プラスチックの低温引張破碎および 低温圧縮破碎に関する基礎的研究*

松 居 國 夫** 清 隆 行***
礎 良 博*** 岡 田 信 彦****

Fundamental Studies on Tensile Fracture and Compressive Fracture of Solid Polymers at Low Temperatures

by

Kunio MATSUI, Takayuki SEI, Yoshihiro ISHIZUE
(Faculty of Engineering, University of Tokushima, Tokushima)
and Nobuhiko OKADA
(Osaka Gas Co., Osaka)

The effect of deep freezing on the fracture behaviors of solid polymers has been investigated experimentally as a fundamental study of industrial cryogenic crushing operation. The apparatus used is shown in Fig. 1, which consists of an universal testing machine and a cryogenic thermostat with liquid nitrogen.

As the temperature drops below the ductile-brittle fracture transition temperature T_c , the material becomes brittle and fracture takes place in the elastic range after a very small elastic deformation (Fig. 3).

At higher temperatures $T > T_c$, the material stretches elastically until the yield stress is reached, whereupon the nominal stress decreases quite rapidly to a lower value with the appearance of a neck. The strain produced increases with temperature (Fig. 4).

The homologous true breaking stress σ_B/σ_{Bc} , the reciprocal homologous breaking strain ϵ_{Bc}/ϵ_B , the homologous longitudinal elastic modulus E/E_c , the homologous crushing initiation index CII/CII_c , and the homologous crushing extension index CEI/CEI_c increase with the reciprocal homologous absolute temperature T_c/T as given by Eqs. (5)~(17) (Figs. 7~16). The values of T_c , σ_{Bc} , ϵ_{Bc} , CII_c and CEI_c at the ductile-brittle fracture transition temperature are the material-constants.

The true tensile stress-strain curves and the tensile load-elongation curves for solid polymers at several temperature levels are shown in Figs. 9 and 10.

(Received May 26, 1975)

1 緒 言

最近、天然ガスの液化物 LNG が、硫黄含有量が少ないため、公害防止上、有利なものととして都市ガス用、火力発電用として脚光をあび、その消費量は今後、急速に伸びる傾向にある。気体を液化すると、もとの容積の数百分の1になるので、気体を運搬、貯蔵するため、液化して取り扱うのが有利である。天然ガスの大気圧における液化温度は -162°C の低温である。この低温の LNG を再ガス化するため、海水、あるいはブ

ロパンなどの熱媒体でつくった温水との熱交換により気化させ、冷熱は廃棄されている現状である。LNG のもつ冷熱を有効に利用する研究が切望されている。一方、最近、プラスチック廃棄物量の急激な増大による公害が問題となり、プラスチック廃棄物の処理対策が望まれている。

筆者らは、プラスチックなどが、低温環境下で著しくぜい質化し、粉碎されやすくなり、廃棄物処理対策として有効であるだけでなく、これらの材料の微粒化を達成することにより、これらの材料の価値が急上昇する場合があることを認めた。

低温粉碎が工業的に成立するために充足すべき要件としては、粉碎対象材料が常温では粉碎しがたくて低

* 原稿受理 昭和50年5月26日

** 正 会 員 徳島大学工学部 徳島市南常三島町

*** 徳島大学工学部 徳島市南常三島町

**** 大阪瓦斯株式会社総合研究所 大阪市此花区西島町

温で粉碎容易となるもの, または常温粉碎では変質して製品価値が減少するため低温粉碎を必要とするもの, さらに高価な冷却費用に見合う対象であること, なお都市ガス工場や火力発電所に隣接して立地できるもので, 大規模多量粉碎であることが挙げられる. すでに企業化された低温粉碎プラントの例もあるが, 現在はまだ模索の段階である. 一方, 低温粉碎に関する系統的な, かつ基礎的な研究はまだみうけられない現状である. 筆者らは, 低温環境下における圧縮粉碎, 衝撃圧縮粉碎, 引張粉碎, ボールミル粉碎, 振動ミル粉碎などに関する基礎的研究に着手したので, ここではその第1報として, プラスチックスの低温引張りあるいは低温圧縮破碎について述べる.

