ポリプロピレンの疲労き裂伝ば挙動に及ぼす 結晶化度と温度の影響—微視的考察—[†]

岩 本 正 治* 自 念 榮 一** 鈴 木 恵*

Effects of Crystallinity and Temperature on Fatigue Crack Growth Behavior of Polypropylene — Microscopic Consideration —

by

Masaharu IWAMOTO*, Eiichi JINEN** and Megumu SUZUKI*

In order to investigate microscopically the effects of crystallinity and temperature on the fatigue crack growth behavior of polypropylene, the microfractographs were discussed based on the fatigue crack growth curves (a - N curves).

The results obtained were as follows:

(1) Two kinds of damage zone occurred at the crack tip during the fatigue crack growth process: The one in which the spherulite structure is broken down and the other not so. It was found that the former zone was accompanied with an intrusion on the specimen surface and crazes appeared in the bottom of intrusion at 20°C. However, it was difficult to find the crazes at temperatures below 0°C.

(2) The effects of crystallinity and temperature on the fatigue crack growth behavior were studied by microfractographs for the cases showing three different shapes of macroscopic a - N curves. In the case where the a - N curve showed the step-wise shape, the voids occurred in the transition from the decelerated zone to the accelerated zone of crack growth and the crack grew discontinuously. Furthermore, a different and peculiar fracture surface appeared at the non-propagating zone as well as at the accelerated zone. The specimen in which the stable crack growth hardly took place and the unstable fracture occurred suddenly, showed the flat and brittle fracture surface.

Key words: Polypropylene, Fatigue, Fractography, Crystallinity, Temperature

1 緒 言

ポリプロピレン樹脂は結晶と非晶の2領域からなる結晶性高分子である。この材料の微細構造を考慮した疲労特性に関する研究は、たとえばポリプロピレンの大ひずみ繰返し中の微細構造変化¹⁾や射出成形したポリプロピレンの疲労特性に及ぼす微細構造の影響²⁾などがあるが、結晶領域がき裂の伝ばを阻止し、非晶領域がき裂を発生するといわれているような疲労き裂伝ば挙動の微視的観点からの研究において、結晶が球晶構造をもつ場合、その微細構造がどのように影響するか未だ明らかでない³⁾。また、ポリプロピレン樹脂は他の汎用樹脂に比べて耐熱性⁴⁾であるゆえ、この樹脂の熱的特性すなわち、疲労を受ける試料の温度の影響、特にガラス転移点(T_g)付近の温度効果を研究することも重要である。

したがって、前報⁵⁾で結晶化度を变化したポリプロピレン樹脂について、ガラス転移点付近で温度を变化させたときの疲労き裂伝ば挙動について巨視的観点から

研究したが、本研究では、光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いて微視的観察を行い、疲労破壊機構を究明することを目的とする。

2 実 験

2・1 実験試料

供試材はポリプロピレンホモポリマーをロールで混練(195°C, 約10分間)してシート状に成形した後、そのシートを数枚重ねた試料を高温加熱状態でプレスし、所定の厚さに仕上げた平板である。この平板では、疲労き裂伝ば挙動と破面に、シートを数枚重ねた影響は現れないことを確かめている。

供試材の結晶化度の変化は、3通りに設定した冷却条件下で試料を高温プレスした後、そのままプレス中で冷却して行った。このようにして得られた試料を以下、A, B および C 材と称する。A, B, C 各試料の180°C から100°C の間の平均冷却速度は、それぞれ16.0, 4.5, 1.4(°C/min)である。Fig. 1 に光学顕微鏡で観察した各試料の球晶の様相を、Table I に各試料

[†] 原稿受理 昭和62年11月24日 Received Nov. 24, 1987

* 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工業短期大学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Technical College, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

Fig. 1. Microphotographs of crystalline in test materials.

Table I. Crystalline characteristics and mechanical properties of specimens.

	Crystallinity (%)	Mean size of spherulite (μm)	Elastic modulus * (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
A specimen	62.85	80	1.3	37.7	330
B specimen	65.28	150	1.4	38.5	310
C specimen	67.71	200	1.5	40.4	41

Test condition : 50mm/min, 23°C.

* Measured by three point bending test.

