リサイクル先進強化 PEEK の高温疲労き裂進展特性に及ぼす
疲労・クリープ相互作用*渡 辺 裕^{*1}, 中 村 雅 史^{*2}
原 口 忠 男^{*2}, 鈴 木 秀 人^{*2}Fatigue-Creep Interaction on Fatigue Crack Propagation Property
of Recycled Advanced-Reinforced PEEK at Elevated TemperatureYutaka WATANABE, Masashi NAKAMURA,
Tadao HARAGUCHI and Hideto SUZUKI^{*3}^{*3} Ibaraki University, Dept. of Engineering,
12-1, Nakanarusawa-cho 4-chome, Hitachi, Ibaraki, 316-8511 Japan

The influences of interaction between fatigue and creep have been studied for fiber-reinforced-PEEK (poly-ether-ether-ke-ton) materials at elevated temperature. Especially, the mechanism of complex deterioration by heat, stress and recycling process has been analyzed. Main results were as follows: (1) The resistance of crack propagation of recycled carbon-fiber-reinforced PEEK (CF material) was equal to that of the virgin material, on the other hand, the resistance of recycled glass-fiber-reinforced PEEK was lower than that of the virgin material. (2) Strain at notch tip increased remarkably with increasing number of cycles in fatigue process at elevated temperature. It was thought that the creep velocity was increased by decreasing of the elasticity modulus of PEEK matrix at the ultimate environmental temperature above glass transition temperature. (3) It was found that the carbon fibers were not broken by recycling process, but the glass fibers were broken by recycling process. So it was understood that the difference of resistance against fatigue crack propagation and creep due to kinds of reinforced fiber can be explained by the difference of fiber bridging effect. (4) It was suggested that the reliability of recycled plastic products would be improved by the control of meso-scope factor.

Key Words: Reliability, Recycled Reinforced Plastics, Fatigue at Elevated Temperature, Creep, Fatigue-creep Interaction, Fractography, Thermo Plastics, Glass Transition Temperature

1. 緒 言

近年, 地球環境問題および資源問題の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ている⁽¹⁾⁽²⁾. それに伴い, リサイクルプラスチック製品の信頼性保証すなわち環境共創形メカデザインの構築が技術課題となっている^{(3)~(13)}. 特に, プラスチックのリサイクル手法としてマテリアルリサイクルが注目され, 環境負荷低減を意図した材料の統合, リサイクルしやすい材料, すなわちエコマテリアルの選定やその開発, また廃棄物の再生材料化など材料技術の重要性がますます高くなっている⁽¹⁾.

一方, 各種機器の小形・軽量・高効率化に伴い, 高性能・多機能性を有するエンブラの開発は目覚ましいものがある. これらエンブラを用いた樹脂部品の使用環境温度はますます高温となり, 図1に示すようなマトリックス樹脂の弾性率が著しく低下するガラス転移

温度(T_g)以上の極限高温環境下において使用される場合が多くなっている⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. そのため, これらの樹脂部品の設計では常温における疲労信頼性^{(3)~(6)(16)~(23)}のみならず, T_g 以上の環境下における疲労・クリープ相互作用(FCI: Fatigue-creep interaction)の影響を考慮した高温疲労信頼性の把握が重要である^{(7)(8)(14)(15)(24)~(26)}. すなわち, 図2に示すような金属材料における明りょうな強度設計⁽²⁷⁾に対して, これらエンブラ製品においても明りょうな強度設計法を構築し, 長寿命領域における安全保証を確立する必要がある.

以上をかんがみて, 著者らは図3に示すようなエン

Fig.1 Relation between elastic modulus and ambient temperature

* 原稿受付 1998 年 10 月 20 日.

^{*1} 学生員, 茨城大学大学院 (〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1).

^{*2} 正員, 茨城大学工学部.

