

プラスチックの破損とフラクトグラフィ

Fractography and Failure Mechanisms of Plastics

水谷 潔*
Kiyoshi Mizutani

吉川 忠作*
Chyusaku Yosikawa

奥村 俊彦*
Toshihiko Okumura

(2000年7月5日 受理)

キーワード：プラスチック，フラクトグラフィ，クラック，クレイズ，せん断降伏，ぜい性破壊，疲労破壊，環境応力割れ

1. はじめに

プラスチックは、製品の軽量化や、製造コスト等の優位性から、エンジニアリング材料としての展開がますます活発になってきている。多方面に及ぶユーザーから、プラスチックをさらに信頼性に優れた部材・部品とするために、各種検査方法の確立や破損時の原因推定手法の確立が求められている。現在のプラスチック製品の検査手法や破損解析手法は、金属に適用される手法を利用することから始まっており、いまだに満足できる状況とは言えない。プラスチックには高分子材料特有の破損挙動も存在し、これが金属の検査・解析手法をそのままでは適用できなくしているためである^{1,2)}。ここでは、破損時になるべく早い時点で行う必要があり、破損解析では最も有力な解析手法であるフラクトグラフィについて解説する。特に、プラスチック材料の破壊メカニズムと、破面に残される特徴を関連づけることによって、トラブル発生現場ですぐに役立つものとした。

2. 高分子材料の3つの破損様式

高分子材料の破損現象は図1に示すように、クラック (Crack)、クレイズ (Craze)、せん断降伏 (Shear Yield) の三つの現象に分けることが出来る。この中でクラックはクレイズやせん断降伏が成長した後、これらを二つに分けて進む空隙であり、他の二つとは性格が異なる³⁾。

クレイズは高分子材料特有の現象で、図1 (b) のよう

に最大引張応力に垂直方向に成長する。クレイズはマイクロボイドと高分子鎖が配向したフィブリルから構成される。このような構造のため、クレイズは応力を伝達する能力をまだ備えている。クレイズが発生してもすぐには破壊しないのはこのためである。クレイズの発生・成長条件はクラックのそれと同じであることから、クラックの前駆体であるとも考えられる。

せん断降伏は最大せん断応力方向への高分子鎖の滑り現象と考えられる。このため、図1 (c) に示すように最大引張方向に対してある角度 (最大せん断応力方向) を持って生じる。結晶性プラスチックやポリマーブレンドのようにミクロな構造が不均一な材料では、ミクロなせん断降伏帯が広い範囲にわたって多数発生し、全体が細くくびれるような現象となる。

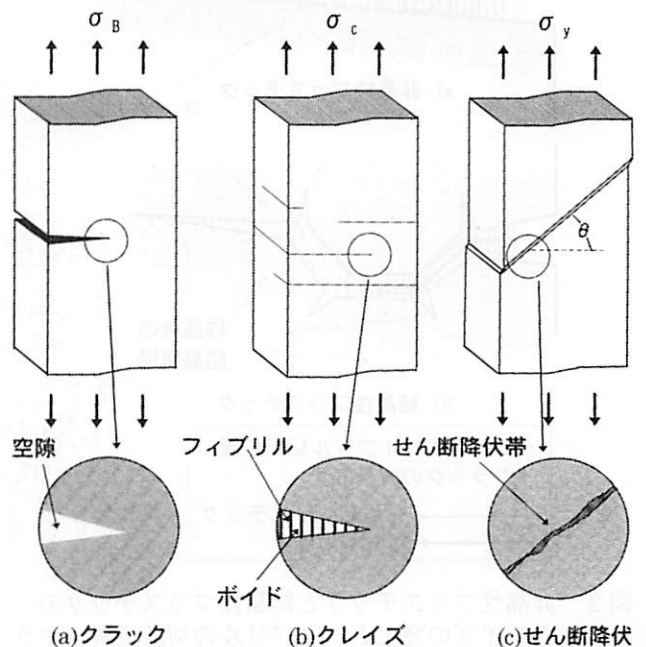


図1 クラック，クレイズ，せん断降伏の形態の特徴

* 材料技術部 プラスチック技術グループ

3. プラスチックのぜい性破壊

プラスチックのぜい性破壊は、せん断降伏が生じるよりも、クレイズ発生が優先的に生じた結果によると言える。すなわち、せん断降伏よりクレイズ発生が先行する条件下での破壊が「ぜい性破壊」であり、せん断降伏