2 実験装置と実験方法

島津電子管平衡式万能材料試験機 REH 50 あるいは島津オートグラフ IS 5000 と液酸化工機製低温恒温槽を併用した. 往復動プランジヤポンプにより50 l 容器中の液体窒素を直接, 低温恒温槽 (槽内試験室寸法 $350 \times 200 \times 200 \text{ mm}$) 内に噴射し, その蒸発潜熱 (液体窒素の沸点は大気圧にて -196°C , 蒸発潜熱は 46.3 kcal/kg , 液体窒素の消費量は $6 \sim 8 \text{ l/h}$) を利用して低温とする. 白金抵抗体により槽内温度を検出し, 液体窒素の吐出量の自動調節を千野製運転制御盤で行なう. 制御範囲は常温 $\sim 180^\circ\text{C}$, 調節精度は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ である. Fig. 1 に装置を示す.

実験試料として, 熱可塑性プラスチックより硬質ポリ塩化ビニル (タキロン製サンプレート) PVC, ポリメチルメタクリレート (三菱レーヨン製アクリライト) PMMA, ナイロン6 (東レ, 東洋プラスチック精工製), ABS (タケハラ化成製), ポリカーボネイト PCA を, 熱硬化性プラスチックより不飽和ポリエステル USPE を選んだ. ほかに合成ゴム1種, 金属より亜鉛1種についてのデータを付記した.

Fig. 1. Experimental apparatus, Ekisankakoki Cryogenic thermostat.

Fig. 2 Tensile test piece for solid polymers.

引張試験片は Fig. 2 に示す形状を用い, 圧縮試験片は $10\phi \times 10 \text{ mm}$ 円柱体を標準試料として用いた.

あらかじめ試験片を試験室内の所定位置にセットした後, 液体窒素の噴射を開始し, 所定温度に到達後, 30分間所定温度に保つ. その後, 引張りあるいは圧縮実験を開始した. 実験開始より終了まで, 液体窒素気化ガスふん囲気 (大気圧) 中に, 試験片を曝露した. 圧縮あるいは引張りに基づく試験片の発熱あるいは脱熱はふん囲気ガスにより奪熱あるいは加熱され, 槽内温度を一定温度に保つことにより, 実験中の試験片温度が一定に保たれたと見なした.

上下圧盤間あるいは上下チャック間の相対変位量を差動トランスを用いて測定し, 試験片の変形量と見なした. 引張試験片では平行部40mmの変形量と見なした. 荷重, 変位量の関係曲線をX-Yレコーダにより自動記録する方式を用いた.

試験片の破断までと破断以後の両者, すなわち粉碎開始段階と粉碎進行段階の両者における荷重, 変位量曲線を連続的に自記させた. 降伏点, 降伏ひずみ, 破壊強度, 破壊ひずみ, 破断までの所要仕事量 U , 破断以後の粉碎進行所要仕事量 A_p , 粉碎産物の粒度分布, 比表面積増加量 ΔS , 材料の粉碎性の難易を表わす尺度としての粉碎開始指数 $CII = V/U (\text{cm}^3/\text{kg} \cdot \text{cm})$ および粉碎進行指数 $CEI = \Delta S/(A_p/W_0) (\text{cm}^2/\text{kg} \cdot \text{cm})$ の粉碎環境温度による変化について検討した. 粉碎性の見地に立てば, プラスチックスは環境温度の変化によって異質化し, CII, CEI いずれも著しく異なった値をとる. (V, W_0 は試料の体積, 質量を表わす.)

材料の荷重, 変形量曲線および破壊挙動は, 環境温度のほかに, 変形速度によってかなり影響され, またふん囲気ガス性質, 吸湿率などにも影響されるが, 本報では 4.0 mm/min 一定の変形速度の下, 液体窒素気化ガスふん囲気中における実験結果について述べる.

圧縮試験においては, 円柱体試験片の最初の寸法を $d_0\phi \times l_0$, 負荷時の寸法を $d\phi \times l$, 体積 $V = (\pi/4)d_0^2 \cdot l_0 = (\pi/4)d^2 l$ と仮定すると, 真応力 σ と公称応力 σ_n との間には次式が成立する.

$$\sigma = P/(\pi d^2/4) = \sigma_n(1 - \epsilon) \quad (1)$$

$$\sigma_n = P/(d_0^2 \pi/4) = \sigma/(1 - \epsilon) \quad (2)$$

ただし $\epsilon = \Delta l/l_0$ で Δl は圧縮変形量で正とする.

引張試験では, 試験片平行部の最初の寸法を長さ l_0 ,

Fig. 3. Typical tensile load-elongation curve for the polyvinyl chloride PVC at lower temperatures $T < T_c = -70 + 273^\circ\text{K}$ (at a constant strain-rate 0.4 cm/min, 10%/min, gauge length $l_0 = 4.0$ cm, initial cross sectional area $f_0 = 0.6 \times 0.5 = 0.3 \text{ cm}^2$).

