長ガラス繊維強化ポリプロピレンの引張および疲労 特性に及ぼす界面強度の影響†

戸 梶 恵 郎* 小 川 武 史* 塩 田 祐 久*
高 木 論** 清 水 貴 博*** 弓 取 修 二****

Effects of Interfacial Strength on Tensile and Fatigue Properties of Long Glass Fibre-Reinforced Polypropylene

by

Keiro TOKAJI*, Takeshi OGAWA*, Hirohisa SHIOTA*
Satoshi TAKAKI**, Takahiro SHIMIZU*** and Shuji YUMITORI****

This paper describes the tensile and fatigue properties and the fracture mechanism of long glass fibre-reinforced polypropylene at ambient temperature in laboratory air. Tensile tests and pulsating-tension fatigue tests have been carried out using the smooth specimens of two grades of the material, with and without an acid modified polypropylene. Tensile and fatigue strengths were evaluated and the effects of interfacial strength on the mechanical properties were discussed on the basis of macroscopic and microscopic observations of fractured specimens and fracture surfaces. Interfacial strength showed a great influence on the tensile and fatigue strengths. By the addition of the coupling agent, both strengths were considerably improved and the predominant fracture mode changed from fibre pull-out to fibre breakage, suggesting effective load transfer from the matrix to the glass fibres due to improved interfacial strength. Close examination of the specimen surfaces during fatigue test revealed that a fatigue crack of approximately 500 μm in length was generated at 70 to 80 percent of fatigue life in both materials. Before such macroscopic fatigue crack initiation, the percent of pulled-out and broken fibres was gradually increased and then saturated. Fatigue cracks were found to be initiated along fibre bundles at the corner of the specimens which made a large angle to the loading axis, and then grew with breaking fibres and with decohesion and fibre pull-out, respectively, in the materials with and without the coupling agent.

Key words: Long glass fibre, Polypropylene matrix, Acid modified polypropylene, Interfacial strength, Tensile strength, Fatigue strength, Fracture mechanism

1 緒 言

熱可塑性樹脂のポリプロピレンをマトリックスとしたガラス繊維強化ポリプロピレン (GF/PP) は、加工性やコストなどのいくつかの優れた特性を有するので各分野で広く用いられている。今後、自動車部材などの構造材料としてさらに広範囲な適用を考慮する場合、強度ならびに剛性の一層の向上が必要とされるので、従来の短繊維よりも長い繊維を用いた長ガラス繊維強化プラスチック (LGFRP) が注目される。しかし、LGFRP の強度特性や損傷・破壊機構については十分明らかにされていない^{1), 2)}。材料信頼性の保証と最適材料設計のために、強度特性の把握と破壊機構の解明は重要な課題と考えられる。

ところで、一般に複合材料の強度特性に強化材と母材との界面特性が大きな影響を及ぼすことが知られている。特に、ガラス繊維強化複合材料の場合、その特性は同じ組成と分散状態でも界面強度によって大きく影響される

ので、その向上、または改善が材料設計において重要な要因のひとつとなる。³⁾ 一般的な方法として、カップリング剤によるガラス繊維の表面処理があるが、GF/PP では変性 PP を添加することによっても界面強度が改善されることが知られている。³⁾ しかし、構造材料として評価が不可欠な強度特性に及ぼす変性 PP 添加の効果は詳細に検討されていない。

以上の観点から本研究では、長さ 13 mm のガラス繊維によって強化された長ガラス繊維強化ポリプロピレンの酸変性 PP を添加した材料と無添加の材料について引張および疲労強度を評価するとともに、破壊試験片や破面の観察を通じて強度特性に及ぼす酸変性 PP 添加の影響および巨視的な損傷・破壊機構について検討した。

2 材料および実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材は、熱可塑性樹脂のポリプロピレン (ホモポリマー, PP) を長さ 13 mm, 直径 13 μm のチョップドガ

† 原稿受理 平成 8 年 12 月 18 日 Received Dec. 18, 1996

* 正 会 員 岐阜大学工学部機械工学科 〒501-11 岐阜市柳戸, Dept. of Mech. Eng., Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-11

** フタバ産業(株) 〒444 岡崎市橋目町字御茶屋, Futaba Indust. Co. Ltd., Hashime-cho, Okazaki, 444

*** 岐阜大学大学院 〒501-11 岐阜市柳戸, Graduate Student, Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-11

**** (株)神戸製鋼所 〒651-22 神戸市西区高塚台, Kobe Steel, Ltd., Nishi-ku, Kobe, 651-22

Table I. Mechanical properties of glass fibre.