が先行する時が「延性破壊」と考えても大きな間違いではない。クレイズの発生応力を σ_c 、せん断降伏の発生応力（降伏応力）を σ_y とすると、 $\sigma_c < \sigma_y$ の条件下で、ぜい性破壊が起きると考える。同じ材質であっても、 σ_c と σ_y は温度、速度、環境物質による影響の程度が異なるため、ある時にはぜい性破壊、ある時には延性破壊となるのである。表1にこれらの影響をまとめる。

表1 ぜい性破壊が生じる条件 ($\sigma_c < \sigma_y$ を満たす条件)

要因	ぜい性破壊の条件	関連現象
分子量	分子量が小さくなる (σ_c は σ_y より分子量依存性が大きい)	ぜい性-延性転移分子量 表面劣化, 可塑化劣化(熱劣化)
温度	温度が低くなる (σ_c は σ_y より温度依存性が小さい)	ぜい性-延性転移温度 低温ぜい化(ぜい化温度)
ひずみ速度	速度が速くなる	ぜい性-延性転移速度 衝撃破壊
外部環境物質の存在	可塑化効果のある物質、表面張力を低下させる物質の吸収	環境応力割れ(ESC) ソルベントクラック

4. プラスチックの結晶性とクレイズ

破断面のパターンは破壊メカニズムと深い関係がある。特にマイクロフラクトグラフィには、破壊メカニズムの理解が必要となる。そこで、図1(b)のクレ

イズをもう少し拡大して詳細に観察をすると、図2のような二種類のモデルを描くことができる。すなわち非晶性プラスチックのクレイズ(a)と、結晶性プラスチックのクレイズ(b)である。

透明なアクリル樹脂(PMMA)やポリカーボネート樹脂(PC)のような非晶性のプラスチックでは、容易に表面クレイズが観察できる。たとえば長年使っているアクリル製の定規の表面には細長い切り傷のように見えるクレイズが見えるし、ポリスチレン(PS)容器を手で変形させれば、無数の表面クレイズが発生する。この表面クレイズからクラックへと成長することになる。このクレイズは図2(a)のようにモデル化できる。

一方、不透明なポリプロピレン(PP)やアセタール樹脂(POM)のような結晶性プラスチックにも、明瞭なクレイズの発生が認められる。しかし、一般的には透明プラスチックの様に表面クレイズが目視で分かるわけではない。クレイズの発生は観察し難いものとなる。これは結晶性高分子の固体構造の不均一性による。すなわち、高分子鎖の立体規則性の高い結晶部分と、アモルファスな非晶性の部分を両方持っていることによる。結晶性プラスチックでは、図2(b)のようにクレイズは主に非晶領域に発生し、境界面に沿って成長する。

クラックの成長はこれらのクレイズのフィブリルを切断して成長する。フィブリルの切断位置として、図中の矢印のように、フィブリルとバルク層との境界域で破断するものと、フィブリルの真ん中で破断するものとが観察されている。非晶性、結晶性を問わず、耐熱性の低い汎用プラスチックは前者の破断挙動が主であり、耐熱性のエンジニアリングプラスチックは後者のフィブリル中央部での破断が主となる。これは分子鎖の剛直性と、分子間力の違いによるものと考えられている⁴⁾。いずれにせよ、破面のミクロな凹凸はこれらのメカニズムの違いによるものである。

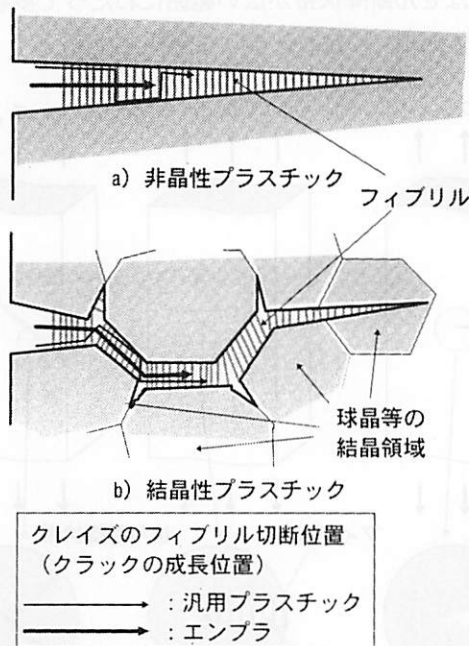


図2 非晶性プラスチックと結晶性プラスチックのクレイズの発生とフィブリルの切断位置(クラック成長メカニズム)

