超音波フラクトグラフィー による高分子材料評価

動的に進みつつある高分子の破壊前縁に強力な横波超音波を加えて1サイクルごとにマーキングをほどこしておき、事後に破面を解析し、動的破壊のマイクロメカニクスを実証的に研究しようとする超音波フラクトグラフィーの高分子への応用についてその現況を解説する。

高橋 清

Kiyoshi Takahashi

九州大学応用力学研究所

1. はじめに

超音波フラクトグラフィーはガラスの破壊速度の測定のために Kerkhof 教授が創始した手法である^{1),2)}。筆者らはこの手法を高分子材料の破壊の研究に応用し、ダイナミックな物性と力学の接点で起こるサブミクロな現象の解明を試みてきた^{3)~13)}。内容の一部については数年前に一度破壊のマイクロメカニクスに関連して本誌上でふれているが¹⁴⁾、ここでは(1)ポリマー(PMMA)の破壊伝播挙動、(2)剛性評価への応用、(3)動的実験力学研究への応用の3点についてその後の研究結果も含めてもう少し詳しく述べてみたい。なお、この種の研究は筆者の知る限り現在までのところ筆者らのものだけに限られており、ここで述べていることのなかには独断と偏見に陥っている部分があるかも知れない。またこれらの内容は工学的というよりも物理的、応用的というよりも基礎的で、材料の工学的応用という観点からは縁の遠いものであることをあらかじめおことわりしておきたい。

2. 破壊速度の精密測定とき裂前縁形状の同定

例えばここでとり上げる PMMA の場合の破壊速度(v_f)は700 m/s 以上になる。このような速度の正確な測定は意外に難しい。精度はあまり高くないが正確さにおいては高速度撮影が信頼できる方法の一つであろう。より簡単な方法としては導電性の塗料を梯子状(格子状)ないしは面状に試料表面に塗布して、破壊に伴うその断線(面)を電氣的にピックアップして v_f を求める方法があり、特に PMMA についてはこの方法がよく用いられてきた。この方法は実際に起こ

っている破壊に対して時間的にどれほど正確に追いつて v_0 が与えられるかが常に問われる。非定常な状態の破壊にあつては実際には存在しない v_0 を与える可能性があり、現象の理解を誤らせることがありうる。一方、超音波フラクトグラフィーは原理的に高度に不連続的な破壊に対しても利用が可能であるが、破面がフラットである場合に限られる欠点ももつ。

2-1. 不連続的高速破壊の超音波フラクトグラフィーによる評価

超音波フラクトグラフィーでは破壊が始まる前から超音波(強力な横波超音波)を材料に与えておく^{10),14)}。破壊が発生すると破壊の先端は、わずかではあるが周期的に主応力方向が変動する場におかれるために進行方向が同じ周波数でわずかにふらされ、その跡が破壊面に残される。角度にして最大で 10^{-2} ~ 10^{-3} ラジアン程度のわずかなうねりではあるが(うねりの山と谷の差は多くの場合光波長のオーダー)、その跡が破壊速度とき裂前縁形状に関する正確な記録として破面に残されるので2(ないし3)次元的な定量評価手段として使えるのである。最も単純な例として破壊の進行方向に対して直角な方向から周波数 ν の超音波を与えた場合、破面上に残された周期的なうねりの波長を λ_b とすると破壊速度 v_f は

$$v_f = \lambda_b \cdot \nu \quad (1)$$

高橋 清 九州大学応用力学研究所 (816 春日市春日公園6-1)教授, 工博

1961年東大工学部応用物理学科卒, 1964年東大助手, 1967年講師, 1976~1977年までフンボルト奨学研究員, 1977年九大応力研助教授, 1980年より教授。専門は材料強度学, 応用物理学一般。現在の研究は高分子およびその複合材の破壊, 実験力学。

Characterization of Polymer Fracture by Ultrasonic Fractography

図1 PMMA のノッチ付き試験片の衝撃破壊面
(上) とその一部拡大写真 (下)