の結晶化度および平均球晶サイズと機械的性質をそれぞれ示す。ここに、結晶化度は密度こう配管法によって測定し、試料の密度を d 、測定温度を $t(^{\circ}\text{C})$ とすると、結晶化度 $X(\%)$ は

$$X = \frac{0.983 + 9(t + 180) \times 10^{-4} - 1/d}{4.8(t + 180) \times 10^{-6}}$$

によって求められる。平均球晶サイズは試料断面の光学顕微鏡写真より板厚中央部のものを測定したが、板厚中央部と表面とでは、大きな差は見られなかった。また、弾性係数は引張試験での荷重-変位曲線に直線部分がほとんど現れなかったので JIS-K7203 に基づく 3 点曲げ試験を行って求めた曲げ弾性係数を示す。それ以外のデータは、JIS-K6761 に基づく引張試験によって得たものである。

疲労試験片は、Fig. 2 に示す片側切欠きを有する厚さ 3 mm の長方形板で、ピン負荷形式のものである。初期切欠き長さは 9 mm で、その先端は刃先角度 40° 、曲率半径 0.03 mm のバイトで機械加工した。また、ピン負荷点の応力集中による破損を防ぐために、厚さ 0.5 mm の鋼板を補強板として試験片の負荷部の両面に圧着させた。

Fig. 2. Shape and dimension of fatigue test specimen.

2・2 実験方法

疲労試験は電気油圧式疲労試験機（島津サーボベット Lab-5 型）を用いて荷重制御で行い、応力波形は三角波、繰返し速度は毎分 30 回、応力比 $R=0$ 、温度は常温 20°C と低温の 0°C および -20°C である。ここに、供試材のガラス転移点 T_g は、他の試験により、ほぼ 0°C であることを確かめている。

試験機に取りつけた恒温槽内の冷却は、ヒータにより気化された液体窒素（沸点 -196°C ）を槽内に注入する方法と、液体冷却用投込みクーラ（ヤマト科学ネオクールディップ BD-21）を併用することによって行った。槽内の温度を安定させるために、冷気は送風機によって常に循環させ、温度測定用の熱電対に加熱用ヒータを組合わせた自動温度調整器（ヤマト科学 SR-31）によって、 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 以下の温度制御を行った。

疲労き裂先端の微視的観察は、き裂進展と直角方向の試験片表面で光学顕微鏡で行った。また、疲労破面の微視的観察は、走査型電子顕微鏡（日本電子 JEOL T-100）を用いて観察した。

3 実験結果および考察

3・1 き裂先端と損傷領域の微視的様相

筆者らの一人は、結晶性高分子の一つである高密度ポリエチレンの疲労き裂先端の球晶構造が疲労によりどのような状態になっているかを調べているが⁷⁾、同じ結晶性高分子であるポリプロピレンについては、そのような研究はない。したがって、供試材の球晶構造がき裂伝ば挙動にどのような影響を及ぼすかを知るため、反射型の光学顕微鏡を用いて、き裂先端近傍の様相をき裂進展と直角方向の試験片表面より観察した。なお、

Fig. 3. Microphotograph of fatigue crack tip of B material at 20°C. An Arrow represents the direction of crack growth. $\sigma=15.3$ MPa, $N=15$ cycles.

A, B および C 材のき裂先端近傍の微視的様相は、常温ではほぼ同じであったので、以下 A と C 材の中間の結晶化度をもつ B 材について示す。

まず、常温における B 材のき裂先端近傍の微視的様相を Fig. 3 に示す。損傷領域が大きくなると、光の乱反射により詳細な観察が困難となるので、この図は、繰返し数が比較的少なくて損傷領域の小さい状態でのものを示したものである。図の左に見られるき裂先端から、さらに黒い領域(B)が伸びているのがわかる。この領域はくぼみが生じた領域で、前報⁹⁾の第2損傷領域に相当する。また、前報で観察した第1損傷領域はこのくぼみの両側に存在するものと思われるが、この図からは確認できない。さらに、くぼみの底部に細い線(C)がき裂先端からくぼみのほぼ先端まで続いている。この線は負荷過程でも開口しない。したがって、板厚に対して貫通したき裂ではなく、くぼみ底部より試料内部へと続くクレーズであるように思われる。常温での疲労き裂伝播過程では、このクレーズが常に観察された。

