

非晶性高分子固体の塑性変形過程の検討

金沢大学 山田良穂 金沢大学[院] 宮本泰介 ○中川真司

Study on the yield behavior of amorphous polymer solid

1 緒 言

非晶性ポリエチレンテレフタレート(PET)材をガラス転位温度以下の温度範囲においてせん断試験を行ったとき、微細なすべり線が発生すると共に明確なせん断帯が発生して降伏に達する局所せん断帯(Localized Shear Band; LSB)型の降伏モードと降伏点直前で微細なすべり線が発生しそのすべり線が成長して降伏に達する分散すべり線(Diffuse Slip line ;DSL)型の降伏モードという二つの異なった降伏のモードが表れる。これらのモードの出現はひずみ速度と温度に依存する。

本研究では非晶性高分子材料の降伏挙動の解明に資する知見を得ることを目的に、ひずみ速度と温度をより広範囲に変えてせん断試験を行うとともに負荷応力一定の下でのせん断試験を行い、DSL 型の場合についてすべり線挙動を詳細に観察・検討を行った。

2 実験方法

実験に使用した材料は、市販の非晶性 PET(ペテックタキロン社)厚さ 1mm の透明板である。試験片形状を Fig.1 に示す。試作した小型引張試験機を用い、試験片のせん断試験を行った。

データの整理は、測定荷重を試験片中央部の初期断面積で除した公称せん断応力 τ_n 、公称せん断ひずみ γ_n を用いた。 u はつかみ部間の変位、 $2R$ は Fig.1 に示すゲージ部長さである。

実験は、ひずみ速度一定の定ひずみ速度せん断試験と一定応力を負荷する試験として通常のクリープ試験と定速延伸してすべり線発生時点で任意の応力に保つ定応力試験を行った。定ひずみ速度のせん断試験の公称ひずみ速度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、実験温度は 263K $\sim$ 328K である。またクリープ試験では 18MPa、20MPa、24MPa の負荷をかけて行った。定応力試験ではひずみ速度 4.2×10^{-4} で定速延伸後、応力を 20MPa、18MPa、16MPa に保持した。

すべり線の発生・成長の観察は観察画像から抽出した 3 本のすべり線についてその長さの時間変化を測定した。

3 実験結果

3.1 ひずみ速度と温度によるすべり線の成長 Fig.2 に温度 300K での応力-ひずみ線図と応力ひずみ線図上のそれぞれのグラフに対応する降伏直前の観察画像を示す。ひずみ速度が速くなるにつれて降伏応力が高くなっている。すなわち、降伏応力はひずみ速度に依存しているといえる。また、観察画像よりひずみ速度が遅いときは DSL 型、速いときは LSB 型の降伏モードとなっていることがわかる。これは粘弾性効果による分子鎖の配向の応答が変化するためである。また、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ では降伏直後に急激な応力低下がみられるが、これは LSB 型の特徴である。

Fig.3 はひずみ速度と温度を変化させたときの降伏点前の観察画像を示している。ひずみ速度と温度によって降伏モードが遷移し、低ひずみ速度であるほど、また温度が高いほど DSL 型の降伏モードとなる。

Fig.4 に Fig.2 の曲線(c)のひずみ速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ における 1 $\sim$ 3 の時点で観察した試験片表面(x-y 面)と側面(x-z 平面)の様子を示す。すべり線は試験片表面(x-y 面)での成長と共に厚さ方向にも成長していることがわかる。また表面からの発生だけではなく、試験片内部からも発生しているようである。

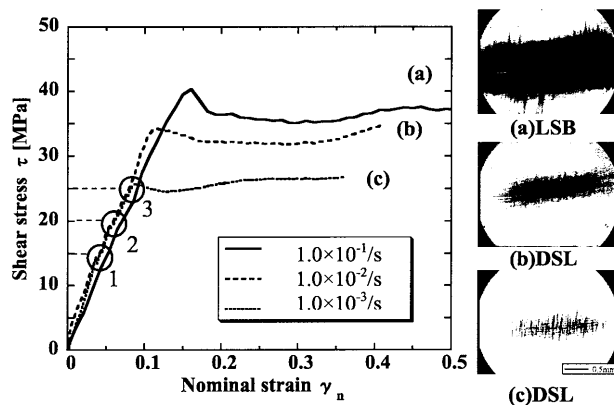


Fig.2 Stress strain curves at 300K.

