ポリエチレン材の応力・ひずみ曲線[†]

北 川 正 義* 松 谷 智 彦**

Stress-Strain Curve in Polyethylene

by

Masayoshi KITAGAWA* and Tomohiko MATSUTANI**

The linear theory of viscoelasticity has been well formulated and successfully used in the past. In comparison, however, nonlinear viscoelastic plastic behavior at finite strains is less understood because of several complexities characteristic of polymer solids. In order to construct a visco-elastic-plastic constitutive equation in polymer solids, systematic experiments should be planned to demonstrate the effects of time, temperature and pressure on their material properties. In this paper, compressive and torsional tests were performed using polyethylene (PE) specimens under the conditions of constant strain rate, abrupt change in strain rate, stress relaxation and creep to provide some experimental facts on the time dependence of stress-strain curves. The experimental results were compared with the numerical results based on a over-stress theory. It is shown that the over-stress theory well explains the stress-strain curves of PE in the case where the current strain is not below the previous strain and the theory may become a valid model to infer the nonlinear behavior not only at a uniaxial stress state, but also at a biaxial one.

Key words : Polyethylene, Polymer, Constitutive equation, Over stress, Compression, Torsion

1 はじめに

材料の応力・ひずみ関係(構成式)に関する研究は、材料の基本的な力学的挙動を理解するうえで基礎的であり、また機械構造物などの設計や保守において重要である。近年、高温のもとで疲労やクリープを同時に受ける厳しい環境条件のもとでの材料の使用が増すに伴い、弾性変形のみならず大きな塑性変形を含む構成式の確立が望まれている。塑性変形を含む非線形構成式に関する研究は、金属材料を対象としており、小さな変形範囲に限られるなど、適用する際に多くの制約を受けるものがほとんどである。一般に、塑性ひずみ速度の降伏曲面への垂直性を仮定した塑性ポテンシャル論を基にした古典的塑性論、さらにこれに移動および等方硬化を組み込んだ修正論によって議論するのが普通である。一方、時間尺度として材料固有の内部時間を定義した非線形粘弾性論や過応力論などの降伏関数を用いない構成式の提案も行われている。¹⁾

高分子材料は構造材料としての用途が広がっているが、機械的性質に及ぼす時間、温度および静水圧応力の複雑な影響のため、変形の小さな線形粘弾性論に比べて、高非弾性変形を扱った構成式について考察される機会がほとんどなかったようである。

本研究は、高分子材の高変形域まで含めた構成式の構築の第一歩として、単軸圧縮およびねじり試験を行い高分子材構成式が含まねばならない事項を指摘することを目的としている。また、構成式の一例として、過応力論を取り上げ、実験結果との比較をも試みた。

2 材料および実験方法

使用した材料は、市販の直径 15 mm および 35 mm ポリエチレン (PE) 丸棒材である。圧縮試験では円柱形(直径 14 mm, 高さ 21 mm)およびねじり試験では中空円筒形(外径 16 mm, 内径 12 mm, 平行部長さ 20 mm)に切り出し、70°C にて 2 時間熱処理を行った後、実験に供した。実験は、自作した恒温槽付き圧縮試験機、ねじり試験機および市販の油圧疲労試験機(ダイナミックサーボ)によって、室温 25°C で行った。自作の試験機は DC サーボモーターをマイコン制御することによって、等変形速度、クリープ、応力緩和およびそれらの組み合わせ試験が可能である。圧縮試験中の直径変化は、試作した差動トランス型変位計、高さ変化はクリップゲージによって測定した。クリープ試験は、真応力一定として行っている。本実験のひずみ速度範囲では、試験中の温度上昇は 2°C 以内であり、結果に与える影響は無視できであろう。

[†] 原稿受理 昭和63年2月9日 Received Feb. 9, 1988

* 正会員 金沢大学工学部 金沢市小立野, Faculty of Technology, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

** 金沢大学工学部 金沢市小立野, Faculty of Technology, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

また、圧縮試験においてひずみが0.15程度以上になると、試験片は幾分の樽型形状を示すようになる。得られた結果はすべて、樽型の最大直径部の平均応力および対数ひずみで表す。

3 実験結果

以下では、圧縮試験の結果を主体に述べ、ねじり試験結果を示す場合にはその旨を明記する。

3・1 変位速度および荷重速度一定試験

変位速度一定（公称ひずみ速度一定）圧縮試験の結果をFig. 1に示す。図中の破線が実験で得られた結果を示し、実線は後に示す過応力論による計算結果である（以後に示す図でも同様である）。鋭い降伏現象を示さず、なだらかな応力・ひずみ曲線となり、また強い変形速度依存性を示すことが分かる。しかし、初期の弾性傾きは変形速度に比較的鈍感なようである。また、加工硬化を示し、変形ひずみの大きい場合には、個々の速度に対応する曲線は、互いにほぼ平行となっている。なお、黒丸は緩和試験で24時間経過後に得られた応力値で、これらを結ぶGと名づけた実線は、後述する平衡応力・ひずみ曲線である。G曲線も加工硬化を示しており、ひずみの大きい領域では、変位速度一定試験によって得られた応力・ひずみ曲線とほぼ平行になっている。

Fig. 1. Comparison between experimental (dotted) and theoretical (solid) compressive stress-strain curves. The solid circles denote the equilibrium stresses determined from relaxation tests.

