

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03778

研究課題名（和文）高輝度放射光による短繊維GFRPのひずみ・結晶化度測定と疲労寿命評価手法の確立

研究課題名（英文）Establishment of Strain/Crystallinity Measurement Methods and Evaluation Technique for Fatigue Life for Short Fiber GFRP using Synchrotron Radiation

研究代表者

清水 憲一（Shimizu, Kenichi）

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：50294434

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：PPSをガラス短繊維で強化したGFRPの射出成形平板から、繊維が射出方向に配向した表面層のみの試験片を作成し、引張負荷に伴う母相応力の変化をX線測定で計測した。その結果、ガラス転移温度以上の温度でアニーリングを行うと、PPS相のX線回折プロファイルピーク強度が上昇し、結晶化度の向上が示唆された。これによってPPSの剛性が向上し、複合材料の射出方向および直交方向いずれのヤング率も向上した。また、繊維配向のばらつきを考慮したマイクロメカニクスによって求めた応力分配係数の解析値は、X線測定で得られた実験値に近い値を示し、応力分配係数が正しく評価できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

短繊維GFRPの引張試験を行った結果、繊維が負荷方向と平行に配向した材料の方が、直交方向に配向した材料よりも高い引張強さを示した。しかし、マイクロメカニクスを用いて樹脂相応力で比較した結果、両者の破断時の応力は等しいことがわかった。疲労試験でも同様の結果が得られたが、樹脂相応力で比較すると、両者はほぼ同じ寿命を示すことがわかった。これらの結果から、短繊維GFRPの静的強度・疲労強度は樹脂相応力に支配される可能性が示され、高輝度放射光を用いれば、1mm四方以下の微小領域の樹脂相応力を測定出来るので、複雑な形状および繊維配向を有する実際の製品の寿命予測が出来ることを示した。

研究成果の概要（英文）：From injection-molded plates of Glass Fiber Reinforced Plastic (GFRP), test specimens consisting only of the surface layer with fibers oriented in the injection direction were created. The change in matrix stress with tensile loading was measured using X-ray diffraction. As a result, annealing at temperatures above the glass transition temperature led to an increase in the X-ray diffraction peak intensity of the PPS phase, suggesting an improvement in crystallinity. This enhanced the stiffness of PPS, leading to improvements in both the Young's modulus in the injection direction and orthogonal direction of the composite material. Furthermore, the analysis values of the stress-partitioning coefficients obtained by micro-mechanics, considering the variability in fiber orientation, showed values close to the experimental values obtained by X-ray measurement, indicating that the stress-partitioning coefficients could be accurately evaluated.