によって求めることができる。この場合、「き裂の先端がサイクリックに（超音波の一周波ごとに）うねりを残しながら進行している」ことが他の確かな方法（高速度撮影⁶⁾）によって実証されているならば、 v_f は λ_0 を分解能として、破面上での2次元分布が求まることになる。超音波を破壊進行方向と180度方向から与える場合もある。その場合にはドップラー効果による補正が(1)式に加わる⁶⁾。通常 v_0 は光学顕微鏡下で求め、分解能は1桁のミクロンオーダーであり、破壊がサイクリックにうねることが可能な限りこの手法はそのような高い分解能で破壊速度を正確に与えてくれる。これまでに主としてPMMAによって研究を行っているが、エポキシ樹脂⁵⁾ など平坦な破面をつくるポリマーに応用できる。

2-1-1. 高速破壊の進展開始時

図1にPMMA中で破壊が高速破壊（約120 m/s）に遷移した直後の姿を示した。き裂をノッチとして持ったシャルピー試験片の破面である⁷⁾。この図で上下の方向に走る線縞は超音波によって1サイクルごとにつくられたもの（以下超音波線とよぶ）で、上に述べた原理から理解されるようにこれらの線は進展途中のき裂の前縁が記録として残されたものと考えてよい。図1からは低速破壊から高速破壊へ不連続的に遷移していること、遷移点は試料の厚さ方向のほぼ中央部に位置していること、高速で伝播しているときのき裂前縁の形状が超音波線によって可視化されていることなどがよくわかる。シャルピー衝撃テストは一瞬のうちに破壊が終わるわけであるが、この手法によるとその“一瞬”のうちに起こっていることが事後に顕微鏡

図2 (a)「低速-高速」遷移の模式図
(b) 遷移の発生過程（モデル）

（ないしは適当な拡大観察器）の下で時間をかけてゆっくり観察し、解析することができる。

これまでは、上述の「格子ゲージなど」による計測結果から、破壊速度というものはゲージの分解能（あるいは撮影装置の場合は駒間隔で決る分解能）の範囲内では平均値としてとらえられ、そこでは連続的に変化するものとみなされてきた。しかしながら例えばポリマーの高速破壊の進展開始時（あるいは停止時）が高度に非連続的な場合があって、その際の速度の立上り（下り）過程が定量的に示されたのは超音波フラクトグラフィーの成果の一つといつてよい。これまでの研究の結果によると次のようなことがわかっている。

(1) 常圧下におけるPMMAの破壊は常に低速から高速への非連続的な遷移を起こす。この場合の高速破壊の“初速度 (v_0)”は $10^5 \sim 10^6$ オーダの分子量にはよらず、また、コンパクトテンション、片側ノッチ付引張り、曲げ、シャルピー衝撃などの試験片形状、負荷速度などの条件にもあまり依存しない。

(2) 上述の v_0 は120 m/sを中心とする狭い範囲の中にある。ただし低温時やノッチ底の曲率が大きくなると v_0 はやや大きくなる傾向を持つ。

(3) 圧力下ではある圧力以上ではこのような 10^2 m/sの高速域への遷移が生じなくなり、 v_0 は2桁近く低下する。PMMAの場合境となる圧力は約40 MPaである。

図3 片側ノッチ付き引張試験片中の破壊速度変化の圧力依存性、分子量 2.3×10^6 のPMMA、 a はき裂長さ、 a_0 は初期き裂長さ

(4) エポキシ樹脂の場合には常圧下でも上述のPMMAのような不連続的遷移を起こす場合と連続的に変化する場合とに分かれる。これにはエポキシの種類と試験片形が関係している⁵⁾。

この遷移のメカニズムは図2⁸⁾のように理解されよう。遷移は1点からスタートするのであって、破面に残された遷移線全長にわたって同時になされるのではない(同図(a))。例えば図1の写真で最初の超音波線の出現個所が遷移発生点にあたっている。き裂の前縁線が直線状になるのは遷移発生点からごく大ざっぱに言って試験片の厚さ程度破壊が進んだ後になることが超音波線の形状変化によって知ることができる⁷⁾。一方、遷移発生時に非連続的に $v_0 = 120$ m/s のような速度(図1)で高速破壊がスタートする理由として図2(b)のようなモデルが考えられる。すなわち、ここで2つのことを仮定する。その1つは低速域(PMMAの遷移直前の破壊速度は3 cm/sの程度である)における破壊エネルギー(G_c (I))と高速域のそれ(G^{pe} (I))の間に

