研究ノート

MBS 粒子充填塩化ビニルの疲労亀裂先端の
降伏域について

鈴木 恵*

(1983年1月6日受付)

Yield Zone at Fatigue Crack Tip of MBS Particulate Filled Polyvinyl
Chloride

M. SUZUKI*

(Received January 6, 1983)

The yield zone at fatigue crack tip of MBS particulate filled polyvinyl chloride is investigated with various kinds of stabilizer and the filler content by fracture mechanics and electron microscopy. It is found that the shape and size of yield zone are changed by different kinds of stabilizer and the filler content, and that a mechanism of energy absorption during fatigue process is based on the formation of microvoids in the rubber part of particle and the creation of voids in the aggregate of particles.

1. はじめに

ポリ塩化ビニル (以下 PVC と略記) は工業材料として多くの分野に使用されているので、その機械的性質の改善のため多くの試みがなされている。その試みの一つとして粒子充填がある。その目的に合うものとして改質剤および増量剤が使用されているが、ポリマブレンド改質剤¹⁾としては ABS または MBS などがある。このような改質剤を含有した PVC の疲労破壊についての研究は、S-N 曲線に主体をおいたものが多く、破壊力学的研究は少ないようである。

それゆえ、本報では耐衝撃性向上のため MBS 粒子を含有した PVC の疲労亀裂先端降伏域を、破壊力学および電子顕微鏡による微視的観察により検討しようとするものである。

2. 実験試料および実験方法

供試材は懸濁重合により得たポリ塩化ビニルレジンを原料とし、ヘンシルミキサで攪拌し、ロールによって混

練した厚さ 1 mm のシートを積層プレスにて作成した厚さ 5 mm の平板である。これらは平均重合度 1,050 でそれぞれ 3 phr の液状錫系安定剤²⁾を含有する PVC(Sn) と、粒子状鉛系安定剤²⁾を含有する PVC(Pb) であり、それらに MBS 改質剤を 10, 20 phr 含有する 4 種類のものである。ここに、phr とは樹脂 100 部についての重量割合をいう。これらの試料は PVC(Sn)/MBS(10), PVC(Sn)/MBS(20), PVC(Pb)/MBS(10), PVC(Pb)/MBS(20) と書くことにする。それらの機械的性質を Table 1 に示す。また、疲労試験片の形状と寸法は Fig. 1 に示す片側切欠き試験片で、初期切欠き長さ 9 mm (バイトを使用し切欠き先端の 2 mm はとくに注意して機械加工した) を有するピン荷重形式のものである。ここに、切欠き先端の曲率半径は万能投影機により測定したところ、約 0.05 mm であった。

実験は電気油圧式疲労試験機 (島津サーボベット Lab 5) を使用し、最小応力と最大応力の比、すなわち応力比 $R=0$ の片振り引張り疲労試験を、応力波形は三角波、繰返し速度毎分 300 回で行なった。実験はすべて恒温恒湿室 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 5\%$ RH) で行なった。疲労亀裂長さの測定は読取り顕微鏡を転用した望遠鏡 (精度 0.01 mm) で行なった。また、疲労亀裂先端 (板厚のはば中央部分) の薄片を四酸化オスミウム染色法³⁾により透過形電子顕微鏡で観察した。さらに、ポアソン比は歪ゲージ法により求めた。

* 京都工芸繊維大学工芸学部機械工学科教授 (606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)
Professor, Dept. of Mech. Eng., Fac. of Polytech. Sci., Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki-goshokaido-cho, Sakyo-ku, Kyoto
606, Japan

Table 1 Mechanical properties of specimens.

Series of stabilizer (3 phr)	MBS reformer (phr)	Elastic modulus $E(\text{kgf/mm}^2)$	Poisson's ratio ν	Yield stress $\sigma_Y(\text{kgf/mm}^2)$	Tensile strength $\sigma_B(\text{kgf/mm}^2)$	Elongation (%)
Sn	10	2.7×10^2	0.38	5.6	4.3	176
	20	2.2×10^2	0.40	5.0	4.4	181
Pb	10	2.4×10^2	0.34	5.1	4.0	140
	20	2.1×10^2	0.36	4.6	4.7	179

Test condition : 10 mm/min, $20 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 5\%$ RH, $1 \text{ kgf/mm}^2 = 9.8 \text{ MPa}$.

Fig.1 Shape and dimension of fatigue test specimen.

3. 実験結果および考察

安定剤に加え MBS 改質剤を加えると、疲労亀裂伝播挙動に影響することは巨視的破面に現われる。いずれの破面にも共通していることは、切欠きから板幅の約半分近くまで脆性的であることである。以後、その領域に着目して平面歪的破壊として取り扱うことにする。

一般に、不均質材の亀裂の伝播あるいは破面形態は、亀裂先端の局部変形で定まるか、さらにそれらは亀裂先端の応力拡大係数範囲、材料を構成する物質固有の機械的性質および力学的相互作用により決定される。とくに、亀裂伝播挙動と組織との関係を明白にするには、亀裂先端の局部降伏域の寸法を求め、また亀裂先端領域における母材と改質剤粒子とがどのような状態にあるか明らかにすることが必要である。しかし、不均質材の局部降伏域の寸法を求めるのはむずかしいので、巨視的破面の観察結果を参考にして均質材として取り扱うことにする⁴⁾。

x , y , y 方向をそれぞれ亀裂伝播方向、負荷方向、板厚方向にとると、von Mises の降伏条件より

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2) = 2\sigma_{ys}^2 \quad (1)$$

