疲労過程における高分子材料の変形の微視的メカニズム*

河 辺 洋 光^{*1}, 肥 後 矢 吉^{*2}
夏 目 喜 孝^{*1}, 布 村 成 具^{*3}Micromechanism of Deformation Process
in Polymer during Fatigue TestHiromitsu KAWABE, Yakichi HIGO,
Yoshitaka NATSUME and Shigetomo NUNOMURA

In this paper, the micromechanism of the deformation process during fatigue testing was discussed. ABS and polyacetal, which are applied in industrial service using were used. Quantitative analysis of the damaged area on the tensile and fatigue specimen by scanning acoustic microscope (SAM) was performed. Furthermore, TEM observation of the fracture surface was carried out to clarify the micromechanism of the damaged area. As a result, it was found that (1) in tensile testing, the damaged area of the specimen was widely dispersed. On the other hand, in fatigue testing, the damaged area was concentrated near the fracture surface: (2) the micromechanism of the deformation process could be explained by the nucleation and coalescence of crazes or microcracks.

Key Words: ABS, Polyacetal, Tensile Strength, Fatigue Strength, TEM, Scanning Acoustic Microscope, Craze, Microcrack

1. 結 言

高分子材料の疲労を金属材料の疲労と比較すると、金属材料は、疲労寿命初期に表面のすべり帯から入り込み・突き出しが生じ、入り込みから発生したクラックがすべり帯に沿って進展する⁽¹⁾。高分子材料の場合には分子間あるいは分子鎖の切断などがこれに対応すると考えられるが⁽²⁾、繰返し変形中にどのような微視的変形を受けているのか必ずしも明確ではない。この理由の一つは、繰返し変形を受けた領域での、微小欠陥の発生、成長のメカニズムが把握されていないことによる。

ところで、繰返し変形を受けた領域では、ミクロな物性変化が生じており、物質の密度、弾性率、粘性などの物理的性質が異なる。超音波顕微鏡は、超音波の局所的な反射、散乱、吸収を利用することにより、微小領域における物質内部の構造や組織の観察、および弾性的性質の変化を反映した情報を非破壊的に得るこ

とができる⁽³⁾。超音波顕微鏡による微小領域の音速測定は試験片の表面層を伝ばする弾性波速度を測定しているため、高分子材料の微小領域の損傷を定量化する有効な手段であると考えられる。

筆者らは、前報⁽⁴⁾において、超音波顕微鏡により吸湿した高分子材料の弾性的性質の変化を求めることにより、高分子材料の疲労強度に及ぼす温湿度環境の影響について明確にすることを試みた。

本研究では、非晶性および結晶性熱可塑性高分子材料において、引張変形および繰返し変形を受けた領域での弾性的性質の変化を超音波顕微鏡により求め、微視的な変形メカニズムについて詳細に検討した。

2. 実 験 方 法

2・1 供試材 本実験で用いた供試材は、熱可塑性高分子材料である ABS(三井東圧化学(株)製サンタック ET-70) とポリアセタール (ポリプラスチック(株)製ジュラコン M25 以下 POM と略記する) のナチュラル材料である。ABS は非晶性、POM は結晶性材料であり、非晶質部分と結晶質部分の密度から求めた POM の結晶化度は本供試材の場合 63% である。各供試材の基本的物性、機械的性質を表 1 に示す。ABS、POM とともに $\phi 40$ mm の押出成形した丸棒を図 1 に示

* 平成 4 年 3 月 21 日 関西支部第 67 期定期総会講演会において講演、原稿受付 平成 4 年 3 月 26 日。

*¹ 正員、日本電装(株) (〒448 刈谷市昭和町 1-1)。

*² 東京工業大学精密工学研究所 (〒227 横浜市緑区長津田町 4259)。

*³ 正員、東京工業大学精密工学研究所。

寸法形状に加工した。加工後、試験片に生じた残留応力を除去するため表2に示した条件でアニーリング処理を行った。また超音波顕微鏡観察のため試験片平行部をバフ研磨した。その後、温度25°C、相対湿度5、42、97%の3種類の恒温恒湿度雰囲気中に放置し、引張・疲労試験に供した。本試験はすべて2000時間以上予備放置し、各環境と平衡状態に達した試験片について行った⁽⁴⁾。

2.2 引張り・疲労試験および表面波音速測定方法

引張試験および疲労試験は電気油圧式疲労試験機（島津製作所(株)製 容量5 kN）を用い、引張試験は引張速度0.1 mm/min、疲労試験は応力繰返し速度10 Hz、応力比 $R = -1$ の引張圧縮疲労試験を実施した。試験環境は表3に示したように、試験片を放置した3種類の恒温恒湿度環境である。また高温低湿度環境でも実施した。