断面積 f_0 、負荷時のそれらを $l = l_0 + \Delta l$, f 、体積 $V = f_0 \cdot l_0 = f \cdot (l_0 + \Delta l)$ と仮定すると

$$\sigma = P/f = P/\{f_0/(1 + \epsilon)\} = \sigma_n(1 + \epsilon) \quad (3)$$

をえる。 $\epsilon = \Delta l/l_0$ で Δl は引張変形量で正とする。ただし、引張りにおける上式は降伏現象を起こす以前の領域に限定して使用する。

3 実験結果と考察

比較的低温における引張荷重、伸びあるいは公称応力、ひずみ、真応力、ひずみ曲線の代表例として、 $-120^\circ\text{C} = 153^\circ\text{K}$ における PVC の場合を Fig. 3 に示す。比較的高温の場合にみられるネッキング現象は認められず、ぜい性破壊を示す。試験片平行部の最初の長さ40mmの33%の部分が大小種々の碎片に粉砕する。 -180°C では93%、 -90°C では20%の部分が粉砕する。2片に破断するのではなく、大小種々の碎片に粉砕する現象であり、低温引張粉砕の工業化の可能性を示している。大小種々の碎片の質量の、碎片合計質量に対する比は、圧縮粉砕時の碎片の粒度分布と同様に、修

Fig. 4. Typical tensile load-elongation curve for the polyvinyl chloride PVC at higher temperatures $T > T_c = -70 + 273^\circ\text{K}$ (at a constant strain-rate 0.4 cm/min, $l_0 = 4.0$ cm, $f_0 = 0.6 \times 0.5 = 0.3 \text{ cm}^2$).

飾 Rosin-Rammler 分布則

$$R = e^{-(x'/\bar{x})^n} \quad (4)$$

$$1/x' = 1/x - 1/x_0, \quad n = 0.8$$

がほぼ適合する。ただし x_0 は粉砕前の粒子径、この場合 $x_0 = 6 \text{ mm}$, x は粉砕後の粒子径、 R は篩分残率比を示す。

比較的高温における引張荷重、伸びあるいは応力、ひずみ曲線の代表例として、 $-20^\circ\text{C} = 253^\circ\text{K}$ における PVC の場合を Fig. 4 に示す。図中の実線は、引張荷重、伸びのX-Yレコーダによる記録曲線を示す。これは公称応力、ひずみ曲線に一致する。破線は真応力、ひずみ曲線を表わす。図中の破線 0-10' は、降伏現象を起こす以前の領域であると見なしての(3)式による算出曲線である。10-11 で明りょうな降伏現象とネッキング現象を認め、10における真断面積 0.275 cm^2 より11における 0.165 cm^2 に急減する。11-12 では、ネ

Fig. 5. Comparison between breaking strength P_B and ultimate tensile strength $P_{\max}$, comparison between true cross sectional area f_B at breaking point and ultimate tensile strength $P_{\max}$ for the polyvinyl chloride PVC at several temperature levels (at a constant strain-rate 0.4 cm/min, 10%/min, initial cross sectional area $f_0 = 0.6 \times 0.5 = 0.3 \text{ cm}^2$).

キングすなわちくびれ部分は伸びず、くびれの両端の肩の部分がずるずるとくびれ部分に繰り込まれていく。荷重一定であり、かつ断面積も一定である。すなわち真応力一定で、破断点12にいたる。延性破壊を示す。10における真応力は $273/0.275 \div 1000 \text{ kg/cm}^2$ であり、11-12 における真応力は $168/0.165 \div 1000 \text{ kg/cm}^2$ で、両者ほぼ等しい。荷重、伸び曲線で認められる複雑な形が、真応力、ひずみ曲線では、簡単な弾完全塑性体（サンヴァン塑性体）による折線とみなすことができる。ネッキング現象

Fig. 6. Change in appearance of the fracture surfaces of a series of PVC tensile specimens caused by a change in testing temperature.