Tensile strength σ_u MPa	Elongation ϕ %	Elastic modulus E GPa
2450~3430	4.8	68.6~72.5

Table II. Mechanical properties of resin.

Tensile strength σ_u MPa	Elongation ϕ %	Flexural strength σ_b MPa	Flexural elastic modulus E_b GPa
39	35	54	2.01

ラス繊維 (E ガラス) で強化し、プレス成形した長ガラス繊維強化ポリプロピレン (LGF/PP) である。ガラス繊維および PP のカタログ物性値を、それぞれ Table I および Table II に示す。なお、繊維含有率は 13.2 vol.% である。

強度特性に及ぼす繊維と樹脂の間の界面強度の影響を調べるために、PP に酸変性ポリプロピレン (分子量: 数万, 酸価: 70 mgKOH/g, 密度: 900 kg/m³, APP) を 5 phr (= parts per hundred resin) 添加したもの (以後, PP + APP という) と、無添加のもの (以後, PP) の 2 種類の材料を用いた。

材料の表面および断面における繊維の配向および分布状態を Fig. 1 に示す。図から明らかなように、局所的に同一方向に配向した繊維や繊維束が存在していることがわかる。

用いた試験片は、平行部長さ 25mm, 幅 10mm, 板厚 4mm のダンベル型平滑試験片である。

2・2 実験方法

引張試験には万能試験機を用いた。負荷速度は厳密に制御しなかったが、約 1.7MPa/s 程度である。試験片の平行部に標点距離 20mm のひずみゲージを貼付し弾性係数 E を測定した。疲労試験にはコンピュータ制御の容量 4.9 kN 電気油圧式疲労試験機を用い、室温大気中、片振り引張荷重下 (応力比 $R=0$)、繰返し速度 $f=10$ Hz で実験を行った。繰返しに伴う試験片の剛性率の変化を試験機のチャック間に取り付けた変位計を用いて測定した。試験開始直後のチャックの試験片へのくい込みを考慮して、繰返し数 $n=100$ の E を初期弾性係数 E_0 とし、任意の繰返し数における弾性係数 E_n との比 E_n/E_0 を剛性保持率とした。

Fig. 1. Fibre orientation.

試験片表面の観察には光学顕微鏡、レーザー顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、破面観察には SEM を用いた。

3 実験結果および考察

3・1 引張特性

3・1・1 引張強さ 20 本の試験片を用いて得られた引張強さ σ_B をワイブル確率紙上にプロットした結果を Fig. 2 に示す。図中の実線は相関係数法により推定された母数を用いた分布関数であり、実験結果の傾向をよく表している。この場合、 σ_B の分布は PP + APP では 2 母数ワイブル分布に、PP では 3 母数ワイブル分布に適合している。Table III に 3 母数と変動係数 CV を示す。 CV は前者で 20.5%, 後者で 18.2% であり、一方向連続繊維強化材⁴⁾と比べるとかなり大きい。こうしたばらつきは、個々の試験片における繊維含有率の相違や Fig. 1 で見られたような繊維の分散状態などに起因していると考えられる。⁵⁾

図から明らかなように、PP + APP の σ_B は PP よりも高強度側に分布している。これは APP 添加による界面強度の向上によるものと思われる。³⁾ なお、PP + APP と PP の σ_B の平均値は、それぞれ 75.2MPa, 58.6MPa である。

3・1・2 弾性係数 Fig. 3 にワイブル確率紙上にプロットされた E の分布を示す。いずれの材料の場合にも、 E は 2 母数ワイブル分布にほぼ従っている。母数を Table IV に示す。図から明らかなように、 E はかなり大きなばらつきを示すが、これは前節の σ_B のばらつきと同様に、個々の試験片の繊維含有率のばらつきと繊維の分散状態によるものと考えられる。また、PP + APP と PP の E の分布の差異は小さく、 E は界面強度に比較的

Fig. 2. Tensile strength plotted on a Weibull probability paper.

Table III. Three parameters of Weibull distribution of tensile strength and coefficient of variation.

Material code	Shape parameter m	Scale parameter α	Location parameter γ	Coefficient of variation $CV(\%)$
PP+APP	5.03	81.6	0	20.5
PP	3.44	41.7	19.68	18.2

Fig. 3. Elastic modulus plotted on a Weibull probability paper.

Table IV. Two parameters of Weibull distribution of elastic modulus.

