リサイクル・PA 66 材の Tg 以上の環境下での 高温疲労き裂進展特性に及ぼす負荷速度の影響*

原 口 忠 男^{*1}, 中 村 雅 史^{*1}, 鈴 木 秀 人^{*1}

Influence of Loading Rate on Fatigue Crack Propagation Property of Recycled PA 66 Material at High-Temperature above Tg

Tadao HARAGUCHI^{*2}, Masashi NAKAMURA and Hideto SUZUKI

^{*2} Department of System Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University,
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki, 316-8511 Japan

In this study, high temperature fatigue crack propagation test of the engineering plastic material was carried out in order to clarify the effect of loading rate on the fatigue crack propagation property at the high temperature environment above Tg. Then, failure mechanism and loading rate dependence were evaluated. (1) The resistance against the crack propagation at 30 Hz that was high-loading rate was more excellent than that at 10 Hz and 3 Hz which was low-loading rate. And, the resistance against the crack propagation at 10 Hz was equivalent to that at 3 Hz. (2) The resistance against the crack propagation of R1 material remarkably decreased in comparison with that of virgin material. However, the resistance against the crack propagation of R3 material was almost equal to that of R1 material. (3) From the fractography using SEM the fracture surface at high loading rate was a brittle form, and the effect by the fatigue was big. In the meantime, that at low loading rate was a ductile form, and it seemed to overlap fatigue and creep. The viscoelastic effect of the matrix seems to remarkably appear in the fracture surface at low loading rate. (4) It was proven that the process zone dimension and the reinforced fiber length influenced the difference between fatigue crack propagation mechanism at the high loading rate and that at the low loading rate.

Key Words: Fatigue, Reliability, Crack Propagation Property, Engineering Plastics Creep, Viscoelastic Property, Fractography, Recycle

1. 緒 言

プラスチック材料は、金属材料に比べ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低環境温度でも粘弾性挙動を有する、すなわち、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。そのため、プラスチック材料はクリープの影響を無視することができない^{(1)~(3)}。しかしながら、機械部品での使用を考慮した場合、疲労とクリープがどのように重畳し複合劣化するのかが不明な点が多く、これらの現象の解明と高精度の寿命予測法の確立は重要な課題となっている^{(5)~(11)}。

著者らは、優れた耐熱性を有する FRTP(繊維強化熱可塑性樹脂)材である PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)材に焦点を当て、熱と応力およびリサイク

ルによる複合劣化について検討を行っている。その結果、PEEK 材は他のプラスチック材料に比べて極めて優れたリサイクル性を有し、さらに、そ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^{(12)~(17)}。それら二つの破壊形態は、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、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、高応力により自己発熱が大きいため延性破壊を引き起こす。これらの破壊形態は粘弾性特性に起因するものである。

このような状況をかながみて本研究では、Tg 以上の高温環境下におけるエンブラ材の疲労き裂進展特性に及ぼす負荷速度の影響に着目して、高温疲労き裂進展試験を実施し負荷速度依存性および破壊形態の検討を試みた。すなわち、一般的に用いられているエンブラであるガラス繊維(gf)強化 PA 66 を取り上げ、高温、応力、負荷速度、リサイクルを因子とする複合劣化について、これらがき裂進展特性に及ぼす影響について、メゾスコピックな破壊機構まで掘り下げて、実証的研究を行った。

* 原稿受付 2001 年 10 月 19 日。

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

E-mail: T.Haraguchi@dse.ibaraki.ac.jp

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材料 供試材料はナイロン 66 (PA 66) を母材として重量率 45% (45 wt.%) のガラス短繊維 (gf) で強化した材料を用意した。なお、ガラス短繊維は直径 10 μm 、初期長さ 3 mm である。さらに V 材 (バージンペレットから射出成形したもの)、R1 材 (リサイクルを 1 回行ったもの)、R3 材 (リサイクルを 3 回行ったもの) 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 材を粉碎したリサイクル原料 V* 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 2 に示す切欠きを有するダンベル型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、試験片の繊維配向は、スキン層 (表面層) では荷重方向に平行であり、コア層 (板内部中央の層) では荷重方向に対して垂直である。さらに、表 1 に本供試材の熱的性質、表 2 に機械的特性を示す。

