「新しい繊維の測定技術とその応用」特集

高分子材料の疲労過程における動的粘弾性測定に基づく
疲労挙動の解析

梶山 千里・高原 淳

1. はじめに

高分子や金属材料が繰り返し変形を受け続けると、静的な荷重の場合には破壊を起こさない程度の応力や変形でも材料が破壊に至る場合があり、この現象を疲労と呼ぶ。近年、高分子材料は種々の工業材料や構造材料に用いられている。特に、高分子配向物の疲労破壊はタイヤ、ベルト、ホースなどの繊維/ゴム複合体、あるいはFRPに代表される繊維強化複合高分子材料などにおいて大きな問題となっている¹⁻³⁾。これら材料の力学的(機械的)耐久性は疲労寿命を意味することが多く、材料の安全性の確保という点からも疲労機構の解明が重要となる。

従来の高分子材料の疲労強度は繰り返し変形あるいは応力と疲労寿命との関係をプロットするS-N曲線で記述されてきた⁴⁾。さらに光学顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡(SEM)を用いた疲労破断面観察法を併用し、疲労様式を判別してきた⁵⁾。高分子配向物の疲労挙動の解析法として、何回かの繰り返し応力の負荷により不安定なクラックが発生したときに破壊が生ずるとしたクラック核生成の理論がPrevorsekらによって提案されている。種々の繊維に対し、理論に基づく計算曲線と実測のS-N曲線が良く対応することが報告されている⁶⁾。しかしながら従来の疲労に関する研究の大部分は高分子に特有な性質である粘弾性特性の疲労過程中的変化にはほとんど注目していない。本稿では、著者らが提案している高分子材料の疲労過程における動的粘弾性変化を基礎にした材料の疲労特性の評価法とその高分子配向物への応用例を解説する。

梶山 千里氏

高原 淳氏

2. 疲労過程における動的粘弾性変化と
疲労破損様式

疲労試験は、定歪の正弦的変位を与える粘弾性追随型疲労試験機(オリエンテック(株)製)を用いて行なった⁷⁻¹¹⁾。試験周波数は1-10Hz、周囲温度は室温-473Kまで変化することができる。図1に疲労試験機の測定部分のブロックダイアグラムを示す。試料には一定振幅の正弦的変位が加わり、応答である応力をロードセルで検出する。刺激波形及び応答波形のいずれもローパスフィルターを通過後、振幅測定部、位相測定部に入力される。測定データは、A-D変換後、パーソナルコンピュータにデータが転送され動的弾性率と力学的損失

図1 粘弾性追随型疲労試験機の測定部のブロックダイアグラム

Analysis of Fatigue Behavior of Polymeric Materials in Terms of Dynamic Viscoelastic Measurement during the Fatigue Process

筆者紹介 TISATO KAJIYAMA and ATSUSI TAKAHARA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University
九州大学工学部応用化学教室

梶山氏は教授, Ph.D.(マサチューセッツ大学), 工学博士, 専門は高分子化学, 材料化学, 有機薄膜物性学であり, 繊維学会賞, 高分子学会賞を受賞されている。

高原氏は助教授, 工学博士, 専門は高分子固体物性, 高分子表面化学, 医用高分子である。

筆者らは、筆者らが提案されている高分子材料の疲労過程における動的粘弾性特性変化を基礎にした材料の疲労特性の評価法とその高分子配向物への応用例について解説している。

図2 疲労試験の変形条件 (a)引張型, (b)引張-圧縮型, (c)圧縮型

図3 典型的な脆性破壊(a)と熱破壊(延性破壊)(b)を示した高分子材料の動的貯蔵弾性率 E' 、動的損失正接 $\tan \delta$ 及び材料の表面温度 T_s の疲労時間依存性

正接 $\tan \delta$ が評価、記録される。また、非接触型赤外線放射温度計で疲労試験中の試料表面温度が測定され

る¹⁰⁾。疲労試験の繰り返し変形条件としては図2に示すような定歪引張型、引張-圧縮型、及び圧縮型を用いた。高分子配向物の疲労挙動は変形条件に大きく依存する。 ϵ_d を動的歪振幅とすると、引張型の場合、平均歪は ϵ_d 、引張-圧縮型の場合、0、圧縮型の場合、 $-\epsilon_d$ である。