研究分野：材料強度学

キーワード：短繊維GFRP 高輝度放射光 結晶化度 マイクロメカニクス 疲労寿命 繊維配向

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、地球環境保全のために自動車・航空機をはじめとする輸送機器の燃費向上が緊急の課題になっている。材料の軽量化は、燃費向上に大きく寄与することが知られており、ガラス繊維や炭素繊維で強化した樹脂材料の実用化が進んでいる。このうち、自動車などの陸上輸送機器では、製造コストの観点から、射出成型が可能な短繊維強化樹脂 SFRP (Short-Fiber Reinforced Plastics) が注目されており、これまで金属製だった燃料ポンプのインペラー等に、ガラス短繊維で強化したポリフェニレンサルファイド (PPS) が使用されるなど、既に実用化が進んでいる。今後は、繰返し荷重を受ける強度部品などの一次構造部材としても適用が期待されている。SFRP は射出成型によって任意形状の部品を安価に作製できることが最大の長所であるが、射出流動によって繊維が配向し、表面層と内部層では、弾性定数および熱膨張係数が異なる。このため、高温から室温に射出成型部品が冷却される際に、部品の表面層と内部層ではマクロな残留熱ひずみが発生する。これに加えて、エンジン周辺など高温下で使用される場合には、短繊維と樹脂の熱膨張係数の差によってミクロな熱ひずみが発生するので、繊維相と樹脂相それぞれにマクロひずみとミクロひずみが重畳した熱ひずみが生じ、これが部材の変形や破壊の原因になることが問題となっている。また、母材として使用される熱可塑性樹脂には、ポリマーが規則的に配列した結晶相とランダムな非晶相が存在するが、高温下で使用すると結晶化度が変化して変形が生じたり、機械的特性が変化することが知られている。このように SFRP では、従来の金属材料では考慮する必要が無かった種々の因子が存在するのに対して、これらが繰返し負荷や繰返し熱応力に対して及ぼす影響について検討した実験例は少なく、ほとんど解明されていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、繰返し負荷や熱応力を受ける SFRP の疲労寿命予測方法を確立することである。一般に疲労寿命を評価する場合、実際に繰返し応力を負荷して  $S/N$  線図などを作製することが多いが、SFRP のように影響因子が多い材料では、変化させるパラメータが多くなり実験が大変である。本研究では、種々の条件下における樹脂相のひずみを X 線回折法で測定し、ひずみと寿命の関係を用いて SFRP の寿命を予測する。PPS や ABS、PEEK などのエンジニアリングプラスチックはいずれも結晶相を有しているために、X 線を照射すると回折が生じ、プロファイルのピーク角度からひずみが評価できる。さらに充填繊維をだ円体と仮定すれば、マイクロメカニクス理論を用いて、繊維相およびマクロな複合材のひずみを計算で求めることが出来る。また X 線回折プロファイルについて波解析を行うと、非結晶相の回折散乱から得られるハローピークと、結晶相から得られる回折ピークの面積割合から、樹脂相の結晶化度を評価できる。一般に樹脂の結晶化度を測定する場合、示差熱分析計 (DSC) などが用いられることが多いが、樹脂を溶融しなければならないので、同一試験片について疲労試験を行ったり、疲労に伴う結晶化度の変化を追跡して測定することが出来ない。一方、X 線は非破壊測定なので、実際に結晶化度を測定した試験片を用いて疲労試験を行い、繰返し負荷に伴う結晶化度の変化を連続的に測定することが可能である。また、加熱しながら X 線測定を行えば、温度上昇に伴う結晶化度の変化を調べることも出来る。さらに、SPring-8 や KEK のフォトンファクトリなどの高輝度放射光を用いれば、微小領域の X 線測定が可能となり、材料中における結晶化度の分布が評価出来ると予想される。

### 3. 研究の方法

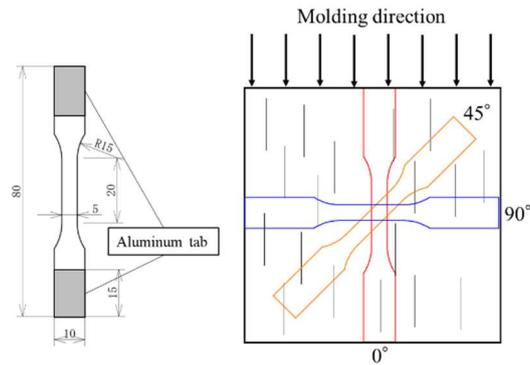
#### (1) 供試材および試験片形状

供試材は、体積分率 0.26 のガラス短繊維を含む PPS 樹脂の SGFRP (Short glass fiber reinforced plastics) である。ガラス繊維の平均直径および平均長さはそれぞれ  $13.7\mu\text{m}$  および  $282\mu\text{m}$  であり、ガラス繊維のアスペクト比は 21 となる。

射出成型により作成した GFRP 平板は、大略 3 層積層構造になっており、表面のシェル層は繊維が射出方向に配向し、中央のコア層ではそれと直交方向に配向する傾向がある。実験に用いた  $80\text{mm}$  四方、板厚  $1\text{mm}$  の成形平板のコア層の厚さは約  $0.2\text{mm}$  で、シェル層厚さは表面、裏面ともに約  $0.4\text{mm}$  である。

引張応力を負荷しながら X 線応力測定を行ったドッグボーン型試験片の形状を Fig. 1(a) に示す。射出成形平板から、Fig. 1(b) に示すように長手方向 (負荷方向) が射出方向と平行な試験片 ( $0^\circ$ 材)、直交する試験片 ( $90^\circ$ 材)、 $45^\circ$ 方向の試験片 ( $45^\circ$ 材) の三種類の試験片を切出した。その後、裏面から  $0.62\text{mm}$  研削によって除去し、厚さ  $0.38\text{mm}$  のシェル層のみの試験片を作成した。

アニーリングの影響について調べるために、ドライオープンを用いて PPS 樹脂のガラス転移点である  $363\text{K}$  より高温な  $423\text{K}$  で 1 時間アニーリングを行った後、炉冷した試験片を用意した。アニーリングを行っていない試験片を as-received 材、アニーリングを行った試験片を annealed 材と称する。また、Fig. 1(a) と同じ形状で、ガラス繊維を含まない PPS 単体の試験片も作成し、同様のアニーリング処理を行った。



(a) Tensile specimen (b) Molded plate  
Fig. 1 Specimen cut out from molded plate.