Material code	Shape parameter m	Scale parameter α
PP+APP	12.9	5.23
PP	12.2	5.75

鈍感であることがわかる。後述するように界面強度の低い PP の支配破壊モードは繊維の引抜けであるが、ある負荷までは界面のはく離や引抜けは発生しない。負荷が増大してこれらが生じると、応力-ひずみ関係は線形関係から逸脱する。 E は応力-ひずみ関係の線形部分、すなわちのはく離や引抜けが発生する以前の関係から得られているので、界面強度の高い PP+APP の E との相違は小さかったものと考えられる。

なお、 σ_B と E の関係はかなり大きなばらつきを示すが、 E の大きい試験片は σ_B も高くなる傾向があった。

3・1・3 破壊様相 引張破壊した試験片の巨視的様相を Fig. 4 に示す。いずれの材料の場合にも、高い強度を示した試験片では破面上に現れた多くの繊維は荷重軸に平行であり、逆に低い強度を示した試験片では荷重軸に対して大きな角度を有する傾向がある。このことは、繊維の分散状態が強度のばらつきの原因となることを示している。⁹⁾ 図において注目すべき点は、破面上に現れた繊維の様相の両材料間における明瞭な相違であり、PP+APP の繊維が PP よりも明らかに短い傾向がある。このことを定量的に表すために、任意に抽出した 200 本の繊維の長さを SEM を用いて測定した。得られた繊維長さのヒストグラムを Fig. 5 に示す。PP+APP では短い繊維の頻度が高く、1.5mm 以上の繊維は観察されない。一方、PP では逆に短い繊維の頻度が PP+APP よりも低く、繊維長さの長い側に分布が偏っている。Fig. 6 に繊維の SEM 観察結果を示す。繊維の表面状態の相違は明瞭であり、PP+APP では繊維表面が樹脂で被われているのに対して、PP ではきわめて滑らかである。明らかに前者では界面強度が改善されていることを示している。

以上の Fig. 4 から Fig. 6 の観察結果は、支配破壊モー

(a) PP+APP

(b) PP

Fig. 4. Macroscopic appearance of fractured tensile specimens.

Fig. 5. Histogram of length of fibres appeared on fracture surface of tensile specimens.

Fig. 6. SEM micrographs of fibres appeared on fracture surface of tensile specimens.

ドが PP+APP では繊維破断、PP では繊維の引抜けであることを示している。APP の添加により、繊維の表面処理剤であるアミノシランと APP 中の無水マレイン酸が反応を起こし、それによって界面強度が向上する。³⁾ したがって、PP+APP では PP で支配的であった界面のはく離や繊維の引抜けといった機構は生じ難くなり、樹脂から繊維に有効に荷重が伝達されることによって強度の上昇がもたらされたと考えられる。

3・2 疲労特性

3・2・1 疲労強度 Fig. 7 に $S-N$ 曲線を示す。縦軸は最大応力 σ_{max} 、横軸は破壊までの繰返し数 N_f である。

実験は 3×10^6 回で打ち切った。なお、繰返しに伴う試験片の温度を測定したが、温度上昇はほとんど認められなかった。図から明らかなようにややばらつきは大きい。PP + APP の疲労強度は PP よりも明らかに高く、APP の添加によって疲労強度も向上することがわかる。実験の範囲内で、 3×10^6 回で破壊を生じない応力は PP + APP では 25MPa、PP では 22MPa であり、 σ_B の平均値のそれぞれ 33.2%、37.5% である。

3・2・2 破壊様相 疲労破壊した PP + APP および PP 試験片の巨視的様相の一例を Fig. 8 に示す。破面上に現れた繊維の状況に両材料の間に明瞭な相違が認められ、PP + APP の繊維が PP よりも短いことがわかる。一例として、 $\sigma_{\max} = 30\text{MPa}$ の場合の繊維長さの分布を Fig. 9 に示す。PP + APP では多くの繊維は 0.5mm よりも短いものに対して、PP では短い繊維の頻度は低く、1mm 以上の長い繊維が観察される。この傾向は応力レベルにかかわらず同様であった。こうした様相は前述した引張破壊の場合と基本的に同様であるが、Fig. 5 と Fig. 9 の比較から明らかなように、疲労の場合の破面上に現れた繊維長さは静的引張の場合よりもさらに短くなる傾向があり PP + APP において顕著である。これは、後述するように疲労き裂成長の際の繊維の破断や繊維周囲の樹脂の変形により現れた繊維の繰返し荷重による座屈などに起因するものと考えられる。Fig. 10 に繊維の SEM 観察結果を示す。PP では繊維表面は滑らかであるのに対して、PP + APP では樹脂の付着が見られる。

