熱履歴が低密度ポリエチレンの環境応力破壊に及ぼす効果[†]

小 形 信 男* 吉 田 幸 吉**

Effect of Thermal History on Environmental Stress Cracking
in Low-Density Polyethylene

by

Nobuo OGATA and Koukichi YOSHIDA

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui)

In order to evaluate the effect of thermal history on environmental stress cracking (ESC), three different thermal conditions were employed for preparation of the samples. These samples were fractured under methanol environment by using two loading conditions; one was dynamic and the other was static. The relation between the stress intensity factor range ΔK and the cyclic crack growth rate $\dot{a}_N$ was investigated under dynamic loading conditions. Similarly, under static loading conditions, the relation between the stress intensity factor K and the crack growth rate $\dot{a}$ was investigated. The $\log \dot{a}_N$ vs. $\log \Delta K$ curve was markedly influenced by the thermal history of the samples. The same trend was observed under static loading conditions. From these investigations, it is found that the high ESC resistance of the quenched sample can be well represented by using the fracture mechanics concepts. Furthermore, the mechanism for the high ESC resistance was discussed by using the Williams theory. It is proposed that the high ESC resistance of the quenched sample is caused by the marked relaxation of stress in the failure zone.

(Received June 7, 1982)

キー・ワード：低密度ポリエチレン，熱履歴，環境応力破壊

1 緒 言

結晶性高分子材料の破壊機構は，プラスチックの設計や結晶性高分子材料の構造に対して知見を与えるため重要であり，この高次構造は，熱および機械的履歴により，著しく変化することが，よく知られている。前報¹⁾において，機械的履歴が環境応力破壊 (ESC) に及ぼす効果について検討した。本報では，熱履歴が ESC に及ぼす効果について検討する。

ポリエチレンの ESC についての総説が Howard²⁾ によりなされており，この中で，急冷した試料は高い ESC 抵抗を示すこと，および，一原因として試料の密度よりも高次構造が変化するためであることが書述されている。近年，Bandyopadhyay らは³⁾，低密度ポリエチレン (LDPE) の熱履歴が ESC に及ぼす効果を，破壊成長速度と応力拡大係数の関係，すなわち，破壊力学的概念を用いて検討した。その中で，破壊成長速度が環境剤の流入速度で決まり，急冷試料が高い ESC

抵抗を示す理由として，上記の流入速度を支配すると考えられる試料の加工硬化が，急冷試料において著しいためであると結論している。

熱履歴が ESC に及ぼす効果を破壊力学的観点より検討した研究は，著者らの知る限りでは，上記の研究を除いてないようであり，また，著者らは上記の研究内の議論に必ずしも満足していないため，熱履歴が ESC に及ぼす効果を二つの荷重条件（繰返し荷重，定荷重）を用いて本報で検討する。

2 実 験

2・1 試料作製

市販の LDPE (昭和油化，sholex 141，MFI 4.0，密度 0.921 g/cm³) を，厚さ 2 mm の棒を用いて，150℃でメルトプレスし，徐冷試料 (Sample 1)，急冷試料 (Sample 2)，Sample 2 を 90℃の空气中で 2 時間，熱処理した試料 (Sample 3) の 3 種類の試料を作製した。作製後，室温中に約 1 か月間以上放置し，その後，50×160 mm の矩形にナイフにより切り出した。それぞれの試料の長辺の一端の中央に，Fig. 1 に示す装置により，5～6 mm の鋭いノッチを入れ，いわゆ

[†] 原稿受理 昭和57年 6月 7日

* 正 会 員 福井大学工学部 福井市文京

** 福井大学工学部 福井市文京

Fig. 1. Apparatus for notching.

る SEN 試料を作製し、この試料を再び2週間以上放置した。

2・2 実験方法

Fig. 2 は実験装置の写真である。この装置を用いることにより、試料を定荷重および繰返し定荷重を与えられる。定速繰返し破壊実験は次の要領で行った。試料を 100 mm のゲージ長さで、テンシロンのチャックに取り付け、その後、環境剤（メタノール）を注ぎ、約10分後に破壊実験を開始した。設定された荷重と0荷重の間をクロスヘッドが 5 mm/min の速度で動くことにより、試料に繰返し荷重を与えた。設定荷重は、読み取り顕微鏡で十分クラックの成長が観察できるように決めた。環境温度はドライアイス環境剤に加えることにより制御した。温度は20℃である。定荷重下での破壊実験では前述の繰返し荷重の場合と実験手順がほぼ同じであるが、この場合、クロスヘッドを動かさず、てこの原理により定荷重を試料に与えた。環境

Fig. 2. Photograph of testing machine.