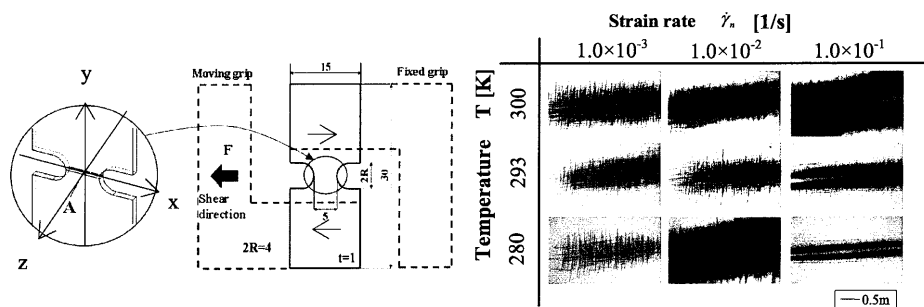


Fig.1 Schematic view of shearing and specimen dimension.

Fig.3 Observation of yield mode at various shearing conditions.

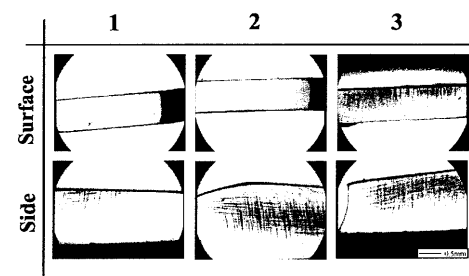


Fig.4 Observation of the slip line. The number corresponds to the same number in Fig.2.

3.2 定負荷応力におけるすべり線の成長 様々な負荷におけるクリープ曲線と 24MPa の場合のすべり線の観察画像を Fig.5 に示す. 負荷応力を変えた場合のすべり線の観察画像を Fig.6 に示す. どの負荷応力の場合も時間の経過と共にすべり線が成長していることがわかる. 負荷応力 18MPa, 20MPa, 24MPa におけるすべり線の長さや経過時間の関係を Fig.7 に示す. どの負荷応力においても時間の経過と共にすべり線が直線的に成長していることがわかる. また, すべり線の成長速度は負荷応力が大きくなるほど速くなっており, 成長速度の負荷応力依存性といえる.

すべり線の成長速度 v の対数とせん断応力 τ_a との関係を Fig.8 に示す. Fig.8 の両者間には定ひずみ速度試験に加え, クリープ試験及び定応力試験含めた応力と成長速度により, よい直線関係を与えている. また温度の増加と共にすべり線の成長速度が大きくなることもわかる. Fig.8 のせん断応力 τ_a が 20MPa の場合について, 成長速度の対数と絶対温度の逆数を関係として整理し, Fig.9 に示す. すべり線の成長過程は, 応力依存型の熱活性化過程として扱えることを示している.

このことから, すべり線成長速度 v は速度過程論に基づく次式で表される.

$$v = v_0 \exp[-(Q - \beta\tau)/kT]$$

v_0 : 定数
 k : ボルツマン定数

Q : 活性化エネルギー
 T : 絶対温度

β : 活性化体積

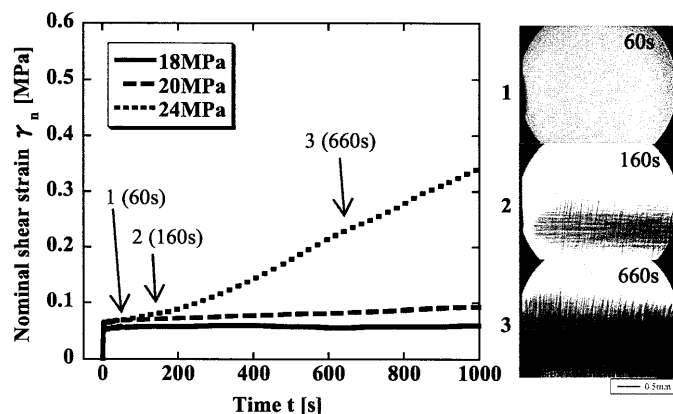


Fig.5. Creep curves at various load.

