メタクリル樹脂の破壊*

黒部利次** 若島久男***

Fracture of Polymethyl Methacrylate

by

Toshiji KUROBE and Hisao WAKASHIMA

(Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa)

Polymethyl methacrylate specimens were fractured by the static bending, and the speed of the crack propagation was measured by the speed of breaking of the electro-conductive coatings on the surface of the specimens. The rate of crack propagation speed obtained by our method is found to be greater than that which has been obtained by any other investigator.

It is found that the fracture morphology is roughly divided into three main classes: (1) the glassy fracture surface containing a number of geometric figures resembling parabolas, (2) the fracture surface having the semicircular “ribs or scallops” of great roughness, and (3) the fracture surface of the greatest roughness at low temperature. It seems that the concentric scallops observed on the fracture surface of the notchless specimens have been produced by the dilatational wave based on the stress release as the crack spreads over the plate.

(Received Nov. 11, 1966)

1 緒 言

メタクリル樹脂(熱可塑性二次元直鎖状高分子)の破壊に関する研究は、すでに多くの人たちによってなされているが、まだその破壊のメカニズムを解くまでには至っていないようである。さらに、結晶性樹脂や熱硬化性三次元網状高分子を含むプラスチック材料全体の破壊に関する組織的な研究は、理論的にも実験的にもあまり進んでいない。これは高分子材料がまだ比較的新しい材料であるにもかかわらず、その種類が豊富なこと、それにその性質が多様であるために、プラスチック材料の破壊に関してまだ統一の見解が得られないためであると思われる。しかし、プラスチック材料が新しい工業材料として普及するにつけ、プラスチック材料の機械的強度とか破壊の機構などをもっと基礎的な立場から理解することが必要と思われる。

プラスチック材料の破壊に関する研究は J.A. Kies¹⁾ のメタクリル樹脂の破面に関する研究が端緒と²⁾³⁾ される。その後、F. Zandman⁴⁾ は荷重速度による影響を、J. Wolock *et al.*⁵⁾ は分子量による影響を調べそれぞれ大きな影響を及ぼすことがわかった。さらに、分子配向、温度、クラックなどの影響についても調べられている。

試料を破壊する方法も目的によっていろいろあるが、最も一般的なものは引張試験による方法である。J.J. Gilman⁶⁾ は LiF のへき開破壊を調べるためにくさび衝撃の方式を用いている。われわれの実験では高速破壊を得るためと、破壊進行速度をある程度変えることを意図して、試料を静的に湾曲させて破壊させた。また、破壊に及ぼす温度の効果を調べるため、試料温度を $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ の間で変えて実験した。さらに、荷重の破面に及ぼす影響を各種顕微鏡を用いて詳しく調べた。そしてこれらの研究から、メタクリル樹脂の高速破壊に関する破壊機構を考察した。

2 実験装置

試料は市販のメタクリル樹脂(三菱レイヨン、アクリライト板)を用い、試料を Fig. 1 に示すように、試料の両端を支持し、中央に荷重を加えて静的に曲げて破壊した。荷重は油圧ジャッキで加え、その測定は proving ring を用い、ring の変形は差動トランス A で測った。この proving ring は 1 t の荷重に耐えるようになっている。また、試料台と加圧棒の間隔を差動トランス B で測って試料のたわみとした。両差動トランスの出力は変位測定器を経て XY レコーダの入力端子に接続し、荷重-たわみ曲線を得た。

破壊に及ぼす温度の影響を調べるために、試料温度を常温付近で多少変化させることができるようにした。すなわち、低温ではアルミボックスにドライアイス

* 原稿受理 昭和41年11月11日

** 正会員 金沢大学工学部 金沢市小立野2丁目

*** 金沢大学工学部 金沢市小立野2丁目

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

そう入し、高温度は薄い銅板で作ったボックスに雲母をアルダイトでその内外に張り、その上に 0.1mmφ のニクロム線を巻き、そのジュール熱によって得るようにした。

破壊進行速度を変えるため、試料に、(a)ノッチナシ、(b)Vノッチ、(c)丸ノッチをやすりでつけた。以後 a 試料、b 試料、c 試料と呼ぶ。すなわち、破壊開始時において、試料にたくえられる弾性エネルギーを変えることにより、破壊進行速度を変えることを意図した。Vノッチの切込角は 60° で、切込深さは約 4 mm、丸ノッチは約 1.5mm R の半円である。試料の大きさは、a は 100(長さ)×20(幅)×10(厚さ)mm、b、c は 100×20×8 mm である。

Fig. 2. Circuits used for measuring crack velocity.