等速変位速度で反転した場合、反転速度によって反転後の曲線形状が大いに異なる。また応力除去後放置した試験片に残留するひずみは、時間の経過と共に変化する。長時間経過後に残留する永久ひずみは、与えたひずみ0.2および0.1に対して、それぞれわずか0.05および0.02程度となる。このことは、全ひずみから塑性ひずみ成分を分離することの困難性を示しており、塑性ひずみ速度成分の物理的意味をもとに考察を進めていく通常の（塑性ポテンシャル論に基づいた）構成式構築のための実験が難しいことを示すようである。

Fig. 2. Comparison between experimental (dotted) and theoretical (solid) stress-strain curves at constant loading rates.

Fig. 2に荷重速度一定圧縮試験の結果を示す。等変位速度試験の結果より加工硬化の程度が強く表れるが、これは、変位速度が試験の進行と共に増加するためである。この実験では、荷重が500 kgfに達した後、異なった荷重速度で反転した結果をも含んでいる。一定変位速度反転の結果とかなり異なる。

3・2 応力緩和試験

変位速度一定試験によって、決められたひずみに達した後、応力緩和実験を行った。緩和開始点近傍における急激な応力減少の後、応力緩和の進行がきわめて遅くなる。Fig. 3は、1時間経過した後の緩和応力量に及ぼす緩和試験を行ったひずみの影響を示す。ひずみの大きい領域からの緩和試験では、緩和試験前の変形速度が同じであれば、同一時間経過後の緩和応力値（緩和開始時の応力—ある経過時間における応力）は、ほぼ同じとなっている。また緩和試験前の変形速度が大であったほど緩和量も大となる。24時間経過後では、応力速度と弾性係数（応力・ひずみ曲線の初期傾き）の比は、 $10^{-12}/\text{sec}$ と極めて小さい値となる。そこで、この応力値を負荷ひずみに応じた緩和終了応力と仮定する。24時間の緩和実験は、いくぶんの面倒さを伴うので、この値を簡易に推定することを試みた。緩和試験結果を応力と時間の片対数表示で表すと、3分～3時間の範囲において、ほぼ直線関係を示す。こ

Fig. 3. Relaxation stresses (RS) which were reached after an elapse of 1 hour in the relaxation tests at various strains. The solid curve is theoretical. The nominal strain rate prior to the relaxation tests was 0.0009/sec.

の直線の最小自乗近似の15時間における外挿値がほぼ24時間経過後の値にほぼ等しくなることを利用する。この結果を表示したのがFig. 1の黒丸である。以後、これを平衡応力と呼ぶ。この平衡応力値は、緩和試験前の変形速度に依存しない (Fig. 1の実験点は、ひずみ速度が 10^{-4} – 10^{-2} /secの結果を表している)。Fig. 1から分かるように、変位速度一定試験における曲線の形状と平衡応力・ひずみ曲線形状はほぼ類似形となっていることがわかる。

3・3 クリープ試験

等速変形 (公称ひずみ速度 10^{-3} /sec) で決められたひずみに達してから、真応力値が一定値となるように行った1時間までのクリープ試験結果をFig. 4に示す。クリープひずみの増加は、応力値に敏感に依存することを示している。応力値の高低によらず、初期における急激なひずみ増加を示す1次クリープ、続くひずみの増加速度がほぼ一定となる定常クリープから構成されていることがわかる。応力値の高い条件においてさえ、ひずみ・時間曲線は下に凸なる形状とならず、加速クリープ (3次クリープ) が認められない。一方、加工軟化を示すポリプロピレン材では、応力の高い場合において、曲線が下に凸となる急激なひずみ増加を示す最終クリープが観察される。この両材における最終クリープの存在の違いは、構成式を検討するうえで極めて重要と考えられる。

Fig. 4. Experimental (dotted) and theoretical (solid) creep curves. The creep tests were done after the specimens were compressed up to the pre-determined stresses at a constant strain rate of 0.0009/sec.