が成立する。ここに、 σ_{ys} は単軸引張りの降伏応力である。この場合、平面歪状態としているから

$$\tau_{zx} = \tau_{zy} = 0$$

となる。したがって、(1)式は

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6\tau_{xy}^2 = 2\sigma_{ys}^2 \quad (2)$$

となる。モード I (開口モード) の亀裂先端の応力は、 ν をポアソン比として、 x , y 面で極座標 (r, θ) を使用すると

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \\ \sigma_z \end{pmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \begin{pmatrix} 1 - \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2) \\ 1 + \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2) \\ \sin(\theta/2) \cos(3\theta/2) \\ 2\nu \end{pmatrix} \quad (3)$$

である。(2), (3)式より亀裂先端の局部降伏域半径 r^* は

$$r^* = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \left(2 - 8\nu + 8\nu^2 + 6 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad (4)$$

となる。本報では片振り引張り疲労であるから、

$$K_I \rightarrow \Delta K, \sigma_{ys} \rightarrow 2\sigma_{ys}$$

とおき⁵⁾、また亀裂先端では $\theta = 0$ とおけるから

$$2r^* = (1/\pi) (\Delta K / 2\sigma_{ys})^2 (1 - 2\nu)^2 \quad (5)$$

となる。

ここで、計算値と測定値を比較する前に、疲労前の試料内の MBS 粒子の分散状態を Fig.2 に示す。つぎに、これらの試料に繰返し応力を与え、 $\Delta K = 8.9 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ ($2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) すなわち繰返し応力 0.6 kgf/mm^2 (5.9 MPa)、切欠き先端から 7 mm の亀裂先端近傍の電子顕微鏡写真から $2r^*$ を測定した。それらの測定値と(5)式による計算値を Table 2 に示す。測定値と計算値はおおよそ一致しているが、改質剤の増加とともに(5)式の $2\sigma_{ys}$ の係数 2 を小さくすると⁶⁾、*部分はさらによく一致する。また、一部分は測定できなかったことを示す。これは、この試料の降伏域の不明瞭さに起因したためである。

つぎに、疲労亀裂先端の降伏域を Fig.3 に示す。Fig.

Fig.2 Electron micrographs showing the dispersion state of particles in specimens before fatigue.

(a) PVC(Sn)/MBS(10), (b) PVC(Sn)/MBS(20), (c) PVC(Pb)/MBS(10), (d) PVC(Pb)/MBS(20).

Table 2 Calculated and measured sizes of yield zone.

Series of stabilizer (3 phr)	MBS reformer (phr)	Calculated $2r^*$ (mm)	Measured $2r^*$ (mm)
Sn	10	0.012	0.009
	20	0.010*	0.014
Pb	10	0.025	0.024
	20	0.023	—

2, 3 を比較すると, 四酸化オスミウム染色法を使用するとき超薄片を作製するが, 疲労で損傷を与えられることがわかった. また, Fig.3 から, 粒子と母材との界面剥離が少ないことから, 疲労中の一つのエネルギー吸収機

構は亀裂先端の降伏域の粒子内のゴム部分の微小空孔(黒い粒子内の小さい白い部分)か, 凝集した粒子塊に応力が集中してできた空孔(黒い粒子塊内の白い部分)の生成によることがわかった.

4. む す び

MBS 粒子充填塩化ビニルの疲労亀裂先端の降伏域の破壊力学と電子顕微鏡による微視的観察から検討した結果, 疲労中の一つのエネルギー吸収機構は, 粒子と母材との界面剥離でなく, 粒子内か凝集した粒子塊内の空孔の生成によることがわかった.

本研究をまとめるにあたり, 試料提供会社研究部および実験に協力してくれた本学教官, 学生に感謝します.

Fig.3 Electron micrographs showing the damaged particles in yield zone at fatigue crack tip, observing at $\Delta K=8.9 \text{ kgf/mm}^{3/2}$ where cyclic stress 0.6 kgf/mm^2 and crack length 16 mm . An arrow represents the direction of crack propagation. (a) PVC(Sn)/MBS(10), (b) PVC(Sn)/MBS(20), (c) PVC(Pb)/MBS(10), (d) PVC(Pb)/MBS(20).

参 考 文 献

- 1) 古谷正之：塩化ビニル樹脂，日刊工業新聞社 (1979)，p.162.
- 2) 古谷正之：同上 (1979)，p.140.
- 3) 加藤嵩一：プラスチック，**19**，10 (1968)，89-94.
- 4) 大槻悦夫，増田良道：日本金属学会誌，**44**，2 (1980)，117-123.
- 5) J.F. Knott (宮本博訳)：破壊力学の基礎，培風館 (1981)，p.257.
- 6) 鈴木 恵，岩本正治，西川峰夫：日本機械学会講演論文集，No. 780-13 (1978)，125-127.
- 7) L. E. Nielsen (小野木重治訳)：高分子と複合材料の力学的性質，化学同人 (1976)，p.255.