リサイクル・繊維強化 PEEK 材の時間依存型疲労特性*

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

Time Dependent-Fatigue Property of Recycled Fiber-Reinforced PEEK

Junzhu WANG, Yuzo OKUNO, Masashi NAKAMURA,
Hideto SUZUKI^{*4} and Tadao HARAGUCHI^{**}Ibaraki University, Dept. of System Engineering,
Nakanarusawa Chou 4-12-1, Hitachi, Ibaraki, 316-8511 Japan

The time dependent-fatigue property of recycled fiber-reinforced PEEK was investigated. In particular, the influences of loading rate and recycling on this fatigue property of PEEK material were experimentally examined from a mesoscopic point of view. It was found that the fatigue properties of PEEK materials were dependent on loading rate and recycling, and the fracture mechanism showed creep behavior in the case of lower loading rate and recycled material. The fatigue fracture mechanisms of PEEK materials were divided into the following four types. Type I: Creep-Thermal Fatigue Damage; Type II: Creep-Mechanical Fatigue Damage; Type III: Thermal Fatigue Damage; Type IV: Mechanical Fatigue Damage.

Key Words: Reliability, Recycled-Reinforced Plastics, Fatigue at Elevated Temperature, Creep, Time Dependence, Loading Rate, Fractography, Glass Transition Temperature

1. 結 言

プラスチック材料は、金属材料に比べてクリープによる影響が大きいことが知られている。すなわち、金属材料では、力学的応答が本質的に時間因子に無関係であり、弾性(ばね)により整理される。しかしながら、プラスチック材料ではばね以外に粘性(ダッシュポット)が存在し、その力学的応答は明りょうな時間依存性、すなわちクリープ挙動を示す。さらに、プラスチック材料は低環境温度でも粘弾性挙動を有するためクリープの影響を無視することができない^{(1)~(5)}。しかしながら、実機での使用を考慮した場合、クリープと疲労がどのように重畳し複合劣化するのかは不明な点が多い。

著者らは、プラスチック材料の中でも格段に優れた耐熱性を有する PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)材に焦点を当て、熱と応力の複合劣化について検討を行っている。その結果、PEEK 材の疲労破壊機構には熱的疲労と力学的疲労の二つの破壊形態が存在す

ることを明らかにした^{(6)~(15)}。それらの二つの破壊形態は、粘弾性特性をモデル化したフォークトモデルで表すと図 1 の模式図のように整理される。すなわち、力学的疲労ではばねの影響が大きく、低応力により繰返し負荷に伴う自己発熱が小さいため脆性破壊を引き起こす。一方、熱的疲労ではダッシュポットの影響が大きく、高応力により自己発熱が大きいと延性破壊を引き起こす⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

さらに、PEEK 材が他のプラスチック材料に比べ優れたリサイクル性を有し、ライフサイクル設計に最も適した材料であることを明らかにした^{(18)~(20)}。

そこで本研究では、先進的な材料として期待される PEEK 材について、先で述べた二つの破壊形態とクリープとの関係について検討を加えた。特に、実機での使用を考慮し、疲労特性における負荷速度およびリサイクルの影響について、メゾスコピックな観点まで掘り下げ実証的研究を行った。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料 供試材料は、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を母材として重量率 30%(30 wt.%)の炭素短繊維(CF)で強化した材料(PEEK/CF)を用いた。なお、炭素短繊維は直径 7 μm 、初期長

* 原稿受付 1999 年 1 月 20 日。

^{*1} 正員、茨城大学大学院(〒316 8511 日立市中成沢町 4-12-1)。^{*2} 学生員、茨城大学大学院。^{*3} 正員、茨城大学工学部。

E mail: belltree@hit.ipc.ibaraki.ac.jp

さ 10 mm である。この材料から、V 材(バージンペレットから射出成形したもの)および R3 材(リサイクル 3 回の材料)の 2 種類の試験片を作成した。この R3 材は、V 材を粉碎したリサイクル原料を 100% 原料として、再射出成形したものを R1 材とし、以下これを 2 回繰返して作成した⁽²⁰⁾。

