

平成21年 5月20日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560081  
 研究課題名（和文） 非結晶性高分子材料の降伏モード遷移に関する新発見  
 研究課題名（英文） Study on the Yield Mode Transition in Amorphous Polymeric Materials  
 研究代表者 北川 正義（KITAGAWA MASAYOSHI）  
 金沢大学・名誉教授  
 研究者番号：80007773

研究成果の概要：非結晶性の高分子材料について引張およびせん断の変形を行った場合の降伏現象について調べた。低温・高ひずみ速度の場合には、せん断帯が生じて降伏する（LSB モード）。一方、高温・低ひずみ速度の場合には、微細な無数のすべり線の発生と成長のみで降伏する（DSL モード）。また高速・低温での LSB モードが低速・高温では DSL モードに遷移することを発見し、降伏モード遷移を規定するひずみ速度・温度条件の実験式を得た。微細なすべり線の成長速度の温度および応力依存性は Eyring の速度過程論によって説明できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：非結晶性高分子、降伏モード、すべり線成長速度、速度過程論、すべり線密度  
転位論アナロジー

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料の降伏現象については、1960年代から実験的研究および分子鎖運動に基づいたモデル構築に関する研究が多くなされてきているが、降伏の物理的機構についてはよく解っていない。さらに多くを知るには、新しい実験方法の開拓や新発見の提示が必要となっている。従来の実験手法では新発見を得難くなってきているので、この分野に関する研究数は年々少なくなっている。しかし降伏の物理的メカニズムを知ることは、強度や構成式に関する研究を発展させるために

重要であるので、単調とも思える実験を繰り返してきた。

その結果、数年前、非結晶性納入材では、降伏はすべり線の発生・成長によって起こるのに対して、焼き入れ材では、すべり線の発生・成長は観察されず、薄ぼんやりとしたせん断帯の発生によって進行するという新実験事実を発見した。さらに塑性域の違いに着目して、疲労き裂成長、E C A P加工への応用をも試みた。

さらに、高分子材料の降伏現象を解明する手掛かりが得られることを期待して、非結晶性ポリエチレンテレフタレート（PET）を用いて、室温にてひずみ速度を広範囲に変えた

実験を行っていたところ、ひずみ速度に依存して低ひずみ速度の場合、分散すべり線モード、高ひずみ速度に対応した局所せん断モードおよび中間モードが現れることを発見した。

すべり線形態もひずみ速度、温度の影響を強く受ける。温度が高く、ひずみ速度が遅い領域では分散すべり線モードが支配的となり、温度が低く、ひずみ速度の遅い領域では、局所せん断モードとなることが分かった。何故安定な分散すべりモードから、不安定な局所せん断帯モードへ遷移するのかは明らかになっていない。

局所せん断モードについては、これまで数多くの報告がなされてきたが、このような遷移現象の存在、またすべり線形態のひずみ速度・温度依存性についての報告は国内外に皆無である。偶然に発見したこの新現象をさらに研究することは、降伏研究の新分野開拓に繋がるものと期待している。

## 2. 研究の目的

### (1)せん断試験における PET 材の降伏モード遷移

降伏モードの遷移に及ぼす温度およびひずみ速度の影響を調べて降伏モード遷移条件を明らかにする。

### (2)引張試験における PET 材の降伏モード遷移

せん断試験で観察した降伏モード遷移が、引張試験では確認されていない。せん断試験で観察した降伏モード遷移が引張試験にて発生するか否かを検討する。従来の実験は、引張試験が主体であったために、降伏モード遷移現象が今まで未報告である。

### (3) 他の典型的な非結晶性高分子材料の降伏モード

他の典型的な非結晶性高分子材料である PC や PVC では、従来の実験において局所せん断帯型の降伏モードのみが報告されて、塑性力学的観点からせん断帯の発生角度が議論されてきた。有限要素法を用いた研究では、仮想試験片に弾性率や降伏応力の不均質部を設けて、不安定モードの発生を論じてきた。しかし、典型的非結晶性材料 PC や PVC についての降伏モード遷移については調べられていない。より一般的な非結晶性材料 PC および PVC 材を用いて、降伏モード遷移が起きるかどうかを調べる(PCやPVC材では、今まで LSB モードしか報告されていない)。

