振動応力を印加したアクリル高分子材料の 残留ひずみと劣化現象

正員 高田 達雄 (武蔵工大)

正員 熊倉 洋治 (武蔵工大)

正員 堺 孝夫 (武蔵工大)

1. ま え が き

電力機器の高電圧化、小形化に伴い高分子材料は電気絶縁材料としてばかりでなく、機械的構造材料として使用されることも多い。そこで、今後の高分子絶縁材料の用途を考えると、電気的諸特性ばかりでなく機械的諸特性も含めた材料の特性を考慮すべきであると考えられる。

現在の高分子材料の機械的特性についての研究報告⁽¹⁾を見ると、静的応力印加の試験ばかりでなく、動的な振動応力に対する試験も重要視されている。例えば、振動応力などによる繰返し応力の下での疲労破壊が材料の寿命設計のうえで重要な問題となっている。また、高分子材料は粘弾性体であるため、繰返し応力を印加するとヒステリシス現象によりエネルギーの吸収が起こる。このエネルギーは材料に発熱、残留ひずみ、塑性変形といった現象を誘起し、材料の疲労の原因となる。これらのことは、たとえ静的に考えるとフックの法則が成立する弾性限界内であっても、動的な繰返し応力印加が疲労による劣化、破壊を引き起こし得ることを示している⁽¹⁾。

実際に高分子絶縁材料は機械的構造材料としても使用されているので、この材料には機械的繰返し応力が加わることが多い。例えば、発電機のモールドされたコイルに加わる応力⁽²⁾、モールド変圧器の鉄心の磁わい振動、高電圧下での振動 Maxwell 応力などが繰返し応力となると考えられる。従って、これらの繰返し

応力により高分子絶縁材料内には疲労部分が発生する。そこで、疲労蓄積部分での電気的絶縁特性に関する研究も必要となると考えられる。

ここで、疲労した高分子材料を考えると、必ずしも fracture (破壊、破断)、crack (き裂)⁽³⁾ といった肉眼で判断できるようなマクロな機械的破壊に至らなくとも、craze (小さな割れ)、flaw (欠陥)⁽³⁾ といった局所破壊が存在する。このように機械的に疲労した材料では高電界印加、部分放電などの電気的要因との相乗効果により劣化が進行することが予想される。しかるに、これまでの研究報告を見ると静的応力とトリー発生のような電気的劣化の関係についての実験は行なわれているが⁽⁴⁾、振動応力を加えて疲労劣化を扱った報告は見あたらない。

そこで、本論文は磁わい振動子により振動応力を高分子絶縁材料に印加し、残留ひずみを発生させ、このひずみの発生条件とその状態を、(1)アルコール滴下によるき裂、(2)偏光顕微鏡、(3)走査形電子顕微鏡、などにより観察し、更に残留ひずみ発生領域での(4)トリー発生電圧、発生確率について得られた結果を報告する。

2. 振動応力の印加

〈2・1〉 試料作成の手順 試料としては劣化状態の内部観察が容易である、透明な Polymethyl-methacrylate (以下、PMMA と略記)を用いた。

この PMMA の大きさは $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ の立方体である。この試料の定めた位置に振動応力を加え、残留ひずみの蓄積をさせたい。そこで、図 1(a)に示すように試料を径 6mm のドリルで座ぐり穴をあけ、実効的な試料の厚さを 2mm とした。しかし、座ぐりの機械加工時に加工ひずみを残してしまうので、このひ

Degradation and Residual Strain Caused by Application of Alternating Mechanical Stress in Polymethylmethacrylate. By Tatsuo Takada, Member, Yoji Kumakura, Member & Takao Sakai, Member (Musashi Institute of Technology).