$$G_c(I) > G^{pe}(I) \quad (2)$$

の関係にあること。両者の違いはクレイズ層生成などにおける塑性仕事量の差によるものである。第2には何らかの内部欠陥を起点として、高度にひずみエネルギーが蓄えられている低速き裂前縁ないしはそのわずかに前方で G^{pe} (I) のエネルギーをもつモードの破壊が一種の2次破壊として発生することである。PMMAの場合には先行するクレイズ層の内部ないしはすぐ前方でこの破壊の発生が考えられる。発生点は通常のパラボラマークの起点と同じようなものであろう。 $G_c(I)$ より少なくてもモードの破壊が生じれば変形エネルギーが過剰の状態となるので、力学的エネルギーのバランス上この過剰エネルギーは運動エネル

図4 平行ダブルカンチレバービーム形試験片の形状およびサイズ(a)とその破壊伝播挙動(b)

ギー(すなわち破壊速度)に転化するはずである。さまざまな条件の違いにもかかわらず前述のように v_0 が比較的一定の値となるのはこのエネルギーバランスのうえで種々の条件の変化があまり影響していないと解釈できる。

2-1-2. 圧力依存性

前述のように圧力は破壊速度に影響を与える。超音波フラクトグラフィーは超音波周波数のみによって速度 v_t が求まる一種の絶対測定なので、圧力下でも正確に v_t を測定することができる。図3¹⁰⁾にPMMAの v_t の圧力依存性を示した。速度が4桁も変化する遷移は10 MPa前後までで40 MPaを越えた場合には v_0 の値は図のように1 m/s程度となり大幅に低下する。10 MPa~40 MPaの間では遷移挙動は不安定となる。

このような圧力効果は、圧力下で材料の延性が増す¹⁰⁾ ことに関係があろう。延性の増加は破壊エネルギーの増加となり、このことは2-1-1.で述べたエネルギーバランスに影響を与え、上述のような低い v_0 を与えることになる。この結果は、2-1-1.で述べた高速遷移がかなり“きわどい”バランスのうえで実現していることを示唆している。

2-1-3. ダブルカンチレバービーム形試験片中の破壊

超音波フラクトグラフィーを利用してミステリアスな破壊挙動がPMMAのダブルカンチレバービーム(DCB)形試験片で見い出されている。図4のような平行なDCB試験片の破壊の場合、低速破壊(3 cm/s

図 5 図 4 の矢印部にあたる破面の顕微鏡写真。超音波を与えない場合にはこのような超音波線のしな模様は生じない。

以下)の領域と一見高速域と思われる領域 (I~IV) とが交互に現れる⁵⁾。いわゆる stick-slip 形の伝播である。この場合、注目すべきことは高速域 II, III の中に 1 mm 以下の幅の帯域が何回か現れていることである。この帯域の出現は超音波荷の有無にはかわらない。物性と力学の接点で生じている一種の不安定現象と考えることができる。超音波を与えた場合にはこの帯域の中に超音波線がつまっていることが顕微鏡下で見い出されている (図 5⁶⁾)。この超音波線の λ_b は最小が約 $7 \mu\text{m}$ である。 v_f は $2 \sim 4 \text{ m/s}$ の範囲で変化している。図 4 の高速域 (I と IV)、前述の低速域の他に、このような“中速域”が II, III の“一見して高速域”の中に繰り返し現れるわけである。図 5 の場合、中速域の長さは $700 \mu\text{m}$ でこの間の伝播時間は約 $150 \mu\text{s}$ である。図 5 の場合にはこの中速域は突如として低速域に移っているが、他の大半のケースは中速域が終って次の瞬間 (例えば $5 \mu\text{s}$) だけ 80 m/s で進み、再びまた数 m/s に非連続的に速度を落とすことを繰り返している。もしもこのことが本当のことであれば何ともミステリアスな破壊挙動である。本当にそうなのだろうかという疑問がわくのは当然であろう。しかし破面の組織形態にもこの奇妙な進展挙動に対応した変化が明確に認められるのである⁶⁾。

