先進強化樹脂製高温機器の環境調和形設計システムの構築* (リサイクル・FRTP の疲労き裂進展特性に及ぼす環境温度の影響)

鈴木 秀 人^{*1}, 原 口 忠 男^{*1}
中 村 雅 史^{*2}, 奥 野 雄 三^{*3}

Construction of Environmental Sound Design System for Energy Machines Produced of Advanced reinforced Plastic Used at Elevated Temperature (Influence of Environmental Temperature on fatigue Crack Propagation Property of Recycled Fiber Reinforced Plastic)

Hideto SUZUKI, Tadao HARAGUCHI
Masashi NAKAMURA, Yuzo OKUNO

This study was done to clarify the influence of complex deterioration on fatigue reliability of thermal plastic in order to construct environmentally sound design system for energy machines. Especially, the influence of recycling process and high environmental temperature on fatigue crack propagation property of fiber-reinforced PA46 were experimentally examined. Main results were as follows; (1) FCP property was declined remarkably by complex deterioration between elevated temperature above T_g and recycling process. (2) From fractography using SEM, it could be understood that fibers were easy to pulled out because the matrix resin became ductile due to declining the dynamic elasticity at elevated temperature above T_g . (3) The interfacial bonding between matrix and fibers in specimens were become worse by recycling process and environmental temperature above T_g . Therefore it could be interpreted that the decline of FCP property was caused by the interfacial separation between matrix and fibers.

Key Words: Reliability, Recycled Reinforced Plastics, Fatigue at Elevated Temperature, Complex Deterioration, Fractography, Thermal Plastics Glass Transition Temperature Environmentally Sound Design System

1. 緒 言

近年, 高性能, 高機能, 高耐熱性を有するエンジニアリングプラスチックの開発は目覚ましく, 高温環境下で使用する各種機器の小形・軽量・高効率化に伴い, その用途が拡大している。これらの樹脂部品の実働環境における機能劣化は単一の要因だけではなく図1に示すようにいくつもの要因が複雑に関わり合っている。

著者らはエンブラの複合劣化に係わる先進強化樹脂の材料リサイクル性に関連したき裂進展特性^{(1)~(7)}および高温疲労信頼性^{(8)~(11)}の評価と改善について実証的に研究を行っている。また, 現在, さまざまな面で複合劣化に関する研究が行われている^{(12)~(17)}。しかしながら, 高分子材料に及ぼす環境因子の影響については材料の種類によって異なるため, 統一的な試験評価方法の開発が求められている。すな

わち, これらの複合劣化の評価方法に基づく知識の体系的整理および寿命予測法の構築が重要な課題となっている。

一方, 地球環境問題に関連して環境負荷低減という観点から, エコマテリアル, エコデザインといった概念が注目され, 環境調和形設計システムの構築が国際的な技術課題となっている^{(18)~(20)}。

Fig. 1 Complex deterioration tree

* 原稿受付 1997 年 4 月 22 日。

^{*1} 正員, 茨城大学工学部(☎ 316 8511 日立市中成沢町 4 12 1)。

^{*2} 正員, 茨城大学大学院。

^{*3} 学生員, 茨城大学大学院。

そこで本研究では、環境調和形設計システムの構築を目的として、高温機器における複合劣化の主たる要因として応力、環境温度、さらにリサイクル成形工程による劣化を取り上げ、先進強化樹脂の高温疲労き裂進展特性に及ぼす複合劣化の影響についてメゾスコピックな破壊機構まで掘り下げて実証的に検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材料 供試材料は PA 46(ナイロン 46)を母材として重量率 30%(30 wt. %)の炭素短繊維で強化したものを用意した。なお、炭素短繊維は直径 7 μm 、初期長さ 10 mm である。種類は V 材(バージンペレットから射出成形したもの)と R1 材(リサイクル 1 回の材料)である。リサイクル材料は図 2 に示すように V 材を粉碎したりサイクル原料 V* を 100% 原料として成形したものを R1 材とし、以下これを繰返し、順次 Rn 材を得る。以上のように成形した射出成形板から機械加工により図 3 に示すダンベル形の試験

片を作成した。また、切欠きは射出方向に対して平行に付けた。一般に射出成形板における繊維配向は、図 3 に示すようにスキン層(表面層)では射出方向に平行で、コア層(板内部中央の層)では射出方向に対して垂直となり、三層構造を呈している。本供試材においてもこのような構造になっていることが SEM による破面観察により認められた。さらに表 1 に本材の機械的特性を示す。表 1 よりリサイクル成形によって各値が劣化していることがわかる。

