3. $S_{\max}$ - N curves of GF/PES.

Fig. 4. $S_{\max}$ - N curves of CF/PES.

Table II. Summary of fatigue properties (10^6).

Materials	Fatigue strength						Fatigue strain					
	Tensile, $R=0.1$			Flexural, $R=-1$			Tensile, $R=0.1$			Flexural, $R=-1$		
	S_f MPa	$S_f/S_{f,neat}$	S_f/S_t	S_f MPa	$S_f/S_{f,neat}$	S_f/S_t	S_f/E 10^{-3}	$(S_f/E)/(S_t/E)$	$(S_f/E)_{FR}/(S_f/E)_{neat}$	S_f/E 10^{-3}	$(S_f/E)/(S_t/E)$	$(S_f/E)_{FR}/(S_f/E)_{neat}$
PES	18	—	0.21	10	—	0.12	7.2	0.21	—	4.0	0.12	—
GF(20)/PES	36	2.0	0.33	35	3.5	0.32	6.8	0.32	0.94	6.6	0.31	1.6
CF(20)/PES	68	3.8	0.45	57	5.7	0.38	6.2	0.44	0.86	5.2	0.37	1.3

(): Short fiber content in weight, % FR: Fiber reinforced neat: Neat resin S_f : Maximum stress at 10^6

の $R=0.1$ についてみると, S_f/S_t が PES では 0.21, GF/PES では 0.33, CF/PES では 0.45 のように, マトリックス樹脂単体の場合よりも, GF/PES, CF/PES の順に高くなっている. この傾向は短繊維強化しても引張疲労強度比がほとんど上昇せず, 平面曲げ疲労強度比については明らかに低下するポリエーテルエーテルケトン系の場合とは大きく異なる傾向である. GF/PES と CF/PES の差異は, 主として強化繊維の弾性率, 強度, 表面性状および樹脂との接着性の差による. 微視的構造に敏感な疲労強度について, 微細な溝構造を持つ CF 繊維の表面性状は強化効果に有効と考えられる. 材料は短繊維重量含有率を同一としているので, 繊維体積含有率 V_f について前報と同様, 複合則に従い考察する.

GF/PES と CF/PES の V_f 比を求めると, 2・1 節に示した V_f により,

$$V_f(\text{CF/PES})/V_f(\text{GF/PES})=0.16/0.12=1.3$$

となる. ここで 10^6 回疲労強度についても同様の比を求めると, Table II に示した S_f により, 引張疲労について

$$S_f(\text{CF/PES})/S_f(\text{GF/PES})=68\text{MPa}/36\text{MPa}=1.9$$

となる. 曲げ疲労強度については

$$S_f(\text{CF/PES})/(S_f(\text{GF/PES}))=57\text{MPa}/35\text{MPa}=1.6$$

となる. すなわち, (V_f の比) < (S_f の比) となるので, V_f に換算して比較しても疲労強度に対する短繊維強化効果は CF が優れると考えられる. 平面曲げ疲労では, 10^6 回について, S_f/S_t がマトリックス樹脂単体の場合で 0.12 と低いものに対して, GF/PES では 0.32, CF/PES では 0.38 であって, 引張疲労強度に比較して, マトリックス樹脂単体の疲労強度比が CF および GF 強化よりも大きく低下している. $R=-1$ の曲げ疲労においては, R が最も小さく, 従って $S_{\max}$ 基準の疲労強度が最も低くなると予測できることに加え, 一般に短繊維強化材料では巨視的圧縮応力成分およびせん断応力成分の作用による疲労強度の低下が考えられ, $S_{\max}$ 基準では引張疲労よりも低い値が得られたものであろう. 短繊維強化においては, 強化短繊維の存在が強化の作用と同時に成形時の残留応力源および負荷に伴う応力集中源となることが考えられている. PES 系の疲労強度については樹脂単体の疲労強度は高いとはいえないが, PES が接着性の良い樹脂と考えられることから, 短繊維強化による強化効果が高く, 従って疲労強度比が樹脂

単体よりも大きく求められたものと考えられる. また, PES の耐疲労性の向上を妨げる要因としては製造過程で使用される塩化カリウムおよび高沸点溶媒の残留が考えられる. これら微量の残留不純物の存在が極めて微細な欠陥として作用し, 静的強度については際だつ低下はみられないものの, 材料の構造および欠陥に敏感な疲労強度を低下させていると考えられる (Fig. 15 参照).