## (2) 負荷条件下の X 線応力測定

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリ (PF) のビームライン BL-4C において、エネルギー 18 keV の X 線を用いて透過法一並傾法の光学系での  $\sin^2\psi$  法により PPS 相の応力測定を行った。応力測定には 111, 200 回折線を使用した。このときの回折角  $2\theta$  は  $9.12^\circ$  となる。 $2\theta$  を  $8.86^\circ$  に固定したときに得られるプロファイルの範囲は  $2\theta = 7.61 \sim 10.11^\circ$  で、プロファイル一つあたりの計測時間は 20 秒とした。

試験面法線に対する傾き角  $\psi$  として  $45^\circ \sim 90^\circ$  の間で、 $\sin^2\psi$  の値が 0.5 から 1 まで等間隔に傾くように変化させ、6 点測定した。回折角と  $\sin^2\psi$  の関係を直線近似し、傾きに PPS の応力定数をかけて母相応力を決定した。

ねじ式の負荷装置で段階的にストロークを変化させ、変位制御条件下でそれぞれの材料の弾性限度まで荷重を負荷、その後、無負荷まで除荷して X 線測定を行った。試験時の荷重とひずみは、それぞれロードセルとひずみゲージを用いて計測した。1 負荷段階あたりに要する測定時間は約 13 分であり、その間、ひずみは一定であったのに対して、荷重は負荷段階では徐々に減少、荷段階では増加した。このように、樹脂を母相とする複合材料では応力緩和が生じるので、各負荷段階の応力は、変位保持中の荷重の平均値より算出した。負荷段階としては、無負荷時も含めて増加過程を 4 段階、除荷過程を 3 段階の計 7 段階とし、荷重方向および直交方向の二方向について X 線応力測定を行った。

## (3) 繊維配向計測とマイクロメカニクス

板厚 1 mm で 80 mm 四方の成形平板の中央から約 5 mm 四方の小片を切出し、樹脂埋めして直立させてから、射出方向に垂直な断面および平行な断面を、研磨紙とアルミナ粉を用いて研磨し、デジタルマイクロスコープで撮影した。厚さ方向に観察範囲を  $200\mu\text{m}$  ごとに分割し、中心付近 ( $400 \sim 600\mu\text{m}$ ) については、さらに 3 分割して合計 7 層の領域に分けて計測を行い、方位テンソルを求めた。

Eshelby の介在物理論を基に繊維を回転だ円体で近似し、これが母材中に分布した状態を考え、マイクロメカニクスを用いて短繊維 FRP の弾性定数を予測した。繊維同士の相互作用は Mori-Tanaka の平均場理論を適用し、母材は等方弾性体、繊維は直交異方性材料とした。まず、繊維が完全に一方向に配向した UD (unidirectional) 材のスティフネスを求めた後、繊維配向のばらつきを考慮した VD (varied direction) 材のスティフネスを算出した。

## (4) 引張試験および疲労試験

引張試験と疲労試験には電気油圧サーボ式疲労試験機を使用した。引張試験中のひずみはひずみゲージを用いて計測した。疲労試験の条件は応力比  $R=0.1$  の荷重一定制御、波形は三角波とし、周波数  $f=10\text{Hz}$ 、試験環境は室温大気中とした。PPS 材、 $0^\circ$  材、 $90^\circ$  材について、 $S-N$  関係を求めた。なお、応力は、特に断らない限り負荷荷重を断面積で割ったマクロな公称値を意味する。

## 4. 研究成果

### (1) マイクロメカニクスによるヤング率の評価

引張試験で得られた応力-ひずみ線図を Fig. 2 に示す。PPS 材、 $0^\circ$  材、 $90^\circ$  材いずれも破断箇所は、ドッグボーン試験片の平行部であった。また、得られた静的機械特性を Table 1 にまとめる。高応力では、PPS 材の応力-ひずみ線図は非線形を示す。同様に SGFRP も高応力で非線形となっているが、PPS 材と比較すると非線形は小さく直線に近い。また、いずれの材料も破断までくびれは発生せず、応力-ひずみ線図の曲線部に極大値は見られないため、破断時の応力を引張強さ  $\sigma_B$  とした。 $0^\circ$  材は、PPS 材に比べて引張強さが大きく向上したが、 $90^\circ$  材では逆に低下した。

Table 1 Mechanical properties obtained by tensile test.