一般に、高分子材料に生じるクレーズは、微小ボイドとある程度の応力にも耐えることができる引張り方向に配向したフィブリルとから構成されており、非晶性の高分子によく見られるが、結晶性高分子であるポリプロピレンに対しても、条件によっては見られることが報告されている⁹⁾。また、Olf¹⁰⁾は、フィルム状ポリプロピレンに関して、液体窒素温度ではクレーズは球晶内でその半径方向に生じるが、室温以上になるとそれに加えて球晶と球晶の間で比較的大きなクレーズも生じることを詳細に報告している。このような結果は、Fig. 4 に示す球晶構造より理解できる。すなわち、

Fig. 4. A schematic representation of crystalline structure.

球晶はラメラと称する分子鎖が折りたたまれた板状の結晶が、球晶中心部から多数放射状に成長することによって形成される。球晶間是非晶質であり、また、球晶内でもラメラとラメラの間是非晶質高分子である¹¹⁾。これより、クレーズは球晶内のラメラ間で、ラメラと同じく放射状に存在する非晶質部分および球晶間の非晶質部分で生じると考えられる。

低温におけるき裂先端近傍の微視的様相を常温の場合と同様に B 材で、0°C および -20°C について、それぞれ Fig. 5 と Fig. 6 に示す。なお、これらの図は、低温では損傷領域が比較的小さくなるため常温の場合と異なり、ある程度繰返し数を与えた場合のものであり、また、極く小さな荷重を負荷してき裂をやや開口させて示したものである。これらの図より、き裂はくぼみの底部を進んでおり、くぼみはき裂先端よりさらに前方において、細かく枝分かれしているのがわかる。また、き裂先端付近では、試験片に若干荷重を負荷させているため、光学顕微鏡で観察すると応力集中によって複屈折を示し明るく見える。常温で見られたクレーズは確認しにくい。これは、温度の低下により試

Fig. 5. Microphotograph of fatigue crack tip of B material at 0°C. An arrow represents the direction of crack growth. $\sigma=18.8$ MPa, $N=1.05 \times 10^3$ cycles.

Fig. 6. Microphotograph of fatigue crack tip of B material at -20°C . An arrow represents the direction of crack growth. $\sigma=20.6\text{ MPa}$, $N=3.9\times 10^2$ cycles.

料の降伏応力が高くなり、クレーズを形成する微小ボイドが生じにくくなったためと思われる。また、常温の場合と同様に第1損傷領域はこれらの図からは確認できなかった。

これらのことをさらに詳しく調べるために、Fig. 5に示す白枠内を微視的に観察した。その結果、き裂先端で第2損傷領域に相当する領域では、球晶は見られず、その内部構造は他の領域とまったく異なっており、これはポリプロピレンの球晶が試料の延伸によって損傷された領域であると考えられた。

以上のことより、第1損傷領域は球晶構造が損傷されないが、球晶内の非晶質部や球晶間で微小な割れが生じ、第2損傷領域は球晶が延伸のために損傷され強く配向した高分子鎖で占められ、巨視的には前者は白化して見え、後者は黒くみえることが異なる点である。また、第1損傷領域は高密度ポリエチレンの球晶間に微小割れが発生している現象と同じである。

さらに、前節で示した常温で観察したき裂前方のクレーズはくぼみの底部から試料内部へ続いているように見えるが、既にこの部分は、強く配向した分子鎖の密集領域であり、この分子鎖が適当な太さにまとまってフィブリルとなり、このフィブリルの間にボイドが生じてクレーズが形成され则认为られる。

3・2 微視的破面観察

常温の場合、A、BおよびC材の微視的破面はほ

は同様の様相を示したので、結晶化度が中間の代表的な破面を示すB材について示す。Fig. 7(a), (b)および(c)は、それぞれ安定き裂伝ば域でのき裂減速域、き裂停留域およびき裂加速域の微視的様相である。これらは、き裂伝ば曲線($a-N$ 曲線)を模式的に示したFig. 8の領域②、③および④に対応する。Fig. 7(a)より、いくつかのプラトーとストライエーションが見られ、ストライエーション間隔はき裂の進展と共に狭くなっており、この領域でき裂伝ば速度が減少していることがわかる。図(b)より、凹凸が非常に激しく、大きいボイドや延性的に引き伸ばされた痕跡が見られる。また、いたるところにしま模様が見られるが、それらの向きや間隔は一定でなく、この領域では、き裂は一箇所で完全に停留していたのではなく、非常にゆっくりではあるが、微視的には、いろいろな方向に進展していることがわかる。図(c)からはふたたび平坦で、ストライエーションおよび応力繰返しに対応しないストライエーション状模様が見られるが、この領域でのストライエーションは、図(a)に比べてやや不明瞭であり、両者のき裂伝ば機構は異なる。