は、試験片平行部の最初の長さ40mmの30%の部分について生じている。-40℃~-60℃では17%, 0℃では88%の部分がネッキング現象を起こしている。

Figs. 3, 4 の図中における最大荷重 $P_{\max}$ に対する破壊荷重 P_B と破断面積 f_B との関係を Fig. 5 に示す。PVC の引張試験では、-180℃~-80℃の範囲で $P_B/P_{\max}=1.0$, $f_B=0.275 \text{ cm}^2$ の関係が成立する。また Fig. 3 に例示した曲線に類似する形をとり、ぜい性破壊および粉碎現象を認める。

-60℃~+20℃の範囲では、 $P_B/P_{\max}=0.60$, $f_B=0.165 \text{ cm}^2$ の関係が成立し、Fig. 4 に例示した曲線に類似する形をとり、延性破壊およびネッキング現象を認める。

-70℃=203°K では、 $0.60 \leq P_B/P_{\max} \leq 1.0$, $0.165 \leq f_B \leq 0.275 \text{ cm}^2$, $P_{\max}=420 \text{ kg}$, $P_B=252 \sim 420 \text{ kg}$, $420/0.275 \div 252/0.165 \div 1527 \text{ kg/cm}^2$ の関係が成立する。この場合、-70℃は延性破壊よりぜい性破壊への遷移温度 T_c (°K) に該当している。遷移温度では、破壊荷重は異なっても、最大荷重および真破壊応力は一定である。遷移温度における破壊荷重、破断面積の両極端値を、高温よりを P_{Bch} , f_{Bch} , 低温よりを P_{Bcl} , f_{Bcl} で表わした。

Fig. 6 に、PVC のそれぞれ異なった環境温度下における引張破壊後の試験片の写真を示す。

Fig. 7 は、それぞれ異なった環境温度 T (°K) 一定の下における引張試験での真破壊応力 σ_B (kg/cm²) の測定結果を表わす。前述の遷移温度 T_c における真破壊応力を σ_{Bc} (kg/cm²) で表わす。 T_c/T に対する σ_B/σ_{Bc} の関係で整理した。

Fig. 8 に、破壊ひずみ ϵ_B と温度との関係を示す。破壊ひずみは Figs. 3, 4 の×印の点に相当するひずみである。 T_c/T に対する ϵ_{Bc}/ϵ_B の関係で整理した。 ϵ_{Bc} は遷移温度における破壊ひずみである。

Fig. 7. Homologous true tensile breaking stress as a function of reciprocal homologous absolute temperature (at a constant strain-rate 0.4 cm/min).

Fig. 8. Reciprocal homologous tensile breaking strain as a function of reciprocal homologous absolute temperature (at a constant strain-rate 0.4 cm/min).

T_c , σ_{Bc} , ϵ_{Bc} はいずれも材料による定数であると仮定し, これらに対する比で表わす. 相当温度, 相当真破壊応力, 相当破壊ひずみの間に, プラスチックの材料に無関係の一定関数式として, 次式

$$\sigma_B/\sigma_{Bc} = \{1 - e^{-(T_c/T)^2}\} / (1 - e^{-1}) \quad (5)$$

$$\epsilon_{Bc}/\epsilon_B = \{1 - e^{-(T_c/T)^3}\} / (1 - e^{-1}) \quad (6)$$

が成立すると仮定した.*1

$T=0^\circ\text{K}$ における値を σ_{B0} , ϵ_{B0} で表わすと(5), (6)式から

$$\sigma_{B0}/\sigma_{Bc} = \epsilon_{Bc}/\epsilon_{B0} = 1/(1 - e^{-1}) = 1/0.6321 = 1.582 \quad (7)$$

を得る. ここで降伏ひずみ ϵ_y は温度に無関係に

$$\epsilon_y = \epsilon_{B0} = (1 - e^{-1}) \cdot \epsilon_{Bc} = 0.6321 \epsilon_{Bc} \quad (8)$$

で表わすことができると仮定した. 前述したとおり, 弾完全塑性体を仮定すると, 降伏ひずみまでの弾性領域における縦弾性係数 E と温度との間には(5), (8)式より

$$E/E_c = \{1 - e^{-(T_c/T)^2}\} / (1 - e^{-1}) \quad (9)$$

が成立する. 実測値が上式にほぼ従うことを認めた.

