



破面解析によるサルホン系樹脂材料の 破壊原因の調査

著者：Philippe Martin

破面解析は、材料の破面の研究と定義されています。破面の特性を調べて工学構造の破壊原因を特定する目的で、日常的に使用されています。また、より基本的な方法で、クラック成長挙動の理論モデルの作成や評価にも使用できます。

破面解析は、樹脂の材料破壊の根本原因を特定する迅速かつシンプルな手順として使用できます。ソルベイスペシャルティポリマーズは、以下に示すような多様なサルホン系樹脂を含む高性能樹脂の研究にこの手法を使用してきました。

- ユーデル® ポリサルホン (PSU)
- ベラデル® ポリエーテルサルホン (PESU)
- レーデル® ポリフェニルサルホン (PPSU)
- アキューデル® 変性 PPSU

本書は、数年間にわたって収集したソルベイのサルホン系樹脂の評価から得られた結論をまとめたものです。また、壊れた樹脂成形品で観察される代表的な表面パターンについて、部分的負荷応力タイプと関連付けて説明します。

破面解析の説明

破面観察の目的の一つは、破壊の原因を特定することです。さまざまなクラック成長（疲労、応力腐食割れ、過大な荷重など）により表面に特徴的な形質が現れ、この形質が疲労モードの特定に役立ちます。ほとんどの場合について、クラックのパターン全体がクラック単体よりも重要です。

破面解析の手法

初期の破面観察は一般的に、低倍率の光学顕微鏡と斜光照明の手法を使用して巨視的に実施し、クラックの範囲、考えられるモードおよび起点を特定します。多くの場合、破壊の性質、およびクラックの発生原因と成長を特定するには光学顕微鏡で十分です。

場合によっては、より高い倍率での観察が破面解析が必要になります。これは通常、分解能が光学顕微鏡よりも非常に高い走査型電子顕微鏡 (SEM) で実施します。サンプルは部分真空内で観察され、色はありません。

SEM は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) と組み合わせると特に便利です。この分光法は顕微鏡内で実施でき、サンプルの微小領域から元素組成を分析できます。SEM 手法の短所の一つは、その高分解能に関します。非常に小さい領域のみが分析可能であり、短時間での破壊パターンの解釈が非常に複雑になります。

方法論

分析を効果的に実施するために、まず破壊表面の全体的な分析を行い、総合的な概要を把握します。本書で後述するように、破壊域全体を考慮しない局所的な分析は、誤った結論に至るおそれがあります。破壊の種類を特定し、発生領域を特定する目的には、光学顕微鏡が初期スクリーニングの最適なツールになります。より高い倍率を使用して、変形域をさらに特定し、その特性を調べることができます。

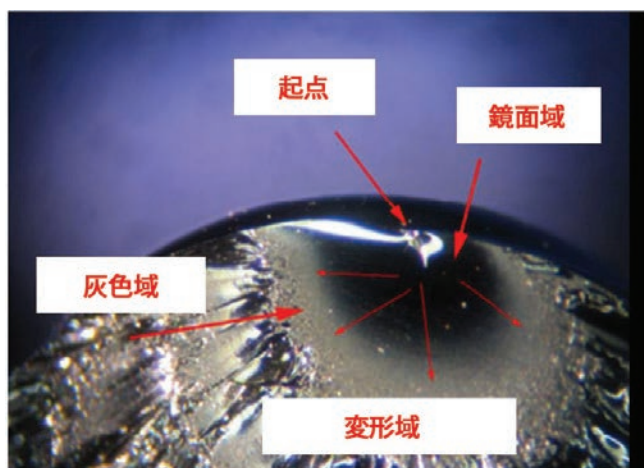
次の段階として SEM と X 線分光法を使用して、発生域をさらに特定し、その特性を調べることができます。本書に記載している例は、顕微鏡分析に限定しています。これは、短期間でこの手法を QC ラボに導入して使用できるからです。

樹脂の破壊パターン

樹脂の代表的な破壊パターンを図 1 に示します。このパターンには次の域が含まれます。

- 鏡面域：微小なクレーズからなる平滑な表面であり、起点周囲の局所に発生します。この領域の特徴としてクラック成長速度が低く、領域のサイズは破壊時応力の 2 乗に反比例します。
- 灰色域：鏡面域の周囲にある平滑な領域で、表面の組織がわずかに変化しています。これは、クラック成長速度が低速から高速に移行する領域です。
- 変形域：この領域の組織は、荷重および付加応力の種類に直接関係します。ハックル（毛羽立ち）、条線、貝殻模様が含まれることがあります。この領域の分析は、破壊の原因を特定する上で重要です。