2.2 疲労き裂進展試験方法 高温疲労き裂進展試験は、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複合化した高温疲労試験システムを用いて行った。また、負荷波形は、応

力比が 0.1 の正弦波の片振り荷重を負荷し、負荷速度は 30 Hz、10 Hz、3 Hz の 3 種類を設定した。試験環境温度は樹脂のガラス転移温度 (339 K) 以上の 373 K とした。なお、試験片表面のき裂の長さはデジタルマイクロスコープにより 0.1 mm の精度で測定した。さらに、試験後、破断した試験片に対して SEM による破面観察およびデジタルマイクロスコープによる表面観察を行った。

3. 実験結果

PA 66 をマトリックスとするガラス繊維強化材について、メカデザインに係わる信頼性保証として、30 Hz、10 Hz および 3 Hz のそれぞれ異なる 3 種類の負荷速度で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 の関係に整理して図 4 に示す。それぞれ V 材、R1 材および R3 材の環境温度が T_g 以上の 373 K における試験結果である。また、き裂進展速度 $da/dN = 1 \times 10^{-8}$ [m/cycle] における ΔK 値を図 5 に示す。図 4 および図 5 より、き裂進展特性は負荷速度に依存していることがわかる。すなわち、比較的低負荷速度である 10 Hz と 3 Hz におけるき裂進展に対する抵抗性はほぼ

Table 1 Thermal properties of matrix PA 66

Glass transition temperature (K)	339
Thermal deformation temperature (K)	353
Melting point (K)	533

Table 2 Mechanical properties of PA 66 materials

	Elastic modulus $\times 10^4$ (MPa)	Tensile strength (MPa)	Total elongation (%)	Yield stress at 373K (MPa)
V	1.4	210	3.2	57
R1	1.3	195	3.3	46
R3	1.2	172	3.6	39

Fig. 1 Fracture mechanisms of FRTP

Fig. 2 Shape and dimension of specimen

Fig. 3 Schematic of system of fatigue crack propagation test

Fig. 4 da/dN - ΔK curves Fig. 5 Relationship between number of recycling and stress intensity factor range ΔK at $da/dN=10^{-8}$ [m/cycle]

(a) 30 Hz

(b) 3 Hz

Fig. 6 Fracture surface of V material at the skin layer

同様であることがわかる。これに対し、高負荷速度である 30 Hz におけるき裂進展に対する抵抗性は、低負荷速度の 10 Hz, 3 Hz のそれと比べ、優れている。また、リサイクルの影響について見てみると、リサイクル材である R1 材, R3 材は V 材に比べてき裂進展に対する抵抗性は低下しているが, R1 材と R3 材の抵抗性は負荷速度の大小にかかわらずほぼ同程度である。そこで、このような本供試材の信頼性保証に係わるき裂進展特性をメゾスコピックな観点まで掘り下げて考察する。

4. 考 察

4.1 SEM による破面解析 4.1 節では, SEM による破面観察から疲労き裂進展特性を検討するため, 図 6 に V 材のスキン層, 図 7 に R3 材のスキン層の破面写真を示す。それぞれ (a) は 30 Hz, (b) は 3 Hz の写真である。図 6, 7 より負荷速度の高低およびリサイクルによって疲労破面形態に相違が認められる。すなわち、まず、高負荷速度の 30 Hz における V 材と R3 材の破面を比較すると、両者はともにマトリックスは脆性的で平坦であり、強化繊維は若干 R3 材のほうが引抜けが目立つものの、破断されているものが多い。一方、低負荷速度の 3 Hz における破面を比較すると、V 材ではマトリックスは凹凸の大きい破面形態を呈しており、30 Hz の場合と比較して延性的で