破壊進行速度の測定には、あらかじめ試料表面に破壊進行方向に直角に数本の導電線を貼布しておく。これら導電線は互いに並列に連結され、Fig. 2 に示す破壊進行速度測定回路を構成する。破壊が始まれば試料表面の導電線は順次切断するが、そのつど導電線両端の電圧は変化するから、この電圧変化をシンクロスコープに描かせば Fig. 3 に示すような段階状の図形が得られ、これからクラックの進行速度が計算できる。導電線としては試料表面に導電性塗料をカラス口で 0.6~0.8mm 幅に塗布し充分乾燥させた。このよ

Fig. 3. Oscillogram of fracture (Sweep time 10μ sec/div.).

うにして得られた導電線とアクリル樹脂との密着は充分によく、試料の弾性変形や破壊時の衝撃で試料表面からはく離するようなことはまったくなかった。導電線の線間隔は約 2 mm、線抵抗は $10^2 \sim 10^3 (\Omega)$ である。Fig. 2 において R_d は破壊前にシンクロスコープのフレを調整するための抵抗で、 R_t はトリガーの駆動点を調整するための抵抗である。スイッチ S_d , S_t は破壊前に回路が正常に動作するかいなかを check するためのものである。Fig. 4 は装置全体の写真である。

Fig. 4. General view of the experimental device.

3 実験結果および考察

3・1 破壊進行速度の測定

Fig. 5 は Fig. 1 に示す A, B 両差動トランスの破壊開始までに描く荷重-たわみ曲線の一例である。こ

Fig. 5. Relation between load and deflection of the specimen.

Table I. Relation between temperature and energy and crack velocity.

Temp (°C)	Notchless			V-notch			Semicircular notch
	Energy (erg) × 10 ⁷	Average crack velocity V_c^* (m/sec)	Ratio of V_s^{**} to V_c^* (V_c/V_s)	Energy (erg) × 10 ⁶	Average crack velocity V_c (m/sec)	Ratio of V_s to V_c (V_c/V_s)	Energy (erg) × 10 ⁶	Average crack velocity V_c (m/sec)	Ratio of V_s to V_c (V_c/V_s)
-10	5.62	770	0.82	1.03	310	0.33	1.13	310	0.33
0	4.15	450	0.48	1.91	230	0.24	2.25	310	0.33
10	5.52	450	0.48	0.91	200	0.21	2.30	300	0.32
20	5.33	410	0.44	1.78	250	0.27	3.42	380	0.40
30	9.04	470	0.50	3.02	230	0.24	3.29	240	0.26
40	9.37	580	0.62	2.78	200	0.21	5.29	270	0.29
50	9.22	560	0.60	2.78	220	0.23	4.04	280	0.30
60	4.52	460	0.49	2.41	180	0.19	3.23	210	0.22

* The averaged value of the propagation speed of the brittle crack between the first line (Trigger line) and the final leading wire

** $V_s = (E/\rho)^{1/2}$, here E (1.09×10^{10} kg/cm²) is Young's modulus of the specimen, (1.18 g/cm³) is density of it

の実験で求めた荷重-たわみ曲線の囲む面積（斜線部分）は破壊直前までに試料に加えられるエネルギーを表すが、これは一般に試料にたくわえられる弾性エネルギーおよび塑性変形のエネルギーの総和を示すものである。しかし、60°C以下では塑性変形のエネルギーはほとんど無視できる。したがって、このエネルギーは60°C以下ではだいたい弾性エネルギーとみなしてよい。Table Iは破壊開始までに試料に加えられるエネルギーとクラックの平均進行速度が温度とともにどのように変わるかを各試料について示したものである。試料にたくわえられるエネルギーと温度との関係をグラフで表わすとFig. 6 のようになる。一般に温度が高くなるにつれてエネルギーは徐々に増すが、だいたい40~50°Cのところで一定の値となる。

Fig. 6. Relation between energy and temperature.