図 1：樹脂の代表的な破壊パターン



ポリサルホンへの応用

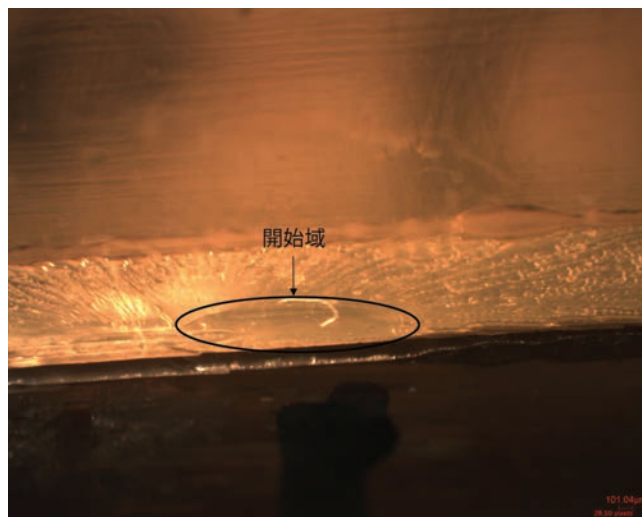
サルホン系樹脂は非晶性物質なので、3 種類の異なる表面破壊パターンを示すことがあります。

- 静的な機械的破壊
- 動的な機械的破壊
- 環境応力割れ

静的な機械的破壊

静的な機械的破壊は、外部からの負荷を受ける材料に急速に伝播するクラックからなります。この破面を図 2 に示します。

図 2：サルホン系樹脂の静的な機械的破壊に特有の破面パターン



静的な機械的破壊では、鏡面域の周囲にハックル（毛羽立ち）があります。ハックルは、破壊起点から外側に伸びる放射状の分岐線で、クラックの伝播方向に沿っています。ハックルは、重要な樹脂の変形（クレージングやせん断降伏）による大きな応力エネルギーの吸収など、激しい破壊に対応します。ハックルは、初期クラックの伝播速度が非常に高くなったときのクラック分岐により発生します。ハックルは通常、応力場の方向または大きさが急激に変化した領域にあります。

静的な機械的破壊は、クラック形成とその急速な伝播を含む、急速または瞬間的な破壊に特有のものであります。

破壊起点は、伝播線の発生元の領域に対応します。多くの場合、破壊起点は角部、リブ、欠陥、異物粒子などの高応力領域です。クラック形成は反復プロセスに関係するものではなく、引張、曲げ、せん断、ねじりなどの定常的な過大負荷に起因します。このような過大負荷には、以下のような異なる原因があります。

- 使用中または組み立て時に成形品にかかる過大な付加応力
- 不適切な設計
- 樹脂内の欠陥または汚染物質に応力が集中する

開始域のサイズはその性質によって異なります。異物粒子による局所欠陥または樹脂汚染の場合、基点は通常、非常に小さくなります（1 ~ 100 μm）。一方、ある破壊プロセスの後に静的な機械的破壊が発生した場合、開始域が数 mm に広がることがあります（図 6a、図 6b）。

成形品への付加応力のレベルにより、クラック伝播速度が上昇することがあります。伝播速度が非常に速い場合、破面パターンはさらに複雑になることが多く、ウロコ状のパターンが観察されることがあります(図3、図4)。

このパターンの原因は、クラック伝播時にクラック分岐が多発したことです。クラック伝播速度が十分に速いときに、単一のクラック前縁が複数の微小なクラックに分割し、これらのクラックがわずかに異なるクラック角度で引き続き伝播することがあります。

図3：複雑なウロコ状のパターンは、伝播速度が非常に速い場合に観察されることがあります。

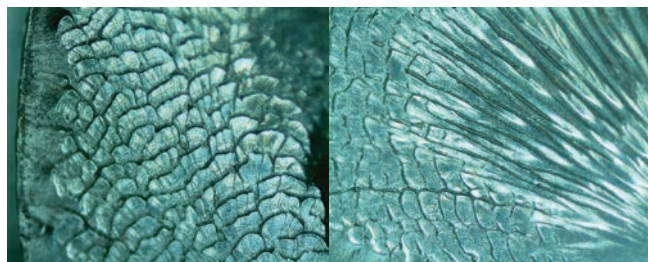


図4：機械的破壊の後、伝播速度が増加したときのウロコ状のパターン



動的な機械的破壊

動的な機械的破壊は疲労破壊とも呼ばれます。この場合、成形品は連続的な負荷により破壊されます。この反復プロセスは、熱サイクル、圧力変動、反復移動などの複数の発生源を持つ可能性があります。