2-1-2. で PMMA の高速破壊への遷移過程における微妙なエネルギーバランスのことにふれたが、DCB 試験片の高速破壊中で見られたこの高度に不安定な挙動もそれと無関係ではないであろう。このような高速でミクロな現象の研究を定量的に進められることは超音波フラクトグラフィーのもつ利点である。

2-2. 超音波音場におけるクレイジングとクラッキング PMMA の高速域の中でも干渉色が見られるのはク

図 6 主応力方向 (矢印) が周期的に変化する力の場合におけるクレイジングとクラッキングのモデル

レイジングがやはり先行しているからと解釈されている。超音波の中でクレイジングとクラッキングがどのような関係で進んでいるかの間に対して図 6⁸⁾ のようなモデルを想定した場合に、この疑問に対する一つの解答となろう。このモデルでは、クレイズが先行する場合にはクレイズ層が音場変化に反応してうねりをつくりながら進み、その内部で分子は主として切断 (scission) ではなく、解きほぐれ (disentanglement) によって破面をつくっていくとしている。すなわちき裂はうねりのあるクレイズ層のチャンネル中をガイドされて進んでいるのである。PMMA の場合には解きほぐれを起こす部位はかなり安定していてクレイズ層中をむやみに上下 (図で) しないことは破面の干渉色の分布からうなずけることである。

これまでの実験では最大で 7.2 MHz の超音波が用いられたが、PMMA ではこのような高周波でも超音波線が発生している。もしも図 6 のモデルが正しいとすると、また高速破壊中でもクレイズ層がクラックに先行していると仮定すると、クレイジングは応力場のかくも早い変化に対して信じ難いほどの高い応答性を示していることになる。つまり高度にブリITTLEでハードな性格をもっていることになる。

3. 高速進展中のクレイズ先端部の剛性の評価

クレイジングのもつハードでブリITTLEな性格について上に述べたが、高速で進展中のクレイズの先端部で物質の剛性はどのようになっているのであろうか？ この問いはクレイズ分子モデルにも関係し、物性的には興味ある問題である。剛性を低下させる要因として定性的には (1) クレイズ層破断時に発生する熱の伝導、(2) T_g の低下、などが考えられる。まず (1) についてであるが、高分子は熱の不良導体であってクレイズ層の一端 (すなわちき裂の先端) で発生した熱が有限の長さのクレイズ層を伝ってこの先端にまで伝わるのは、計算によると秒速 1 m 程度の破壊速度までとされている¹⁵⁾。一方、(2) についてであるが、Gent¹⁶⁾ はかっ

てクレイズ生成過程を T_g の低下にもとづく“ゴム化モデル”で説明を試みた(文献16参照)。

式の詳しい導出過程は文献⁹⁾にゆずるが、超音波フラクトグラフィーを利用してクレイズ先端の剛性を次の式によって評価することを筆者らは試みた。

$$G = \pi^8 h^4 K_I^4 (x_1/x)^2 / 64 \rho \lambda_0^4 \lambda_l^2 W_0^2 \exp(-2\delta D) \quad (3)$$

ここで超音波は進んでくる破壊に向かって進むように与えられ、 D はき裂先端までの音源からの距離、 δ は音波の減衰率、 h は超音波線のうねりの高さ、 λ_l は横波超音波波長、 K_I は動応力拡大係数、 ρ は試験材(PMMA)の密度、 W_0 は超音波の入力パワー、 x はクレイズ層の長さ、 x_1 は剛性を評価しようとしている場所までのクレイズ先端からの距離である(図6参照)。 K (コーステック法により評価)を含めすべてのパラメータに実験値を用いた(ただし x は25 μm と仮定)、 $x_1 = 1 \mu\text{m}$ として x_1 における剛性 G を(3)式により求めた場合に 10^9Pa という値が得られている。この値はPMMAの通常の G 値とオーダーにおいて変わらないものである。

さきにクレイズの“ブリットル”で“ハード”な性質について述べたが、ここで評価された高い剛性値とこのことは相通ずる結果となっている。

以上の評価においては幾つもの仮定を重ねており、したがって用いた式の妥当性にも問題は残ろうが、“ゴム化説”は超音波フラクトグラフィーの結果からは“ No ”という結論になるのである。