Material	Young's modulus, $E$ , GPa	Tensile strength, $\sigma_B$ , MPa	Elongation, $\epsilon_f$ , %
PPS	4.22	77.5	3.23
0° specimen	14.78	145.1	1.36
90° specimen	7.20	59.3	1.01

マイクロメカニクを用いてUD材のヤング率を計算した。解析に用いたPPSの弾性定数は、すべて引張試験で求めた実験値で、ヤング率はTable 1の値、ポアソン比はas-received材、annealed材ともに0.37である。これに対して、ガラス繊維の弾性定数はカタログ値で、ヤング率72 GPa、ポアソン比0.24である。これらの値に、繊維のアスペクト比21、体積率0.26の条件を加えて、1軸方向および2軸方向のヤング率を計算した結果をTable 2に示す。

アニーリングによってPPSの弾性定数が増加するので、UD材もannealed材の方が若干高い値を示す。またTable 1の実験結果と比較すると、1軸方向(0° specimen)と2軸方向(90° specimen)のヤング率の差が大きく、マイクロメカニクスによるUD材の解析結果は、実際の材料に比べて異方性が大きめに評価されることがわかる。

VD材のヤング率を求めた。実際には、引張試験片ごとに繊維配向には個体差があると考えられるが、すべて同条件で成形した板材の中心から切出しているため、繊維配向は等しいと仮定している。得られた結果をTable 2に示す。UD材の結果と比較すると、繊維配向方向のヤング率 $E_1$ の値が大きく減少、直交方向のヤング率 $E_2$ がやや増加し、異方性が減少している。Table 1の実験結果と比較すると、実験結果に近い値を示していることから、繊維配向のばらつきを考慮したマイクロメカニクス解析が有効であることがわかる。

Table 2 Young's modulus calculated by micromechanics.

Specimen		Young's modulus	
		$E_1$ (GPa)	$E_2$ (GPa)
UD	as-received	19.24	6.96
	annealed	19.41	7.16
VD	as-received	13.85	7.37
	annealed	14.03	7.56

(2) 樹脂相応力に基づく引張強さの評価

0°材、90°材の負荷方向の樹脂相応力 $\sigma_1^m$ 、 $\sigma_2^m$ を、それぞれの負荷方向応力 $\sigma_1^A$ 、 $\sigma_2^A$ との関係としてまとめた結果をFig. 3に示す。破断直前まで、負荷応力に対して樹脂相応力が線形的に増加していたことから、0°材、90°材が破断したときの樹脂相応力を、それぞれの近似直線から推定した。0°材、90°材の引張強さ135.6 MPa、61.3 MPaに対して得られた推定値は、それぞれ40.6 MPa、45.4 MPaとなった。同じ負荷方法で求めたPPS材の引張強さ84.7 MPaと比較するとかなり低い。これは、実際の樹脂相には応力分布が存在し、応力集中による高応力部が破壊の起点になるのに対して、マイクロメカニクスより得られる樹脂相応力は平均値であった

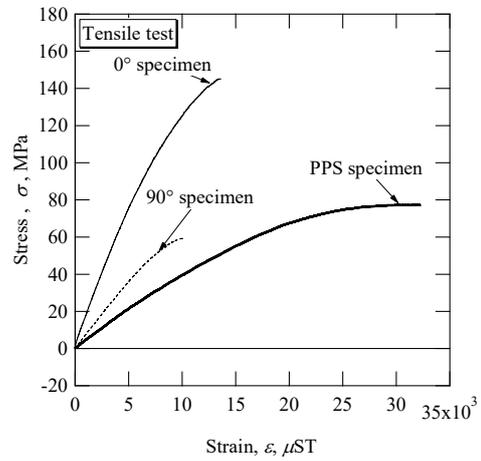


Fig. 2 Stress-strain curves obtained by tensile test.