試料の破壊進行速度は試料表面に貼布された導電性塗料の切断速度から求めることができる。Fig. 3 に示す例から求めたクラックの進行に伴う破断速度の変化はFig. 7 のようになる。一般にクラックの伝ば速度は破壊の開始とともに急激に増大し、破壊起点から数

Fig. 7. Relation between crack propagation velocity and distance.

mmのところで最高速度 V_{max} になり、その後ゆるやかに減少する。Table Iにおいては、このように場所的に変化する速度の平均値を示して各材料の破壊速度のめやすとした。このようにして求められたクラックの伝ば速度が、一般にかなり速いことは破断後試料の破片が高速で飛散することからも理解できる。すなわち、破壊が始まる直前までに外力のなしたエネルギー U は破壊進行中に外力のなす仕事 P と試片が完全に破断した後の破面の表面エネルギー S と試片の運動エネルギー T に変わるものと考えられる。

$$U = T + S + P \quad (1)$$

しかし、一般に破壊は高速であるから第3項を省略することができる。幅 b 、厚さ t で支点間距離 l のはりの中央に集中荷重 W を加えた場合の中央部のたわみを y とすると、このたわみを生じさせるに必要な仕事 U は塑性変形を無視すれば、

$$U = \frac{W^2 l^3}{8Et^3} \quad (2)$$

で与えられる。ここに、 E は材料のヤング率である。

次に、破面の表面エネルギー S は γ を比表面エネルギーとすれば、

$$S = 2\gamma bt \quad (3)$$

で与えられる。また破片の運動面エネルギー T は、

$$T = \frac{1}{2} \rho b t l V_0^2 \quad (4)$$

である。ここに、 ρ は試料の密度である。したがって、以上の諸量をエネルギー式(1)に入れ整理すれば、破断後の破片の飛散速度 V_0 は次のようになる。

$$V_0 = \frac{2\gamma}{l^2} V_s \left[1 - \frac{l^2 \gamma}{E t^2 y^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

ここに、 $V_s = (E/\rho)^{1/2}$ は音速である。 γ は J.P. Berry によれば、 $1.40 \times 10^5 \text{ erg/cm}^2$ の程度であるから、括弧内の第2項は1に比べて小さい値となり省略すると、破断後試片が飛散する速さ V_0 は近似的に、

$$V_0 = \frac{2\gamma}{l^2} V_s \quad (6)$$

で与えられる。破断直前に試片にたくわえられる弾性エネルギーを $5.33 \times 10^7 \text{ erg}$ とすれば V_0 は 14.4 m/sec となる。さらに、クラックが試片を貫通する間は支点において試片が水平となす角 (Fig. 1 の θ) は不変に保たれるものと仮定すれば (クラックが試片を貫通する時間は約 $50 \mu\text{sec}$ 程度であるから)、クラックの伝ば速度は 300 m/sec 程度になり、実験値にコンパブルな値が得られる。Table I において b, c 試料のクラック伝ば速度が a 試料のそれに比べて小さいのは以上の理由によるものである。

一方、斉藤らはシャルピー型くさび衝撃試験機で 110 m/sec の破壊進行速度を得ている。また、Whiteらは引張試験機による破壊を高速度カメラで解析して 100 m/sec なる値を得ている。さらに、Schardinは引張試験で $374 \sim 515 \text{ m/sec}$ の値をそれぞれ得ている。いまこれらの値と Bending 法でわれわれが得た値を比べてみると、Bending 法で得られる破壊進行速度はかなり大きいことがわかる。さらに、この方法では試料の形状を変えることにより、ある程度破壊進行速度を制御することができる。

Fig. 8 に破壊進行速度に及ぼす温度の影響を示す。a 試料では温度が高くなるにつれてクラックの伝ば速度は徐々に増し $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 付近でだいたい一定の値となる。引張試験によれば 40°C 以上では破断は分離破面からせん断破損に移行するという Newman *et al.* の結果からもいえるように、この温度の前後で破壊機構になんらかの変化があるものと思われる。

3・2 破断面の観察

破断面の観察は破壊の機構をさぐる糸口を与えるものとして重要視されている。破面の光学的観察にはアルミニウムを破面に真空蒸着し、金属顕微鏡、顕微干涉計などで観察した。電子顕微鏡用試料は直接破面に

Fig. 8. Relation between crack velocity V_0 and temperature.

Fig. 9. Microphotograph of the fracture surface of the specimen (a).