以上のように作成した射出成形板から、図 2 に示すようなダンベル型形状に機械加工した。なお、射出方

Table 1 Thermal properties of matrix PEEK

Matrix	PEEK
Glass transition temperature (K)	416
Thermal deformation temperature (K)	425
Melting point (K)	607

Table 2 Mechanical properties of PEEK/CF materials

	Elastic modulus $\times 10^4$ (MPa)	Tensile strength $\times 10^2$ (MPa)	Total elongation (%)
V	2.06	2.08	1.54
R3	1.70	1.75	2.02

Fig. 1 Fracture mechanisms of FRTP

Fig. 2 Shape and dimension of specimen

向は荷重方向に対して平行である。すなわち、繊維配向は表面層(スキン層)では荷重方向に対して平行であり、中央層(コア層)では垂直である。さらに、表 1 に PEEK 樹脂の主な熱的性質、表 2 に PEEK/CF の V 材および R3 材の主な機械的特性を示す。

2.2 高温疲労試験方法 高温疲労試験は、図 3 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組合わせたハイブリッドな高温疲労試験システムを用いて行った。なお、負荷荷重は応力比 0.1 の正弦波の片振り荷重であり、荷重制御で試験した。試験環境温度は樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以上の 433 K、負荷速度は 10 Hz、30 Hz の 2 種類である。さらに試験後、走査形電子顕微鏡 (SEM) を用いて、疲労破面解析を行った。

3. 実験結果

リサイクル・PEEK/CF 材の高温疲労試験結果を応力振幅 (S) と破断寿命 (N_f) との関係に整理し、図 4 に示す。なお、前報⁽⁶⁾における V 材 10 Hz の試験結

Fig. 3 Experimental apparatus for fatigue testing at elevated temperature

Fig. 4 Relationship between stress amplitude and number of cycles to failure (S - N curves)

果を実線で示す。図4より、本供試材の疲労特性には、負荷速度の影響による時間依存性およびリサイクルによる影響が認められる。まず、負荷速度の影響をみると、時間依存形疲労特性を呈することがわかる。すなわち、高負荷速度 30 Hz における疲労寿命は、V 材、リサイクル材ともに低負荷速度 10 Hz に比べて優れている。また V 材の長寿命域における 10 Hz と 30 Hz の疲労寿命は $N_f=10^7$ [cycle] 付近で収束する傾向があるのに対し、R3 材のそれは $N_f=10^6$ [cycle] を越えると両者に差が生じることがわかる。次に、リサイクルの影響についてみると、R3 材の疲労寿命は V 材のそれに比べて低下している。そこで4章では、これらの時間依存形疲労特性およびリサイクルの影響について、損傷メカニズムをメソスコピックな観点まで掘り下げて実証的に検討する。

4. 考 察

4.1 時間依存形疲労特性に係わるき裂発生寿命

一般に、 N_f を破断時間 (t) で整理したとき曲線が同一線上になる場合、この特性はクリープ因子により

支配されていることになる。そこで、 T_g 以上の高温環境下によるクリープの影響を考慮し、本材の図4に示した疲労特性の N_f を t で整理した。その結果を図5に示す。図5より、V 材および R3 材ともに 30 Hz と 10 Hz における寿命線図の差が小さくなっていることがわかる。このことから、本研究の時間依存形疲労特性は、クリープによる影響が関与しているものと示唆される。

さらに、疲労特性に現れるリサイクルの影響を検討するために、前報⁽²⁰⁾の V 材、R1 材、R3 材の環境温度が 433 K における高温疲労き裂進展試験の結果を図6に示す。図6より、疲労き裂進展に対する抵抗性にはリサイクルの影響が認められない。すなわち、3種類の材料がほぼ同一線上に重なっており、疲労き裂進展寿命は同じであることがわかる。このことから本材の疲労寿命の相違は主き裂発生までの寿命 (N_i) の相違に支配されることが示唆される。

そこで、V 材に関して S と N_i および N_f の関係を同一線図上に整理し、図7に示す。なお、(a)は高負荷速度、(b)は低負荷速度の結果であり、主き裂の発生基準長さ $a=1.0$ [mm] とした。図7より、本材の

Fig. 5 Relationship between stress amplitude and time to failure (S - t diagram)