### (4) 降伏後の構成式 (応力 - ひずみ曲線) についての検討

高分子材料の塑性域における構成式の構築は、射出成形品の精度などを検討する上で重要であるが、五里霧の中にある。不安定なせん断帯型の場合、降伏後の応力-ひずみ曲

線を正確に求めることができないことが原因の一つである。安定なすべり線型の場合には、応力-ひずみ曲線を容易に正確に求めることができる。求めた真応力-真ひずみ曲線を用い、不安定型降伏に対する公称ひずみ曲線を推定し、不安定降伏の条件を考察する。

## 3. 研究の方法

### (1) せん断試験における降伏モード遷移

ひずみ速度を広範囲に変化可能で、20～150℃温度保持が可能な顕微鏡下小型せん断試験装置を製作し、広範囲の実験条件においてせん断試験を行い、降伏モード領域の正確な分布図を作る。これを基に、モード遷移条件を考察する。

### (2) 引張試験における降伏モードの遷移

せん断試験装置を引っ張り試験用に改修し、顕微鏡下で実験可能な小型引張試験装置を用いて、引張試験を行い、降伏モード遷移が起きるかを確認する。モード遷移が起これば、せん断試験でえられた温度-ひずみ速度線図上で比較を試みる。モード遷移が観察されない場合には、降伏モード遷移に対する応力条件を考察する。

### (3) 他の典型的な非結晶性高分子材料 (PC,PVC 材) を用いた実験

材料として PET 材 (PET には結晶性不透明材と非結晶性透明材がある) は特殊であるので、PC 材では、すべり線観察が多材料に比べて用意であるので、まず始めにすべり線の発生様子を観察し、室温からガラス転移温度 (約 150℃) までの温度範囲、広範囲のひずみ速度において実験する。特に PC 材ではすべり線成長速度、すべり線密度を詳細に観察できるので、すべり線と降伏の関係を定量的に論じることができることが期待される。

### (4) 粘弾性の温度分散の測定

ねじり形式減衰振動型粘弾性測定を用いて  $\alpha$  分散、 $\beta$  分散を含む 200℃から-150℃の温度範囲において、貯蔵弾性率、損失弾性率の測定を行い、モード遷移の分子論的考察のための資料を得る。

## 4. 研究成果

### (1) 降伏モードの遷移

① すべり線は時間に対して直線的に成長する。その成長速度は高応力ほど速くなる (Fig.1, Fig.2)。このことは、金属材料における転位のすべり速度の応力依存性に類似の次の実験式で表すことができる。

$$v = v'_0 \exp(\alpha\tau) \quad (1)$$

ここで、 $v'_0$  は温度に依存した定数、 $\tau$  は負

荷せん断応力、 $\alpha$ は温度にあまり依存しない定数である。すべり線成長速度は温度に敏感に依存し、その依存性はFig.3に示したアレニウスプロットに適合する。このことを考慮して、すべり線成長速度は速度過程論に基づいた次式によって表される (Fig.4)。

$$v = v_0' \exp[-(Q - \beta\tau)/kT] \quad (2)$$

ここで、 $v_0'$ は定数、すべりの素過程の活性化エネルギーを $Q$ 、活性化体積を $\beta$ とする。式(2)を適用することによって、 $V_0=10^{21}\text{m}^3/\text{s}$ 、 $Q=189\text{kJ/mol}$ 、 $T=27^\circ\text{C}$ において $\beta=3.6 \times 10^{-27}\text{m}^3$ の値が求まった。また、別途に動的粘弾性測定結果(Fig. 5)から求めた見掛けの活性化エネルギー $Q$ の値は $200\text{kJ/mol}$ であり、上で求めた値とよく一致する。活性化体積を半径 $r$ の球体としてその半径を求めると $\beta$ の値から、 $r=11\text{nm}$ となりPETモノマーの大きさから推測して妥当でると考える。