温度は12℃である。

2・3 実験結果解析法

クラック成長速度のデータを解析するため、応力拡大係数 K を次式により求めた。

$$K = \sigma_{\infty} \sqrt{a/Y}$$

$$Y = 1.99 - 0.41(a/w) + 18.70(a/w)^2 - 38.48(a/w)^3 + 53.85(a/w)^4 \quad (1)$$

ただし、 σ_{∞} は荷重、 a はクラック長さ、 w は試料幅を示す。

一般に、繰返し荷重破壊の実験においては、応力拡大係数範囲 $\Delta K (=K_{\max} - K_{\min})$ と1周期当たりのクラック成長速度 $\dot{a}_N$ の関係は次式により解析されており、本研究でも次式を用いた。

$$\dot{a}_N = A(\Delta K)^B \quad (2)$$

ここで、 A 、 B は定数である。

クラック成長速度の測定は、 $0.1 < a/w < 0.4$ の範囲内で行った。 K および ΔK は、瞬間のクラック長さを式(1)(2)に代入することにより算出した。

高分子材料の ESC は元来、クラック先端の非常に限定された部分を可塑化して生じる現象である。このため、既存の弾性理論に基づく破壊力学で破壊現象を取り扱える可能性がある。 $\log K - \log \dot{a}$ 曲線は、試料厚さ、初期クラック長さに依存しないことが Williams, Culver^{5,6)} らにより示された。また、予備実験においても、 $\log K - \log \dot{a}_N$ 曲線は試料厚さ (1~3 mm) にほとんど依存しなかった。これらの事実は、 $\log K - \log \dot{a}$ などの曲線で破壊現象が記述できることを示しており、換言すると、このことは破壊力学の概念が LDPE の環境応力破壊挙動の解析に有効であることを意味する。

3 結果および考察

3・1 繰返し荷重下での破壊

Fig. 3 は、熱履歴が $\log \Delta K - \log \dot{a}_N$ 曲線に及ぼす効果を示す。ただし、各試料について、10回破壊実験を行った。同一試料においても実験ごとに $\log \Delta K - \log \dot{a}_N$ 曲線に違いが見られるが、大まかに、 $\log \Delta K - \log \dot{a}_N$ 曲線は同じような形をしており、二つの領域があるように思われる。一つは ΔK がある値に漸近する領域 (Region I) であり、もう一方は、 $\log \Delta K$ と $\log \dot{a}_N$ の間に線型関係が成立する領域 (Region II) である。初期の領域において、Sample 2 は不規則な挙動が多く見られた。Sample 1 (徐冷) と Sample 2 (急冷) では、大きな差異が $\log \Delta K - \log \dot{a}_N$ 曲線に見られる。すなわち、一定の ΔK の値において、Sample 1 の $\log \dot{a}_N$ の値は Sample 2 のそれよりも大きく、Sample 3 (アニール) はそれらの中間にあることがわかる。さらに、急冷試料の方が、 $\log \Delta K - \log \dot{a}_N$ 曲線の傾きは緩いようである。この点をさらに明確にするため、Sample 1 および 2 について得られたすべて

のデータを Fig. 4 に示す。 $\log \Delta K$ - $\log \dot{a}_N$ 曲線の傾きが全体としても、急冷試料の方が緩いことがわかる。

Fig. 3. Typical $\log \Delta K$ - $\log \dot{a}_N$ curves for three samples.

Fig. 4. Relation between $\log \Delta K$ and $\log \dot{a}_N$ of all the data obtained for two samples.

Fig. 5. Typical $\log \dot{a}$ vs. $\log K$ curves for three samples.