カーボン蒸着し、ベンゼン液中で試料を溶解してカーボンレプリカを得た。

Fig. 9 は a 試料の -10°C , 20°C での破面の光学的観察像である。 20°C での破面は破壊起点 (第一次破壊起点、ガラス様ぜい性破面) を中心としてその外側に短いパラボラ状 Trace が放射状に広がり、さらにその外側には破壊起点を中心とする巨視的な同心円状粗鬆破面 (Ribs or scallops) が認められる。粗鬆破面の外側はふたたびパラボラ領域となり、これらが幾何学的周期性をもって繰り返している。パラボラ模様が現われる成因はパラボラの焦点が一つの破壊起点 (第二次破壊起点) となって、そこから発生した放射状に広がる割れの破壊進行線が第一次破壊起点から発生した割れの破壊進行線と互いにぶつかり合い干渉し合う結果生ずる軌跡とみなすことができる。温度を降げていって、おおよそ 0°C 以下の温度になると、破断面は Fig. 9 (-10°C の破面) に示すように急激に変化する。すなわち、非常に荒れた粗鬆破面となる。Fig. 10(b) は 20°C での破面のパラボラ頭部の第二次破壊起点近傍の電子顕微鏡写真である。(a) は第一次破壊起点の電子顕微鏡写真で光学顕微鏡でただ平坦と感じられるこの部分にも微視的にはかなりの起伏があることがわかる。

b, c 各試料の破断面はほとんど同じ破面である。これらの破面には同心円状粗鬆破面は認められない。

Fig. 10. Electronmicrophotograph of the fracture surface of the specimen (a).

Fig. 11. Observation of the fracture surface of the specimen (b), (c) by the interferometer.

後述するように、これは破壊開始までに試料にたくわえられる弾性エネルギーが少なく、破壊の進行に伴う弾性エネルギーの開放に基づく弾性振動の振幅が小さいためと思われる。Fig. 11は顕微干涉計でその破面の起伏の状態を調べたものである。波長は $0.66(\mu)$ 、スケールは 0.1mm である。パラボラ内部で干渉じまが湾曲していることから、パラボラ内部は 0.3μ 程度の凸あるいは凹の曲率を持った面になっているものと思われる。

a 試料に特に顕著に認められる同心円状粗鬆破面の成因は、クラックの進行に伴い試料内部の弾性応力が解放され弾性波を生ずるため、試料内の応力状態が周期的に変わるためと考えられる。そこで試料にバックライトケージを張ってクラックの進行に伴って生ずる応力状態の変化を調べてみた。Fig. 12 は破壊の結果得られたオシログラムである。Fig. 13 はその破面で

Fig. 12. Oscillogram of showing the vibration of the specimen by fracture.

Fig. 13. Fracture surface of the specimen which show the vibration in Fig. 12.

ある。これらの結果を比較するとオシログラムに現われた振動数と破面の scallops 数はだいたい一致している。この結果、同心円状粗鬆破面は破壊時の試料の振動の結果生ずるものと思われる。

前述した破壊進行速度の分布曲線 (Fig. 7) と破面に現われた模様を結びつけて考えると、割れの始った直後の破壊進行速度の比較的小さい領域ではパラボラは長く尾を引きその密度も小さいが、破壊進行速度が増すにつれてパラボラの尾は短くなりその密度を増す。同心円状粗鬆破面ではパラボラ密度は最も高く、ここでは各破壊起点(第二次破壊起点)からほぼ円形に進行する破壊進行線が互いにぶつかり無数のポリゴンを形成している。以上のことからパラボラ密度の最も高い同心円状粗鬆破面では大きな張力が作用し、その外側のパラボラ密度の小さい領域では比較的小きな張力しか作用していないものと思われる。このようにクラックの進行に伴って生ずる応力状態の変化(応力の大小)に応じて破面に幾何学的周期性模様が現われるものと思われる。また、破壊進行速度も応力波の変化に基づく張力の大小に応じて遅速を繰り返しながら割れが伝ばするものと思われる。

4 結 論

メタクリル樹脂の高速破壊における諸現象を調べるために試料を静的に湾曲させて破壊し、クラックの伝ば速度を試料表面に貼布した導線の切断速度から求めた。試料にはあらかじめノッチを施し、ある程度クラックの伝ば速度を変化させ、さらに破壊に及ぼす温度の影響を調べるために試料温度を $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ の間で変えて実験した。得られた結果を要約すると、