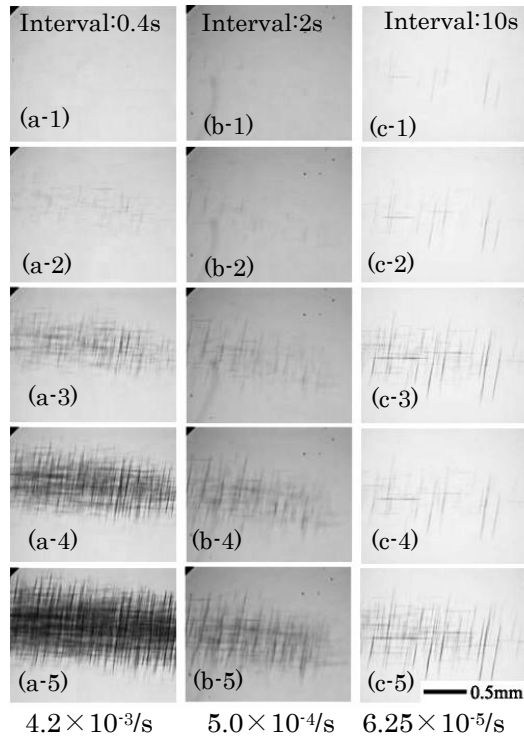


Fig.1 Observation of slip line growth behavior at various shear strain rates.

② 降伏モードについて、温度 $T$ -ひずみ速度マップ(Fig.6)を作成し、引張、せん断の試験方法によらない遷移条件の一例として、

$$T(d\varepsilon_{eq}/dt)^n = C \quad (n, C; \text{定数}) \quad (3)$$

なる温度とひずみ速度との間に成立する実

験式を得た。

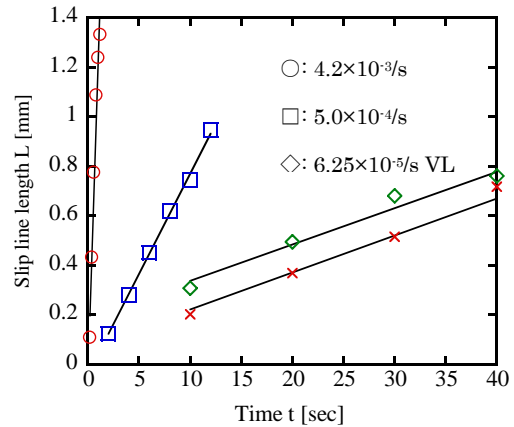


Fig.2 Variation of slip line length with time.

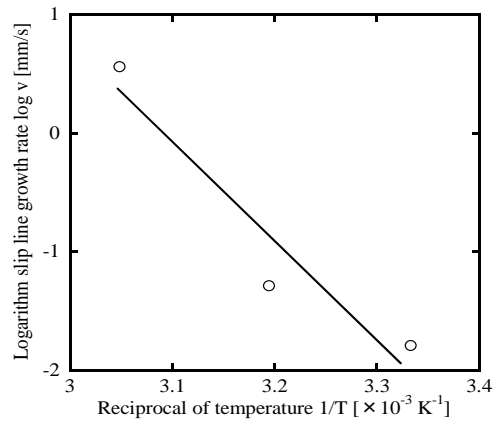


Fig. 3 Relationship between logarithm of slip line growth rate and reciprocal of absolute temperature.

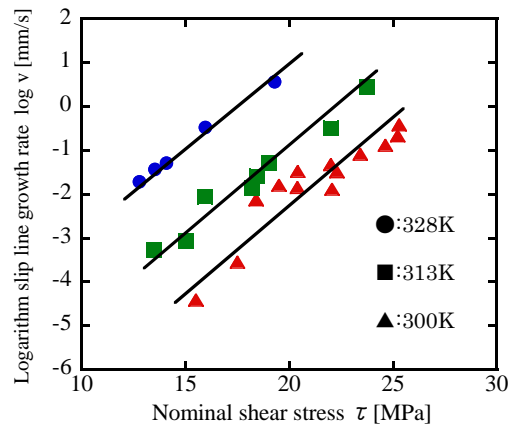


Fig.4 Relationship between logarithm of slip line growth rate and nominal shear stress.