2.2 高温疲労き裂進展試験方法 高温疲労き裂進展試験は、図 4 に示すようなコンパクトな高温槽とコンピュータ制御サーボ疲労試験機を複合化させ、リアルタイムで損傷過程を追跡できるハイブリッドな高温疲労試験システムを用いて、周波数 3 Hz、応力エ 0.1 とした正弦波荷重を負荷することによって行った。試験環境温度はマトリックス樹脂のガラス転移温度($T_g=351\text{ K}$)以上、以下の疲労き裂進展特性に及ぼす環境温度依存性を調べるため、313 K、343 K および 373 K の 3 種類とした。試験後、破断した試験片に対して SEM による破面観察を行った。

Table 1 Mechanical properties of specimen

	Elastic modulus $\times 10^4$ (MPa)	Tensile strength $\times 10^2$ (MPa)	Total elongation (%)
V	2.38	1.89	1.92
R1	1.70	1.48	1.41

Fig. 2 Schematic illustration of making process of recycled material by injection molding

Fig. 3 Shape and dimension of specimen, and fiber orientation on three layer structure by injection molding

Fig. 4 Schematic of system of fatigue test at elevated temperature

Fig. 5 $da/dN-\Delta K$ curve

3. 結 果

PA 46 をマトリックスとした V 材, R1 材について, 環境温度が 313 K, 343 K および 373 K における高温疲労き裂試験結果をき裂進展速度と応力拡大係数範囲の関係, da/dN - ΔK 線図に整理して図 5 に示す。図 5 より, まず本材の疲労き裂進展に及ぼす環境温度の影響についてみると, V 材, R1 材ともに T_g 以下の 313 K と 343 K では同程度の疲労き裂進展特性を示している。一方, 373 K すなわち T_g 以上では, 疲労き裂進展特性に対する抵抗性は前者に比べて低下していることがわかる。

次にリサイクルの影響についてみると, R1 材の抵抗性は V 材に比べて各温度において低下していることがわかる。

そこで, 4 章ではこれらの複合劣化による影響を明らかにするために疲労機構解明まで掘り下げて実証的

に検討する。

4. 考 察

4.1 疲労き裂進展特性に及ぼす環境温度の影響

3 章の図 5 に示したき裂進展特性について複合劣化による影響を詳細に検討するために, V 材, R1 材のき裂進展速度 $da/dN=1.0 \times 10^{-7}$ における応力拡大係数範囲 ΔK と環境温度 T の関係に整理して図 6 に示す。併せて表 1 にその ΔK 値を示す。図 6 および表 2 より, まず ΔK 値に及ぼす環境温度の影響についてみると, ΔK の低下率は, V 材では 313 K から 343 K は 2.9%, 313 K から 373 K は 15.0%, R1 材では 313 K から 343 K は 3.7%, 313 K から 373 K は 23.2% となり, V 材, R1 材ともに T_g を境界としてその低下率が急激に増大することがわかる。

これらの原因を検討するために図 7 に PA 46 マトリックスの動的粘弾性挙動を示す。動的弾性率 E' はガラス転移温度を境に急激に低下しており, 図 5 の結果と対応している。このことから, 環境温度の上昇に伴うマトリックスの弾性率の低下が本材のき裂進展特性に大きく影響することが理解される。

4.2 疲労き裂進展特性に及ぼすリサイクルの影響

次にリサイクルの影響についてみると, V 材から

Table 2 ΔK at $da/dN=1.0 \times 10^{-7}$

		313K	343K	373K
$\Delta K^* (10^{-7})$	V	2.66	2.58	2.26
	R1	2.11	2.03	1.62

Fig. 6 $\Delta K^*(10^{-7})$ - T curve

Fig. 7 Dynamical viscoelasticity curve of PA46 matrix

(a) V material

(b) R1 material

Fig. 8 Distribution of carbon short fiber length in PA46 materials

R1 材への ΔK の低下率は 313 K では 20.8%, 343 K では 21.4%, 373 K では 28.3% となり, V 材から R1 材へのきり, T_g 以上では顕著であった. すなわち, 環境温度とリサイクルによる複合劣化は T_g 以上で大きく発現することが示唆される.

以上のようなき裂進展に対する抵抗性の低下の原因を検討するために, 材料中の繊維長の測定を行った. 材料の樹脂成分を加熱消去し残った繊維を取り出し, これを SEM 観察し画像処理によって繊維長を測定した. その結果をヒストグラムにして図 8 に示す. また, その母数は, V 材, R1 材ともに約 300 である. 図

Fig. 9 Weibull distribution of fiber length

8 より, R1 材の繊維は V 材より若干短いほうに移行しているものの, 大きな変化は認められない. そこで, V 材と R1 材との間に有意さが認められるか否か, 図 9 の裂進展に対する抵抗性の低下は T_g 以下では同程度であるようにワイブル確率紙に書き直すとほとんど両者の間に相違は認められなかった. なお, m 値は V 材では 4.3, R1 材では 4.5 だった. このことから繊維破断の原因は図 2 に示したリサイクル成形工程中の高温流動樹脂によるせん断応力により繊維が粉碎されるためであるが, 本供試材は, 炭素繊維の高弾性率, 高強度に起因して繊維破断が少なかったものと考えられる. しかしながら, 本材のき裂進展抵抗や表 1 に示した機械的特性はリサイクルによって大きく劣化しており, これらの低下の原因が繊維破断の影響だけでは説明できない. そこで, 4・3 節では SEM により, 各温度, 各材料における破面観察を行い, き裂進展特性の劣化の原因をメゾスコピックな観点から詳細に検討する.