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

ブラの複合劣化⁽²⁾に係わるマテリアルリサイクル材の疲労き裂進展特性^{(3)~(6)}および高温疲労信頼性⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾の実証的な研究を行っている。特に、マテリアルリサイクル材の評価方法および改善方法についてメゾ構造因子に着目して検討している。

そこで本研究では、リサイクル性に優れた繊維強化 PEEK のメカデザインに係わる信頼性保証について熱、応力、リサイクル工程による複合劣化のメカニズムおよび疲労・クリープ相互作用の影響の解明について、メゾ構造尺度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.%) の炭素短繊維で強化した材料(CF 材)とガラス短繊維で強化した材料(gf 材)の 2 種類用意した。なお、炭素短繊維は直径 7 μm 、初期長さ 10 mm、ガラス短繊維は直径 10 μm 、初期長さ 3 mm である。さらに、それぞれの材料から V 材(バージンペレットから射出成形したもの)、R1 材(リサイクル 1 回の材料)および R3 材(リサイクル 3 回の材料)の 3 種類の試験片を作成した。これらのリサイクル材料は、V 材を粉砕したリサイクル原料を 100%原料として、再成形したものを R1 材とし、以下これを繰り返し順次 R n 材を得

る^{(3)~(8)}。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 4 に示すようなダンベル形試験片を作成した。なお、予き裂は射出方向に対して平行に付けた。また、試験片の繊維配向はスキン層(表面層)では荷重方向に垂直であり、コア層(板内部中央の層)では荷重方向に対して平行である。ここで、CF 材、gf 材の常温における機械的特性をそれぞれ表 1、表 2 に示す。

2.2 高温疲労き裂進展試験 高温疲労き裂進展試験は、コンパクトな高温槽、電気油圧式サーボ疲労試験機、リアルタイムで損傷過程を追跡できる赤外線放射温度測定装置を複合化し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⁽⁷⁾⁽⁸⁾。試験条件は、周波数が 10 Hz、応力比が 0.1 の正弦波の片振り荷重、環境温度が樹脂の T_g 以上(433 K)である。また、試験後 SEM による破面解析を行った。

3. 結果

PEEK をマトリックスとする CF 材と gf 材の V 材および R 材(R1 材、R3 材)を用いて、 T_g 以上の極限環境下における高温疲労き裂進展試験を行った。その結果をき裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係に整理し図 5 に示す。

図 5 の結果は、前報⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾の T_g 以下の環境下における実験結果と異なる傾向を示している。 T_g 以下の

Fig. 2 Mech.-design for metal materials

Fig. 3 Complex deterioration of recycled FRTP tree

Table 1 Mechanical properties of CF materials

	Elastic modulus $\times 10^4$ (MPa)	Tensile strength $\times 10^2$ (MPa)	Total elongation (%)
V	2.06	2.08	1.54
R1	1.91	1.97	1.76
R3	1.70	1.75	2.02

Table 2 Mechanical properties of gf materials

	Elastic modulus $\times 10^4$ (MPa)	Tensile strength $\times 10^2$ (MPa)	Total elongation (%)
V	0.98	1.64	2.64
R1	1.13	1.47	2.49
R3	0.95	1.40	2.76

Fig. 4 Shape and dimension of specimen (unit: mm)

環境下において、CF 材、gf 材ともに R 材の疲労き裂進展特性、すなわち疲労き裂進展への抵抗性(疲労き裂進展に対する抵抗性)は V 材とほぼ同程度であった。しかしながら、 T_g 以上の極限高温環境下において、gf 材では R 材の疲労き裂進展に対する抵抗性が V 材に比べ劣っていることがわかる。すなわち、CF 材では R 材の疲労き裂進展に対する抵抗性が V 材に比べてほぼ同程度であるのに対して、gf 材では R 材のそれが V 材に比べてき裂進展速度 $da/dN=10^{-8}$ レベルで約 20%劣っている。なお、gf 材では R1 材と R3 材の疲労き裂進展に対する抵抗性がほぼ同程度である。