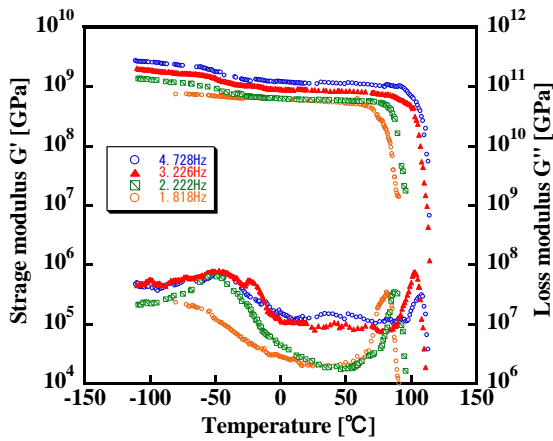


Fig. 5 Temperature variation of storage and loss moduli at various frequencies.

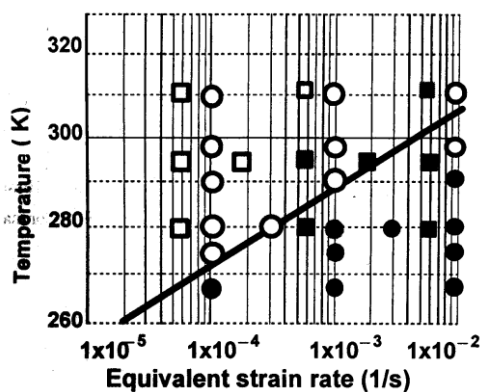


Fig. 6 Yield modes transition between the diffuse slip line mode (black solid marks), the mixed mode (gray solid marks) and the localized shear band mode (open marks) at shear (●, ○) and tensile (■, □) in temperature vs. equivalent strain rate diagram

## (2) 引張試験における降伏モード

PET 材の降伏モードには、すべり線の発生・成長が関与する分散すべり線型 (Fig. 7(a)) と発生した微細すべり線群の中から突然現れるせん断帯が主体的役割を果たす局所せ

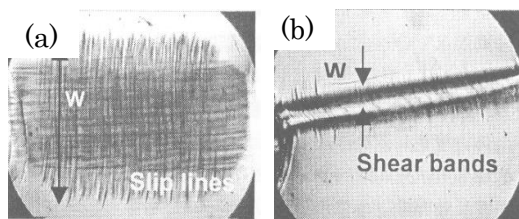


Fig. 7 Yield modes of (a) DSL (Diffuse slip line) mode and (b) LSB (Localized shear band) mode in shear test of PET. Strain rate: (a)  $4.2 \times 10^{-4}$ /s, (b)  $4.2 \times 10^{-2}$ /s. The shear direction is horizontal.

ん断帯型 (Fig. 7(b)) の二種類があり、前者は温度が高く、ひずみ速度の遅い領域において、後者は温度が低く、ひずみ速度が速い領域で発生するというこれまでの結果を、せん断試験ばかりでなく、引張試験においても確認した (Fig. 8)。

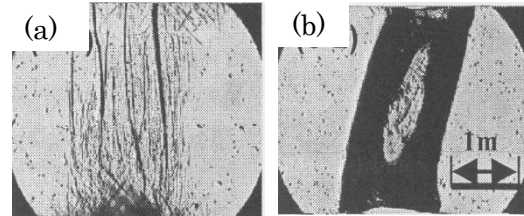


Fig. 8 Yield modes of (a) DSL (Diffuse slip line) mode and (b) LSB (Localized shear band) mode in tensile test of PET. Strain rate: (a)  $6.5 \times 10^{-4}$ /s, (b)  $6.5 \times 10^{-3}$ /s. The tensile direction is horizontal.