高田達雄：正員，武蔵工業大学電気工学科
熊倉洋治：正員，武蔵工業大学電気工学科
堺 孝夫：正員，武蔵工業大学電気工学科

図 1 試料作成の手順と劣化の観察方法

Fig. 1. Preparation of specimen and various observations of structural degradation

ずみを除くために焼なまし処理を施した。すなわち、試料を電気炉で 160°C に一時間保ち、その後 10°C/h で徐冷した。その後で加工時の残留ひずみが除去されているかを偏光顕微鏡で確認した。すなわち、加工ひずみのある試料には偏光像が観察されるが、焼なましした試料には偏光像が観察されなかった。また、偏光像が観察されなくともひずみはまだ残っていると思われるが、〈3・1〉節の実験 B で述べるように、振動応力印加により再び偏光像が観察されるので、焼なまし後にも残っているであろうひずみは一応無視できるものとして扱うことにした。よって、座ぐり機械加工をした試料はすべて焼なましを施して実験に供した。このようにして得られた試料の座ぐり穴の先端部に磁わい振動子の先端をあて、改めてこの振動応力を加えた。

〈2・2〉 振動応力印加装置 機械的振動源には 20 kHz の磁わい振動子を用いた。振幅量を大きくするために図 2 に示すホーンを取付けてある。この振動子の先端部分は直径 1 mm ϕ の鋼製で、端面は油砥石で平面状に仕上げ、その縁は軽く落してある。試料は図 2 に示すように連通管の片端の防振ゴムの上に置き、また図 1 (c) に示すように試料の座ぐり穴の中央に振動子先端がくるようにセットする。そして試料と振動子との間の静圧力を一定に保つために、連通管の他端は 300 g の荷重を加えている。この荷重 300 g の値は次のように経験的に決めた。すなわち、荷重が 300 g より軽いと振動印加中に振動子先端と試料が離れてしまい残留ひずみを与えることが困難になる。逆にこれより重いと振動子が試料中に著しく食い込んでしまい、ひずみを与えると言うよりは試料が溶けてしまった、ということからである。

この状態での発振器の出力 $P(W)$ と、振動子先端のピークからピークまでの振幅 $2A_0(\mu m)$ の関係を図 2 のグラフに示す。この振幅の大きさは光学顕微鏡により観察して求めた値である。この振動子に試料を接触させ、荷重 300 g を加えた場合でも振動子の先端は

図 2 振動応力印加装置

Fig. 2. Apparatus for applying a mechanical vibrating stress to a PMMA specimen.

同グラフに示す値の振幅で振動していた。これに対して、防振ゴムの下面は同グラフに示す振幅より十分小さく静止状態とみなせた。

この加えた振動が試料と防振ゴムのどちらに多く加わっているかを次に検討しておく。振幅量 A_0 により試料のひずみ量 $\Delta a(\mu m)$ がどれくらいになるかを算出してみると次のようになる。厚さ 2 mm の試料に直径 1 mm ϕ の振動子により応力が一様に印加されるものと仮定して Δa の値を算出した。詳しい誘導は付録 II に示す。その結果、 $\Delta a = 4.4 \times 10^{-4} A_0(\mu m)$ が得られた。例えば、実験に多く使用した振幅は $A_0 = 8 \mu m$ であるので、厚さ 2 mm の試料のひずみ量は $\Delta a = 35 \text{ \AA}$ となる。実際には振動子のエッジの近くは集中的に応力が加わり、厚さ 2 mm の試料に一樣に加わるとは限らないから、残留ひずみの発生する場所にはこの $35 \text{ \AA}$ より大きなひずみ量を受けているだろう。 $35 \text{ \AA}$ のひずみの 10~100 倍の大きなひずみ量を局部的に受けたとしても、この値の $8 \mu m$ の振幅よりも十分小さい。従って、この実験装置では振幅 $8 \mu m$ の大部分は防振ゴムに吸収されていることになる。しかしながら、たとえこのような微小ひずみ量であっても、後述するように試料には残留ひずみを与えている。

〈2・3〉 損失エネルギーと振動印加回数、ひずみ量の関係 粘弾性体である高分子材料に振動応力が印加されると、塑性ヒステリシスを繰返し、試料内でエネルギーが消費される。このエネルギーは発熱や塑性変形に使われ残留ひずみをもたらす。この振動応力により加えられたエネルギーを $W(J)$ とすると、ひずみ率 γ_0 、振動応力の繰返し数 N との間には次の関係式が導かれる〔(付 7)式参照〕。

$$W = \pi G'' V \gamma_0^2 N \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 V : このエネルギーを吸収している