これらの仮定を用い, $T_c/T=0.5, 0.7, 1.0, 1.2$,

*1 ある温度 T_c 以上では, 真破壊応力 σ_B が絶対温度 T の増加とともに, T の 2 乗にはほぼ比例して減少し, 破壊ひずみ ϵ_B は T の増加とともに, T の 3 乗にはほぼ比例して増加する. また T_c 以下の低温では, σ_B は T の低下とともに若干増加するが一定値に近づき, ϵ_B は T の低下とともに若干減少するが一定値に近づく. このような実験結果の傾向を表現する関数式の一例として(5), (6)式を採用した. なお, T_c の値として σ_B , ϵ_B いずれに対しても同一の値を用い, かつ引張りと圧縮の両者とも, 同一の関数式で表わしたため, Fig. 7 の $T_c/T > 1.0$ の領域に示すとおり, 一部, 実測値が関数式に適合していない. 本報では(5), (6)式のほかに, 弾完全塑性体および(8)式など, いくつかの仮定を採用している. 温度とともに変化する複雑な破壊挙動を, 簡単な理論で説明することに重点をおいたためである. 本文後述の(注2), (注3)および結論の項を参照.

Fig. 9. True tensile stress-strain curves for solid polymers at several temperature levels (at a constant strain-rate 0.4 cm/min).

Fig. 10. Tensile load-elongation curves for solid polymers at several temperature levels (at a constant strain-rate 0.4 cm/min).

∞ の場合についての相当真応力, 相当ひずみ曲線を Fig. 9 に, 相当引張荷重, 相当伸び曲線を Fig. 10 にそれぞれ 089, 067, 045, 045', 045'', 023, 01 で描いた. 1355''79 は引張破壊点すなわち引張粉砕開始点を結ぶ曲線である. 図中に破壊点の実測値をプロットした.

以上, プラスチックの引張試験について述べたが, 圧縮試験についても, 本質的には同様のことがいえる.

Fig. 11 に, プラスチックの圧縮試験における真破壊応力と温度との関係を, Fig. 12 に破壊ひずみと温度との関係を示す. それぞれ(5), (6)式で表わすことができる. 引張り, 圧縮両試験における関係式は同一である. 圧縮の場合の相当真応力, 相当ひずみ曲線は引張りの場合の Fig. 9 に一致する. Fig. 9 の 13579 曲線は(5), (6)式から描いたものであるが, これを Fig. 13 の曲線のように描くこともできる. これから次の近似的関係式を得る.

$$\epsilon_{Bc}/\epsilon_B \doteq (\sigma_B/\sigma_{Bc})^{1.57} \quad (10)$$

$$\epsilon_B \doteq a/(\sigma_B/1000)^{1.57} \quad (11)$$

$$\text{where } a = \epsilon_{Bc} \cdot (\sigma_{Bc}/1000)^{1.57} \quad (12)$$

Fig. 11. Homologous true compressive breaking stress as a function of reciprocal homologous absolute temperature for solid polymers (at a constant strain-rate 0.4 cm/min)

Fig. 12. Reciprocal homologous compressive breaking strain as a function of reciprocal homologous absolute temperature for solid polymers (at a constant strain-rate 0.4 cm/min).

プラスチックの圧縮粉砕可能条件を $\epsilon_B \leq 1.0$ と仮定すると, Fig. 13 の図中に示した実測値(亜鉛の0.28を除く) $\epsilon_{Bc} = 0.08 \sim 0.142 \div 0.1$ を用い, $\epsilon_B / \epsilon_{Bc} \leq 10$, $\sigma_B / \sigma_{Bc} \geq 0.24$, $T_c / T \geq 0.4$ を得る. 粉砕開始までの仕事量 U は, 圧縮粉砕に対しては次式

$$U = V \cdot \sigma_B \left\{ \left\{ (1/2) \cdot \epsilon_{B0} / (1 - \epsilon_{B0}) \right\} + \int_{\epsilon_{B0}}^{\epsilon_B} \{ 1 / (1 - \epsilon) \} d\epsilon \right\} \\ = V \cdot \sigma_B \left\{ \left\{ (1/2) \cdot \epsilon_{B0} / (1 - \epsilon_{B0}) \right\} + \log_e \{ (1 - \epsilon_{B0}) / (1 - \epsilon_B) \} \right\} \quad (13)$$

で, 引張粉砕に対しては次式

$$U = V \cdot \sigma_B \left\{ \left\{ (1/2) \cdot \epsilon_{B0} / (1 + \epsilon_{B0}) \right\} + (P_B / P_{\max}) \{ (\epsilon_B - \epsilon_{B0}) / (1 + \epsilon_{B0}) \} \right\} \quad (14)$$

で表わすことができる. 任意温度における粉砕開始指数 CII の, 遷移温度 T_c における値 CII_c に対する比は(5)~(7), (13), (14)式を用いて, 圧縮粉砕に対しては次式