種々の材料の疲労過程における動的粘弾性変化は延性破壊(熱破壊)と脆性破壊に大別される⁴⁻⁶⁾。図3は典型的な脆性破壊(a)と熱破壊(延性破壊)(b)を示した高分子材料の動的貯蔵弾性率 E' 、動的損失正接 $\tan \delta$ 及び試料の表面温度 T_s の疲労時間依存性である。脆性破壊は低歪振幅、低い周囲温度、試料からの高い放熱効果の媒体中の場合に観測される。典型的な脆性破壊の場合には、 T_s の増加は5℃以下で、平衡温度で繰り返し変形を受けた後にクラックが急速に伝播して破壊に至る。この場合、破壊直前で E' は極大、 $\tan \delta$ は極小を示し、材料が極めて弾性的な状態となり破断に至ることを示している。歪振幅の増加、周囲温度の上昇、あるいは周囲への放熱効果の低下に伴い、試料の熱破壊の性格が顕著となり E' の極大と $\tan \delta$ の極小は消失する。熱破壊(延性破壊)は高歪振幅、高い周囲温度、低い放熱効果の媒体中における疲労試験の場合に顕著に観測され、疲労寿命は脆性破壊に比べて著しく短い。可塑化ポリ塩化ビニル(p-PVC)のようなガラス状高分子の熱破壊の場合には、試料温度は単調にガラス転移温度付近まで上昇し、熱破壊に至る。図3に示されているように疲労過程における動的粘弾性の変化に基づき疲労破壊の様式を分類することができる。

3. 高密度ポリエチレン未配向物の疲労挙動

高密度ポリエチレン(HDPE)未配向物を303K-363Kの温度領域で疲労試験を行った。歪振幅の増大と共に疲労寿命は著しい減少を示した。また、周囲温度の上昇と共に疲労寿命は著しい減少を示した。疲労破壊面は変形方向に垂直であった。

図4はHDPE未配向物に引張-圧縮型の動的変形を与えた場合の疲労過程における E' 、 $\tan \delta$ 、及び試料の温度上昇 θ_s の疲労時間依存性である。 E' は歪振幅の増大と共に低下、 $\tan \delta$ は上昇を示しており非線形粘弾性の発現が顕著に観測される。低歪振幅においては疲労初期に粘弾性の発熱と周囲媒体への放熱の平衡状態が達成されるため試料温度が僅かに上昇する。疲労初期における粘弾性変化は温度上昇と良く対応している。この条件下では、 E' は破壊直前で極大、 $\tan \delta$ が極小をとるという挙動を示した。この挙動は脆性的な因子の強い破壊様式の場合に顕著である。歪振幅の著しく大きな条件下で

図4 高密度ポリエチレン(HDPE)未配向物の引張-圧縮型の動的変形下における E' , $\tan \delta$, 及び θ_s の疲労時間依存性

は、試料温度の上昇過程で試料は破壊を示した。この場合、 E' は試験開始直後から減少、 $\tan \delta$ は増大した。 E' は歪振幅の増大とともに低下、 $\tan \delta$ は上昇しており、非線形粘弾性の挙動が顕著となる。

疲労過程におけるエネルギー損失量 H_T は(1)式で与えられる。

$$H_T(t) = \pi f \epsilon_d^2 E''(t) \quad (1)$$

ここで f は試験周波数、 ϵ_d は動的歪振幅、 $E''(t)$ は非線形的な損失弾性率である。試料の温度上昇に費やされたエネルギー損失量と動的粘弾性測定によって評価されたエネルギー損失量を比較すると、繰り返し変形下のエネルギー損失の全てが熱に変換されていないことが推測できる。 $H_T(t)$ は次のような項に分離される。

$$H_T(t) = H_S(t) + H_D(t) \quad (2)$$

ここで $H_S(t)$ は構造変化に使われたエネルギー損失量、 $H_D(t)$ は熱として散逸したエネルギー損失量である。疲労過程における実際の発熱量、 $H_D(t)$ は(3)式によって

図5 HDPE 未配向物の $\chi(t)$ と θ_s の疲労時間依存性

評価できる。

$$\frac{d\theta_s(t)}{dt} = \frac{1}{\rho C} (H_D(t) - \kappa \theta_s(t)) \quad (3)$$

ここで ρ は試料の密度、 C は比熱、 κ は周囲媒体への熱伝達係数である。ここでエネルギー損失量のうち熱として現れるものの割合を $\chi(t) = H_D(t)/H_T(t)$ と定義すると、 $\chi(t)$ の疲労過程における変化は図5のように観測される。 $\chi(t)$ の値は歪振幅の増大と共に低下している。 $1 - \chi(t)$ は試料の構造変化に費やされるエネルギー損失量の割合に対応する。 $1 - \chi(t)$ の値の減少と共に疲労寿命は増大しており、構造変化に寄与するエネルギー損失量が疲労強度と密接な関係にあることを示唆している。

