114 焼き入れ非結晶性高分子材料の降伏

Yielding of Quenched Amorphous Polymers

○北川 正義, 柴垣憲吾, 石田真一 (金沢大)

Masayoshi KITAGAWA, Kengo SHIBAGAKI and Shinichi ISHIDA

Kanazawa University, Kodatsuno 2-40-20, Kanazawa

1. はじめに

高分子材料の降伏に関する研究は、温度、ひずみ速度、異方性の影響などの実験的研究が 1960 年代以後において始められた比較的古い研究テーマの一つである。多数の研究にもかかわらず、塑性変形の本質についての理解は相変わらず進んでいない。成形品の精度予測などの工学的な要請が高まるにつれて、塑性変形域における応力-ひずみ関係(構成式)の構築の重要性も見直されてきており、経験則ではなく物理的機構に基づいた定式化が望まれる。

結晶性高分子材料の降伏機構に関しては、非晶部分鎖のゴム弾性的延伸、結晶部ラメラからの分子鎖の引き抜け(pull-out)などの機構が考えられている。

一方、非結晶性高分子材料の場合には、Robertson のエネルギー高低 2 種の分子鎖コンフォメーション移行を仮定したモデル、Bowden と Raha による分子鎖集団のせん断模型、Argon による分子鎖キンキング模型が提案されてきた。しかしこれらのモデルでは、非結晶性材料の降伏近傍において観察される「すべり線」の発生機構を金属材料の転位論のように合理的な説明を与えないように思われる。

塑性変形を考慮した構成式として、現象論的考察に基づいたもの、塑性変形の物理的模型に基づいたものなどが提案されてきた。非結晶性材に対しては、Argon の降伏機構を取り入れた Boyce による提案式を基に、PC 材の引張によるクビレの発生・伝播、せん断試験の変形過程、穴周りの塑性変形に適用され、一見成功しているように見える。Boyce 構成式には、1. 塑性ひずみ増分が降伏曲面に垂直である、2. 塑性ひずみ増分の駆動力(=負荷応力-背応力)の背応力としてゴム弾性応力を採用する、3. 降伏直後から始まる応力降下に、試験片の不整より生ずる幾何学的軟化の他に本質的軟化(Intrinsic softening)式を組み込むなど未だ実験的な裏づけされていない仮定が含まれる。特に降伏曲面に対する塑性ひずみ増分の垂直性の仮定 1 は、高分子材料の塑性ひずみ定義のあいまいさや、すべり線を伴わない結晶性高分子材料への適用性など高分子材料の構成式にとつての大きな問題を含んでいる。この他、前報で示したひずみ反転に伴う異常挙動の説明も構成式を構築するにあたって、重要な課題として残ったままである。

本報は、これら未解決の塑性変形問題に対する考察のための新しいデータを提供し、解明の手がかりとなることを目指している。

2. 納入材と焼き入れ材の降伏挙動の比較

PC, PVC, PET の納入(A)材および焼き入れ(Q)材を用い顕微鏡下で単純せん断および引張試験を行い、変形を連続的に観察した。ここでの焼き入れとは、ガラス転移温度 T_g 以上で保温した材料を、氷水に浸け急冷する操作を指す。

A 材の応力-ひずみ曲線は、いずれも降伏ピーク、その後の軟化、ひずみの増加とともに発達する加工硬化の傾向を示す。Q 材では、PC, PET の傾向は軟化程度が小さくなる以外は、A 材のものとあまり変わらない。一方、PVC-Q 材では、軟化過程を示さない。軟化は、本質的材料特性かまたは焼き入れ処理の不完全によるのかははっきりしない。

変形過程の観察例として PET 材についての結果を述べる。Q 材の実験は、焼き入れ直後に行っている。厚さ 1mm の試験片を用いた単純せん断試験および引張試験において、降伏応力ピーク前後で観察された Q 材および A 材に対する塑性変形の様子を Fig.1 に示す。A 材では、せん断、引張両試験とも、降伏点近傍においてすべり線が発生し、次第にその密度を増し、ついには大きなせん断帯へと発達し、降伏が進行する。せん断帯*は、試験片ゲージ部全体に広がっており、顕著な局在化は起こっていない。一方、Fig.2 に示すように PC や PVC 材では、上下別のすべり線から 2 本の細いせん断帯が現れ、ひずみの増加とともに鋭く局在化した一本のせん断帯へと発展する。引張試験では、これらのせん断帯は試験片クビレをもたらし(SEM 観察では、クビレ開始部には無数のすべり線が認められる)。