Fig. 9は、常温における不安定破壊域の微視的様相であり、上述の安定破壊域の微視的様相とは、まったく異なっている。破面はうろこ状に広がっているが、これは、破壊がいくつかのへき開状の面にまたがっているためと思われる。また、図中の白枠内を拡大する

Fig. 7. Microfractographs of stable crack growth zone of B material at 20°C . (a) A decelerated zone of crack growth. (b) A zone of non-propagating crack. (c) An accelerated zone of crack growth. An arrow represents the direction of crack growth. $\sigma=15.0\text{ MPa}$, $N_f=2.195\times 10^3$ cycles.

Fig. 8. A schematic representation of a - N curve at 20°C .

(a) An enlarged part of frame.

Fig. 9. Microfractographs of unstable crack growth zone of B material at 20°C . An arrow represents the direction of crack growth. $\sigma=15.0\text{ MPa}$, $N_f=2.195 \times 10^3$ cycles.

と、へき開状の面と面の間に、Fig. 9(a)のようなフィブリルが見られる。

0°C の場合、A、B および C 材の微視的破面は、各試料とも、常温の場合と同様に、ほぼ同じ様相を示した。安定き裂伝ば域に近いき裂伝ば速度が遅い箇所の微視的破面の様相と速度が早い箇所の様相を比較、検討したところ、前者の破面は比較的凹凸があり、やや延性的で、ストライエーションまたはストライエーション状模様には、その間隔の広い部分と狭い部分があり、通常その間隔からわかる微視的伝ば速度は、必ずしも一様ではないことがわかり、後者では、破面は平坦になり、常温におけるき裂加速域と似た様相とな

ることがわかった。

また、この温度の場合の不安定破壊域の微視的様相に関しても、常温での微視的様相とはほぼ同じであり、両者の破壊機構に差異はないように思われた。

一方、 -20°C の場合、微視的破面において、A、B および C 材でそれぞれ異なる様相を示した。まず、Fig. 10(a) および (b) は、A 材の切欠き底からの安定き裂伝ば域への移行領域と安定き裂伝ば域から不安定破壊域への移行領域での微視的様相をそれぞれ示したものである。図(a)より、破面は平坦で、しま模様が不明りようながら認められるが、その間隔は非常に狭く、また、その方向も定まっていないことがわかる。図(b)より、図(a)の安定き裂伝ば域から、突然不安定破壊が生じた様子がわかる。これらの様相から、この温度における A 材はぜい性的な挙動を示す材料とすることができ、 a - N 曲線が Fig. 11(a) のようになることが理解できる。B 材については、Fig. 12(a) の安定き裂伝ば域の初期では、Fig. 10(a) の A 材に比べて凹凸があり、延性的な様相を示し、また、この温度にお

(a) Transition zone from notch front to stable crack growth.

(b) Transition zone from stable fracture to unstable fracture.

Fig. 10. Microfractographs of stable crack growth zone of A material at -20°C . An arrow represents the direction of crack growth. $\sigma=18.4\text{ MPa}$, $N_f=5.33 \times 10^2$ cycles.

Fig. 11. Schematic representations of two type of $a-N$ curve (a) and (b), at -20°C .

(a) Transition zone from notch front to stable crack growth.

(b) Stable crack growth zone.

Fig. 12. Microfractographs of stable crack growth zone of B material at -20°C . An arrow represents the direction of crack growth. $\sigma = 20.9$ MPa, $N_f = 4.831 \times 10^5$ cycles.