3・2 S_a と N の関係

応力振幅 S_a と N の関係を PES について Fig. 5 に, GF/PES について Fig. 6 に, CF/PES について Fig. 7 に示す. $S_{\max}$ - N 線図と同様に, それぞれ図中に, 点線で平面曲げ疲労に関する $S_a(=S_{\max})$ - N 曲線を示し

Fig. 5. S_a - N curves of PES. Fig. 6. S_a - N curves of GF/PES.

Fig. 7. S_a - N curves of CF/PES.

である。引張疲労強度よりも曲げ疲労強度が高い。引張疲労強度について、GF/PES、CF/PES では、 R が小さい程 S_a 基準の疲労強度が高い傾向を顕著に示している。引張疲労強度が曲げ疲労強度よりも低いこと、および R の大きい程低いことは平均応力効果である。また、 S_a 基準では R が大きい程 S_a - N 線図は横軸に平行となる傾向を示す。PES の S_a 基準の引張疲労強度は R による疲労強度の差が小さく、特に高サイクル領域では曲げ疲労強度も含めてその差は小さい。すなわち樹脂単体は、繰返し応力のうちの動的成分である応力振幅に支配される傾向が強い。これは 3・1 節で検討したように、PES では製造過程で残留する不純物の存在が考えられることから、PES が動的特性に敏感な極めて微細な欠陥を含む材料であって、それらが破壊の起点になり得ること、および PES のようなぜい性材料では、欠陥の周囲で応力緩和機構が発生し難いと考えられることなどにより、応力振幅に支配される傾向が強いものと理解される。静的強度に比較して動的強度の低い傾向は、PES のようなぜい性的特性の強い非晶性プラスチックに多く認められる傾向でもある。¹⁰⁾

3・3 S_m の影響

引張疲労について、横軸に平均応力 S_m を、縦軸に S_a をとった時間強度に対する耐久限度線図を、PES について Fig. 8、GF/PES について Fig. 9、CF/PES について Fig. 10 に示す。時間強度に対する耐久限度線図は低破断繰返し数の結果に対しては曲線（ゲルバー曲線様）を、高破断繰返し数の結果に対しては直線（修正グッドマン線様）を示している。Fig. 8~10 は同一 S_a に対して S_m が高く、すなわち R が大きくなると、急速に疲労強度は強度の限界値である $S_m + S_a = S_t$ の直線に近づく傾向が認められる。この傾向は樹脂単体、GF/PES、CF/PES の順に顕著となり、この傾向が強いほど、 S_a が支配的であると同時に、 S_a が小さくなれば S_{max} が S_t に近づく。すなわち S_m に対して優れる可能性を示す。GF/PES と CF/PES の差異は、 S_{max} 基準の場合と同様に説明できる。

Fig. 8. S_a - S_m curves of PES. Fig. 9. S_a - S_m curves of GF/PES. Fig. 10. S_a - S_m curves of CF/PES.

さらに引張疲労について、横軸に繰返し最小応力 S_{min} を、縦軸に S_{max} をとった同様の線図を PES について Fig. 11、GF/PES について Fig. 12、CF/PES について Fig. 13 に示す。PES 系材料についてまとめて、すなわち Fig. 11~13 の結果をまとめて Fig. 14 に示す。各材料、各繰返し数に対する耐久限度線とともに、Fig. 8~10 の横軸上の平均応力の限界値（= S_t ）の点に近づく傾向が見られたため、Fig. 14 は測定点から外挿により各 S_t 点を特異点として曲線を延長して示したものである。各測定点はこれら曲線に極めて良く添っていて、いずれの曲線も相関係数は 0.980~0.999 であった。これによると全振幅（各曲線と点線の縦軸方向の距離）がほぼ一定となる範囲、すなわち平均応力にかかわらず応力振幅のみで疲労寿命が決まる範囲は曲線と点線が平行となることで示され、PES で顕著である。PES についてのこの傾向は Fig. 5 および Fig. 8 の高繰返し数域の結果からも導かれるものである。PES の疲労特性が応力振幅

Fig. 11. $S_{\max}$ - $S_{\min}$ curves of PES. Fig. 13. $S_{\max}$ - $S_{\min}$ curves of CF/PES. Fig. 12. $S_{\max}$ - $S_{\min}$ curves of GF/PES. Fig. 14. $S_{\max}$ - $S_{\min}$ curves of PES series.