Fig. 5 da/dN - ΔK diagram

(a) CF materials

(b) gf materials

Fig. 6 Weibull distributions of fiber length

そこで4章では、疲労き裂進展機構に及ぼす環境温度の影響を解明するため、メソスコピックな観点まで掘り下げて実証的に検討を行う。

4. 考 察

4.1 疲労き裂進展に及ぼすメゾ構造因子の影響

これまでの研究成果により、繊維強化プラスチック材はリサイクル工程による繊維破断が顕著であるため、R 材の疲労き裂進展に対する抵抗性は大きく低下することが明らかとなっている⁽³⁾⁻⁽⁸⁾。これらを考慮して各材料中の繊維長さを測定した。その結果をワイブル分布確率紙に整理し図6に示す。図6(a)はCF 材、(b)はgf 材の結果である。図6よりCF 材では R 材の繊維長は V 材に比べほとんど変化がないのに対して、gf 材では R 材の繊維長は V 材に比べ短い繊維が増加していることがわかる。これは、炭素繊維は高強度、高弾性率を有するため成形工程において破断され難いが、ガラス繊維は炭素繊維に比べ機械的特性に劣り破断されやすいためであると考えられる⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

そこで、疲労き裂進展特性に及ぼす強化繊維の影響を検討するため、SEM による破面解析を行った。図7にCF 材、図8にgf 材におけるコア層の破面写真を

(a) V material

(b) R3 material

Fig. 7 Fracture surface of PEEK/CF materials with using by SEM

示す。なお、(a)はV材、(b)はR3材の破面写真である。図7より、CF材の疲労破面はリサイクルによる影響が認められない。すなわち、V材、R材ともに樹脂がやや延びており強化繊維が抜け出ている同様な破壊形態を呈している。このことから、V材とR材ともにブリッジング効果が比較的良好に働いているものと示唆される。

一方、図8のgf材の疲労破面はリサイクルによる影響が認められる。すなわち、V材およびR材ともに樹脂の伸びや樹脂とガラス繊維のはく離が認められるが、V材では繊維が抜け出ているものが多いのに

(a) V material

(b) R3 material

Fig. 8 Fracture surface of PEEK/gf materials with using by SEM

Fig. 9 Fracture surface of PEEK/CF (V material) materials at 293 K with using by SEM

対し、R材では繊維の破断が多く認められる。このことから、gf材ではリサイクルによる繊維長の低下によって、強化繊維によるブリッジング効果が小さくなることが示唆される。

以上のことから、き裂進展に対する抵抗性に及ぼす強化繊維種類の影響は、リサイクル工程での強化繊維の破断の程度によるところが大きいものと考えられる。

4.2 極限高温下における破壊形態とひずみの関係

図9に常温のCF材(V材)におけるコア層の破面写真を示す。図9より、本図の疲労破面は図7で示した T_g 以上の極限高温環境下の場合に比べて、樹脂の伸びが小さく強化繊維が抜き出た脆性的な破壊形態である。このような破面の様相は、gf材においても同様であった。

Fig. 10 Dynamic viscoelasticity

Fig. 11 Relation between elastic modulus and temperature

Fig. 12 Relation between strain and number of cycles

そこで、これらの破壊形態に及ぼす環境温度の影響を調べるため動的粘弾性特性の測定を行った。その結果を図 10 に示す。なお試験周波数はき裂進展試験と同様の 10 Hz とした。図 10 より、動的弾性率(E')は CF 材, gf 材ともに T_g 以下では一定値を呈しているが、 T_g を境にしてそれ以上の温度になると急激に減少している。この傾向は図 11 に V 材(CF 材, gf 材)の引張弾性率と温度との関係と同様である。

さらに、V 材について T_g 以上の極限高温環境下でのき裂先端極近傍におけるひずみの測定を行った。その結果を負荷繰返し数 N とひずみの関係に整理して図 12 に示す。なお、ひずみの値は平均応力時のものである。図 12 より、ひずみの大きさは環境温度により異なることがわかる。すなわち、 T_g 以上の極限高温環境下における疲労過程では、応力繰返し数の増加および時間の増加に伴ってき裂先端部のひずみが T_g 以下の場合と比べて顕著に増加している。これは、 T_g 以上の環境下ではマトリックスの粘弾性効果すなわち弾性率の低下によりクリープ速度が増加したためであると考えられる。