ける B 材の $a-N$ 曲線は、Fig. 11 (b) に示すように段階状になるのが特徴であるが、この段階状の立ち上がり部に相当する領域（図中の矢印）での破面上には、

Fig. 12 (b) のようにボイドの痕跡が認められる。さらに、ストライエーションはボイドの周囲を同心円状に取り囲んでおり、これらの領域では、き裂の進展に先行してボイドが発生・成長していたように思われる。不安定破壊域の微視的破面の様相は常温の場合の破面とほぼ同じであり、常温から -20°C 程度の温度変化では、不安定破壊の破壊機構に変化がないように思われた。

この温度における C 材についての安定き裂伝ば域の微視的破面の様相は、 0°C における各試料の破面とほぼ同じであった。しかし、Fig. 13 に示すように、安定き裂伝ば域の比較的初期では、凹凸のあるやや延性的な様相で、同じ温度における A 材と B 材の破面とは異なっていることがわかる。

Fig. 13. Microfractograph of stable crack growth zone of C material at -20°C . An Arrow represents the direction of crack growth. $\sigma = 21.0$ MPa, $N_f = 2.096 \times 10^5$ cycles.

以上のことから、 -20°C において、各試料の微視的破面の様相は巨視的な $a-N$ 曲線に表れ、微視的疲労破面よりその巨視的な疲労き裂の伝ばの様相を知ることができる。

4 結 言

本研究では、ポリプロピレン樹脂の結晶化度と温度が疲労き裂伝ば挙動に及ぼす影響を研究するために、前報で得られた疲労き裂伝ば曲線をもとに、本報では、破面の微視的考察を行った。その結果、次のような知見を得た。

(1) 疲労き裂伝ば過程において、き裂前方に二種類の損傷領域が発生する。これらの損傷領域を観察したところ、球晶構造が損傷された領域と損傷されていない領域に分けられた。球晶構造の損傷された領域は、繰返し応力によって球晶内に折り畳まれた高分子鎖が引き伸ばされて生じたものと考えられた。また、この領域は試料表面にくぼみを伴い、常温においては、このくぼみの底部にクレーズが存在したが、 0°C 以下で

はクレーズは確認しにくかった。

(2) 疲労き裂伝ば曲線の形が結晶化度と温度により変わる現象を微視的破面観察より研究した。疲労き裂伝ば曲線が滑らかな曲線を示す試料では、ストライエーション、ストライエーション状模様などの延性破面を示す。き裂伝ば曲線がゆるやかな階段状を示す試料では、き裂減速域から加速域でボイドが発生し、き裂が不連続に成長する。さらに、き裂の停留域と加速域でもそれぞれ異なった特徴ある破面の様相を示す。き裂がほとんど安定成長しないで突然不安定破壊を生じる試料では、平坦でぜい性的な破面を示すことがわかった。

なお、本研究をまとめるにあたり、試料提供会社研究部の関係者諸氏、ご教示を賜った本学中西博教授、実験に協力してくれた本学学生藤田健二君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) D. M. Shinozaki and C. M. Sargent, J. Mater. Sci., **15**, 1054 (1980).
- 2) K. Watkinson, A. Thomas and M. Bevis, J. Mater. Sci., **17**, 347 (1982).
- 3) 例えば、日本材料学会編, “材料強度学”, p. 136 (1986) 日本材料学会.
- 4) 高木謙行, 佐々木平三, “ポリプロピレン樹脂”, p. 85 (1969) 日刊工業新聞社.
- 5) 岩本正治, 自念榮一, 鈴木 恵, 材料, **37**, 807 (1988).
- 6) 文献4) の p. 45.
- 7) 鈴木 恵, Plastics Age, **16-12**, 75 (1970).
- 8) 成沢邦夫, “高分子材料強度学”, p. 111 (1982) オーム社.
- 9) A. Garton, D. J. Carlsson, P. Z. Sturgeon and D. M. Wiles, J. Poly. Sci. Poly. Physics, **15**, 2013 (1977).
- 10) H. G. Olf and A. Peterlin, J. Poly. Sci. Poly. Physics, **12**, 2209 (1974).
- 11) 向井淳二, 金城徳幸, “技術者のための実学高分子”, p. 24 (1981) 講談社.
- 12) 小寺沢良一, “フラクトグラフィとその応用”, p. 35 (1981) 日刊工業新聞社.