のみに依存し、平均応力には依存しない傾向は、3・2節で考察したと同様に静的強度には鈍感で、動的強度には敏感であるとして説明できる。

一方、短繊維強化材料では、短繊維強化により強化効果が優位となって、動的強度に対する樹脂固有の欠陥の敏感性は見かけ上緩和される。

3・4 短繊維強化効果

Table II には疲労強度比 (S_f/S_t) のまとめとともに、曲げ疲労に関するものも含め、 10^6 回の疲労強度の短繊維強化効果 ($S_f/S_t(\text{neat})$) を示した。引張疲労についての値は疲労強度比と同様に $R=0.1$ の結果を用いた。静的強度についての短繊維強化効果 ($S_t/S_t(\text{neat})$) は Table I から、GF/PES で 1.3、CF/PES で 1.7 である。

疲労強度の短繊維強化効果は、引張疲労、曲げ疲労ともに、静的強度の場合よりも高い値を示す。特に曲げ疲労に対するその値は高い。当然予測されるように GF/PES よりも、CF/PES で高く、3・1節で考察したと同様に疲労強度について CF の強化効果が高いことを示している。

また、Table II に、 10^6 回疲労強度をもとに Table I のヤング率を用いて破断まで同一ヤング率で弾性挙動を

示すとして計算した繰返し破断ひずみ、およびその比（繰返し破断ひずみの強化効果）を示した。引張疲労についての値は $R=0.1$ の結果を用いた。当然ながら、静的には強化によって樹脂単体および繊維単体の破断ひずみを越えることはない。 $(S_f/E)_{FR}/(S_f/E)_{\text{neat}}$ すなわち短繊維強化材料のマトリックス樹脂単体に対する比は Table I から、GF/PES で 0.62、CF/PES で 0.41 であって、上記の条件を満たしている。この値は長繊維強化に比較して小さい値であると考えられる。

一方、繰返し破断ひずみ (S_f/E) について考察する。引張疲労では GF/PES、CF/PES とともに $(S_f/E)_{FR}/(S_f/E)_{\text{neat}} < 1$ となって強化効果は認められないことになる。しかし、曲げ疲労では両強化ともに $(S_f/E)_{FR}/(S_f/E)_{\text{neat}} > 1$ となって強化効果が認められる。疲労の場合は樹脂単体での動的強度の低下が大きく、従って繰返し破断ひずみは極めて小さいことに対し、強化材料では、樹脂部の欠陥の動的強度に対する敏感性が、繊維の存在による残留応力の分散化、繊維のき裂抑止効果、ブリッジング効果などにより緩和されて、可能な破断ひずみ範囲が樹脂単体のそれを越えることになったと考えられる。強化効果の大きい曲げ疲労では繰返し破断ひずみ

Fig. 15. SEM Photographs of the initiative area of fatigue crack propagation.

についても1を越える値が得られたものと考えられる。

3・5 フラクトグラフィによる検討

短繊維強化材料の疲労破面は繊維端の揃った部分を局所的起点とする局部破面が連なって凹凸の激しい破面 (Fig. 15(a)) を作っている。このような部分では、(Fig. 15(b)) に示す、繊維端縁を起点とする典型的な同心円状の破面模様が観察される場合があり、同心円内はパラボリック模様 (Fig. 15(c)) を基本とする破面で焦点の位置に何らかの欠陥あるいは異物があると考えられている。まれに、大きく高倍率では十分に観察できる場合 (Fig. 15(d)) がある。凹凸の激しい破面の傾向は応力が高いほど、GF 強化よりも CF 強化ほど顕著である。また繊維配向のみだれ、破面に平行な繊維の局在化などが見られ、これらが破壊の起点となっている傾向も認めら

れる。樹脂部では繊維界面を起点とする樹脂単体と同様の疲労破壊破面 (Fig. 15(e)) が観察される。しかし樹脂単体の引張疲労および曲げ疲労破面ともに観察されなかったディンプル模様 (Fig. 15(f)) が、CF 繊維および GF 繊維を取り巻く部分あるいは繊維近傍に、GF より CF に、また繰返し数の高い、従って $\sigma_{\max}$ の低い場合の破面程顕著に認められた。これはディンプル開始点となる欠陥が極めて微細で密に存在することを示すと同時に、繊維と樹脂の真の界面ではなく、繊維に近接する樹脂内でき裂が進展していることから、繊維と樹脂のぬれ性、従って接着性の良いことを示すものである。さらに、熔融固化時に発生すると考えられる、繊維を取り巻くスキン層の存在が予測できる。Fig. 15 は短繊維強化 PES の疲労破面の局所的に開始する疲労き裂開始およびき裂