部分の体積、 G'' : 損失弾性率

もし、後述するような手法で観察できる残留ひずみを作るのに必要な最小エネルギーを W = 一定とすると、それに必要な γ_0 と N の関係を実験的に求めることができる。 N は振動周波数 $f=20\text{kHz}$ と振動印加時間 $t(\text{s})$ の積であるから、 N は t を計測することにより得られる。

他方、振動子先端の振幅 $A_0(\mu\text{m})$ とひずみ率 γ_0 との間に次式の関係が導かれている [(付10)式参照]。

$$\gamma_0 = 2.2 \times 10^{-7} A_0 \dots\dots\dots (2)$$

これは A_0 の大部分は防振ゴムに吸収されているが、 A_0 のうち実際に試料に加わる振幅量を 20kHz の音波の減衰係数⁽⁵⁾より求め、 γ_0 と A_0 の関係を算出したものである。ここで、直接に測定される量は A_0 であるから、(1)式の γ_0 は(2)式の関係より求めている。

従って、本実験では N と A_0 の値をパラメータにより、観察可能な残留ひずみを作るに必要なエネルギー W がどの領域にあるかを実験的に求め、図3のよ

図3 劣化に必要な振動印加回数 N と振動子の振幅 A_0 の関係

Fig. 3. Relation between the amplitude A_0 of the vibrator needle and the number of vibration N necessary for the structural degradation.

うに整理することができる。そこで、図3に示すグラフの中に以下記述する実験の結果と条件を示していくことにする。

3. 実験結果および検討

〈3・1〉 機械的振動応力による残留ひずみの観察

実験A: アルコール滴下による観察 残留ひずみの蓄積が存在するPMMAにアルコール滴下するとき裂を生じる⁽⁶⁾。このことを利用し残留ひずみの検出を試みた。この現象は有極性高分子であるPMMAに残留ひずみや craze が生じている場合、低分子有極性のアルコールを滴下すると、互いに有極性であるため浸透しやすく、浸透による膨潤によってき裂を生ずることによる。図4は振動応力により残留ひずみを与えたPMMAにアルコール滴下したとき、き裂の発生の様子を光学顕微鏡で観察した写真である。アルコール滴下によるき裂の進展は滴下後直ちに伸びるのではなく、同図A-1からA-4に示すように滴下後徐々に進展する。進展が飽和する時間は約30~60分ぐらいである。同図のA-4とA-5は振動応力印加の条件は同じであるが、A-5は残留ひずみを除くために図1(b)と同じ条件の焼なまし処理を施したものである。その結果、残留ひずみを除いた試料はアルコール滴下してもき裂は生じていない。

振動応力印加回数の依存性についてはA-4とA-6の写真で比較示されている。振動応力印加回数 N が大きいほど、き裂の伸びは大きい。また、図3の $N\gamma_0^2 = \text{一定}$ の線上の範囲で振幅の大きさが $8.0\mu\text{m}$ から $6.0\mu\text{m}$ と小さくしても、き裂の伸びの差はほとんど認められなかった。

図4 エチルアルコール滴下によって残留応力領域に見られるクラックの観察写真

Fig. 4. Cracks caused by penetrating ethyl-alcohol in the region of residual strain.

このアルコール滴下によるき裂発生の有無の判定法を使って、残留ひずみ発生のための N と A_0 の条件を実験的に調べ、その境界を図3に実線で示した。また、同図中の A_0 を(2)式を使ってひずみ率 γ_0 に換算した値を上横軸に示した。ところで、 $N=2 \times 10^4 \sim 10^5$ と $\gamma_0=1 \sim 2.5 \times 10^{-6}$ の領域では $\gamma_0^2 N = \text{一定}$ の関係がほぼ成立している。これは(1)式に示されるように、残留ひずみの生成に必要な最小エネルギー W を一定と考えると成立する関係である。すなわち、付録Iで述べるように振動応力が各サイクルごとに試料にエネルギーを供給し、この累積エネルギーが残留ひずみの生成に使われると言ったモデルが成立していることになる。また、ひずみ率が $\gamma_0=1 \times 10^{-6}$ よりも小さくなると残留ひずみ生成のために N を多く必要とする特性になっている。これは小さな γ_0 に対して試料はより弾性的な性質を示し、損失弾性率 G'' が小さくなるため N を多く必要とするようになり、前述の $\gamma_0^2 N = \text{一定}$ の特性からはずれてくるものと考えられる。