Fig. 13. Master fracture curve (fracture envelope, crushing initiation curve, comparison between homologous true breaking stress and homologous breaking strain at several temperature levels, at a constant strain-rate 0.4 cm/min)

Fig. 13. Comparison between homologous true breaking stress and homologous breaking strain at several temperature levels (at a constant strain-rate 0.4 cm/min).

$$\frac{CII}{CII_c} = \frac{1 - e^{-1}}{1 - e^{-(T_c/T)^2}} \cdot \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon_{B0}}{1 - \epsilon_{B0}} + \log_e \frac{1 - \epsilon_{B0}}{1 - 1.582 \epsilon_{B0}}}{\frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon_{B0}}{1 - \epsilon_{B0}} + \log_e \frac{1 - \epsilon_{B0}}{1 - e^{-(T_c/T)^3}} \epsilon_{B0}} \quad (15)$$

で, 引張粉砕に対しては次式

$$\frac{CII}{CII_c} = \frac{1 - e^{-1}}{1 - e^{-(T_c/T)^2}} \cdot \frac{0.5 + \frac{P_{Bc}}{P_{\max}} \left(\frac{1}{1 - e^{-1}} - 1 \right)}{0.5 + \frac{P_B}{P_{\max}} \left\{ \frac{1}{1 - e^{-(T_c/T)^3}} - 1 \right\}} \quad (16)$$

で表わすことができる. (15), (16)式をそれぞれ Figs. 14,

Fig. 14. Homologous crushing initiation index as a function of reciprocal homologous absolute temperature for solid polymers (at a constant strain-rate 0.4 cm/min, compression).

Fig. 15. Homologous crushing initiation index as a function of reciprocal homologous absolute temperature for the polyvinyl chloride PVC (at a constant strain-rate 0.4 cm/min, tension).

Fig. 16. Homologous crushing extension index as a function of reciprocal homologous absolute temperature for solid polymers (at a constant strain-rate 0.4 cm/min, compression).

15 の図中の曲線で示し、実測値をプロットした。

粉碎開始点以後のひずみエネルギーを荷重、変形量線図より実測し、これを粉碎正味仕事量 A_r と定義し、このときの比表面積増加量 $4S$ を実測し、試料質量を W_0 とすると、粉碎進行指数は $CEI = 4S / (A_r / W_0)$ (cm²/kg · cm) で表わされる。圧縮粉碎における CEI の温度依存性を Fig. 16 に示した。次式

$$CEI/CEI_c = \{1 - e^{-(T_c/T)^3}\} / (1 - e^{-1}) \quad (17)$$

で表わすことができる。

冷却に要する熱量の大小を度外視して、粉碎開始までの所要仕事量と粉碎進行に要する仕事量の両者をできるだけ小さくする目的での最適粉碎温度条件としては Figs. 14~16 から次式

$$T_c/T \geq 1.5 \quad (18)$$

を得る。一方、破壊までの仕事量がきわめて小さくなる上記の温度は、プラスチック材を装置材料として使用する観点に立てば、避けねばならぬ危険温度領域である。

(注1) 冷却に要する熱量を考慮して、常温からの温度降

下 ΔT による粉碎開始抵抗 $CIR = 1/CII = U/V$ (Kgc/cm³) の減少量 ΔCIR と冷却所要熱量との比で表わす、低温粉碎エネルギー効率 η は次式

$$\eta = (W_0/\rho) (\Delta CIR / 42700) / \{\Delta T \cdot (W_0 \cdot c_0 + W_s \cdot c_s)\} \quad (19)$$

で表わすことができる。ただし冷却せねばならぬ粉碎装置の質量を W_s 、比熱を c_s 、試料のそれらを W_0 、 c_0 、試料の真密度を ρ とする。本報におけるデータ、 $c_s = 0.1$ 、 $c_0 = 0.34$ Kcal/kg°C、 $W_s = 10$ 、 $W_0 = 4 \times 10^{-4}$ kg、 $W_0/\rho = 1$ cm³ を用いると $\eta \leq 0.001$ である。しかも ΔT の増大とともに η は減少し、 $\Delta T = 200^\circ K$ にて $\eta = 0.00015$ の低効率である。しかし W_s の減少とともに η は増大し、 $W_s = 0$ の場合には $\Delta T = 200$ にて $\eta = 1$ を得る。断熱、保冷に注意した工業的規模の低温粉碎機に、連続して試料を送入する場合には、かなりの η の値を期待することができるであろう。