進展の初期段階を示すものと考え、CFの表面性状は、良く知られるように細かい繊維長手方向の溝を持ち (Fig. 15 (b)), このため繊維表面の平滑なGFに比較して、樹脂との接合性が強固であると考えられ、疲労強度におけるCF強化の優位性をもたらす原因と考えられている。

4 ま と め

短繊維強化射出成形材料の耐疲労設計のための指針を得る目的で、ポリエーテルサルホン (PES) 系について、引張疲労における平均応力の影響を中心に、フラクトグラフィによる疲労破面の観察に基づく、疲労破壊メカニズムに関する考察を含め、基本的力学性能向上のための短繊維強化が疲労特性に及ぼす影響について考察し、以下の結論を得た。

- (1) S_{max} 基準の引張疲労強度は平面曲げ疲労強度よりも高く、また、 R が大きくなる程高くなる。
- (2) 静的強度に対する疲労強度の比はマトリックス樹脂単体の場合よりも、GF/PES, CF/PES の順に高くなる。
- (3) S_a 基準の引張疲労強度は平均応力効果のため、GF/PES, CF/PES とも、 R が小さい程疲労強度が高い傾向を顕著に示す。また R が大きい程 S_a-N 線図は横軸に平行となる傾向を示した。PES については R による疲労強度の差が小さく、特に高繰返し数域では曲げ疲労強度も含めてその差は小さい。
- (4) 時間強度に対する耐久限度線図 (S_m-S_a 線図) は低破断繰返し数の結果に対してはゲルバー曲線様を、高破断繰返し数の結果に対しては修正グッドマン線様を示し、GF/PES, CF/PES の S_m-S_a 線図では R が大きく、 S_m が高くなると、 $S_m+S_a=S_t$ の直線に急速に近づく傾向が認められた。しかし、樹脂単体ではこの直線に近づく傾向は弱い。
- (5) $S_{min}-S_{max}$ 線図から平均応力にかかわらず応力振幅のみで疲労寿命が決まる傾向は PES で顕著である。
- (6) 疲労強度の短繊維強化効果は、引張疲労、曲げ疲労ともに、静的強度の場合よりも高い値を示し、特に曲

げ疲労で高い。短繊維間ではGF強化よりも、CF強化で高い。

(7) 繰返しひずみ振幅 (S_f/E) について、引張疲労ではGF/PES, CF/PES ともに強化効果は認められない。しかし、曲げ疲労では、GF/PES, CF/PES ともに $(S_f/E)_{FR}/(S_f/E)_{neat} > 1$ となって強化効果が認められる。

(8) 樹脂単体の引張疲労および曲げ疲労破面ともにほとんど観察されなかったディンプル模様が、GF/PES よりCF/PES に、また繰返し数の高い程顕著に認められ、繊維と樹脂の接着性の良いことを示している。

(9) PES 系の静的および疲労特性に対する短繊維強化効果は、PES が製法上残留不純物を含むこと、およびぬれ性のよい樹脂であることから説明できる。

破面のSEM観察には機械技術研究所齊藤慶子氏の助力をいただいた。ここに記して感謝いたします。

(平成6年11月24日 日本材料学会第22回疲労シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 平野一美, 古江治美, 日本機械学会論文集, A-55, 17 (1989).
- 2) 古江治美, 平野一美, 材料, 41, 232 (1992).
- 3) K. H. Boller, SPI 12th Annual Meeting RP Div., Sec. 5-B, (1957).
- 4) M. Hojo, K. Tanaka, C. G. Gustafson, R. Hayasi, Composite Science and Technology, 29, 273 (1987).
- 5) PEEK カタログ, または実用プラスチック事典編集委員会編 “実用プラスチック事典”, p. 461 (1993) 産業調査会.
- 6) 濱田泰以, 泊 清隆, 肖 建宇, 前川善一郎, 材料, 43, 1525 (1994).
- 7) 古江治美, 橋村靖彦, 野中勝信, 未発表.
- 8) 実用プラスチック事典編集委員会編, “実用プラスチック事典”, p. 455 (1993) 産業調査会.
- 9) 中沢 一, 本間寛臣, “金属の疲労強度”, p. 27 (1982) 養賢堂.
- 10) 古江治美, 島村昭治, 機械技術研究所所報, 34, 220 (1980).