(a) 30 Hz

(b) 3 Hz

Fig. 7 Fracture surface of R3 material at the skin layer

ある。強化繊維は露出しているものが多く、引抜かれた様相が伺える。R3 材の破面においては、上記の様相が顕著に現れている。このことから、30 Hz においては脆性的であり、疲労による破壊形態を呈し、3 Hz においては延性的であり、疲労とクリープが重畳する破壊形態を呈することが示唆される。すなわち、低負荷速度の場合にはマトリックスの粘弾性の効果が顕著に現れるものと考えられる。また、リサイクル回数にかかわらず 10 Hz の破面は 3 Hz のそれと同様で、負荷速度にかかわらず R1 材の破面は R3 材の破面と同様な破面を呈していることが認められた。そこで 4・2 節ではき裂先端近傍における損傷形態に及ぼす負荷速度の影響について検討する。

4・2 き裂進展特性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 材の負荷を一定時間加えた条件における局所平均ひずみ(ϵ_{mean})の測定を行った。試験片の切欠き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 8 に示す。なお、測定時の応力振幅は $S=10$ [MPa]、負荷を加えた時間は 1 時間とした。図 8 より、負荷を一定時間加えた条件での ϵ_{mean} は、V 材、R1 材および R3 材ともに負荷速度が大きくなるに従って徐々に小さくなっていることがわかる。このことから、破壊形態も負荷速度によって異なることが示唆される。すなわち、低負荷速度側ではクリープの影響による破壊、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。

Fig. 8 Relationship between strain and loading rate

さらに、リサイクルの影響をみてみると、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によることが考えられる。そこで、材料内のガラス繊維の長さについて測定した。樹脂を加熱消去して残った繊維に関して顕微鏡でその長さを測定した。その結果、平均繊維長は V 材では 332 μm 、R1 材では 256 μm 、R3 材では 241 μm であった。これより、リサイクル回数を経るごとに繊維長が短くなることがわかる。しかしながら、R1 材と R3 材の平均繊維長はほぼ同程度であった。これは繊維のアスペクト比が繊維が破断しない臨界アスペクト比より小さくなったものと考えられる。このことから、リサイクル材は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・3 プロセスゾーンの寸法と負荷速度依存性との関係

図 4 が示すように負荷速度の違いによる試験

(a) 30 Hz

(b) 3 Hz

Fig. 9 Photograph of observation result of the crack in the test piece surface using the microscope

は単なる加速試験ではなく、負荷速度による影響とリサイクルによる影響がき裂進展特性に大きく係わり合ってくることが示唆される。そこで4・3節では、プロセスゾーン、すなわちき裂進展挙動に直接係わるき裂先端部の応力場(き裂先端から塑性域相当の遷移区間)に注目し検討を行った。図9にき裂進展過程における試験片表面のき裂先端部の損傷領域をデジタルマイクロスコープにより観察した結果を示す。図9はV材の(a)30 Hz、(b)3 Hzの写真である。図9よりき裂先端部近傍には、白化領域が形成されることがわかる。この白化は樹脂の割れや樹脂と繊維の界面のはく離により発生したメゾき裂により形成されるものと考えられる。ここで、負荷速度の高低によって白化領域の大きさに相違が認められる。すなわち、30 Hzの白化領域は小さく、一方3 Hzのそれは大きい。また、3 Hzの場合では、この領域内に微小き裂が多数観察され、この微小き裂に伴って主き裂の分岐が認められる。このことから、プロセスゾーンの大きさは低負荷速度のほうが大きくなることが示唆される。また、これらのき裂進展の相違が破面形態の相違にも現れたものと考えられる。

そこで、これらの損傷領域の大きさを線形破壊力学に基づいて定量的に評価した。線形粘弾性体における応力と変位に関する問題は、一般にVolterraの対応原理を用いて考えられる。すなわち、弾性定数を別にすれば弾性理論の問題の解の形と対応する粘弾性体の問題の解の形は同じになる⁽¹⁹⁾。そこで、次式を適用し