(a) Higher loading rate (30 Hz)

Fig. 6 da/dN - ΔK curves

(b) Lower loading rate (10 Hz)

Fig. 7 Relationship between stress amplitude and number of cycles to crack initiation and its to failure

N_i には負荷速度による影響が認められた。すなわち、低負荷速度の N_i は疲労寿命 N_f とほぼ一致しているが、高負荷速度の N_i は N_f との差が大きい傾向を示した。これらの傾向は、R3材においても同様であった。

そこで、 N_i と N_f の関係をより明確にするため、 S と主き裂発生寿命比 (N_i/N_f) の関係に整理し、図8に示す。図8より、V材では高負荷速度の N_i/N_f が約75%、低負荷速度のそれが約90%であった。一方、R3材では高負荷速度の N_i/N_f がV材のそれよりも若干大きく約80%、低負荷速度の N_i/N_f がV材とほ

Fig. 8 Relationship between stress amplitude S and life ratio N_i/N_f

(a) V/Higher loading rate

(b) R3/Lower loading rate

Fig. 9 Scanning electron micrographs of fracture surface for V and R3 materials

ぼ同程度であった。

これらの結果より、高負荷速度の場合では疲労による影響が大きく、動的破壊によりき裂が徐々に進展する。一方、低負荷速度の場合では、クリープによる影響が大きく、主き裂が発生したと同時に破断に至ったものと考えられる^{(1)~(6)}。4・2節では、これらの現象を確かめるためメゾスコピックな破壊形態に焦点を当て検討を行う。

4・2 破壊形態に現れる時間依存性およびリサイクルの影響

4・2節では、SEMによる破面観察から破壊メカニズムを詳細に検討する。図9(a)にV材/高負荷速度、図9(b)にR3材/低負荷速度の $S=20$ [MPa] における疲労破面写真を示す。さらに、これらの観察結果の模式図を図10に示す。

図9, 10より、破壊形態においても負荷速度およびリサイクルの影響が認められ、図4の試験結果と相関性があるものと示唆される。すなわち、V材/高負荷速度の疲労破面は、樹脂の伸びが小さい脆性的な破面形態を呈しており、強化繊維に細かく小さな樹脂が付着している。一方、R3材/低負荷速度の疲労破面は、樹脂が毛羽立っているような延性的な破面形態を呈しており、強化繊維には樹脂の付着がほとんどない。なお、V材/低負荷速度とR3材/高負荷速度の疲労破面

Fig. 10 Schematic illustration of mesoscopic fracture surface

Fig. 11 Relationship between strain and loading rate

はV材/高負荷速度とR3/低負荷速度の中間的な破面形態を示していた。さらに、各供試材において、図1に述べたように応力振幅の高低により熱的・力学的疲労の破壊形態を示すことが確認された。4.3節では、以上のような疲労破面に現れる破壊形態の相違について、クリープ挙動に焦点を当て検討する。

4.3 疲労寿命に及ぼすクリープ挙動の検証 本研究では、試験片の最小断面積に一定の公称応力が印加され、荷重制御疲労試験が動的であることを除けば、応力印加方式が静的試験に属するクリープ試験の場合と同じであると考えられる⁽²¹⁾。そこで、クリープによる影響を調べるために、V材、R3材の同一疲労寿命における局所平均ひずみ(ϵ_{mean})の測定を行った。試験片の切欠部近傍にひずみゲージを貼り付け、負荷速度を0.1~30 Hzの負荷速度の範囲について、それぞれの負荷速度におけるひずみを測定した。その結果を図11に示す。なお、測定時の応力振幅は $S=10$ [MPa]、負荷の繰返し数は $N=10^5$ [cycle]とした。

Table 3 Aspect ratio of materials

V material	16.4
R3 material	12.9

図11より、同一疲労寿命における ϵ_{mean} は、負荷速度が20 Hz近辺で変曲点を有することがわかる。すなわち、V材およびR3材ともに負荷速度0.1~20 Hzの範囲における ϵ_{mean} は負荷速度の増加に伴って緩やかに減少(ほぼ一定値)するが、負荷速度20 Hz以上におけるそれは顕著に減少することがわかる。このことから、破壊形態もこの点を境に異なることが示唆される。すなわち、変曲点より低負荷速度側では、クリー