3・2 定荷重下での破壊

繰返し荷重下での実験では、1 周期内において、クラック先端近傍の応力は大きく変化する。このため、理論的取り扱いが複雑となる。理論的検討を容易にするため、以下では定荷重下で破壊を行う。Fig. 5 は各試料の $\log K$ - $\log \dot{a}$ 曲線の一例を示す。この荷重条件下では、Region I の存在が明確に見られなかった。テストごとに $\log K$ - $\log \dot{a}$ 曲線の $\log \dot{a}$ 方向の位置に、同一条件で作製された試料においても、ばらつきが見られるが、 $\log K$ と $\log \dot{a}$ の間には、ほぼ線型関係が見られるため、次式で結果を整理する。

$$\log \dot{a} = A + B \log K \quad (3)$$

ただし、 A および B は定数であり、 A は $K=1 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ のときの、 $\log \dot{a}$ の値である。

上式を用いて、すべての試料の A および B の値を最小二乗法を用いて決定した。クラック長さが、6.64~8.90 mm まで成長に要する時間を t_a と定義し、 t_a と A および B の値の関係をそれぞれ Fig. 6, 7 に示す。Sample 1 の A および B の値は、Sample 2 のそれよりも大きく、Sample 3 の A および B の値は、Sample 1 と 2 の中間を占めることがわかる。このような熱履歴が破壊に及ぼす効果は、前述した繰返し応力を作用させた場合と傾向が似ている。Williams らの理論によれ

Fig. 6. Effect of thermal history on the value of A .

Fig. 7. Effect of thermal history on the value of B .

ば、クラック成長速度が環境剤の流入速度で決まるとすれば、 B の値は2になる。しかし、Fig.7に見られるように、いずれの試料においても、 B の値は2以上である。Williamsらの理論に従って考察すると、このことは、測定された範囲が、高分子セグメントの分子運動が律速する Relaxation 域であることを示唆する。以下では、 B の熱履歴依存性を次式の Williams

$$\dot{a} = \frac{\pi}{8} \frac{K^{2(1-m+n)/(m+n)}}{\left(\frac{U_{COD}}{D_0}\right)^{(1-2m)/(m+n)} \sigma_0^{(1+2n)/(m+n)}} \quad (4)$$

ただし、 U_{COD} は破壊が進行するときの開口変位を示し、クラックを取り囲む連続体のクリープコンプライアンスは式(5)、破壊領域内の応力は式(6)でそれぞれ与えられる。

$$D(t) = D_0 t^n \quad (5)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 t^{-m} \quad (6)$$

ただし、 t は時間を示す。Williamsらの式では、クリープコンプライアンスのかわりに緩和弾性率が用いられているが、本質的には式(4)と同一である。式(4)の両辺の対数を取り、整理すると次式を得る。

$$\log \dot{a} = X' \log \left(\frac{U_{COD}}{D_0} \right) + X'' \log \sigma_0 + \frac{2(1-m+n)}{(m+n)} \log K + C \quad (7)$$

ただし、

$$X' = \frac{2m-1}{(m+n)}, \quad X'' = \frac{-(1+2n)}{(m+n)} \quad (8)$$

であり、 C は定数である。

それぞれの試料の n の値(式(5))を求めるため、破壊実験に使用した応力に近い定荷重下で、クリープコンプライアンスを測定した。Fig.8に見られるように、 $\log t$ と $\log D(t)$ の間には、測定時間範囲内で、ほぼ直線関係が得られた。この理由は、測定時間範囲が、比較的狭いためであろうと思われる。最小二乗法を用

Fig. 8. Relation between $\log t$ and $\log D(t)$ for three samples.Table I. Values of $\log D(1 \text{ min})$ and n for three samples*.

Sample No.	$\log D(1 \text{ min})$ (mm²/kgf)	n
1	-1.35	0.089
2	-1.23	0.103
3	-1.25	0.111

* $\log D(1 \text{ min})$ is creep compliance at 1 min. $\log D(1 \text{ min})$ and n are mean values.

いて、 $\log D(1 \text{ min})$ と n の値を求め、結果をTable Iに示す。 $\log D(1 \text{ min})$ の値には、明確な熱履歴による傾向が見られるが、 n の値には、明確な傾向が見られない。Sample 2の n の値が、Sample 1のそれよりもやや大きいようである。各試料の n の値と B の値より、式(3)(7)から誘導された次式に基づき、 m の値をそれぞれの試料について算出した。

$$m = \frac{2+2n-Bn}{B+2} \quad (9)$$

Fig.9は、 n と m の関係を示す。いずれの試料の場合でも、 m の値は n の値より大きい。Sample 2の m の値は、他の試料の値よりも大きく、破壊領域内の応

Fig. 9. Effect of thermal history on the value of m .