表2 フラクトグラフィーに利用される機器

機器名	手法の特徴	対象とする破面の特徴
目視観察 (ルーペ)	マクロフラクトグラフィー 破断面全体の観察	クラック発生位置、クラックの成長・枝分かれ方向、クラックの進展速度、最大引張方向
反射型干渉顕微鏡	浅い被写界深度、平坦な破断面の観察	環境応力割れ(ESC)の特徴の観察、疲労破面の観察
偏光顕微鏡	スライス片の観察	せん断変形、結晶構造(球晶の不均一)、応力集中部
走査型電子顕微鏡 (SEM)	低倍率から高倍率の破面の観察、深い被写界深度	衝撃破断面の観察、疲労破面の観察、複合材料・ポリマーアロイの破面の観察、破断面の元素分析
超音波顕微鏡 (SAM)	内部欠陥の観察	クラックの枝分かれ 界面剥離

5. プラスチックのフラクトグラフィの特徴

フラクトグラフィー(破面解析学)とは、破壊過程における観察ではなく、破壊後に残された痕跡の観察である。必ずしも破壊過程のすべてが証拠として残されているわけではなく、瞬時に消え失せていることもある。プラスチックは金属の場合よりこの傾向は強い。例えば、ゴムひもを伸ばし、これが切れる(破断する)時、急激な縮みが生じる。つまり、破断直後の様子はすぐに消え失せるのである。プラスチックについても収縮の程度は小さいが、同様の現象となる。かろうじて破断面に何かが残っている状態なのである。また破面はクラック伝播の過程の記録であって、クラック発生までの過程についてはほとんど情報を与えない。なにが原因で初期亀裂が入ったのかは本来判別し難いものなのである。このため、破面の詳細な解析は、ほかの解析法による解析を併せて総合的に判断することが必要である。

フラクトグラフィーの手順は次のようになる。まず、破壊品から、破壊起点部を見つけ出し、クラック伝播部、そして急速伝播部を読みとる。顕微鏡観察などにより、破面の特徴を探し出し、破壊原因を推定する。他の破損解析手法のデータも参考にし、破損原因を突き止める。ここで、フラクトグラフィーに利用される手法、機器とその利用法を表2にまとめる。

6. 目視観察(マクロフラクトグラフィ)

クラックがどこから発生して、どこへ進展していったのかを推定するには、マクロな観察つまり目視(肉

眼)による観察が威力を発揮する。目視による破壊の過程の推測には表3の平田森三の「割れ目の法則」の理解が役立つ。プラスチックのクラックの伝播挙動もこの「割れ目の法則」に従うので、まずはこの法則を理解することが先決となる。これにより「クラックが何処から発生し、どの方向へ、どれぐらいの速度で伝播したのか」がある程度推測できるようになる。一方で、プラスチック射出成形品にはウエルド部やゲート部などク

ラックが発生しやすい部位があるので、これらを検討することも重要である³⁾。

透明プラスチックの場合、目視では破断面の特徴を確認できるが、破断面からの反射光量不足のため、接写や、光学顕微鏡による撮影は難しい場合が多い。この場合は、電子顕微鏡撮影と同様に、破面に真空蒸着等を施すことによって撮影可能となる。