Fig. 12 Analysis of the fracture mechanism in FRTP

Fig. 13 Relationship between fatigue lives and fracture behavior

ブの影響による破壊、これより高負荷速度側では疲労の影響による破壊を呈するものと示唆される。

さらに、図 11 よりリサイクルの影響をみると、R3 材の ϵ_{mean} は V 材に比べて大きいことがわかる。この ϵ_{mean} に現れるリサイクルの影響は、リサイクル工程による平均繊維長の低下が考えられる。そこで、供試材中の繊維長の測定を行った。表 3 に平均繊維長からアスペクト比を算出した結果を示す⁽²⁰⁾。表 3 より、R3 材のアスペクト比は V 材のそれに比べて若干ではあるが低下していることがわかる。このことから、リサイクル材はアスペクト比、すなわち繊維長の低下によって負荷荷重に対する変形を抑制する抵抗力や強化繊維によるブリッジング効果が V 材に比べて小さくなるものと示唆される。すなわち、V 材に比べてクリープの影響を受けやすいものと考えられる。

4.4 時間およびリサイクル依存型疲労特性における損傷メカニズム 本材の信頼性に係わる主要因は疲労、クリープ、負荷速度、リサイクルの四つの因子である。そこで、これらの役割を模式図にまとめ、図 12 に示す。図 12 は、FRTP(繊維強化熱可塑性樹脂)の熱的疲労、力学的疲労、クリープの影響を総合的に示したものである。すなわち、FRTP は繰返し負荷を加えると必ず疲労とクリープが重畳する。このとき、繰返し負荷が大きいと材料の変形が大きいため自己発熱が大きく、破面が延性的な破壊形態を呈する、すなわち熱的疲労により損傷する。一方、繰返し負荷が小さいと材料の変形が小さいため自己発熱が小さく、破面が脆性的な破壊形態を呈する、すなわち力学的疲労により損傷する^{(6)~(14)}。さらに、4.2 節までの検討により高負荷速度の場合では疲労側の破壊、低負荷速度の場合ではクリープ側の破壊を呈する。また、リサイクルを行うことによりさらにクリープ側の破壊を受けやすくなる。

以上のことから、繊維強化熱可塑性樹脂の疲労破壊形態は、図 12 に示すように 4 種類の形態に細分類することができる。すなわち、

- I 型：クリープ・熱的疲労形損傷
- II 型：クリープ・力学的疲労形損傷
- III 型：熱的疲労形損傷
- IV 型：力学的疲労形損傷

である。これらの関係を踏まえ、本材の T_g 以上の高温環境下における疲労特性の時間依存性およびリサイクルの影響に係わる破壊メカニズムを模式図にまとめ図 13 に示す。

図 13 に示すように、本材の疲労特性は上記 I 型～IV 型によって分類することができる。例えば、疲労

特性が優れていた V 材/高負荷速度では短寿命側が III 型、長寿命側が IV 型となる。その他の条件は図 13 に示したとおりである。

さらに、これらの破壊メカニズムの観点からみると、低負荷速度側はクリープの影響が大きく、強化繊維の引抜けやき裂先端の鈍化現象が起こりやすくなる。加えて、リサイクル材ではリサイクル工程による平均繊維長の低下のために負荷荷重による変形を抑制できなくなる。これらの二つの主要因により疲労寿命が低下するものと考えられる。

以上のことから、本材を高温環境下で使用する場合は時間依存型疲労特性、すなわち上記 I 型～IV 型の破壊パターンを考慮し、寿命設計を行わなければならないことが示唆された。

5. 結 言

リサイクル・炭素繊維 PEEK 材を用いて、実機での環境負荷低減によるライフサイクル設計を考慮した寿命設計法の構築を検討した。特に、 T_g 以上の高温環境下での疲労寿命に及ぼす負荷速度およびリサイクルの影響について、メゾスコピックな観点まで掘り下げて実証的研究を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 本供試材の疲労特性には、負荷速度による時間依存性およびリサイクルによる影響が認められた。すなわち、高負荷速度 30 Hz における疲労寿命は、V 材、リサイクル材ともに低負荷速度 10 Hz に比べて優れていた。また、R3 材の疲労寿命は V 材のそれに比べて低下していた。