(3) PC, PVC おいて分散すべり線型、局所せん断帯型の両降伏モードが確認されたが、実験の温度—ひずみ速度の範囲ではモードの遷移は観測されていない。更なる検討を継続する必要がある。

## (4) すべり線と降伏挙動の検討

### ① すべり線密度と塑性変形

非結晶性高分子材料の降伏が、メソ的観点において、すべり線の挙動に関して転位論に基づいた Gilman および Johnston (G-J) 流の考え方を適用して、塑性変形速度  $dy^p / dt$  の転移論のアナロジー式

$$dy^p / dt = \phi \rho v \quad (4)$$

弾塑性分解式

$$dy / dt = dy^p / dt + dy^e / dt \quad (5)$$

を仮定する。式 (4) において、 $b$  は転位のバーガスベクトルであるが、ここではすべり線のせん断変形量 (すべり線の上下のくい違い量)、 $\rho$  はすべり線の面密度、 $v$  はすべり線成長速度に対応する。弾性ひずみ速度  $dy^e / dt$  はせん断弾性係数  $G$  (本実験では  $27^\circ\text{C}$  において  $G=334\text{MPa}$ ) を用いて次式で表される。

$$dy^e / dt = (d\tau / dt) / G \quad (6)$$

ただし式 (4) においては、すべり面は必ずしも試験片厚さ方向に一樣ではないこと、 $\rho$  測定に曖昧性が残ることを考慮して形状係

数 $\phi$ を導入した。以上のG・J流のアプローチを念頭において、非結晶性高分子材料PETのすべり線成長速度と密度について検討した。その結果、本研究のひずみ速度、温度範囲において、すべり線成長速度は応力、温度に敏感に依存し、速度過程論に基づいて定式化される。すべり線密度は、ひずみまたは応力が高くなるほど高くなるが、定量化には更なる考察が必要である。G-J流のアナロジーは、非結晶性高分子材料の降伏を論じる上で有益である。

## ② 応力 - ひずみ曲線

公称ひずみと真ひずみとの関係を実験的に決定して、さらにせん断、引張の両形式の結果を比較できるように、等価ひずみ、等価応力換算して応力 - ひずみ線図を求めた (Fig. 8)。一般に金属材料では、等価応力 - 等価塑性ひずみによって整理した場合、せん断試験あるいは引張り試験両者の結果はほぼ同じ曲線になることが知られている。PETの場合には、せん断および引張の両者とも降伏応力ピークより加工軟化する傾向は同じである。しかし、引張試験の方がせん断試験より軟化の程度は大きく、両曲線の形状は一致しない。この違いの原因についてはさらに検討を継続する必要があるが、その解明は高分子材料の塑性域における構成式を考える上で重要であると考えている。

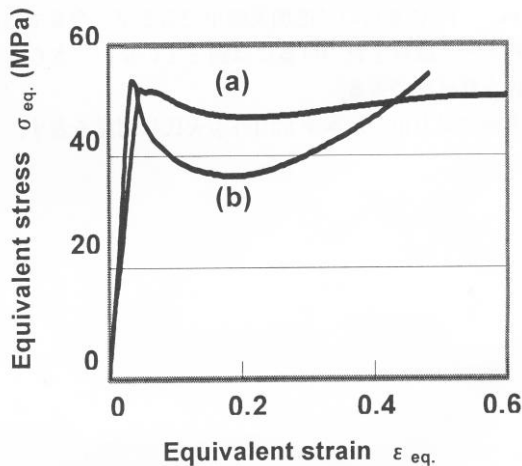


Fig.9 Equivalent true stress - equivalent true strain curves : (a)  $9.2 \times 10^{-4}/s$  in shear test ; (b)  $5.6 \times 10^{-4}/s$  in tensile test.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

①北川正義, 山田良穂, 藤崎歩, 菅沼大輔, 非結晶性PET材の降伏モードの遷移, 材料, 第57巻第6号 617-620, 2008, 査読有.

[学会発表] (計 2件)

①山田良穂, 加納俊平, 宮本泰介, 非結晶性高分子材料のせん断変形過程の観察 日本機械学会北陸信越支部講演会, 2009. 3. 7, 富山.

②山田良穂, 加納俊平, 宮本泰介, 非結晶性ポリエチレンテレフタレート of せん断変形過程の観察と降伏モードの検討, 第52回日本学術会議材料工学連合講演会, 2008. 10. 24, 京都.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 正義 (KITAGAWA MASAYOSHI)  
金沢大学・名誉教授  
80007773

(2) 研究分担者

山田 良穂 (YAMADA YOSHINORI)  
金沢大学・機械工学系・教授  
20126626