7. 延性破壊とせん断降伏

高分子材料のもう一つの変形様式であるせん断降伏が主に起こる破壊が延性破壊である。タフなプラスチ

表3 平田森三の「割れ目の法則」

1	割れ目は最大引張応力則に従う。すなわち最大引張応力に対して垂直になるように進む。少なくとも割れ目と垂直方向に、その部分の最大引張応力が働いていたと考えて矛盾はない。
2	ずれの面があれば、割れ目はそれに沿って現れる。これは1より導かれる。ずれ方向に出来る割れ目は単純な直線状のものではなく、細かく見ると不規則な凹凸になっている。
3	割れ目の慣性は、その両側の物質が担っている。
4	非常に速い衝撃を与えるなど、特別な条件下を別にすれば、割れ目の起点はただ一箇所である。そこで発生した”最初の割れ目”から通常は枝分かれによって多数の割れ目が発生する。
5	速い割れ目は枝分かれするが、遅い割れ目は枝分かれしない。割れ目の進行や分岐はなるべく広い範囲にわたって張力が同時に解消されるように、しかも最小限の変化でそれが達成されるように起きる。分岐は二股にはなるが、三股にはならない。
6	独立な割れ目が交差することはない。

「キリンのまだら 自然界の統計現象」,
平田森三, 中央公論社(1975)より

ックの引張試験を行うとき、せん断降伏によるネッキング現象（くびれ）がみられる。これも延性破壊現象の一つである。延性破壊の場合、破壊原因が分かりやすいことが多い。使用条件が高温域であったとか、予想以上の負荷がかかったとかがそのほとんどで、複雑な破損解析にまで至ることは少ない。また、クラックの進展方向も明らかな場合がほとんどである。

図3に延性的な破断面のモデルを示す。図3(a)では、板の両表面付近には樹脂の盛り上がりが見られる。これはその形態と発生機構からシアリップ(shear lip)と呼ばれる。シアリップはせん断降伏の結果として現れてくる。破断面中央には、ぜい性的なクレイズから発達した破面も同時に観察できる。このようにせん断降伏に基づく破面と混在することも多い。図3(a)は、ポリカーボネート樹脂のようにネッキングなど明瞭な降伏挙動を示す樹脂に見られる。

一方、図3(b)はABS樹脂など、不均一な構造の樹脂に見られる。破断面の断面積の減少や、破断面付近の白化、くぼみ(dimple)、マクロフィブリルの発生などが認められる。

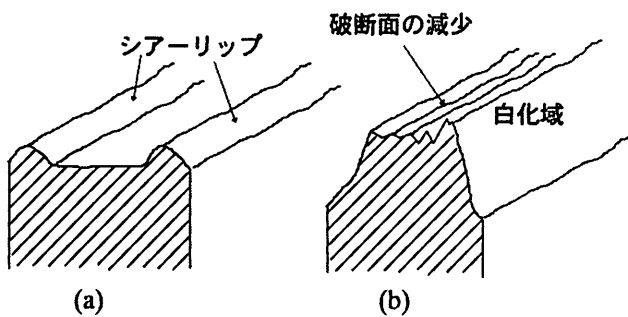


図3 プラスチックの延性破壊の様子

8. ぜい性破面の特徴

一般的なプラスチックのぜい性破断面を図4に示す。破壊の起点は応力集中部である欠陥(ポイド、不純物など)であることが多い。破壊起点付近はクラック成長速度が遅いことから、通常は平滑であり、プラスチックによっては鏡面状になることが多い。この領域には顕微鏡観察ではノジュラー模様(nodular pattern)が見られる。これらの観察には微分干渉顕微鏡が威力を発揮する。

この外側には銀面域[ミスト領域(mist region)]が見られる。顕微鏡では、パラボラ模様(parabola pattern)や、リバーパターン(river pattern)が見られる。更にその外側には、高速クラック伝播の特徴であ

るクラックの分岐が見られる。つまりラフ領域(rough region)となる。これらの特徴から破壊の開始点と、クラックの伝播方向やその時の伝播速度などを推測することができる。

このほかにも、クラック先端と弾性衝撃波との干渉によって生じるウォルナー線(Wallner line)、規則的な高低の繰り返し模様のリブ模様(rib pattern)、スティック・スリップな進行によるアレストライン(停止線)が描くリップル模様(ripple pattern)、クラック進行方向と垂直に発生する比較的規則正しい模様のメクラル模様(mackeral pattern、鯖模様)などがある⁶⁾。