(1)クリープ破壊のプロセスゾーン P_c 、(2)疲労破壊のプロセスゾーン P_f の寸法を算出した^{(20)~(23)}。

$$P_c = (1/\pi) \times (K/\sigma_{ys})^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$P_f = (1/\pi) \times (\Delta K/2\sigma_{ys})^2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで σ_{ys} は表1に示した環境温度が373 Kにおける降伏応力であり K および ΔK の値は図4より得られた値を代入した。このときの式(1)、(2)の算出結果を表3に示す。さらに、図9上に表3による P_f の範囲(点線で囲んでいる範囲)および P_c の範囲(一点鎖線で囲んでいる範囲)を示す。これより、30 Hzの場合では P_f の範囲と白化領域がほぼ一致し、3 Hzの場合では P_c の範囲と白化領域がほぼ一致することがわかる。このことから、高負荷速度では疲労型破壊、低負荷速度ではクリープ型の破壊を呈することが示唆される。

そこで、4・4節ではこのプロセスゾーンの寸法と破

Table 3 Size of process zone at fatigue fracture and creep fracture estimated by equation (1) and (2)

		Fatigue process zone (μm)	Creep process zone (μm)
30Hz	V	147	728
	R1	165	815
	R3	160	791
3Hz	V	141	698
	R1	155	768
	R3	179	884

Fig. 10 Relationship between fatigue crack propagation mechanism and process zone

壊のメカニズムについて深く考察する。

4.4 高温環境下におけるリサイクル・負荷速度に係わる破壊機構の解明 FRTP のリサイクル材は、成形工程による強化繊維の破断が顕著であることが明らかとなっている。4.3 節で算出したプロセスゾーンの大きさと強化繊維の長さとの関係がき裂進展に大きな影響を及ぼしていると考えられる。そこで、プロセスゾーンとき裂進展メカニズムの関係を模式図に整理して図 10 に示す。図 10 はスキン層のき裂進展メカニズムのみを示している。これは、本材料のスキン層とコア層の厚さの比率が 2:1 であり、コア層における樹脂と繊維の界面はく離や樹脂の破壊に比べて、スキン層の垂直繊維によるブリッジング効果の影響がき裂進展に対する抵抗性に大きく影響を及ぼすものと考えられるためである。図 10 より、高負荷速度の場合はプロセスゾーンおよび白化領域が小さく、メゾき裂の発生が少ない。そのため、疲労き裂は比較的まっすぐに進展する。さらに、プロセスゾーンの寸法は強化繊維の長さよりも小さいため、繊維によるブリッジング効果が期待される。このため疲労き裂は強化繊維を破断して進展し、破面は平坦で脆性的な様相を呈するものと考えられる。

一方、低負荷速度の場合はクリープによる影響が大きく、プロセスゾーンおよび白化の領域が大きくなり、メゾき裂の発生が多い。さらに、プロセスゾーンの寸法は強化繊維の長さよりも大きい場合、プロセスゾーンが強化繊維を覆ってしまう。これにより、繊維と樹脂間の界面はく離が起こりやすく、強化繊維の引抜けが多くなる。そのため疲労き裂はメゾき裂の連結や、き裂分岐を伴ってジグザグに進展し、破面は凹凸の大きい延性的な形態を呈することが考えられる。さらに、リサイクルの影響により R 材では繊維長が短くなることに加えて、プロセスゾーンの寸法も大きくなる。このため繊維の引抜きが多く、延性的な破壊形態の様相が顕著に現れるものと示唆される。このことから、R 3 材/3 Hz の場合は疲労き裂進展に対する抵抗性が顕著に劣化したものと考えられる。