4. 動的破壊力学研究への応用

うねりの最大角度 ξ は破壊力学の理論からは

$$\xi = 2K_{II}/K_I (\propto K_{II}/K_I) \quad (4)$$

のように、横波超音波がき裂先端で作用するモードII 応力拡大係数 K_{II} と既出((3)式)のモードI 応力拡大係数 K_I の比に比例するものとみることが第一近似的に許されよう¹²⁾。

動的破壊における K_I は実験的にはコーステック法かあるいは光弾性法によって与えられることが普通である。共に光学的な手法であるが、原理が異なるために両者が同一の対象に対して同一の値を与える保証は実際の破壊においては必ずしもない。

例えば加速、減速を伴う高速破壊においてコーステック法を適用した場合に求まる K_I 値は実際の K_I の速度、加速度依存性を正確に反映するものか? という問題が筆者らが数年前に行った K_I の加速度依存性に関する研究¹⁷⁾を契機として持ち上がった。

このような問題の検証を(4)式をもとにして超音波フラクトグラフィーによって調べることを試みた¹³⁾。手順としては ξ と K_{II} をまず求め、 ξ/K_{II} が

$1/K_I$ と比例関係にあることを見出すことである。 K_{II} の決定そのものが難しい研究課題ではあるが、超音波の振幅の測定を光学的な方法(Raman-Nath法)により検討を行った。その結果によると ξ/K_{II} とコーステック法で評価される $1/K_I$ とは比例関係にあることが示されている。すなわち、動応力 K_I のコーステック法による評価の妥当性が超音波数のうねりの定量的な評価に基づき支持されたことになる。

動的破壊の物性的な研究だけではなく、ここで述べたような実験力学的な研究にも超音波フラクトグラフィーの研究はひろがりつつある。

5. むすび

超音波フラクトグラフィーは高速破壊現象を実証的に、定量的に研究する手法として魅力に富んだ手法といえる。本稿ではエポキシ樹脂への適用例について述べる紙幅の余裕はなかったが、今後はPMMA以外のポリマー材料の破壊の研究にも積極的にこの方法を応用して、ポリマーにおける高速破壊の多面性と共に固体一般の動的破壊のもつ基本的な性格を総合的にとらえていくことが望まれる。

文 献

- 1) F. Kerkhof: *Naturwiss.*, **40**, 478 (1953)
- 2) F. Kerkhof: *Bruchvorgänge in Gläsern*, Verlag der deutschen glastechnischen Gesellschaft, Frankfurt
- 3) 吉野さやか, 三井康郎, 高橋 清: *材料科学*, **11**, 62 (1974)
- 4) K. Takahashi, A. Nagai, Y. Miyauchi, S. Hyodo: *J. Appl. Phys.*, **50**, 4451 (1979)
- 5) K. Takahashi, T. Mada: *J.J. Appl. Phys.*, **24**, Suppl. 24-1, 196 (1983)
- 6) K. Takahashi, K. Matsushige, Y. Sakurada: *J. Mater. Sci.*, **19**, 527 (1984)
- 7) K. Takahashi, K. Matsushige, Y. Sakurada: *J. Mater. Sci.*, **19**, 4026 (1984)
- 8) K. Takahashi: *J. Polym. Eng. Sci.*, **27**, 25 (1987)
- 9) K. Takahashi, S. Hyodo: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B19**(4), 695 (1981)
- 10) 高橋 清, 荻原俊秀: *材料*, **40**, 185 (1991)
- 11) H. Kojoh, K. Takahashi: *J.J. Appl. Phys.*, **28**, Suppl. 28-1, 200 (1988)
- 12) 小城宏樹, 新川和夫, 高橋 清: *日本機械学会論文集*, **510A**, 252 (1989)
- 13) 小城宏樹, 新川和夫, 高橋 清: *日本機械学会論文集*, **512A**, 965 (1989)
- 14) 高橋 清: *高分子*, **36**, 726 (1987)
- 15) R. Weichert, K. Schönert: *J. Phys. Mech. Sol.*, **22**, 127 (1974)
- 16) A.N. Gent: *J. Mater. Sci.*, **5**, 925 (1970)
- 17) K. Takahashi, K. Arakawa: *Exp. Mech.*, **27**, 195 (1987)