動的な機械的破壊に代表的なパターンを図5aおよび図5bに示します。変形域は、開始域から外側に放射状に伸びる複数の連続する条線(楕円弧状)からなります。個々の条線は、真のクラック停止マークを表し、連続する個々の応力サイクルでのクラック前縁の位置に対応します。

条線の間隔(通常は一定)は、局所の付加応力、および材料温度などの外部条件によって異なります。

起点は、条線の発生元の領域(図5a、図5b)に対応します。静的な機械的破壊と同様に、この領域は通常、角部、リブ、欠陥、異物粒子などの高応力領域にあります。

動的な機械的破壊は、進行性の成形品破壊に特有のものです。最初の段階で、クラックがポリマーマトリクスで発生し、サイクル負荷のかかる材料全体に低速でクラックが成長します。クラック周囲の材料が外部からの応力に耐えられる限り、成形品は破壊されません。結果として、付加応力の種類と成形品形状により、起点周囲の広い領域で条線が観察されます。

成形品の残りの部分が応力を保持できなくなるとすぐに、静的な機械破壊と同様のプロセスの後に急速な破壊が発生します。このような場合、同一の破面に両方の種類のパターンが観察されます。この両方のパターンは、動的な機械的負荷による破壊の場合に頻繁に観察されます(図6a、図6b)。