Fig. 13 Temperature rising ΔT curves

また、強化繊維の種類によってひずみの大きさが異なる。すなわち、 T_g 以上と T_g 以下のひずみの差は CF 材では小さく、gf 材ではその差が大きい。このことから T_g 以上の環境下ではメゾ構造因子の効果が顕著に発現することが唆される。すなわち CF 材では炭素繊維のリサイクルによる破断が少ないため、ブリッジング効果が有効に作用するのに対し、gf 材では繊維破断が多いためブリッジング効果が小さい。このため T_g 以上の極限環境下では、CF 材と gf 材とで疲労き裂進展に対する抵抗性およびクリープ速度に及ぼすリサイクルの影響に相違が生じることが考えられる。

このことは、疲労き裂先端部の温度上昇の測定結果からも伺える。図 13 に疲労き裂先端部の開口量と温度上昇との相関性を考慮して⁽⁶⁾、赤外線放射温度計によりき裂先端部の温度測定を行った結果を示す⁽²³⁾。CF 材および gf 材の V 材, R3 材の測定結果をき裂先端部温度上昇 $\Delta T (=T_m - T_r)$ と応力拡大係数範囲 ΔK との関係に整理した。ここで、 T_m はき裂先端部での最高温度、 T_r は環境温度である。図 13 より、CF 材の温度上昇は gf 材に比べて小さいことがわかる。さらに、CF 材の温度上昇は V 材と R3 材がほぼ一致しているのに対して、gf 材の温度上昇は R3 材が V 材に比べ高くなっている。そこで 4・3 節では、以上の知見に基づいて本材の疲労き裂進展のメカニズムをメゾスコピックな観点から詳細に検討する。

4・3 疲労き裂進展メカニズムに及ぼす疲労・クリープ相互作用の影響 4・2 節までの結果より、 T_g 以下および T_g 以上の環境下および強化繊維種類による疲労き裂進展のメカニズムの相違は、図 14 に模式図を示すように疲労・クリープの相互作用に対する抵

Fig. 14 Schematic illustration of crack propagation mechanism above T_g and below T_g

抗力の差の相違として現れることが考えられる。すなわち、CF/R 材はリサイクル工程での繊維破断が少ないため、炭素繊維のブリッジング効果が比較的良好に作用して、繰返し応力によるき裂の開口およびクリープ速度の増加を抑える。そのため、CF/R 材の疲労き裂進展に対する抵抗性は V 材とほぼ一致する。一方、gf/R 材はリサイクル工程での繊維破断が多いため、ガラス繊維のブリッジング効果の作用が小さく、き裂の開口およびクリープ速度の増加を抑制する効果が小さい。そのため、gf/R 材の疲労き裂進展に対する抵抗性は V 材と比べて大きく低下したものと示唆される。

一方、 T_g 以下の環境下では CF 材、gf 材ともにブリッジング効果が良好に作用し、さらにクリープの影響が小さいため、R 材の疲労き裂進展に対する抵抗性は V 材と比べてほぼ同程度になったものと考えられる。

以上のことから、 T_g 以上のような極限高温環境下ではクリープ速度が増加し、メゾ構造因子である強化繊維の種類や形状が疲労信頼性に大きく影響を及ぼすことが示唆される。そのため、強化繊維の最適化制御が信頼性保証の向上に最も有効であると理解される。すなわち、強化繊維は溶融成形時のせん断ひずみにより破断し繊維長が低下すると言われていることから、リサイクル成形工程において低速・低圧混練、低せん断ひずみ速度領域での可塑化、緩圧縮スクリュウなど必要な最小エネルギーによる設計が必要である。さらには、ガラス繊維よりも炭素繊維のように高靱性・高強度を有する強化繊維を選定する必要がある。

5. 結 言

リサイクル性に優れた強化繊維 PEEK の信頼性保証に係わる熱、応力、リサイクル工程による複合劣化のメカニズムおよび疲労・クリープ相互作用の影響の解明について、メゾ構造尺度まで掘り下げ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) T_g 以上の極限高温環境下でのき裂進展特性は、炭素繊維強化 PEEK 材(CF 材)では V 材と R 材が同程度であった。一方、ガラス繊維強化 PEEK 材(gf 材)ではき裂進展速度 $da/dN=10^{-8}$ レベルで比較すると R 材は V 材に比べ約 20%低下していた。