一方、Q 材ではせん断、引張両試験において、明確なすべり線は発生しない。幅の広いぼんやりした陰影としてせん断帯が現れ、ひずみの増加とともに陰影も濃くなり、周囲領域とはっきり区別できるようになる。引張試験では、ひずみが大きくなるとクビレが形成される。クビレ部にはクレイズ状の欠陥が認められる。(クレイズ端の応力集中がすべり線を発生させ、クビレを誘発するという考え方もあるが、クレイズからのすべりは 2 次的なもので、クビレ誘発の直接的原因とは考えられない。) 実験した PC, PVC および PET に対して同じ傾向を示した。

Q 材は、焼き入れ後の放置時間とともに、Physical Aging によって、すべり線の発生、せん断帯の形成過程は、納入材のものに近づく。

3. Q 材と A 材の機械的性質

3.1 損失正接 ペンデュラム型の動的粘弾性試験装置を用いて、損失正接 $\tan \delta$ の測定を行った。例として PVC 材の結果を Fig.3 に示す。室温から T_g 近傍までの温度範囲において、Q 材の $\tan \delta$ 値の方が A 材の値より高くなる。PMMA 材に対しては、Q と A との違いは僅かである以外は、実験した PC, PET 材でも同じような傾向が認められた。

*ここでは、すべり線とせん断帯を区別した。せん断帯を、①無数のすべり線が集団として挙動する帯または②塑性変形部と未変形部を区別する明確な境界を持つ変形領域として定義しておく。

Fig.1 3-dimensional photographs of plastic deformation near yield point at simple shear and tension in quenched and as-received PET. Shear and tensile directions are horizontal.

Fig.2 Initiation and propagation of shear bands in as-received sample of PC.

T_g 近傍では、焼き入れ状態が回復するので、Q 材の $\tan \delta$ 値は A 材のものと同様となる。

Bauwens 他によれば、振動数の高い通常の実験領域では、半経験則として $\tan \delta$ は材料の粘度 η と $\tan \delta \propto \eta^{-m}$ の関係がある (m は約 1/3 なる定数)。これが当てはまるとすれば、Q 材の方が A 材より粘度が低いことを示唆する。一般に η は、高分子鎖近傍の自由体積が大きくなるほど小さくなると考えられている。すなわち、焼き入れ操作は試験片の自由体積を増すので、分子鎖の稼動を容易とし、 η を小さくしたと推論できる。

3.2 溶剤の拡散 焼き入れ処理が材料の自由体積を増加させる別の証拠を示そう。PMMA 材へのメチルアルコール(MA)の拡散を調べた。MA は PMMA に対して異常拡散(Case II 拡散)することが知られている。任意温度から焼き入れした PMMA 1mm 板を MA に漬け、適当な時間間隔で取り出し、重量変化を調べた。結果を Fig. 4 に示す。拡散初期において、重量増加は浸漬時間にほぼ比例し Fick 則に従わないことを示している。焼き入れ温度が 120°C を越えると、重量増加速度は急激に大きくなっている。拡散要因として、表面の濡れ性または混ざり易さ、内部の空隙(自由体積；溶剤の通り道)密度が考えられる。濡れ性は溶解度パラメータ δ によって判断されるが、焼き入れ操作が δ に与える影響は不明である。しかし 110°C までの焼き入れ温度では、拡散速度は焼き入れ温度にあまり依存しないことを考えると、 δ は焼き入れによって強く変化しないものと考えられる。これより、自由体積の増加が T_g 以上の温度における拡散速度の急激な増加の一因であることは確かなようである。

Fig.3 $\tan \delta$ as a function of temperature in quenched and As-received samples of PVC.

Fig.4 Effect of quenching temperature on diffusion of methyl alcohol into PMMA plate with thickness 1mm.

焼き入れによる硬さ変化、密度変化、溶剤(灯油)下におけるクレイズ発生試験を行った。これらは、焼き入れが自由体積を増加させることを示している。以上より、自由体積の増加→分子鎖の運動し易さ→降伏挙動の違いをもたらすものと推測される。