超音波顕微鏡（日立建機(株)製）による弾性表面波音速測定は、3種類の環境に放置した試験片の放置環境平衡後および疲労試験後の試験片に対して実施し

た。使用した周波数は400 MHzであり、ポイントフォーカスレンズを用いた。測定箇所は試験片平行部円周方向4箇所であり、それぞれ0.24×0.288 mmの超音波顕微鏡走査範囲における $V(z)$ 曲線を求め、周期 Δz から音速を算出した。また引張・疲労破断後の試験片では、破断面から円周上のき裂開始点を求め、き裂開始点から平行部軸方向の音速分布を測定した。これは初期状態と異なり、引張りおよび疲労破断後の試験片では円周方向で損傷状態が異なるためである。また、多くの高分子材料では、表面波音速が水の縦波速度より小さく、水からの入射波によって弾性表面波が励起されないため、表面波音速ではなく、バルク縦波音速に近いLSSCW音速(Leaky Surface Skimming Compressional Wave)が測定されることが示されている^{(5)~(7)}。以下、LSSCW音速を音速として表記する。

3. 実験結果

3.1 引張特性 3種類の恒温恒湿度環境に試験片

表1 供試材の物理的・機械的性質

		ABS	POM
Specific gravity		1.05	1.41
Tensile strength	MPa	45.0	62.0
Modulus of elasticity	GPa	2.0	2.8
Deflection temperature	°C	93	158

表2 アニーリング処理条件

ABS	POM
80 °C × 3 hr	140 °C × 3 hr

表3 引張りおよび疲労試験環境

No.	ABS		POM	
	Temperature (°C)	Humidity (%)	Temperature (°C)	Humidity (%)
1	25	5	25	5
2	25	42	25	42
3	25	97	25	97
4	70	5	120	5

図1 試験片寸法形状

(a) ABS

(b) POM

図2 応力-ひずみ曲線

を放置した試験片の応力-ひずみ曲線を図2に示す。図2(a)はABS、(b)はPOMについての結果である。

縦軸は応力、横軸はひずみであり、試験片平行部間の変位をクリップゲージを用いて測定した。図に示すように、ABS・POMともに高温時では、引張強度および見かけの弾性定数の明らかな低下が認められるが、吸湿率の相違による応力-ひずみ曲線および破断伸びの差はほとんど認められなかった。

3・2 超音波顕微鏡による音速測定 超音波顕微鏡による音速測定は水中で行うが、測定中の吸水による音速への影響については、浸漬後10時間程度まで全く変化なく、本供試材において通常の測定時間では問題がないことをあらかじめ確認した。

各環境下における試験片の初期状態、引張りおよび疲労試験後の状態について、超音波音速を測定した結果を図3に示す。縦軸は平行部4箇所の超音波音速の上下限値と平均値、横軸は吸水率である。また純水中に浸漬し飽和吸水した試験片で測定した結果も併記した。また、引張り・疲労 (tensile, fatigue) と記述した値は、温度25°C、湿度42%の環境で引張り・疲労試験を行った後、試験片の破断面近傍の平行部を測定した結果である。

初期状態についてみると、ABSの吸水率0.3%以下の試験片では音速の差が小さく、測定のばらつき範囲に含まれ明りょうではない。しかし吸水率0.6%以上の試験片では音速が低下し、水中飽和浸漬試験片では吸水率0.3%の試験片と比べ、音速が7%程度低下している。POMについても同様の傾向がみられた。

一方、引張りおよび疲労試験後についてみると、

図3 吸水率と音速との関係

ABS、POMとも音速が大幅に低下する。破壊した領域の音速を、引張試験片および表4に示した低・高寿命疲労試験片について測定した。測定した結果を破断面からの軸方向距離と音速との関係でまとめた結果が図4である。ABSにおいて低寿命疲労試験片での音速は破断面から0.5 mm程度離れると未変形状態の音速となる。高寿命疲労試験片では破断面から2 mm程度離れると未変形状態の音速となる。一方、引張りでは4 mm以上離れても音速は回復せず、ほぼ一定の低い値をとる。POMでは、ABSほど引張りと疲労の差はないものの、引張では4 mm以上離れても音速は回復しない。またABSと同様に、低寿命に比べ高寿命疲労試験片のほうが低音速領域が若干広い。