(2) T_g 以上の極限高温環境下における疲労過程では、応力繰返し数の増加および時間の増加に伴ってき裂先端部のひずみが T_g 以下の場合と比べて顕著に増加した。これは、 T_g 以上の環境下ではマトリックスの粘弾性効果すなわち弾性率の低下によりクリープ

速度が増加したためであると考えられる。

(3) T_g 以上の環境下ではメゾ構造因子の効果が顕著に発現することが明らかとなった。すなわち CF 材では炭素繊維のリサイクルによる破断が少ないため、ブリッジング効果が有効に作用するのに対し、gf 材では繊維破断が多いためブリッジング効果が小さい。このため T_g 以上の極限環境下では、CF 材と gf 材とで疲労き裂進展に対する抵抗性およびクリープ速度に及ぼすリサイクルの影響に相違が生じる。

(4) T_g 以上で使用する樹脂製品の信頼性評価においては、疲労およびクリープによる相互作用を考慮しなければならないことが示唆された。さらに、メゾスコピックな因子の最適化制御によって、これらの影響を低減でき、リサイクル樹脂製品の信頼性の向上が期待されるものと示唆された。

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)とバンドー化学(株)の支援を受けたことに對し感謝の意を表す。また、本研究に對し、(財)化学技術戦略推進機構高分子複合劣化調査委員会にご討論をいただいたことに對し感謝の意を表す。

文 献

- (1) 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 期全国大会講演会ワークショップ, 講演論文集, IV(1998-10), 455-456.
- (2) 鈴木秀人・ほか 7 名, プラスチック等の複合劣化, (財)化学技術戦略推進機構, (1998-3).
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 渡辺裕・中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, **64** 624, A(1998), 2133-2138.
- (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・奥野雄三・原口忠男, 機論, **64** 619, A(1998), 590-596.
- (9) 中藤正徳・荒川民雄, 工業材料, **37**-6(1989), 61-65.
- (10) 牧原正幸, 工業材料, **43**-13(1995), 60-64.
- (11) 駒持潔・高橋淳, 機誌, **99**-929(1996), 281-285.
- (12) Karlsson, R., *Proc. of International Conference on EcoBalance '94*, (1994), 228-233.
- (13) Richter, H. and Brandt, J., *Engineering Materials Handbook*, (1990), 153-156, ASM.
- (14) 中村雅史・鈴木秀人・原口忠男・渡辺裕, 機論, **63** 606, A(1997), 213-218.
- (15) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男, 機論, **63** 607, A(1997), 465-470.
- (16) 駒井謙治郎・箕島弘二・山崎博司, 機論, **60**-579, A(1994), 2511-2517.
- (17) 納富充雄・宮川勉・岸本喜久雄・小泉亮, 機論, **59**-558, A(1993), 422-427.

- (18) 草川紀久, 工業材料, **45**-1(1997), 86-87.
 - (19) Lustiger, A., *J. Compos. Mater.*, **24** (1990), 522-544.
 - (20) Ha, S. K., Wang, Q. and Chagn, F., *J. Compos. Mater.*, **25**(1991), 334-374.
 - (21) Biner, S. B. and Yukas, V. S., *Trans. ASME*, **111**(1989), 363-369.
 - (22) Stanley, P., *Proc. of 9th Int. Conf. Exp. Mech.*, **2** (1990), 728-733.
 - (23) Lang, R. W., *J. Mater. Sci.*, **22**(1987), 3576-3580.
 - (24) 松田憲昭・市川国弘・福田嘉男・吉成明・鳥谷始, 日本ガスタービン学会誌, **23**-89(1995), 84-91.
 - (25) 山内雅文・猪狩敏秀・松原俊郎・瀬戸口克哉, 材料, **39**-442(1990), 965-969.
 - (26) 宮原光雄・時政勝行, 材料, **39**-442(1990), 970-975.
 - (27) 日本材料学会編, 疲労設計便覧, (1992), 405-408.
-