以下に示す実験は図3の実線で示す曲線より、上記の条件で行なった。

実験B：偏光顕微鏡による観察 透明で光学の等方性の高分子材料に応力を加えることにより、残留ひずみができると光弾性効果によって光学の異方性を示し、複屈折を示すようになる。この効果を利用することによって、偏光顕微鏡を使い残留ひずみの場所的な観察が可能である。この観察はカラー写真によって行なう。しかし、ここでは色印刷が困難なのでスケッチし図5に示した。

$N=3 \times 10^8$ 回、 $A_0=8 \mu\text{m}$ の B-1 は残留ひずみが狭く小さい場合で、その範囲は半径約 0.15mm であると判定できる。これよりも振動量を大きくすると、振動子の先端と接している場所の PMMA は溶けてしまい 0.3mm くらい食い込んだ跡が残る。それを中心に半径 $1.0 \sim 1.5 \text{mm}$ の範囲で残留ひずみが拡大している様子が観察された。この様子を同図 B-2 に示す。

また、前述の図4に示したアルコール滴下によるき裂の伸びた範囲と偏光像の大きさの範囲は必ずしも同じでない。この理由は次のように考える。アルコールは残留ひずみの部分に浸透してき裂を作るが、その後もき裂による応力が、また次のき裂を生ずるといった具合に成長するものと考えられる。

実験C：走査形電子顕微鏡 (SEM) による疲労状態の観察 SEM による観察手順は次のとおりである。振動応力印加後の試料を液体窒素中で低温破断

図5 偏光顕微鏡による残留ひずみの観察のスケッチ

Fig. 5. Sketches of photo-elastic images observed with a polarizing microscope.

図6 劣化試料の低温破断面の走査形電子顕微鏡写真

Fig. 6. Scanning-electron microscope photographs of freeze-broken surfaces of a specimen degraded by the application of various vibrating stresses.

し、その破断面にカーボンと金を真空蒸着し、SEMで疲労状態の観察を行なった。観察結果を図6に示す。この際、急激な温度差による応力ひずみと振動による応力ひずみとの区別が問題となるが、振動応力を印加した試料と、しなかった試料を同時に低温破断して比較しているので、もし結果に差が認められればこの問題は考えなくてよいことになる。

写真 C-1 と C-2 は $A_0=8 \mu\text{m}$ 、 $N=3 \times 10^8$ 回の振動応力を印加した試料の破断面を示す。C-1 は振動子先端より $50 \mu\text{m}$ 離れた場所の、また C-2 は $300 \mu\text{m}$ の場所の破断面の SEM 写真である。C-2 の位置は偏光顕微鏡観察 B-1 から明らかのように、残留ひず

みの認められなかった場所であり、その場所は振動応力を印加しなかった試料の破断面と同じであった。その破断面は平坦であるが、直径約 $0.05\mu\text{m}$ 以下の空げきの存在が確認された。この程度のものは既存の欠陥であると思われる。また残留ひずみの認められた場所を観察した C-1 では、C-2 で見られた微小空げきより約 10 倍の大きさに成長したものが観察された。この空げきの数は振動応力印加面を中心に多く、放射状に広がって分布しており、その形はほぼ球形をしているものが多く観察された。

写真 C-3 から C-6 は振動応力印加条件が $A_0=8.5\mu\text{m}$, $N=10^7$ 回の試料の破断面を示す。C-4, C-5 は振動子先端より $500\mu\text{m}$ 離れた場所であり、偏光顕微鏡観察によると残留ひずみが認められている場所である。C-4 と C-5 は低温破断時における相対する破断面であるが、同一の場所の破断面ではない。両写真に示されるように、この場所の疲労状態は各々の凹凸面が連続して観察される。更に振動子と接した場所の近くでは、C-3 に示されるように熱的な効果が大きくなり、試料の溶融が起き始めている。