高分子材料の疲労過程中的構造変化に寄与する平均のエネルギー損失量 $H_{S,av}$ は(4)式で評価できる。

$$H_{S,av} = \pi f \epsilon_d^2 \int_0^{t_f} (1 - \chi(t)) E''(t) dt / t_f \quad (4)$$

ここで、 t_f は疲労寿命である。 $H_{S,av}$ と疲労寿命 t_f の両対数プロットをすると、疲労寿命無限大で $H_{S,av}$ がある一定値 H_0 に漸近していること、また疲労寿命が短い領域の $\log H_{S,av}$ 対 $\log t_f$ の直線部分の傾きが -1 であることから(5)式が成立する。

$$(H_{S,av} - H_0) t_f = C \quad (5)$$

H_0 は疲労限界ヒステリシス損失量で、その値は、非線形粘弾性の寄与の増加とともに低下した。 C は疲労破壊に至るまでの有効ヒステリシス損失量を示し、周囲温度に依存する。(5)式は平均ヒステリシス損失量から H_0 を差し引いた総和が C 値に達したとき疲労破壊が起こることを示す疲労破壊規準式である。疲労の促進実験より C と H_0 値を評価しておくと、材料の使用条件下での非破壊、短時間の疲労試験より疲労寿命の予測が可能となる。

$$T_E = 353K, \lambda = 11.1$$

$$\epsilon_d = 2.25\%, t_f = 240\text{sec}$$

図6 HDPE 固体押出し物の疲労に伴い生じたキンクバンドの走査型電子顕微鏡写真(押出し比 $\lambda=11.1$, 変形条件引張-圧縮型, $\epsilon_d=2.25\%$)

図7 HDPE 固体押出し物($\lambda=11.1$)の引張-圧縮型動的変形下における E' , $\tan \delta$, 及び θ_s/K の疲労時間依存性

4. 高密度ポリエチレン固体押出し物の疲労挙動^{9,10)}

HDPE 固体押出し物の疲労試験を引張型, 引張-圧縮型及び圧縮型の三種の動的変形条件下で行った。ここで変形方向と分子鎖の配向方向を一致させて疲労試験を行った。いずれの変形様式の場合にも歪振幅の増大と共に疲労寿命が減少した。圧縮型及び引張-圧縮型の場合の疲労破断面は変形方向に対し 45° 傾き, 引張型の場合の破断面は変形方向に直角であった。図6は引張-圧縮疲労後のHDPE 固体押出し物の疲労破断面付近に生じたキンクバンドの走査電子顕微鏡写真である。圧縮成分を含む変形条件下ではいずれもキンクバンドの生成が認められる。キンクバンドは最大せん断応力方向に生じており, キンクバンドの界面をクラックが伝播することを示唆している。同一歪振幅における疲労寿命は, 圧縮型>引張型>引張-圧縮型の順に減少した。引張-圧縮型の場合, 圧縮成分によって生じたキンクバンドが引張変形を受けた際に容易に亀裂が生成, 成長するため, 疲労強度は引張型及び圧縮型に比べ小さくなる。

図7はHDPE 固体押出し物に引張-圧縮型の動的変形を与えた場合の疲労過程に於ける動的貯蔵弾性率 E' , 力学的損失正接 $\tan \delta$, 及び試料の温度上昇 θ_s の疲

図8 HDPE 固体押出し物 ($\lambda=11$) の $H_{S,av}$ と t_f の関係

図9 種々の延伸倍率の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 配向物の動的引張変形 ($\epsilon_d=0.67\%$) 下における E' と $\tan \delta$ の疲労時間依存性

疲労時間依存性である。固体押出し物の場合、繰り返し変形下での試料の温度上昇は小さいため粘弾性的性質の変化も小さく、また試料中分子鎖あるいは結晶の配向が進んでいるため破損直前における E' の極大、 $\tan \delta$ の極小は顕著に観測されない。試料の繰り返し変形下での温度上昇は疲労初期に極大値を示す。これはこの極大点でキ

図10 超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 配向物 ($\lambda=100$) の種々の周囲温度における E' と $\tan \delta$ の疲労時間依存性 ($\epsilon_d=0.32\%$)