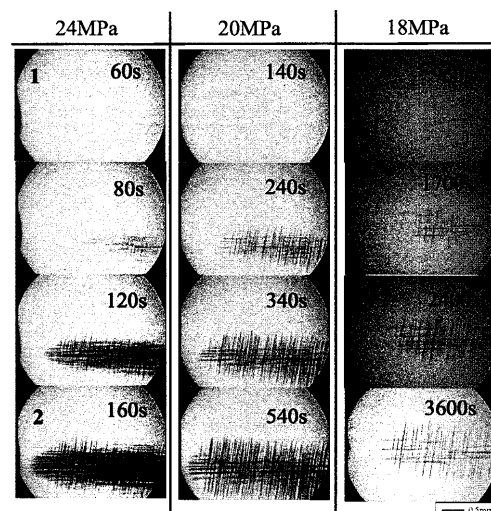


Fig.6 Observation of the slip line.

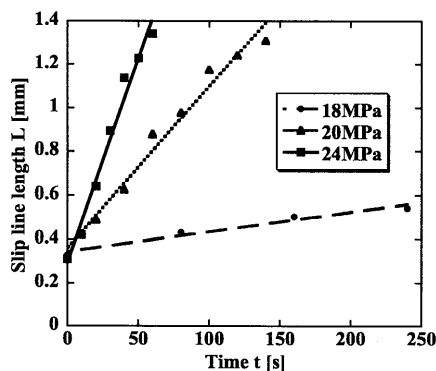


Fig.7. Variation of slip line length with time.

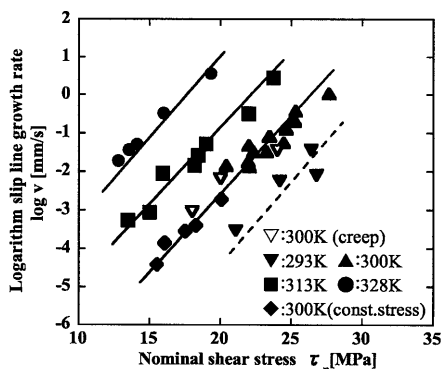


Fig.8. Relationship between slip line growth rate and shear stress.

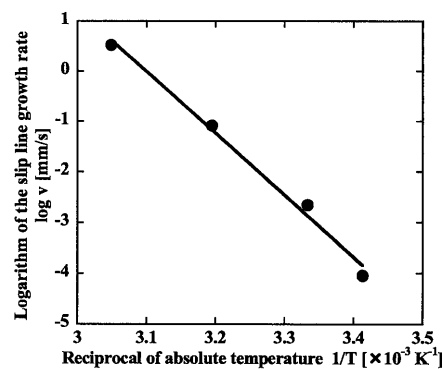


Fig.9 Slip line growth rate as a function of reciprocal absolute temperature.

Fig.8 と Fig.9 の結果から, 活性化エネルギー Q として 272kJ/mol, また活性化体積 β は 3.2nm^3 と求まる. 半径 r の球体としてその r を求めると $r=1.4\text{nm}$ となる. これは C-C 結合の数として約 10 個分に相当する.

4 結 言

非晶性 PET を用いたせん断試験を実施し, 変形過程に発生する微細すべり線の成長過程を観察して検討を行った結果, 以下の結論を得た.

- (1) すべり線は試験片の表面だけではなく, 内部にも発生・成長する.
- (2) 定ひずみ速度試験および定負荷応力試験において, すべり線長さは時間とともに直線的に成長し, 負荷応力の増加とともにすべり線長さの成長速度は増加する.
- (3) すべり線成長過程が応力依存型の熱活性化過程であることを確認し, 活性化のエネルギーと体積を求めた.

参考文献

- 1) 北川, 山田, 菅沼: 材料, 57 巻 6 号, pp617-620(2008)