表4 音速測定に用いた試験片の疲労試験結果

No.	ABS		POM	
	stress amp. (MPa)	life	stress amp. (MPa)	life
1	24.8	6.21×10^3	44.2	6.19×10^2
2	19.5	2.44×10^6	35.4	1.75×10^6

(a) ABS

(b) POM

図4 破断面からの距離と音速との関係

4. 考 察

引張り・疲労破断面近傍での音速測定結果について比較してみると、引張りでは軸方向の広い領域でほぼ一定の低い値を示しているのに対し、疲労では非常に狭い領域で音速が低下している。筆者らは、吸湿材料では水分子の拡散による分子鎖の滑り性向上に伴う弾性定数低下、および超音波の伝ば速度が純水中では25°Cで1490(m/s)程度と、ABSを伝ばする音速2200(m/s)と比べ非常に遅く、吸水率が高い領域を超音波が伝ばする場合は、音速が低下することを報告した⁽⁴⁾。一方、材料中に微小欠陥が導入されることにより局所的に弾性定数が低くなり、音響インピーダンスが異なる領域が生成することにより、音速が低下することを報告した⁽⁸⁾。したがって、引張りおよび繰返し変形を受けた領域では弾性的性質が大きく変化していると考えられる。図4に示したように、引張りでは材料が軸方向に均一に変形し、その後局部に変形が集中して破壊する。しかし、疲労では変形が極めてわずかな領域に集中して、材料全体はほとんど変形しないことを示している。

ABSにおいて、破断面近傍での音速低下は図5に模式的に示した微視的変形メカニズムから説明することができる。ABSは、アクリルニトリルスチレン相(AS相)にブタジエン相が分散した構造である。母相であるAS相は非晶性であり、分子鎖間のからみ合いが基本構造となっている。繰返し変形過程初期において、ブタジエン相はAS相に比べ弾性定数が著しく低いいためAS相との界面で応力集中場が形成されAS相中にクレイズ・マイクロクラックが発生する(a)。これらは低ひずみを負荷した後アニーリング処理により大部分が消滅することからクレイズと考えられている^{(9)~(11)}。クレイズはブタジエン相まわりに負荷方向に垂直方向に形成されると考えられる(b)。繰返し負荷を受けると、これらの欠陥が合体して変形が集中することにより、少数の大きい欠陥に成長する(c)。その結果狭い領域に欠陥が集中し破壊する(d)。

一方、引張りにおいては試験片平行部に均一に発生した欠陥は疲労と異なり、相互作用をおよぼすことなく最終破断直前まで各々独立して成長するため、広い領域で均一な損傷領域を形成する。図6に示した破断後の引張りおよび疲労破断後の試験片からも損傷領域の差が明らかに認められる。

次に、応力振幅の影響を比較してみると、応力振幅が小さい場合は大きい場合と比べ、独立して進展する欠陥が多いため、損傷領域が広くなり、一方、応力振

幅が大きい場合は、初期に合体したごく少数の欠陥のみに変形が集中するため、損傷領域は極めて狭くなると考えられる。

一方、POMは三次元構造を基本構造とし分散相が存在しない。破断面近傍の音速低下は、図7に模式的に示した微視的変形メカニズムから説明することができる。繰返し負荷過程において、局所的に配向した分子鎖集束からなるとみられる欠陥が発生する。発生直後の形状はボイド状と考えられる。これらの欠陥は、引張応力下では負荷方向に分子鎖が配向したフィブリル構造をとっている(a)。この状態でA部では配向し

(a) ブタジエン相まわりのクレイズ
(b) 引張応力下でのクレイズ成長

(c) クレイズの合体
(d) 欠陥の集中

図5 疲労過程における微視的変形メカニズム (ABS)

(a) 引張り (b) 疲労

図6 引張りおよび疲労破断後の試験片 (ABS)

たフィブリルのために、さらに変形が進むためには、より高い応力が必要となる。しかし、B部ではA部よりも低い応力で、負荷方向に垂直方向の成長が可能である。したがって、繰返し負荷をうけ、欠陥は負荷方向に垂直方向に成長し、うすい円盤状になると考えられる。欠陥の内部では分子鎖が配向したフィブリル構造をとっており、引張応力下ではフィブリルは緊張している(b)。しかし、除荷時および圧縮応力下ではフィブリルは折れ曲がり、フィブリルは緊張しておらず互いにかみあっているため、欠陥内の弾性率は低下している。再び、引張応力を受けたとき、クレイズの先端は応力集中場をつくり水平方向に成長するのを助長する(c)。これらの欠陥は、いったん成長するとそこに変形が集中し、繰返し変形ごとに成長し、さらに互いの欠陥が合体して少数の大きい欠陥になる。その結果、欠陥が狭い領域に集中し破壊する結果となる(d)。