4・3 SEM による高温疲労破面観察 4・3 節ではまず巨視的な破面要察から検討する. 図 10 に V 材, 図 11 に R1 材の破断後の試験片の SEM によるき裂進展速度 $da/dN=1.0 \times 10^{-7}$ 近傍の破面観察結果を示す. それぞれ (a) は本試験での最低の環境温度で T_g 以下の 313 K, (b) T_g 以上の 373 K におけるコア層

(a) 313 K

(b) 373 K

Fig. 10 Fracture surface using SEM of V material

(a) 313 K

(b) 373 K

Fig. 11 Fracture surface using SEM of R1 material

の高温疲労破面写真である。

図 10 より V 材の T_g 以下である 313 K の破面はマトリックスが脆性的であるのに対し、373 K の破面はマトリックスが延ばされたような跡があり、延性的な破面を呈していることがわかる。このような環境温度による破面への影響の傾向は図 11 の R1 材についても同様である。

次に、疲労き裂進展に対する抵抗性の最も大きい V 材/環境温度 313 K と、その最も小さい R1 材/環境温度 373 K における破面形態をメゾスコピックな観点から詳細に観察する。図 10 (b) より、V 材/313 K の破面では、マトリックスは比較的平坦で脆性的であり、繊維にマトリックスが付着しているのがわかる。このことから疲労き裂はマトリックス内を縫って進展することが優先的機構であると考えられる。一方、図 11 (a) の R 材/373 K の破面では、マトリックスの伸びが大きくささくれだったようであり、延性的である。さらに、繊維にマトリックスの付着が少なく、マトリックスは繊維の引抜きと同時に大きく延ばされている。このことから、疲労き裂はマトリックスと繊維の界面や繊維の引抜きを伴って進展することが考えられる。

(a) V/313 K

(b) V/373 K

Fig. 12 Fracture surface of V material using SEM of high magnification

以上のような巨視的な破面観察から得られた結果より、リサイクル成形回数および環境温度の相違による強化繊維とマトリックス間の界面の接着状態の相違が、本材のき裂進展特性に影響を及ぼしていることが示唆される。そこで 4・4 節では、この界面の接着性に着目して高倍率の破面観察によりき裂進展機構の解明まで掘り下げて詳細に検討した。

4・4 き裂進展特性に及ぼす界面劣化の影響 強化繊維とマトリックスの界面に注目して観察したスキ

(a) R1/313 K

(b) R1/373 K

Fig. 13 Fracture surface using SEM of high magnification

	V material	R1 material
Below T_g	Adhesive matrix 	Fiber
Above T_g		

Fig. 14 Schematic illustration of adhesion of matrix around the fiber on fracture surface

Fig. 15 Schematic illustration of a mechanism of crack propagation

ン層の高倍率の破面写真を V 材, R1 材それぞれ図 12, 図 13 に示す。さらに図 12, 13 を模式図にしたものを図 14 に示す。図 12, 13, 14 より環境温度の相違, リサイクルにより明らかな相違が認められる。すなわち, 強化繊維に付着しているマトリックスに着目するとその付着状況が異なっている。環境温度が高いほど付着具合が悪く, さらに R1 材のほうが V 材に比べて, 付着具合が悪い。このことからき裂進展に対する抵抗性の低下はリサイクルによる界面接着性の劣化に大きく影響されるものと考えられる。そこで, これらの界面接着性の劣化の要因を検討すると, 主要要因として以下の二つが挙げられる。すなわち,

① T_g 以上の環境温度の影響によるマトリックスの動的弾性率の低下により, 強化繊維とマトリックスの間に大きな弾性率の差が生じ, 界面がはく離しやすくなる。

② リサイクル成形工程を経ることの影響により界面の接着性が劣化する。

以上のような観察事実と考察より, 本材のき裂進展機構について検討する。図 15 にき裂進展機構の模式図を示す。図 15 に示すように, 環境温度, 成形工程の影響を受けない V 材/ T_g 以下では接着性が良好なため, き裂はマトリックス内を縫って進展し, 強化繊維は破断するものが多い。一方, 環境温度, 成形工程による影響を受ける R1 材/ T_g 以上では, マトリックスの弾性率の低下および接着性の劣化の影響からき裂はマトリックスから強化繊維をはく離させ, 強化繊維の