一連の疲労の進展を整理してみると次のようになる。写真 C-1 に見られるように、疲労の少ない場所では空げきは独立して存在していた。疲労が増すにつれて、C-4, C-5 の写真に見られるように凹凸が連続して、空げきが互いに合体した状態に移る。更に、写真 C-3 に示されるような場所では、熱的に溶融して空げきは消えている。

以上は $N=10^7$ 回以上の長時間の振動応力を印加した場合であるが、これより短時間の場合とはたとえばアルコール滴下によるき裂が広範囲に観察されても、写真 C-1 よりも空げき数の少ない劣化状態が観察されている。

〈3.2〉 トリーイング試験による疲労の影響の観察

振動応力による残留ひずみの蓄積の効果をトリーイング試験による観察を試みた。ここでは、外部微小振動応力による残留ひずみとトリーイングの関係を調べるのが目的であるので、針電極そう入時の残留ひずみを極力避けなければならない。従って、針電極そう入法によらず図 1 (d) に示すように針先端はアクリル試料に接するように置き、その後エポキシ樹脂のモールドによる針電極を固定する方法を用いた。そのとき針先端がエポキシ樹脂の中に浮かないように特に注意した。針電極は先端の曲率半径を $5\mu\text{m}$ 、角度を 30 度に研磨したものを用いた。また、電圧印加は直接接地法にて交流電圧を 9kV から $1\text{kV}/5\text{min}$ の段階昇圧法で 24kV まで印加した。この過程でどんな形状のトリ

図 7 諸条件での振動応力印加した試料のトリー発生電圧と発生率

Fig. 7. Tree inception voltages and inception rate for various vibrating stresses.

ーでもトリー発生の認められた電圧をトリー発生電圧とした。ここで、トリー発生とは光学顕微鏡で観察してトリーの長さが $10\mu\text{m}$ に成長したものを言う。

また、ここで述べているトリー発生率は段階昇圧法により 24kV まで印加したときの試験試料全体に対するトリー発生個数の割合を百分率で表わしている。

実験 D: トリー発生電圧およびその形状 振動応力を加えて残留応力を与えた試料のトリー発生電圧と発生率を図 7 に示す。トリー発生電圧はトリーの形状によりブッシュ状、樹枝状、およびマリモ状トリーに分けて整理した。また、トリー発生電圧のグラフ中の測定点の数は 24kV まで段階昇圧の過程でトリーを発生した試料の数を示す。同図に示されるように、振動子の振幅 A_0 を増加すると、一度トリー発生電圧は低下し再び上昇する特性を示した。これに対し、トリー発生率は A_0 を増加していくと一度上昇し、その後低下するといった特性を示した。

トリー発生電圧が低下する特性を示す試料は、図 6 の SEM 観察の C-1 に示すように空げきの成長が観察された試料である。この場合のトリーの形状は図 8 D-2, D-3 の樹枝状のことが多い。そして振動応力を印加しない試料の D-1 に比べて進展方向は広がっている。特に針電極に近い部分のトリーは細かなトリーが広がっている。このことは C-1 に示したように成長した空げきなどの電氣的弱点が増大していることに起因しているものと思われる。更に振動応力を増大して加えるとトリー発生電圧は上昇する。この領域での SEM 観察写真の図 6 C-3, C-4, C-5 によると、熱的効果のため空げきは溶けて消滅していた。すなわち、過剰な振動応力による熱的効果で部分的に焼な

図 8 種々の振動応力印加試料での
トリー形状の観察写真

Fig. 8. Microscopic photographs of electrical trees for various vibrating stresses.