図5a：サルホン系樹脂の動的な機械的破壊または疲労破壊の代表的な破面パターン

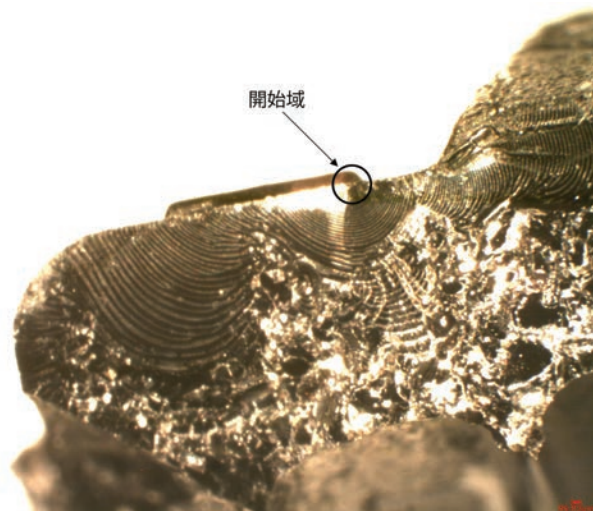


図5b：サルホン系樹脂の動的な機械的破壊または疲労破壊の代表的な破面パターン

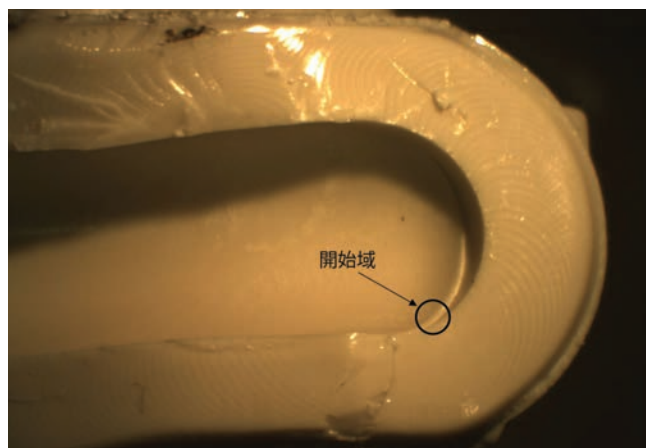


図 6a：二つの異なる破壊プロセスが共存。当初の動的な機械的破壊から急激な伝播（静的な機械的破壊）に移行

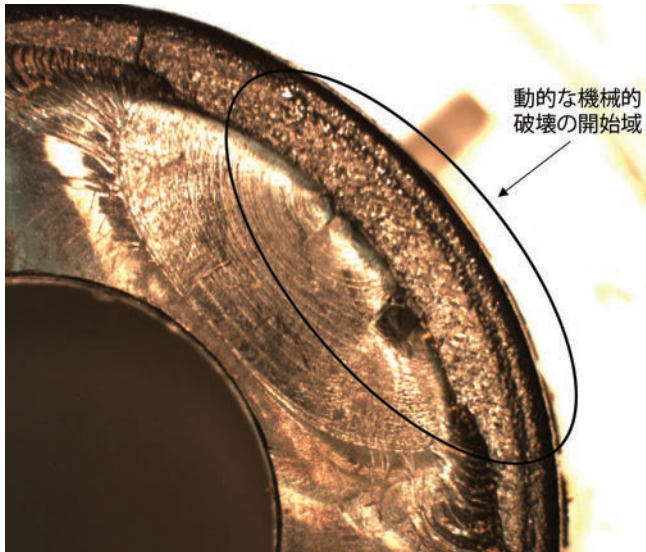


図 6b：二つの異なる破壊プロセスが共存。当初の動的な機械的破壊から急激な伝播（静的な機械的破壊）に移行

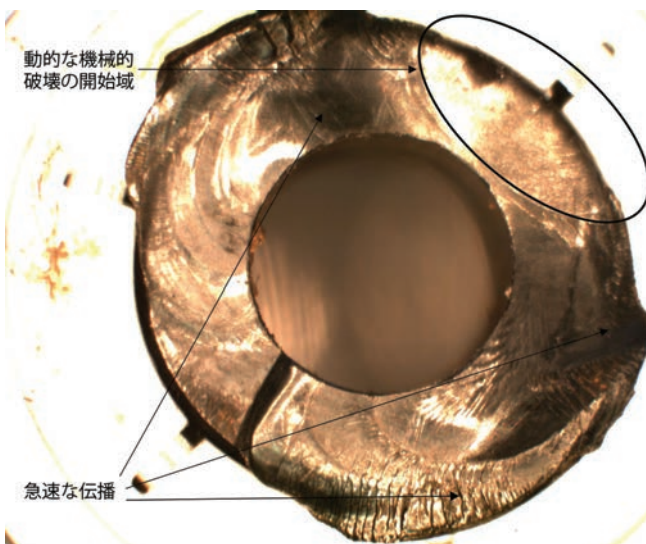


図 7：中程度のケミカルアタックを受けたサルホン系樹脂に特有のパターン

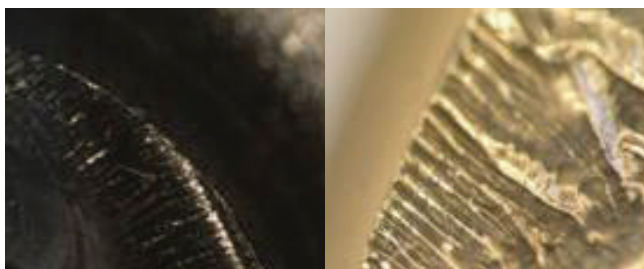
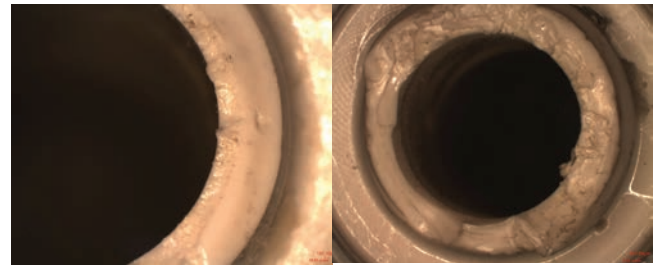


図 8：重度のケミカルアタックを受けたサルホン系樹脂に特有のパターン



環境応力割れ

環境応力割れに特有の破面パターンは非常に複雑になることがあり、またケミカルアタックの程度によってさまざまな形質を示します。中程度のケミカルアタックの場合、成形品表面に垂直な、相互に平行なクレーズが鏡面域に観察されます（図 7）。一方、重度のケミカルアタックでは、滑らかで光沢のある広い鏡面域が観察されることがあります。また、重度のケミカルアタックでは、非常に粗い鏡面域が観察されることもあります（図 8）。

クレーズと変形域の位置は、サルホン系樹脂と化学薬品の接触位置に直接関係します。他の種類の破壊と比較して、起点は一般的に高応力域にあるのではなく、多くの場合に化学薬品と接触する位置にあります。したがって、クレーズは内面、外面、または両方の面で成長する可能性があります。