3・4 組み合わせ実験

単調圧縮試験中に速度急変、緩和試験を組み合わせた場合の挙動について調べたものである。Fig. 5(a)は、変形速度を急変させたときの結果を示す。変形速度の急増および急減によらず、急変直後では、応力・ひずみ曲線はほぼ弾性的となり、急変後の変形速度で最初から実験した場合の曲線と次第に一致するようになる。

Fig. 5(b)は、一定変形速度試験中にひずみが約5、10および15%に達した時点で1分間の緩和試験を

Fig. 5. Experimental (dotted) and theoretical (solid) stress-strain curves at combined tests of constant strain rate, abrupt strain rate change and relaxation.

行った結果である。10、15%ひずみにおける緩和応力量はほぼ同じであり、前述の緩和試験の結果を再確認する。また、再負荷初期では、弾性挙動を示し、その後、等速変形試験の曲線に漸近していくことも明らかである。

上記の結果を説明する構成関係として、Kremp^{2),3)}によって提案され、鋼材の単軸試験挙動を良く表す過応力モデルを取り上げ実験との比較を試みる。

4 過応力モデル

4・1 過応力モデル

過応力モデルによる構成関係の出発式は

$$K[\dot{\sigma}] + \sigma = M[\dot{\epsilon}] + g[\epsilon] \quad (1)$$

$$M[\dot{\epsilon}]/K[\dot{\epsilon}] = E_0 \quad (2)$$

である。 σ は応力、 ϵ はひずみ、 $g[\epsilon]$ はひずみ ϵ における平衡応力、 E_0 は瞬間弾性係数、 K 、 M は係数である。また、 $\dot{\cdot}$ は時間に関する微分、 $[\cdot]$ は $[\cdot]$ 内の引数の関数であることを示す。 K および M が応力やひずみに依存しない一定値を取る場合には、線形粘弾性³⁾モデルの一つである3要素模型に対応する式となる。

式(1)は、変形速度の形に書き換えると

$$\dot{\epsilon} = \dot{\sigma}/E_0 + (\sigma - g[\epsilon])/(E_0 K[\dot{\epsilon}]) \quad (3)$$

となる。右辺第一項は瞬間弾性ひずみ速度、第2項は非弾性ひずみ速度すなわち粘弾塑性ひずみ速度に対応する。第2項に含まれる $\sigma - g[\epsilon]$ は平衡応力からのずれ応力を表し、過応力と呼ばれる。このような過応力を用いた議論は、Malvernなどによってなされている。⁴⁾Kremp⁵⁾は、特に $K[\dot{\epsilon}]$ を、過応力のみの関数となることの提案を行っている。この提案は直感的ではあるが、鋼材の幾つかの実験結果の定性的な説明を与える。詳細については、他の文献を参照されたい。

さらに、式(3)は加工硬化を示すポリエチレンと加工

Fig. 6. Schematic illustration of creep for an equilibrium stress-strain curve with work softening.

軟化を示すポリプロピレンのクリープ傾向の違いを説明する。Fig. 6を参考に考えてみよう。一定変位速度でA点まで圧縮した後、真応力 σ_A でクリープ試験を開始したとする。過応力は、クリープ変形の進行とともに、 X_A , X_B , X_C へと変化する。平衡応力・ひずみ曲線がひずみ ϵ_m で極大値 g_m を持つ場合、 $\sigma_A > \sigma_m$ で開始したクリープでは、その進行とともに、過応力 X は一旦の減少を経て、増加へ向かう。式(3)は後で述べるように関数 K が過応力の減少関数となることに注意すれば、クリープひずみ曲線は、上に凸から下に凸なる曲線となることを予想する。また、初期ひずみが ϵ_m より大なるひずみより行う試験では、曲線は最初から下に凸なる形状となることを、さらに $\epsilon_A < \epsilon_m$ かつ $\sigma_A < g_m$ の場合には、長時間経過後には、クリープは終了することを示している。一方、平衡応力・ひずみ曲線が加工硬化のみを示す材料では、どの時点からクリープを開始しようと、クリープの進行によって過応力 X は単調減少するので、最初から上に凸なるクリープ曲線となることが期待される。すなわち、式(1)は、加工硬化および軟化材のクリープ挙動の違いを定性的に説明する。

過応力論を基に幾分直感的に導入された式(1), (2)は、高分子材の構成式の基礎となるいくつかの実験事実の良い説明を与えるようである。そこで本報では、実験的に決定した K , G を用いて、式(1)の数値実験とポリエチレン材の実験結果との比較を試みる。

4・2 K および g 関数の決定

K および g 関数の決定は主に応力緩和試験によってなされる。式(1)は応力緩和試験の場合、

$$\dot{\sigma} = -(\sigma - g[\epsilon]) / K[\cdot] \quad (4)$$

と書き直される。したがって、各ひずみに対応した平衡応力および任意時点における応力速度が実験的に求められれば、関数形 $K[\cdot]$ を決定することができる。前節で示した方法で平衡応力値を求め、これを基に $K[\cdot]$ を過応力の関数として表した結果をFig. 7に示す。ひずみが0.01とわずかであっても、 K は一定値とならず、過応力に敏感に依存していること、すなわ

Fig. 7. Experimental determination of K function.