$-100^\circ C = 137^\circ K$ にて $W_0 = 4 \times 10^{-4}$ kg、 $c_0 = 0.34$ kcal/kg°C のプラスチックを圧縮粉碎開始するまでのひずみエネルギー $U = 100$ kgcm として、これが試料の温度上昇のみに用いられる場合を仮想すると

$$\Delta T = U / (c_0 W_0) = (100 / 42700) / (0.34 \times 4 \times 10^{-4}) = 17^\circ C$$

の温度上昇が生ずることとなる。したがって実験開始より終了までふん囲気ガスにより急速奪熱して、槽内温度を一定に保つことにより、実験中の試験片温度を一定に保った本報実験結果と、実験開始時の試験片温度を一定とし、実験中の温度変化を許した場合の他の実験結果とは、かなり様相が異なるであろう。

(注2) (5)~(17)式に示したとおり、相当温度 T/T_c 、相当真破壊応力 σ_B/σ_{Bc} 、および ϵ_B/ϵ_{Bc} 、 E/E_c 、 CII/CII_c 、 CEI/CEI_c の形で整理したのは、 $\sigma_B \sim T$ 、 $\epsilon_B \sim T$ 、……の関係を両対数線図で描いた場合、材料が異なっても、位置が異なるだけで形状を同一とする曲線でそれぞれ表わすことができると認めたことによる。Figs. 7~16 に描いた、提案式に基づく計算曲線と、同一縮尺の両対数グラフ ($\sigma_B \sim T$ 、 $\epsilon_B \sim T$ 、……) を重ね合わせ、水平、垂直移動することにより合致点を求め、 T_c 、 σ_{Bc} 、 ϵ_{Bc} 、 E_c 、 CII_c 、 CEI_c を決定した。ただし T_c は延性破壊よりぜい性破壊への遷移温度である。PVC では $-80^\circ C$ 付近以下でぜい性破壊、 $-80^\circ C$ 以上、ガラス転移点 $70^\circ C$ までが延性破壊、 $70^\circ C$ 以上では流動破壊をそれぞれ示すことが報告されている。本報では、引張試験で $T_c = -70^\circ C = 203^\circ K$ 、圧縮試験で $T_c = -173^\circ C = 100^\circ K$ を得た。PVC の引張り、圧縮に用いた試料は異なるメーカーによる製品であり、可塑剤の添加量も相違している。同一材でも、引張りと圧縮では、 T_c 、 σ_{Bc} 、 ϵ_{Bc} 、……が異なるものか、否かはまだ不明である。

(注3) $T_c/T \geq 1.5$ の低温領域では Figs. 7~16 の計算曲線によって明らかのように σ_B 、 ϵ_B 、 E 、 CII 、 CEI いずれもほとんど温度に無関係にほぼ一定値をとるものとした。市販の板ガラスの厚さ 0.95、1.90 cm の 2 枚からダイヤモンドカッターで切り出し、エメリー成形仕上げをした角柱体試験片 $0.95 \times 0.95 \times 0.95$ 、 $0.95 \times 0.95 \times 1.90$ cm について、 $T = -180^\circ C = 93^\circ K$ の低温から $T = 250^\circ C = 523^\circ K$ の高温にわたって、それぞれ一定温度について、圧縮粉碎実験を行なった。この温度範囲では $\sigma_B = 9000$ kg/cm²、 $E = 2.7 \times 10^5$ kg/cm²、 $CII = 0.007$ cm³/kgcm、 $CEI = 2$ cm²/kgcm のそれぞれほぼ一定値を得た。この温度範囲が $T_c/T \geq 1.5$ の低温領域に相当すると仮定すれば、ガラスの遷移温度は $T_c \geq 1.5 \times 523 = 784^\circ K = 511^\circ C$ の高温領域にあると推定される。このような高温領域では、粉碎性に対する温度依存性が推測でき

るであろうが, 250°C以下の温度範囲では温度依存性が認められない。ガラス以外の一般のぜい性材料においても, ガラスの場合と同様に, 低温粉碎の効果が認め難いであろうと推測している。