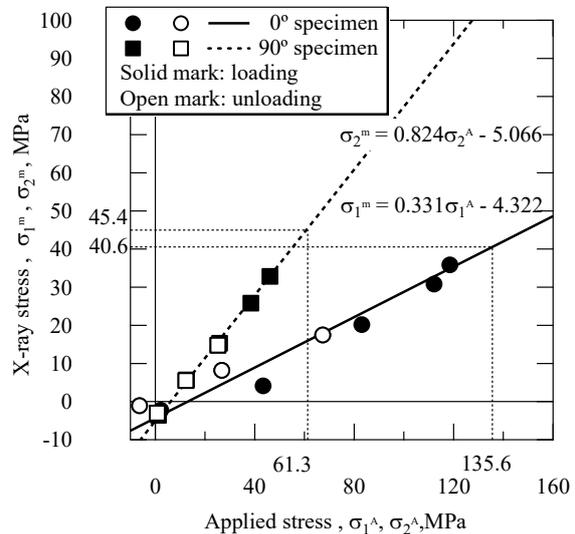


Fig. 3 Estimation of fracture stress in matrix.

ためと考えられる。すなわち  $0^\circ$ 材では  $84.7/40.6=2.09$  倍、 $90^\circ$ 材では  $84.7/45.4=1.87$  倍の応力集中が生じていた可能性がある。以降は、これらの値を応力集中補正係数と称する。

### (3) 樹脂相応力に基づく疲労特性の評価

Fig. 4 に各試験片の疲労試験によって得られた  $S/N$  線図を示す。縦軸に最大応力  $\sigma_{max}$ 、横軸には破断したサイクル数  $N_f$  を示しており、両対数グラフ上で  $S/N$  線図が直線関係を示すことがわかる。PPS 試験片は破断後に細かな小片になるので、破断位置の特定が困難であったが、SGFRP はいずれも平行部で破断していた。また、最も長寿命の場合も  $3.1 \times 10^7$  サイクルで破断しており、疲労限度は確認できなかった。

$0^\circ$ 材、 $90^\circ$ 材の線図は傾きがほぼ等しいが、PPS 材は SGFRP に比べて傾きがやや大きい。また、 $0^\circ$ 材は PPS 材に比べて疲労強度が大きく向上しているのに対して、 $90^\circ$ 材は PPS 材よりも疲労強度が低下した。これは、Table 1 に示した引張強さと同様の傾向である。

Fig. 4 の縦軸の最大負荷応力を、負荷方向の最大の樹脂相応力で整理した結果を Fig. 5 に示す。

$0^\circ$ 材、 $90^\circ$ 材の結果は近づくが、静的破断の場合と同様に、SGFRP の樹脂相では応力集中のために、PPS 材に比べると低応力側の結果を示す。

そこで前節で得られた応力集中補正係数を用いて、樹脂相の平均応力を最大応力に変換した。得られた結果を Fig. 6 に示す。PPS 材、 $0^\circ$ 材、 $90^\circ$ 材が、ほぼ一致した関係を示すことから、樹脂相応力がそれらの SGFRP の疲労特性を支配する因子であることが予想される。

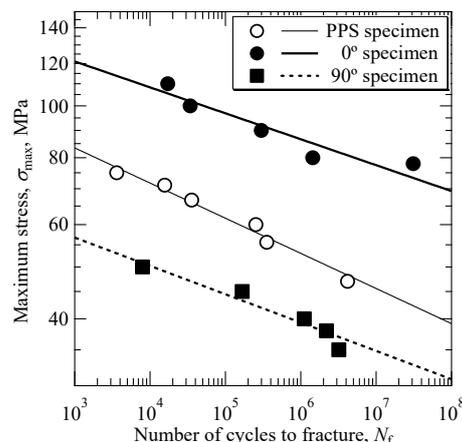


Fig. 4 Relationship between maximum stress and number of cycles to fracture.