以上の観察から、APP の添加は界面強度の改善を通じて疲労強度の向上に有効であると結論される。本研究における 5phr の添加によっても破壊機構が繊維引抜け

から繊維破断へ変化しているから、さらに添加量を増加したとしても、顕著な強度特性の向上は期待できないように思われる。しかし今後、APP の添加量と強度特性との関係についてはさらに検討が必要と考えられる。

3・2・3 剛性率の変化 両材料の剛性保持率 (E_n/E_0) と繰返し数比 n/N_f の関係を Fig. 11 に示す。 E_n/E_0 の変化は N_f が非常に短い場合や未破壊の試験片の場合を除くと、3 段階から成るように見受けられる。⁶⁾ すなわち、繰返しの初期の比較的大きな低下 (第 1 段階)、それに続く緩やかな減少 (第 2 段階)、および破壊直前の低下 (第 3 段階) である。この挙動は繰返しに伴う損傷の進行を反映しているが、この点については後述する。なお、 N_f が非常に短い場合、剛性は連続的に大きく低下し、未破壊の試験片の場合、初期の低下後ほとんど変化しない。

3・2・4 疲労損傷の蓄積 まず、応力繰返しの間連

Fig. 9. Histogram of length of fibres appeared on fracture surface of fatigue specimens.

Fig. 10. SEM micrographs of fibres appeared on fracture surface of fatigue specimens.

Fig. 7. S-N diagram.

Fig. 8. Macroscopic appearance of fatigue failed specimens (PP + APP : $\sigma_{\max} = 33\text{MPa}$, PP : $\sigma_{\max} = 20\text{MPa}$).

Fig. 11. Variation of stiffness with stress cycling.

続的に試験片平行部を光学顕微鏡で直接観察することによって、巨視的な疲労き裂の発生時期を調べた。レプリカ法を用いることができず、短いき裂の検出が困難であったので、本研究では約 $500\mu\text{m}$ の長さのき裂が確認された時点なき裂発生と定義した。PP+APP の場合、 $\sigma_{\text{max}} = 43\text{MPa}$ で N_f の約 66%, PP の場合、 $\sigma_{\text{max}} = 32\text{MPa}$ で 83% で疲労き裂が発生した。このことから、いずれの材料の場合も疲労寿命の大部分は巨視的なき裂発生までの寿命によって占められていることがわかった。

次に、巨視的なき裂発生に至るまでの損傷の進行を調べるために、異なる試験片を用いて N_f の 10%, 50% および 75% で試験を中断し、試験片表面を観察した。その結果、PP+APP では繊維破断、PP では繊維の引き抜けが認められた。そこで、このような損傷の進行を定量的に表すために、試験片平行部表面の一定面積 (10mm^2) 内で観察される繊維に占める破断した繊維や引き抜けた繊維の割合を測定した。その結果を Fig. 12 に示す。図から明らかなように、破断した繊維や引き抜けた繊維の割合

Fig. 12. Variation of broken fibres and pulled-out fibres with stress cycling.

は応力繰返しに伴って徐々に増加し、疲労寿命の中ないし後期で飽和する傾向がある。なお、樹脂の巨視的な損傷は明確には観察されなかったが、引き抜けた繊維や破断した繊維の周囲では塑性変形や微視的なき裂の発生が考えられる。

こうした繰返しに伴う損傷の進行は、前述の剛性保持率の変化 (Fig. 11) に反映されていると考えられる。すなわち、繰返し荷重負荷直後の繊維破断や引き抜けは剛性保持率の初期の比較的大きな低下に、その後のそれらの増加は剛性率の緩やかな減少に、また巨視的な疲労き裂の発生と成長は破壊直前の低下に対応している。

3・2・5 巨視的なき裂の発生と成長 PP+APP について疲労試験を中断し、き裂発生および成長状況を観察した結果を Fig. 13 に示す。疲労き裂は、試験片側面コーナーの荷重軸に対して傾いた繊維と樹脂の界面に沿って発生 (Fig. 13 (b)), 成長したのち、荷重軸にほぼ垂直な方向に成長している (Fig. 13 (a)). き裂成長に伴う特徴的な様相を Fig. 13 (c), (d) に示す。き裂成長方向に対して大きな角度で配向した繊維に達すると、き裂先端あるいは周囲の樹脂の大きな変形により繊維破断が生じる (Fig. 13 (c)). また、き裂先端から離れた箇所において、き裂成長方向に配向した繊維ではなく、垂直な方向に配向した繊維では繊維破断 (Fig. 13 (d)) が生じている。

同様の観察結果を PP について Fig. 14 に示す。この場合もき裂は試験片側面の荷重軸に対して傾いた繊維束から発生している (Fig. 14 (b)). き裂周辺においても、繊維破断は観察されず、ほとんどの繊維が引き抜かれている (Fig. 14 (c)).