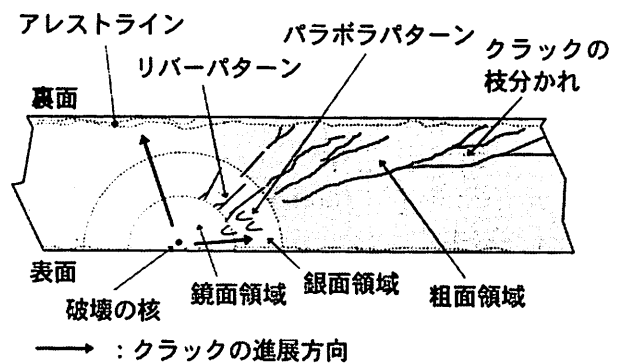


図4 プラスチック成形品に見られるぜい性破断面の特徴

9. 環境応力割れ(ESC)の破断面

溶剤クラックの前駆体としての溶剤クレイズの発生メカニズムについては、二種類のメカニズムが提唱されている。一番目のメカニズムは「可塑化効果」である。プラスチック中に浸透拡散していった溶剤分子が、可塑剤の働きをするというものである。クレイズのフィブリル化は、可塑化によって、より容易に起きるようになるというものである。もう一方のメカニズムは「表面エネルギーの低下」である。クレイズのフィブリル表面に溶剤分子が来ると、その表面が濡れ、表面エネルギーが低下し、安定化するためにクレイズが起こりやすくなる^{7,8)}。

いずれのメカニズムが主であるかは別として、溶剤が存在すれば、ポイドやクレイズがより低い応力下で形成されやすくなる。またこのクレイズフィブリルは粗いものとなり、平均フィブリル間距離が大きくなることも確かめられている。

ESCではクレイズの発達が促進される。破断面にはこの結果が反映され、図5のような虫食い状パターン

等が観察される。このパターンの発生メカニズムも示しておく。

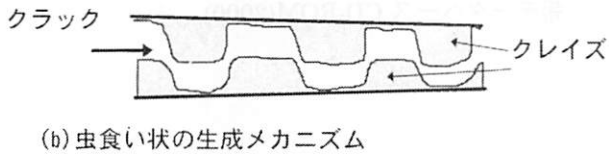
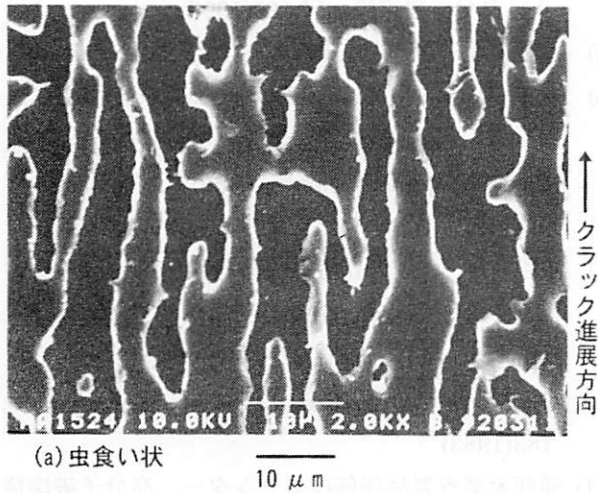


図5 ESC 破断面の特徴（銀面領域の見られる虫食い状パターン）

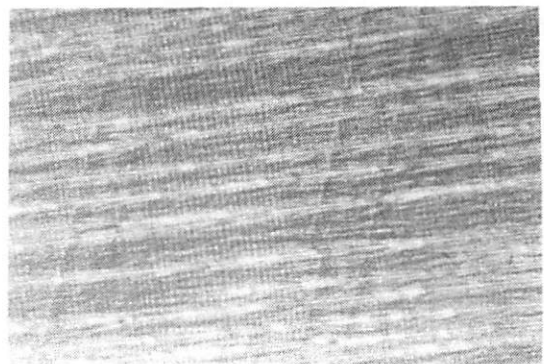
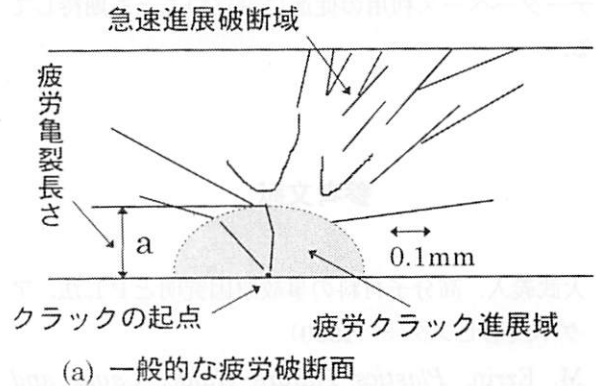
10. 疲労破面