(2) 本材のき裂発生寿命 N_i には負荷速度による影響が認められた。すなわち、低負荷速度の N_i は疲労寿命 N_f とほぼ一致しているが、高負荷速度の N_i は N_f との差が大きい傾向を示した。

(3) SEM による破面観察から、破壊形態においても負荷速度およびリサイクルの影響が認められた。すなわち、V 材/高負荷速度の疲労破面は脆性的な破面形態を呈しており、強化繊維に樹脂が付着していた。一方、R3 材/低負荷速度の疲労破面は延性的な破面形態を呈しており、強化繊維には樹脂の付着がほとんどなかった。

(4) 同一疲労寿命における局所平均ひずみ ϵ_{mean} は、負荷速度が 20 Hz 近辺で変曲点を有することがわかった。このことから、変曲点より低負荷速度側の破壊形態はクリープの影響による破壊、これより高負荷速度側では疲労の影響による破壊形態を呈するものと示唆された。

(5) 繊維強化熱可塑性樹脂の疲労破壊形態は下記に示す4種類の形態に細分類することができる。すなわち、I型：クリープ・熱的疲労形損傷、II型：クリープ・力学的疲労形損傷、III型：熱的疲労形損傷およびIV型：力学的疲労形損傷である。

(6) 本材の高温環境下でのメカデザインでは、時間依存形疲労特性すなわち上記I形～IV形の破壊パターンを考慮し、寿命設計を行わなければならないことが示唆された。

本研究の遂行に当たり、茨城大学SVBL(サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー)および(財)化学技術戦略推進機構のご支援を受け、さらにバンドー化学(株)より多大な研究助成を受けたことに感謝の意を表す。

文 献

- (1) 国尾武, 固体力学の基礎, (1985), 37-262, 培風館.
- (2) 武田邦彦, エンジニアのためのプラスチック材料工学, (1997), 395-419, シグマ出版.
- (3) 大石不二夫, 高分子材料の耐久性, (1993), 97-107, 工業調査会.
- (4) 横堀武夫, 材料強度学, (1984), 242-269, 岩波全書.
- (5) 小林英男・中沢一, 固体の強度, (1986), 195-207, 共立出版.
- (6) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男, 機論, **64**-625, A (1998), 2339-2345.
- (7) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男・奥野雄三, 機論, **64**-621, A (1998), 1244-1250.
- (8) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕, 機論, **63**-612, A (1997), 1601-1606.
- (9) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男, 機論, **63**-607, A (1997), 465-470.
- (10) 鈴木秀人・ほか7名, 高分子新素材の複合劣化, (1998), 76-136, (財)化学技術戦略推進機構.
- (11) Lustiger, A., *J. Compos. Mater.*, **24** (1990), 522-544.
- (12) Sung Kyu HA, Quling-Wang, Fu-Kuo Chang, *J. Compos. Mater.*, **25** (1991), 334-374.
- (13) Biner, S. B. and Yukas, V. S., *Trans. ASME*, **111** (1989), 363-369.
- (14) Stanley, P., *Proc. of 9th Int. Conf. Exp. Mech.*, **2** (1990), 728-733.
- (15) Lang, R. W. Manson, J. A. J. *Mater. Sci.*, **22** (1987), 3576-3580.
- (16) 鈴木秀人, 材料試験技術, **36**-3 (1991), 188-195.
- (17) 梶山千里・高原淳, 新素材, No. 1 (1993), 50-55.
- (18) Reine Karlsson, *Proc. of International Conference on EcoBalance*, (1994), 228-233, Tuskuba Japan.
- (19) 鈴木秀人, 再生樹脂製品のメカデザインと信頼性保証, 日本機械学会第76期全国大会講演論文集, Vol. IV (1998 10), 455-456.
- (20) 渡辺裕・中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, **65**-638, A (1999), 掲載予定.
- (21) 加藤淳・半田浩一・成沢郁夫, 高分子論文集, **54**-5 (1997), 309-315.