以上の観察結果から、いずれの材料においても、疲労き裂は試験片側面の繊維または繊維束の応力集中箇所に

Fig. 13. Fatigue crack initiation and growth in PP+APP ($\sigma_{\text{max}} = 40\text{MPa}$, $n = 3.16 \times 10^5$); (a) macroscopic view, (b) initiation along fibres, (c) fibre fracture, and (d) fibre fracture at the position away from the crack tip.

Fig. 14. Fatigue crack initiation and growth in PP ($\sigma_{\max} = 35\text{MPa}$, $n = 1.83 \times 10^4$); (a) macroscopic view, (b) initiation at fibre bundles, and (c) fibre pull-out.

発生する傾向がある。Fig. 12 に示したような繰返しに伴う損傷，すなわち繊維破断や引抜けの蓄積は繊維の荷重負担能力を低下させ，逆に樹脂の負担を増大する。その結果，前述のような応力集中箇所に疲労き裂が発生し，急速に成長して破断に至る。き裂成長に伴う破壊様相も両材料の界面特性の相違を反映しており，PP+APP では界面強度が高く界面のはく離が起き難いために，樹脂の大きな変形によって繊維破断が生じるのに対して，PP では逆に界面強度が低いので界面のはく離し繊維が引き抜かれる。

4 結 言

長さ 13mm のガラス繊維によって強化された長ガラス繊維強化ポリプロピレンの界面特性の異なる 2 種類の材料の引張および疲労強度を評価し，それらに及ぼす界面強度の影響および巨視的な損傷・破壊機構について検討した。得られた主な結論は以下のとおりである。

(1) 酸変性ポリプロピレン (APP) を添加することにより界面強度が改善され，支配破壊モードが繊維の引抜けから繊維破断へ変化し，APP を添加した材料 (PP + APP) の引張強さや疲労強度は無添加の材料 (PP) よりも向上する。

(2) 引張強さは 2 母数ワイブル分布または 3 母数ワイブル分布に，弾性係数は 2 母数ワイブル分布に従う。いずれもばらつきは大きく，これは個々の試験片における繊維含有率や繊維の分散状態に起因している。なお，PP + APP と PP の弾性係数の差異は小さく，APP 添加の影響は小さい。

(3) 巨視的な疲労き裂発生までの損傷として PP + APP では繊維破断，PP では繊維の引抜けが観察され，これらは応力繰返しとともに増加したのち，疲労寿命の中間いし後期に飽和する傾向を示す。

(4) いずれの材料においても，巨視的な疲労き裂 (き裂長さ約 $500\mu\text{m}$) は主に荷重軸に対して大きな角度で配向した繊維，もしくは繊維束に沿って発生する。その発生時期は疲労寿命の後期であり，疲労寿命の大部分は上記の寸法のき裂の発生までの寿命によって占められている。

(5) PP + APP では疲労き裂は繊維を破断して成長し，先端から離れた箇所においても繊維破断を生じる。それに対して，PP では界面のはく離と繊維の引抜けを生じる。

(6) 剛性率は繰返しのきわめて初期に比較的大きく低下し，その後緩やかに減少したのち，破断直前に再び大きく低下する。この挙動は，上記の損傷，すなわち繊維破断や繊維の引抜けの増加と巨視的な疲労き裂の発生およびそれに続く成長を反映している。

(平成 8 年 11 月 26 日 日本材料学会第 23 回疲労シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) D. Grove, H. Kim, D. Cooper and C. Ellis, Proc. of the 25th Int. SAMPE Tech. Conf., 981 (1993).
- 2) S. Barre and M. L. Benzeggagh, Composites Science and Technology, **52**, 369 (1994).
- 3) 材料技術研究協会編集委員会，“複合材料と界面”，p.236 (1986) 総合技術出版。
- 4) 例えば，三木光範，室津義定，酒井利彦，材料，**37**，1022 (1988)。
- 5) 戸梶恵郎，小川武史，堀 智明，材料，**44**，1267 (1995)。
- 6) L. Ye, Composites Science and Technology, **36**, 339 (1989)。