しされ、その部分の空げきがつぶされると考えられる。従って、この場合のトリーの形状は欠陥の少ない試料で観察されているような異常トリーや⁽⁷⁾、まりも状のトリーが発生している⁽⁸⁾。そして、このまま電圧印加を続けていると図 8 D-4, D-5 に示すようにクラックが発生する。このことはトリーの内圧が上昇し、結合の弱い部分が割れてクラックとなるものと考えられる。それ以後は、クラックの縁からブッシュ状と樹枝状のトリーとなって進展している。D-6 の写真は D-5 の試料を低温破断した面を SEM で観察したものである。以上の結果をまとめると次のようになる。

振動応力の印加により空げきが成長した試料は、トリー発生電圧が下降し、発生率が上昇する。より大きな振動応力を印加すると空げきが熱の溶融で消滅してしまうため、トリー発生電圧、発生率はもとの値近くに回復する。しかし、試料はひずみを残している場所と溶融後に再結晶した場所とができていますので、一たびトリーが発生するとクラックの発生を導くような弱点ができています。

図 6 の C-1 と C-3 の比較、また図 8 の D-2, D-3

と D-4, D-5 の比較、更に図 7 にも見られるように振動子の振幅が $8.0\mu\text{m}$ と $8.5\mu\text{m}$ のわずか $0.5\mu\text{m}$ の差により、疲労のこん跡が著しく違っている。これは発熱による局所的な温度上昇が、ちょうど PMMA の溶融する温度に達しているものと思われる。この原因は次のように考えている。振幅が $8\mu\text{m}$ のときは針先端が試料に食い込むことはなく、ひずみの蓄積による劣化が支配的であるのに対し、振幅が $8.5\mu\text{m}$ と $0.5\mu\text{m}$ の増加により針先端は振動回数の多いことによる発熱効果も手伝って、試料に食い込むことが起きている。従って、振幅が $8.5\mu\text{m}$ の場合は、試料の溶融とひずみの蓄積の二つの効果のために著しい劣化の差が生じているものと考えている。

4. ま と め

高分子絶縁材料 (PMMA) に比例限界応力よりも極めて小さい機械的振動応力が加えられた場合、残留応力によるこん跡が認められ、電気的劣化が促進される研究結果が得られた。そして次のことが明らかになった。

(1) 振動応力を印加することによって PMMA 中に疲労の蓄積が起こり、繰返し応力により既存の小さな空げきが直径約 $0.5\mu\text{m}$ の空げきまでに成長している。そして、このような試料ではトリー発生電圧は低下し、発生率も上昇している。

(2) 振動応力が過大になると熱的效果が増大し、これまで成長した空げきはつぶされている。そして溶融によって部分的な焼なましが起こり、トリー発生電圧や発生率は回復して、一見電気的弱点が少なくなると思われる。しかし、内部構造はより不均質になっており、一度トリーが発生するとクラックを生じてしまう。

終りに、本研究について有益な討論と御指摘をいただいた本学 光井英雄教授、曾祢元隆助教授、および顕微鏡写真の観察については電子顕微鏡室の吉田 明氏に厚くお礼申し上げます。また卒業研究実験として実験に協力いただいた卒業生 柴崎徹夫、曾田和則、三浦明夫、上野 勝、田中正弘の諸氏に感謝いたします。(昭和 54 年 8 月 13 日受付、同 56 年 7 月 24 日再受付)

文 献

- (1) 例えば、M. D. Skibo, R. W. Hertzberg, J. A. Manson & S. L. Kim: "On the generality of discontinuous fatigue crack growth in glassy polymers", *J. Mater. Sci.*, **12**, 531 (1977)
- (2) A. Futakawa, S. Hirabayashi, T. Tani & K. Shibayama: "Mechanical Fatigue Characteristics of High Voltage

- Generator Insulation", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-13, 395 (1978)
- (3) P. Beardmore & S. Rabinowitz: "Craze formation and growth in anisotropic polymers", *J. Mater. Sci.*, **10**, 1763 (1975)
- (4) 速水: 「架橋ポリエチレンの耐トリーイング性について及ぼす機械的ひずみの影響」, 電学論A, **94**, 538 (昭 49-12)
- (5) B. Hartmann & J. Jarzynski: "Ultrasonic hysteresis absorption in polymers", *J. Appl. Phys.*, **43**, 4304 (1972)
- (6) 例えば, 浅見: アクリル樹脂, p. 86 (昭 45) 日刊工業新聞社
- (7) 光井・鳥山: 「有機絶縁材料中における Treeing の観察」, 電学誌, **87**, 2436 (昭 42-12)
- (8) 例えば, 「有機絶縁材料のトリーイングについて, 樹枝状放電劣化の調査と研究」, 電氣学会技報 I, No. 100, 7 (昭 46)
- (9) 例えば, 超音波技術便覧, p. 761 (昭 35) 日刊工業新聞社