抜けを伴って進展することが示唆される。また, V 材/ T_g 以上では環境温度, R1 材/ T_g 以下では成形工程の影響からはく離が発生し, 上記, V 材/ T_g 以下と R1 材/ T_g 以上の中間的なき裂進展機構を呈するものと考えられる。このような環境温度および成形工程によるき裂進展機構の相違が本材のき裂進展特性に大きく影響を及ぼしたのと考えられる。

以上のことから, 環境温度および成形工程の劣化を低減するためには, 成形工程による強化繊維の長さの変化による影響のみではなく, 環境温度および成形工程が及ぼす繊維とマトリックスの界面接着性の劣化についても考慮する必要があることが示唆された。すなわち, 環境調和形設計システムの構築のためには材料設計の段階での繊維破断および界面劣化を押さえる最適成形加工, 製品設計では T_g 以上での使用の場合の信頼性の考慮が必要である。

5. 結 言

環境負荷低減を意図した先進強化樹脂製高温機器設計の構築を目的として, 高温機器における複合劣化の要因として応力, 環境温度およびリサイクル成形工程を取り上げ, これらが先進強化樹脂の高温疲労き裂進展特性に及ぼす影響について実証的に検討を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 疲労き裂進展に対する抵抗性は T_g 以上の環境温度において大きく低下し, またリサイクルによって低下した。さらに, T_g 以上の環境温度とリサイクルによる場合劣化によりその低下は顕著となった。

(2) SEM による巨視的な破面解析より, 環境温度が T_g 以上では延性的な破面を呈しており, 繊維の抜けが多いことが認められた。このような破面形態はマトリックスの動的弾性率が T_g 以上で低下し, マトリックスが延性的になり繊維が抜けやすくなるためであることが理解された。

(3) SEM による微視的な破面観察より, 材料および環境温度の相違によって繊維とマトリックスの界面の接着性に相違が認められた。すなわち, リサイクル材, 環境温度が T_g 以上においてははく離が顕著であった。このことがき裂進展特性の低下の主な原因であると解釈された。

本研究の遂行にあたり, 試験片をご提供いただいた(株)バンドー化学, またご討論をいただいた(財)高分子素材センターに感謝の意を表す。

さらに, 本研究は茨城大学・サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(SVBL)の補助を得て行ったものである。

文 献

- (1) 鈴木秀人・ほか7名, 平成8年度, 高分子系新素材の試験・評価等補助事業報告書—プラスチック建材等の複合劣化編, (1997), (財)高分子素材センター.
- (2) 鈴木秀人・中村雅史・清友達志・幸原正志・原口忠男, 機論, **60**-580, A (1994), 2695-2700.
- (3) 鈴木秀人・中村雅史・清友達志・幸原正志・原口忠男, 機論, **61**-585, A (1995), 900-905.
- (4) 鈴木秀人・福永久雄・松村亜紀子・原口忠男, 機論, **62**-596, A (1996), 966-971.
- (5) 鈴木秀人・福永久雄・松村亜紀子・原口忠男, 機論, **62**-603, A (1996).
- (6) 鈴木秀人・岸正幸・中村雅史, 機論, **63**-602, A (1996), 2187-2192.
- (7) 鈴木秀人・松村亜紀子・福永久雄・原口忠男, 機論, **62**-603, A (1996), 2501-2505.
- (8) 福永久雄・松村亜紀子・愈勤・鈴木秀人, 機論, **63**-608, A (1997), 689-694.
- (9) 中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, **62**-600, A (1996), 1773-1778.
- (10) 中村雅史・鈴木秀人・原口忠男・渡辺裕, 機論, **63**-606, A (1997), 213-218.
- (11) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男, 機論, **63**-607, A (1997), 465-470.
- (12) 鈴木秀人・中村雅史・原口忠男・渡辺裕, 機論, **63**-608, A (1997), 695-701.
- (13) 矢ヶ崎隆義・木村雄二, 機論, **60**-571, A (1994), 606-612.
- (14) 駒井謙治郎・箕島弘二・山崎博司, 機論, **60**-579, A (1994), 2511-2517.
- (15) 納富充雄・宮川勉・岸本喜久雄・小泉亮, 機論, **59**-558, A (1993), 422-427.
- (16) 横田肇・浅野秀樹, 機論, **60**-569, A (1994), 166-170.
- (17) 山本良一, 工業材料, **45**-1 (1997), 1-4.
- (18) 草川紀久, 工業材料, **45**-1 (1997), 86-87.