以上のことから、強化樹脂製機械製品を設計する際には、粘弾性特性に起因した負荷速度の寿命に及ぼす影響を考慮しなければならないことが示唆された。

5. 結 言

強化樹脂製機械製品の環境調和形メカデザインの構築を目的として、リサイクル・ガラス繊維強化 PA 66 の Tg 以上の高温環境における疲労き裂進展試験を行った。特に、本材のメカデザインに係わる信頼性保証

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。得られた結果は、以下のとおりである。

(1) 高負荷速度の 30 Hz のき裂進展に対する抵抗性は、低負荷速度の 10 Hz、3 Hz の場合に比べて優れていた。また、10 Hz と 3 Hz のき裂進展に対する抵抗性は同程度であった。

(2) き裂進展に対する抵抗性は、V 材から R 1 材では顕著に低下するが、R 1 材から R 3 材においてはほとんど低下しなかった。これは、R 1 材と R 3 材の繊維長さが同程度であることに起因する。リサイクル回数を経ても繊維が破断する臨界アスペクト比より短くなってしまうからである。

(3) SEM 観察結果により高負荷速度においては脆性的な疲労による破壊形態であり、低負荷速度においては延性的な疲労とクリープが重畳する破壊形態であることが示唆された。すなわち、低負荷速度の場合にはマトリックスの粘弾性の効果が顕著に現れるものと考えられる。

(4) 高負荷速度の場合の破壊形態と低負荷速度の破壊形態の相違はプロセスゾーン寸法と強化繊維長さに影響される。すなわち、高負荷速度の場合はプロセスゾーンが小さく、メゾき裂の発生が少ない。このため疲労き裂は比較的まっすぐに進展し、脆性的な形態を呈する。低負荷速度の場合は、プロセスゾーンが大きくメゾき裂の発生が多い。このため凹凸の大きい延性的な形態を呈する。

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)の支援を受けたことに對し感謝の意を表す。また、資料の提供等でご協力をいただいたバンドー化学(株)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) 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。
- (5) Malmeisters, A., Inst. Polymer Mechanics, Compos. Prop. Appl., (1993), 93-98。
- (6) Hank, S. and Hwang, W., Adv. Compos. Mater., 2-1 (1992), 29-50。
- (7) Teon, S. H., ASTM, Spec. Tech. Publ., 1173 (1994), 77-86。
- (8) 駒井謙治郎・箕島弘二・田中和人・保仙裕, 機論, 67-655, A (2001), 574-579。
- (9) 関根尚之・米森利明・中田政之・宮野靖・Stephen W.

- Tsai, 機論, 66-652, A (2000), 2176-2182.
- (10) 邱建輝・川越誠・水野渡・森田幹郎, 機論, 66-645, A (2000), 875-882.
- (11) 日下貴之・北條正樹・黒川知明・落合庄治郎, 機論, 64-622, A (2000), 1625-1631.
- (12) 渡辺裕・中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, 65-638, A (1999), 2106-2112.
- (13) 王俊柱・奥野雄三・中村雅史・鈴木秀人・原口忠男, 機論, 65-637, A (1999), 1928-1936.
- (14) 渡辺裕・中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, 65-634, A (1999), 1383-1389.
- (15) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男, 機論, 64-625, A (1998), 2339-2345.
- (16) 渡辺裕・中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, 64-624, A (1998), 2133-2138.
- (17) 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.
- (18) 加藤淳・半田浩一・成沢郁夫, 高分子論文集, 54-5 (1997), 309-315.
- (19) L.M. カチャノフ (大橋義夫訳), 破壊力学の基礎, (1977), 245-255, 森北出版(株).
- (20) (社)日本材料学会, 材料強度学, (1998), 65-73.
- (21) 小林英男, 破壊力学, (1997), 88-112, 共立出版(株).
- (22) 阿部安秀・中川健治・岡千裕, 材料, 47-2 (1998), 161-168.
- (23) 水野渡・川越誠・邱建輝・森田幹郎, 高分子材料, 52-7 (1995), 445-451.
-