付 録

I. 振動状態におけるエネルギーの損失 高分子のような粘弾性体に正弦波的な応力 $\sigma(\omega t)$ が加わった場合, 変形ひずみ率 $\gamma(\omega t)$ は応力より δ だけ遅れたとすると次式のように示される。

$$\sigma(\omega t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad \text{.....(付 1)}$$

$$\gamma(\omega t) = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad \text{.....(付 2)}$$

従って, 応力-ひずみ特性曲線は塑性ヒステリシスループを描く。この曲線の一周周期あたりに外部応力が高分子材料になした仕事は, 次の積分を実行することにより得られる。

$$w = \int_0^{2\pi} \sigma(\omega t) \cdot d\gamma(\omega t) \quad \text{.....(付 3)}$$

$$= \sigma_0 \gamma_0 \left[\int_0^{2\pi} \cos \delta \sin \omega t \cos \omega t \cdot d\omega t \right.$$

$$\left. + \int_0^{2\pi} \sin \delta \sin^2 \omega t \cdot d\omega t \right]$$

$$= \sigma_0 \gamma_0 \pi \sin \delta \quad \text{.....(付 4)}$$

また, 複素動的弾性率 G^* は次式で示される。

$$G^* = G' + jG'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta + j \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad \text{.....(付 5)}$$

従って, (付5)式の損失弾性率の関係を(付4)式に代入すると次式が得られる。

$$w = \pi \gamma_0^2 G'' \quad \text{.....(付 6)}$$

体積 $V(\text{m}^3)$ の試料に周波数 $f(\text{Hz})$ の超音波を時間 $t(\text{s})$ 印加すると, 振動応力により加えられた全エネルギー W は次のようになる。

$$W = w f t V = w N V = \pi \gamma_0^2 G'' N V (J) \quad \text{.....(付 7)}$$

ただし, $N = ft$ で振動の繰返し数である。

II. 振動振幅 A_0 と試料のひずみ率 γ_0 の関係

超音波が高分子材料中を x 方向に伝搬するとき, その振幅の大きさは, 次式のように指数関数的に減衰する。

$$A = A_0 e^{-\alpha x} (\mu\text{m}) \quad \text{.....(付 8)}$$

ここで, A_0 : 振動を与える面での振幅の大きさ, α : 減衰係数

Hartmann 氏⁽⁹⁾によると, PMMA の超音波における対数減衰率 $\alpha\lambda$ の値は周波数 $1 \sim 10^7 \text{Hz}$ の範囲で一定であり, その大きさは $\alpha\lambda = 0.19 \text{dB} = 0.022 \text{neper}$ であると報告している。また, PMMA 中の 20kHz の音速は $v = 2,000 \text{m/s}$ であるから⁽⁹⁾, その波長は 10cm となる。従って, 減衰係数は $\alpha = 2.0 \times 10^{-3} \text{neper/cm}$ となる。試料の厚さ $a = 0.2 \text{cm}$ を音波が伝搬するとき, その振幅は(付8)式に従って減衰し, その結果, 振動の減衰量は次式の値となる。

$$\Delta a = A_0 - A = 4.4 \times 10^{-4} A_0 (\mu\text{m}) \quad \text{.....(付 9)}$$

また, 試料の厚さ a と音波の $1/4$ 波長の関係は $a \ll \lambda/4$ が成立している。このことは各々の時間位相で試料に加わる応力は場所的に一方向であるとみなすことができる。そして, 試料の厚さ a が Δa のひずみ量を受けたとすると, ひずみ率 γ_0 は次式のようになる。

$$\gamma_0 = \Delta a / a = 2.2 \times 10^{-7} A_0 \quad \text{.....(付 10)}$$