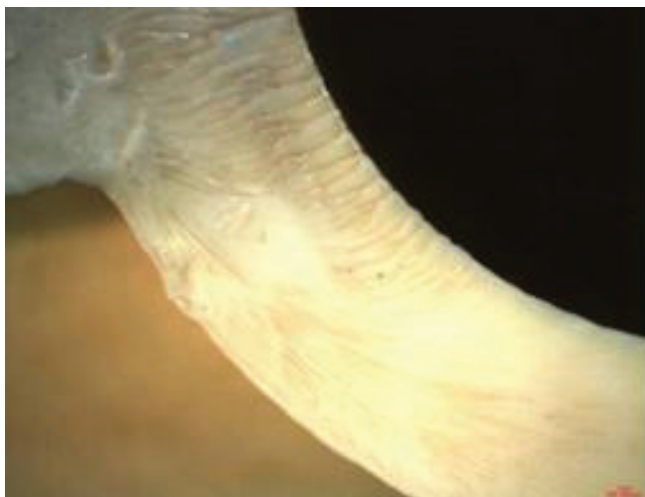
ケミカルアタックの場合、構造に関する情報収集と腐食性化学種の特定の目的で、赤外線または X 線の分光法による追加分析が実施されることが多々あります。サルホン系樹脂との適合性がない化学薬品を特定する場合のサポートについては、ソルベイの担当者にお問い合わせください。

このような場合、破面全体の予備分析が非常に重要です。実際、図 9 および図 10 に示すように、ケミカルアタックに特有の成形品表面に平行なクレーズを持つ破面パターンは、高倍率での局所分析のみを実施した場合、機械的破壊に特有の破面パターンと容易に混同されることがあります。したがって、効果的な破面解析では常に、破面全体の分析を行う必要があります。

図 9：高倍率でのレーデル® PPSU 成形品の破面。
パターンはケミカルアタックに特有のもののように見える。



図 10：低倍率での同一成形品の破面。パターンは明らかに機械的破壊に関連する。



結論

破面解析は、サルホン系樹脂の成形品に発生する破壊の原因特定に使用される強力な手法です。これらの樹脂に関連するさまざまな破面パターンが提示され、議論されてきたことにより、破壊された成形品の迅速な分析が可能になりました。破面パターンに関連して特定された主な破壊プロセスとして、静的な機械的破壊、動的な機械的破壊、および環境応力割れの3つがあります。

www.solvay.com

SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com | 欧州、中東、アフリカ

SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com | 南北アメリカ

SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com | アジア太平洋地域

Solvay Specialty Polymers Japan K.K. | 03-5425-4320 (大代表)・4300/4330 (営業代表)



SOLVAY

asking more from chemistry®

SDS (安全データシート) をご希望のお客様は電子メールでご請求いただくか、または弊社の営業担当者へご連絡ください。弊社製品をご使用になられる場合は必ず事前に該当の SDS をお取り寄せの上、ご検討ください。弊社または関係会社は本製品および関連情報につき、明示または黙示を問わず、いかなる権利を許諾するものでもなく、またそれらの市場適応性および使用適合性を含め、いかなる責任も負いかねます。ソルベイグループの製品が、食用、水処理、医療用、薬用および介護等の用途に用いられる場合、かかる使用が関係法令もしくは国内外の基準またはソルベイグループの推奨に基づいて制限または禁止される可能性があることにご留意ください。埋め込み型医療機器としてお使いいただけるのは、Solviva® の生体材料群として指定された製品だけです。本情報および製品の使用につきましては、あくまでもお客様ご自身の判断と責任において、かかる情報および製品が特定の用途に適しており、関係法令に適合していることをご確認頂き、使用方法や知的財産権の侵害のリスクなどをご検討のうえ、ご使用くださるようお願い申し上げます。本情報および製品は専門家による慎重な判断および責任において利用すべきものであり、他の製品や工程と組み合わせて利用することを想定しておりません。本文書は特許権その他の財産権に基づく実施権をお客様に付与するものではありません。本情報はあくまでも標準的な特性を説明したものであり、仕様を述べるものではありません。すべての商標および登録商標は、ソルベイグループまたは他の該当する所有者に帰属します。

© 2013 Solvay Specialty Polymers. All rights reserved. D. 02/2016 | Version 1.0