したがって、破断面近傍で音速が低下した理由は、クレイズ・マイクロクラックなどの欠陥領域では、除荷後、弾性定数が低下し、その結果、音響インピーダンスが異なる領域が生成したためである。一方、引張りにおいてはABSと同様に試験片平行部に均一に発生した欠陥は、相互作用をおよぼすことなく最終破断面直前まで各々独立して成長するため、広い領域で均一

な損傷領域を形成する。また、応力振幅の影響を比較してみると、ABSと同様に応力振幅が小さい場合は大きい場合と比べ、独立して進展する欠陥が多いため損傷領域が広く、応力振幅が大きい場合は、ごく少数の欠陥のみに変形が集中するため、損傷領域は極めて狭くなると考えられる。

ABSにおいて超音波顕微鏡で音速を測定した引張りおよび疲労試験片の破断面近傍のTEM観察を行った。四酸化オスミウムで固定処理し染色した後、ミクロトームにより破断面近傍から応力負荷方向に平行に厚さ数ミクロンの超薄切片を切り出し観察した。図8(a)は初期状態、(b)は引張試験後、(c)は疲労試験後の破断面極近傍、(d)は疲労試験後破断面から約2 mm離れた箇所での観察結果である。初期状態ではAS相中にプタジエン相が分散している。破断後はいずれもAS相中にクレイズ・マイクロクラックが発生している。また(d)ではクレイズ・マイクロクラックが少ないことから、引張りで損傷を受けた場合に比べ、

図7 疲労過程における微視的変形メカニズム(POM)

図8 破断面近傍TEM観察結果(ABS)

疲労の場合は、損傷が破断面近傍に集中していることがわかる。

また、結晶構造の差による損傷の違いをみると、線状高分子を基本構造とする ABS では、疲労損傷領域が引張りと比較して非常に狭いことが特徴である。一方、三次元架橋を基本構造とする POM では、引張りと疲労の差はあまり顕著ではなく、耐疲労性に優れた結晶性高分子の損傷状態を反映している。この理由として、主鎖切断が起きた場合、ABS の一重鎖構造のほうが POM の架橋構造よりも局所的に剛性低下が起こりやすく、またブタジエン相まわりで応力集中場を形成するため損傷が集中しやすいと考えられる。

5. 結 言

ABS およびポリアセタールにおいて、引張変形および繰返し変形を受けた微小領域での材料の物性変化を超音波顕微鏡により測定し、微視的な変形メカニズムについて検討した。

(1) 引張り・疲労破断面近傍での音速低下は、引張り・疲労過程において発生したクレイズ・マイクロクラックなどの欠陥領域では、除荷後、弾性定数が低下し、その結果、音響インピーダンスが異なる領域が生成したためと考えられる。

(2) 微小領域の音速測定を行った結果、引張りで

は材料が軸方向に均一に変形し、その後局部に変形が集中して破壊するが、疲労では変形が極めて狭い領域に集中して材料全体はほとんど変形しないことを示している。

(3) このことは、引張りでは分散して発生した欠陥が均一に成長するのに対し、疲労では初期欠陥は繰返しごとに成長するが、ある程度成長したら変形は少数の成長した欠陥に集中し局所的に破壊に至ることを示している。

文 献

- (1) 横堀, 材料強度学, (1958), 153, 技報堂.
- (2) 成沢, 高分子材料強度学, (1982), 301, オーム社.
- (3) 石川, 電子情報通信学会基礎・境界グループ, 超音波顕微鏡セミナー資料, (1989), 59.
- (4) 河辺・肥後・夏目・布村, 日本機械学会材料力学講演会論文集, (1990), 320.
- (5) 山中, 電子情報通信学会基礎・境界グループ, 超音波顕微鏡セミナー資料, (1989), 16.
- (6) 西村・中山, 高分子学会予稿集, 39-10(1990), 3785.
- (7) 西村・中山, 繊維高分子材料研究所研究資料(1990), 134.
- (8) Kawabe, H., Higo, Y., Natsume Y. and Nunomura, S., *J. Materials Science*, 掲載予定.
- (9) Kawabe, H., Higo, Y., Natsume, Y. and Nunomura S., *J. Materials Science*, 掲載予定.
- (10) Kato, K., *Polymer Engineering and Science*, 7-1(1967), 38.
- (11) Matsuo, M., *Polymer*, 7-8(1966), 421.