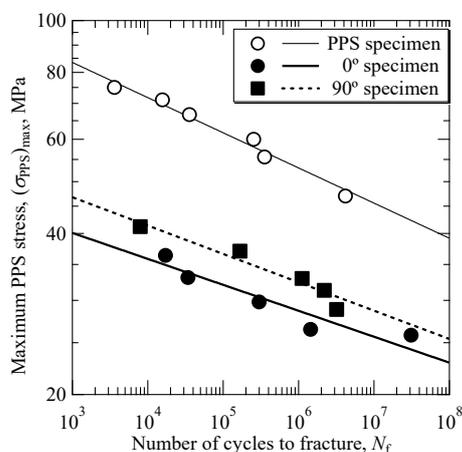


Fig. 5 Relationship between matrix stress and number of cycles to fracture.

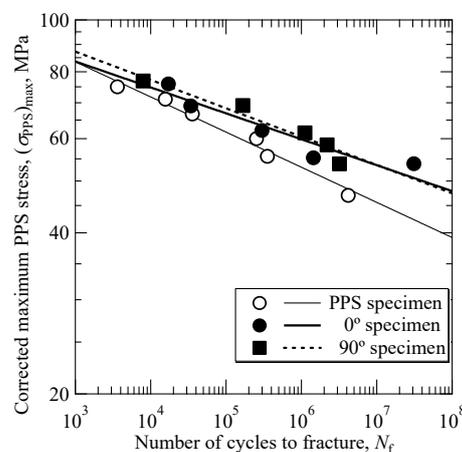


Fig. 6 Relationship between corrected matrix stress and number of cycles to fracture.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 SHIMIZU Kenichi, KAMEYAMA Koji, SAITO Miori, KIMURA Keiji, KOKURYU Etsuo, TANAKA Keisuke	4. 巻 72
2. 論文標題 ガラス短繊維強化PPS樹脂の引張強さと疲労特性の樹脂相応力に基づく評価	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 887 ~ 894
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2472/jsms.72.887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 SHIMIZU Kenichi, KAMEYAMA Koji, SAITO Miori, KIMURA Keiji, KOKURYU Etsuo, TANAKA Keisuke	4. 巻 72
2. 論文標題 ガラス短繊維強化PPS樹脂の繊維配向分布を考慮したマイクロメカニクスに基づくX線応力評価	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 324 ~ 331
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2472/jsms.72.324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木村啓二, 清水憲一, 齊藤実織, 犬飼英人, 加藤弘之, 鈴木義典, 山田侑輝, 国立悦生, 田中啓介
2. 発表標題 高輝度放射光を用いた短繊維GFRPの熱ひずみ測定およびマイクロメカニクスに基づく解析的検討
3. 学会等名 日本材料学会第56回X線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水谷謙太, 神谷友彰, 清水憲一, 木村啓二, 国立悦生
2. 発表標題 X線測定によるエポキシ樹脂の応力評価と構造解析
3. 学会等名 日本機械学会M&M2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齊藤実織, 亀山光二, 清水憲一
2. 発表標題 実測した繊維配向に基づく射出成形短繊維GFRPの力学的異方性予測
3. 学会等名 日本材料学会材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 亀山光二, 清水憲一, 木村啓二, 国立悦生, 鈴木良典, 田中啓介
2. 発表標題 樹脂相応力に基づく短繊維GFRPの疲労特性評価
3. 学会等名 日本材料学会第35回疲労シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神谷友彰, 清水憲一, 木村啓二, 国立悦生
2. 発表標題 ひずみ計測に基づくエポキシ樹脂の疲労特性評価
3. 学会等名 日本材料学会第35回疲労シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 亀山光二, 鈴木良典, 清水憲一, 木村啓二, 田中啓介
2. 発表標題 X線測定による樹脂相応力に基づく短繊維GFRPの引張特性評価
3. 学会等名 第20回破壊力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齊藤 実織, 清水 憲一, 亀山 光二, 津田 将利, 木村 啓二, 国立 悦生, 田中 啓介
2. 発表標題 X 線 CT を用いた射出成形短繊維GFRP平板の繊維配向計測とその機械的特性予測
3. 学会等名 M&M2023 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenichi SHIMIZU, Koji KAMEYAMA, Miori SAITO, Masatoshi TSUDA, Keiji KIMURA, Etsuo KOKURYU, Keisuke TANAKA
2. 発表標題 Evaluation of Fatigue Properties of Injection Molded Plates of Short Glass Fiber Reinforced Composites Based on Matrix Phase Stress
3. 学会等名 Fatigue 2022+1 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------