力緩和が著しいことが考えられる。Table I および Fig. 9 からは、Sample 2 の著しい応力緩和の傾向が見られず、上記の結論と一見矛盾するように思える。しかし、破壊領域には非常に高い応力が作用しており、その構造もそれを取り囲む領域と著しく異なることが考えられ、連続体部分と破壊領域内の応力緩和のしかたが、異なっている不思議ではない。Sample 2 は顕著な応力緩和を示すとする前述の結論は、Williams らの式に基づいて解釈した結果であるため、他の解釈があるかも知れない。しかし、上記の結論が他の実験結果および理論的考察に矛盾を与えなければ、一つの可能な機構として取り上げなければならない。この観点より以下検討を進める。

Fig. 10 は、それぞれの試料の破面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。Sample 2 の破面には、Sample 1 よりも大きく塑性変形した物質が見られた。急冷した試料の破面が徐冷した試料のそれよりも荒いことは一般的なようである。³⁾ この事実は、Sample 2 の U_{COD} が Sample 1 のそれよりも大きいことを示唆していると思われる。この原因は、前述した著しい応力緩和のためであろう。式(3)(7)によると、Sample 2 の A の値が小さい原因の一つとして、上記の応力緩和機構も十分考えられる。応力緩和に伴って、クラック先端の曲率半径も変化すると思われるが、写真でその変化を示せるほどではない。しかし、読み取り顕微鏡によるクラック先端の観察より、急冷試料は比較的大きな開口変化を伴うことがわかった。以上の議論から、

急冷した試料が高い ESC 抵抗を示す機構を、 A および B の値の変化より考察すると次のようになる。著しい破壊領域内の応力緩和のため、 B の値を減少させ、同時に、 U_{COD} を増加させ、結果として、 A の値を減少させる。

Bandyopadhyay らは、³⁾ 破壊は溶液の流入速度により支配され则认为、急冷試料はこの流入速度が加工硬化のため遅く、これが高い ESC 抵抗を示す原因であるとしている。著者らも、流入速度がクラック成長速度を支配するとする立場であるが、これが直接加工硬化により変化するとする根拠は薄いと考えている。この理由は、一つの可能な説明であるが、完全に証明されていないためである。岡本・大出の^{8,9)}研究によると、クラック先端の応力増加に伴って、熱力学的ポテンシャル g は減少する。応力緩和が著しい場合、この g の変化が小さく、このため、急冷試料への環境剤の流入速度が遅くなると考えられる。Bandyopadhyay らの主張する立体的障害による過程と同様、ESC 抵抗を議論する際、このような熱力学的過程も重要であろう。以上のように、顕著な破壊領域内の応力緩和が急冷試料の ESC 抵抗が高い理由であるとする機構には、その機構自身内に矛盾がないと考えられる。この理由により、著者らは上記の機構を提案する。今後、著者らの提案する機構と Bandyopadhyay らの主張する機構のどちらかが妥当であるか、多くの実験結果を踏まえて検討する必要がある。

4 結 論

熱履歴が低密度ポリエチレンの環境応力破壊に及ぼす効果を 2 種類の荷重条件（繰返し荷重、定荷重）を用いて検討した。 $\log \Delta K - \log \dot{a}_N$ および $\log K - \log \dot{a}$ 曲線は、熱履歴により、ほぼ同じ傾向で変化することがわかった。すなわち、急冷試料の切片および傾きは、徐冷のそれらよりも小さい。このように、熱履歴が破壊に及ぼす効果を破壊力学的観点より整理できた。急冷試料が高い ESC 抵抗を示す一理由に、破壊領域内の著しい応力緩和によるとする機構を提案する。

終りに臨み、本研究を遂行するに際して、当時本学学生であった中川嘉久君、舟澤玄有君、部谷尚正君、村田隆治君らの協力を得た。ここに深く感謝いたします。

(昭和56年12月10日 日本繊維機械学会北陸支部にて講演)

参 考 文 献

- 1) 小形信男, 南本政司, 吉田幸吉, 材料, 投稿中
- 2) J. B. Howard, "Engineering Design for Plastics", ed. by E. Baer, p. 742 (1975) Kriger, N. Y.
- 3) S. Bandyopadhyay and H. R. Brown, J. Polym. Sci. Phys., **19**, 749 (1981).