4 結 論

(1)プラスチックの延性破壊よりぜい性破壊への遷移温度 T_c における真破壊応力, 破壊ひずみはいずれも材料による定数である。(2)降伏ひずみは温度に無関係な材料定数である。(3)降伏後の真応力は真破壊応力に等しく一定である。(4)遷移温度における値に対する比で表わす相当温度と相当真破壊応力, 相当破壊ひずみ, 相当縦弾性係数, 相当粉碎開始指数, 相当粉碎進行指数の間には, プラスチックの材料種類に無関係な, それぞれ一定の関係式(5)~(7)が成立する。

以上の簡単な仮説により, T_c , σ_{Bc} , ε_{Bc} の三つの材料定数を知ることから, 任意温度に対する荷重, 変形量の関係曲線を描くことができる。任意温度における破壊荷重, 破壊変形量も定まるので, 任意温度で操作

する粉碎機に必要な荷重, 荷重距離を知り, また一定の荷重距離をもつ粉碎機に必要な荷重, 環境温度を知ることができる。

最後に, 実験装置, 施設を貸与していただいた大阪瓦斯株式会社総合研究所所長, ご協力をいただいた同社 LNG 班に厚くお礼申し上げる。なお徳島大学における協力者である, 中林一朗, 西条博の両氏および当時卒業研究学生, 三木寿夫, 内田英二, 林輝, 村尾久司, 羽原賢一, 村田進吉, 小西博, 丸子修, 佐伯敏雄, 山田康夫, 幸久良, 宮本敏治の諸君にお礼申し上げてむすびとする。

(昭和48年4月3日 化学工学協会第38年会講演会, 48年10月15日 化学工学協会第7回秋季大会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 松居國夫, 材料, **17**, 495 (1968).
- 2) 南 俊輔, 材料科学, **10**, 31 (1973).

書 評

マ グ ネ シ ウ ム 便 覧

社団法人 軽金属協会 マグネシウム委員会編

(昭和50年発行, 290頁, サイズ 16 cm×22 cm, 7,000円)

マグネシウムは実用金属材料のうちで最も軽く, アルミニウムの%の比重をもち, 強度も高く, 耐食性もよい優れた金属である。現在マグネシウムの需要が同じ軽金属であるアルミニウムに比較してはるかに少ないのは, その生産, 加工技術が十分に理解されていないのが一因と考えられる。一方マグネシウムに就いて早急に何等かの情報やデータを得ようとした場合に, 手近に適切に叙述された書籍が従来は見当たらないことも問題であったと考えられる。このような状況をふまえて軽金属協会マグネシウム委員会が出版を企画し 発行されたものであり, その意味で適切な書籍であるといえる。

この便覧の執筆者は我国の現在マグネシウムおよびその合金の研究ならびに生産にたずさわっている第一級の権威者よりなっていることは非常に心強く, かつ学界よりはむしろ業界側の人達が多くを分担執筆されていることがこの書籍を実際面で有用なものにしている原因であると思われ, 技術者の参考書として価値が高い。

内容は290頁の比較的少ない頁にマグネシウムの殆んどが記述されているが, かなり明解且つ端的に要領よく編集されているように思われ, 現段階におけるマグネシウム工業のこれまでの研究, 技術はほぼ盛り込まれているようである。各項目を挙げてみると, 原料と電解法, 熱還元法の概要を説明した製錬; マグネシウムと合金の物性と状態図と諸性質; 塑性変形と加工性; 合金の熱処理; 鋳物用マグネシウム合金と鋳造法, ダイカスト用合金とダイカスト法, 低圧力鋳造法などの鋳造技術; スラブ・ビレットの鋳造, 圧延, 押出, 鍛造, 粉末冶金, 接合, 切削加工などの加工技術などが要領よくまとめられている。さらに合金の選択と, 鋳物, 鍛造, 押出材の設計など設計上の要項が書かれ, 次にめっき, 化成処理, 陽極酸化処理, 塗装などの表面処理; 試験および検査として, 機械試験, 組織試験, 分析, 非破壊試験, 腐食などが記載されている。安全衛生, 返り材の処理, 火災防止対策, 公害防止対策などの取扱上の注意などにも配慮されて項目になっている。用途および合金の使用例がしめくくりとして書かれている。とくに使用例が多数の実物写真で示されている点はこの材料の用途開発を考える参考資料として有用であると思われる。各国の規格が付録として付いている。

以上のようにマグネシウムに関して広くまたかなり深く記述されているので, 実務にたずさわっている技術者, 設計者には有用であると思われるが, また金属関係の研究者, 学生諸君に対しても座右があれば便利な書籍の一つであろう。

(京都大学工学部 村上陽太郎)