ンクバンドが生成し、繰り返し変形がキンク界面に集中するため、試料全体の温度上昇が抑制されることを示唆している。未配向物と同様な方法で固体押出し物の $1-\chi(t)$ を求め、疲労寿命に対してその疲労過程での平均値をプロットすると、 $1-\chi$ の減少と共に疲労寿命は増大することが観測された。図8は $H_{S,av}$ と t_f の両対数プロットである。高分子配向物に関しても(3)、(4)式より評価した $H_{S,av}$ を使用すると(5)式の疲労破壊規準式が成立することが明らかとなった。一方、(5)式の定数 C は配向物では未配向物に比べて大きな値を示し、分子鎖配向によって耐疲労性が向上することが示唆される。

5. 超高強度、高弾性率ポリエチレンの疲労挙動¹¹⁾

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE, Hizex Million-M, 分子量270万) のデカリン溶液よりゲルフィルムを調製し、さらにそれを398Kで20倍、60倍、100倍に延伸することにより高強度、高弾性率 UHMWPE 配向物を調製した。得られた配向物の C 軸の配向関数は0.99以上であった。

図9は UHMWPE 配向物に一定振幅の正弦的変位を引

張形の変形様式で与えたときの E' と $\tan \delta$ の疲労時間依存性である。一定歪振幅下での疲労寿命は、延伸倍率の増大と共に低下した。低歪振幅の場合、 $\lambda=20$ と60の試料においては、 E' が破損直前で極大、 $\tan \delta$ が極小をとる挙動が観測されたが、 $\lambda=100$ の試料の場合、既に試料が高度に配向しているため E' の破損直前での極大、 $\tan \delta$ の極小は観測されない。

図10に $\lambda=100$ の UHMWPE 配向物の種々の周囲温度における E' と $\tan \delta$ の疲労時間依存性を示す。同一振幅における疲労寿命は323K が最も短く、348K、298K の順に増大した。周囲温度は323K は α_1 緩和温度に対応し、この温度ではモザイクブロック間のすべりが起こる。このため変形がモザイクブロック間に集中し、疲労強度が低下する。一方、348K は α_2 緩和温度に対応する¹²⁻¹⁴⁾。この温度領域ではラメラ晶の粘弾的特性により323K に比べて疲労強度は低下しない。このように高度に配向したポリエチレンの場合、疲労挙動は結晶緩和挙動に大きく影響される。

6. おわりに

高分子材料の疲労過程における動的粘弾性関数の変化に基づく疲労挙動の新しい解析法の高分子配向物への応用について述べてきた。繰り返し変形下で、破断までのサイクル数を求めるという従来の疲労試験法と比較して、上記試験法は、材料の繰り返し変形下での物性変化が破断に至るまで連続的に測定できるという点で得られる情報量が多く、しかもそれらは高分子材料固有の物性を反映している。高分子材料の疲労機構の解明のためには疲労破壊に関連する材料側のパラメーターと試験条件のパラメーターの役割を明らかにすることが必要である。特に材料側のパラメーターの把握は、耐疲労性材料の分子設計や材料の安全性の向上に大きな役割を果たすであろう。

参考文献

- 1) J. W. S. Hearle, *J. Mater. Sci.*, **2**, 474 (1967)
- 2) 矢吹和之, 繊維学会誌, **42**, P-460 (1986)
- 3) 成沢郁夫, 繊維学会誌, **41**, P-81 (1985)
- 4) R. W. Hertzberg and J. A. Manson, *Fatigue of Engineering Plastics*, Academic Press, Inc., Orlando, Fla (1980)
- 5) L. Engel, H. Klingele, G. W. Ehrenstein, H. Schaper, *An Atlas of Polymer Damage*, Wolfe Science Books, Munich (1978)
- 6) D. C. Prevorsek, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **32**, 343 (1971)
- 7) A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1085 (1981)
- 8) A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 597 (1980)
- 9) N. Kaiya, M. Kugishima, A. Takahara, and T. Kajiyama, 繊維学会誌, **42**, T127 (1986)
- 10) N. Kaiya, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polym. J.*, **21**, 523 (1989)
- 11) N. Kaiya, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polym. J.*, **22** (1990)
- 12) T. Kajiyama, Y. Okada, A. Sakoda, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B7** (3), 583 (1973)
- 13) T. Kajiyama, Y. Okada, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B9** (1), 35 (1974)
- 14) T. Kajiyama, M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B10** (1), 131 (1974)

(平成2年6月27日受理)