Fig. 10. Fracture surfaces for three samples.

- 4) H. F. Brown and J. E. Srawley, ASTM STP, 410 (1966).
- 5) H. A. El-Hakeem and L. E. Culver, J. Appl. Polym. Sci., **22**, 2691 (1978).
- 6) G. P. Marshall, L. E. Culver and J. G. Williams, Plastics & Polymers, **38**, 95 (1970).
- 7) J. G. Williams and G. P. Marschall, Proc. R. Soc. London Ser. A, **342**, 55 (1975).
- 8) 岡本 宏, 大出義仁, 高分子討論会予稿集, **29**, 1903 (1980).
- 9) 岡本 宏, 大出義仁, 高分子討論会予稿集, **30**, 2070 (1981).

書 評

“鉄鋼の相変態”

—マルテンサイト変態を中心として—

G. V. Kurdjumov, L. M. Utevskij and E. R. Yosifovich (著)

西山善次 (監) 江南和幸 (訳)

(1983年, (株)アグネ技術センター発刊, A 5 判, 368ページ, 5 500円)

マルテンサイト変態に関する研究は日本では伝統的に盛んであるが, 日本以外にアメリカ, ソ連でも活発な研究が行われており, これらが現在の世界のマルテンサイトの3大研究センターとなっていることは衆目の一致するところである。

本書の著者のひとりである Kurdjumov 博士は, 今日のソ連のマルテンサイト研究グループの指導的立場にある世界的に著名な学者である。例えば鋼のマルテンサイトの結晶学的方位関係の一つである Kurdjumov-Sachs (K-S) 関係の発見者としてその名がよく知られている。(ちなみに本書の監修者の西山先生はK-S関係とは異なる結晶方位関係である西山の関係の発見者として世界的に著名であり, 日本のマルテンサイト研究グループの指導的立場にある方である。)他の著者もすぐれた業績のある学者であり, 要するに本書は現在のソ連における鉄鋼の相変態の分野での指導的立場にある人たちによって書かれたものである。

本書の内容としては, 鉄鋼の相変態に関する結晶学的, 熱力学的, 速度論的な基本問題を懇切に説明し, 鉄鋼の熱処理法に指針を与え, かつ機械的性質との関連など応用の面でも適切な資料をつけて述べてある。具体的には, 第1章, 第2章ではそれぞれオーステナイトからのフェライト変態およびパーライト変態のいわゆる拡散型変態を取りあつかっている。第3章は本書の中心をなす部分で, 無拡散型変態であるマルテンサイト変態に関する結晶構造, 形態, 内部微細組織, 速度論, 結晶学などと, これらの相互の関係について詳しく述べてある。第4章はマルテンサイト格子中の炭素原子の再配列現象について述べたものである。これはソ連において詳細な研究が古くから行われてきた分野で, 他の書にはあまりみられないユニークな章である。第5章は焼入鋼の焼もどし, 第6章はベイナイト変態について述べてあり, 最後の第7章はオーステナイトの変態生成物の構造と性質について述べ本書のまとめとしている。

本書は入門書的な性格の本ではなく, 鉄鋼の相変態の全体を概観しながらもその中のいくつかの重要な問題点(主にマルテンサイトについて)について, 主にソ連での研究成果の発展を中心に詳細に記してあり, その内容はやや高度である。とくに鋼の変態に関する現在の理論の記述にとどまらず, その完成への道筋を示してあるのが本書の大きな特徴である。

マルテンサイト変態に関するまとまった本は, 研究が盛んに行われているわりには, 驚くほど少ないのが現状であり, 本書は貴重な本であると言える。ソ連の鉄鋼の相変態, 特にマルテンサイト変態に関する研究者の層は厚く, 膨大な報告があるがそれらがロシア語で書かれているために, 一般にはあまり読まれておらず, ソ連での研究に関する情報は極めて少なく重要な研究をみすごしやすい。本書はソ連の研究の状況を知るうえにも極めて役に立つ。本書のようなたぐいの本は, 訳者によってはかえって内容が分りにくくなる場合があるが, 本書の訳者は一流のマルテンサイト研究者であり, 比較的読みやすく訳されている。鉄鋼材料研究者, とくにマルテンサイト変態とかかわりをもつ研究者, 技術者にとっては一読に値する書である。

(京都大学工学部 牧 正志)