プラスチックの疲労破壊のメカニズムは次のように理解されている⁹⁾。

①繰り返し負荷される応力や変形によって分子量が低下し、材料欠陥部分に微小亀裂（破壊の起点）が発生する。②この微小亀裂が繰り返し負荷により徐々に成長する。③疲労亀裂がある程度進展し、ある限界長さまで達すると、亀裂先端付近の応力集中により一気に全体の破断にまで至る。このため、疲労破壊した破断面には疲労破断面と、通常の破断面の二種類が見られることが多い。この様子を図6 (a)に示す。疲労クラックの進展により形成される縞模様（ストリーション）の一例を(b)に示す¹⁰⁾。

②の繰り返し負荷により徐々に拡大する疲労亀裂の進展メカニズムも樹脂の種類によって異なることが成澤によって示されている⁷⁾。ポリカーボネート樹脂のような比較的構造の均一なプラスチックでは繰り返し負荷によって形成されるストリーションが観察できる。プラスチックの種類と負荷条件によっては、ストリーションが1サイクルに1本の縞模様という材料もあるが、数サイクルから数十サイクルに1本という場合もあるとされている。また一方で、疲労破面にストリーションを残さないプラスチックもあると報告

されている。たとえば、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)やABS樹脂など多成分系のプラスチックではストリーションは観察できない。これは、疲労クラックの進展メカニズムが均質なプラスチックとは異なるためであるとされている。



(b) ストリーション, ×400

図6 一般的な疲労破壊の破断面とストリーションの例

11. ポリマーブレンド、複合材料の破断面

ポリマーブレンド、複合材料ではその構造が複雑であり、ミクロな応力分布も複雑となる。このため、応力集中部ではせん断バンドやポイド、それにクレイズなどが多数発生する。このため、破断面の顕微鏡観察では特徴はつかみ難く、破損解析にはマクロな観察が役に立つ。

12. おわりに

プラスチック製品のユーザーにとって、製品の破壊は起こってはならないものであるが、製品メーカーとしては、これらのプラスチック製品の破壊の原因を解明することによって、さらに安全で、信頼性の高い製品開発にこれを活かすことが求められる。破損解析手法の中でも、本報告で解説したフラクトグラフィーが

最も有用なデータを与えてくれる手法である。しかし未だプラスチックのフラクトグラフィーは発展途上にある。最近、通産省製品評価技術センターではこの分野の重要性を認め、各種プラスチックの破断面のデータベースづくりを進めている¹¹⁾。本報告がこの破断面のデータベース利用の促進に役立つことも期待している。

参考文献

- 1) 大武義人, 高分子材料の事故原因究明とPL法, アグネ技術センター (1999)
- 2) M. Ezrin, *Plastics Failure Guide, Cause and Prevention*, Hanser (New York), (1996)
- 3) 水谷 潔, 日本接着学会誌, 28, 98(1992)
- 4) 鶴田 望, 柘植康仁, 前田尚志, 中沖隆彦, 林 久夫, 高分子論文集, 54, 199(1997)
- 5) 水谷 潔, 科学と工業, 74, 270(2000)
- 6) A. C. Roulin-Moloney, *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*, Elsevier Applied Science, (1989)
- 7) 成澤都夫, 高分子材料強度学, オーム社 (1982)
- 8) 水谷 潔, 大阪府立産業技術総合研究所 テクニカルシート, No.98037(1998)
- 9) 武田邦彦, 高分子加工, 47, 50(1998)
- 10) K. Mizutani, T. Iwatsu, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 183(1983)
- 11) 通商産業省製品評価技術センター, 高分子破壊情報データベース CD-ROM(2000)