(1) Table I に示すように破壊進行速度は試料にたくわえられるエネルギーにだいたい比例して変わる。a 試料の破壊進行速度は切欠きのある b, c 試料のそれに比べてはるかに大きい。一般に、クラックの伝ば速度は距離とともに変わり、それは破壊の開始とともに急激に増大し、破壊起点から数 mm のところで最高速度 V_{max} になり、その後ゆるやかに減少する。

(2) 破壊進行速度は a 試料では温度が高くなるにつれて増長するが, 40°C前後でだいたい一定の値になる。これは Newman *et al.* の引張試験の結果に対応し, この温度領域で破壊機構になんらかの変化があるものと思われる。

(3) くさび衝撃試験や引張試験などで得られたこれまでの値に比べて, Bending 法でわれわれが得た破壊進行速度の値はかなり大きいことがわかった。さらに, 試料の形状を変えれば破壊進行速度をある程度制御できる。

(4) メタクリル樹脂の fracture morphology は 3 とおりに大別できることがわかった。すなわち, Fig. 9 に示す -10°C の粗鬆破面と 20°C の貝から模様の破面, それに Fig. 10 に示すパラボラ模様のなめらかな破面の 3 とおりである。

(5) a 試料に多く認められる同心円状粗鬆破面は破壊時の試料の振動の結果生ずるものと思われる。

(6) b, c 試料の破面を顕微干涉計で調べた結果, パラボラ内部は 0.3μ 程度の凸あるいは凹の曲率を持

った面になっているものと思われる。

(昭和41年4月1日 応用物理学会第13回講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Kies, J.A., A.M. Sullivan, and G.R. Irwin, J. Appl. Phys., **21**, 716 (1950).
- 2) Averbach, B.L., *et al.*, "Fracture" (1959) Technol. Press of M.I.T., and J. Wiley & Sons, New York.
- 3) Rosen, B., "Fracture Processes in Polymeric Solids" (1964) Inter Science Publishers, New York.
- 4) Newman, B., G.R. Irwin, and J. Wolock, J. Appl. Phys., **29**, No. 1, 49 (1958).
- 5) Gilman, J.J., C. Knudsen, and W.P. Walsh, J. Appl. Phys., **29**, 601 (1958).
- 6) Berry, J.P., J. Appl. Phys., **34**, No. 1, 62 (1963).
- 7) 斎藤勝政, 三品博達, 第13回熱硬化性樹脂講演討論会要旨, p. 87 (1963).
- 8) Bueche, A.M., and A.V. White, J. Appl. Phys., **27**, 980 (1956).

書 評

Elasticity (Tensor, Dyadic and Engineering Approaches)

Pei Chi Chou and Nicholas J. Pagano 著

(A 5 判, 290 ページ, 3 500 円, 1967 年 2 月, D. Van Nostrand Company, Inc. 発行)

本書は大学学部学生および大学院学生用の教科書として書かれた弾性力学の本である。線形弾性の理論を, 工学的手法, 直交テンソルを用いた方法, およびベクトルを用いた方法の 3 方向より取り扱っているのが本書の最も大きな特徴である。各方法はそれぞれ独自の特長をもっており, したがって, それぞれの方法を関連づけて学ぶことにより学生は弾性力学に対してより完成されたイメージをつかむことができるであろう。しかし以上の特徴のため, 具体的に取り扱っている内容は二次限の問題とねじりの問題までであるが, テンソルやベクトルダイアドを用いる場合の基礎式は充分与えられているから, さらに複雑な問題への応用は可能である。テンソルの性質等について数学的厳密さに欠ける点はあるが, 教科書として使われる以上ペ

ージ数に制限がありいたし方なく, かなりの参考文献をあげることによって補っている。

終わりに各章の題目をあげておく。(1) Analysis of stress, (2) Strain and displacement, (3) Stress strain relations, (4) Formulation of problems in elasticity, (5) Two-dimensional problems, (6) Torsion of cylindrical bars, (7) Energy methods, (8) Cartesian tensor notation, (9) Stress tensor, (10) Strain, displacement, and the governing equations of elasticity, (11) Vector and dyadic notation in elasticity, (12) Orthogonal curvilinear coordinates, (13) Displacement functions and stress functions.

(京都大学工学部機械 柴田俊忍)