ち非線形性が小さなひずみ領域においても現れることを示している。これより、 $K[\cdot]$ は(1)過応力の減少関数となる、(2)過応力ばかりでなく、ひずみの関数でもあり、その増加関数となることが言える。

Fig. 7より、関数 $K[\cdot]$ は

$$K = K_0 \exp[-K_1[\epsilon](\sigma - g[\epsilon])] \quad (5)$$

$$K_1 = P_0 + P_1/(P_2 + \epsilon) \quad (6)$$

と近似できることがわかる。式(6)が妥当であることは後で述べるFig. 9より明らかである。 K_0 , P_0 , P_1 および P_2 は材料定数である。この定数項の内、 P_0 および P_1 が応力・ひずみ曲線の形状に強く影響を与える。

式(3)を数値計算するにあたり、平衡応力・ひずみ曲線 $g[\epsilon]$ をFig. 1の実験点をできるだけ精度良く近似する関数形を求めておく必要がある。加工硬化を示す材料では、下記に示すRamberg-Osgood型⁽⁶⁾の式を用いると簡単であり有効である。

$$g[\epsilon] = \alpha(\epsilon + \beta)^n - \beta^n \quad (7)$$

$$n\alpha\beta^{n-1} = E_1 \quad (8)$$

α , β および n は材料定数である。 E_1 は弾性係数であり、式(2)の E_0 と必ずしも一致させる必要はないが、ここでは簡単のため、 $E_0 = E_1$ と仮定しておく。Fig. 1の G と名付けた実線は式(8)を示す。実験結果に合うように選ばれた定数項の値は、

$$\log K_0 = 4.9, P_0 = 4.5, P_1 = 0.1, P_2 = 0.000012,$$

$$E_0 = E_1 = 880, \beta = 0.00266, n = 0.01$$

である。但し、単位として MPa, sec を採用している。

以上によって、過応力模型式に含まれる定数項はすべて明らかとなった。そこで、一定変位速度試験から複雑な負荷履歴を受ける試験について、式(1)の数値計算結果との比較を行い、過応力模型の有効性の考察を行う。

5 考 察

ここでは、過応力論式(1)が複雑な負荷履歴の応力・ひずみ曲線にも有効であることを示し、また、多軸状態へ適用するための第一段階として、ねじりおよび圧縮の応力・ひずみ曲線を比較しておく。

5・1 室温における結果

式(3)の数値計算の結果は、Fig. 1~5の実線で示してある。なお、数値計算はルンゲ・クッタ法によった。変位速度一定試験の計算には、 ε として、公称ひずみ速度を用いた。これによる誤差は少ないであろう。また、荷重(F)速度一定試験では、 $\dot{F}=A\dot{\sigma}+A\dot{\sigma}_0$ 、 $Ah=V_0$ として計算している。 A は試験片断面積、 h はその高さ、 V_0 は初期体積である。図の結果より、式(3)は単調な等速度変形試験から比較複雑な履歴を持つ試験の特徴的な結果を全て良好に説明するようである。しかし、これまで計算した結果は、ひずみ値が以前の値を下回らず、また応力値が平衡応力値より小さくならないという条件を破らない範囲の計算にすぎないことが指摘されるべきである。上記条件の範囲外では、実験の応力ひずみ曲線は、特に前に受けたひずみ履歴の影響を強く受けると考えられる。したがって、式(1)をこのままの形でひずみの繰返しを受ける負荷条件に当てはめることは適当でない。この点については、更に検討が必要である。

15および45°Cにおける変位速度一定圧縮試験からも同様な結論が得られ、式に含まれる定数項の温度依存性を考慮することによって過応力論が有効に当てはまる。

5・2 圧縮およびねじり応力・ひずみ曲線

同様な実験をねじり試験に対しても行った。圧縮試験の結果と比較することを試みる。

式(1)の等方性材料に対する自然な拡張は

$$KS_{ij}+S_{ij}=Me_{ij}+g_{ij} \quad (9)$$

であろう。 S_{ij} 、 e_{ij} は偏差応力および偏差ひずみテンソルの成分である。この他、静水圧応力成分と体積変化の関係を記述すればよい。但し

$$K=K[\zeta, \phi], \quad M/K=2G \quad (10)$$

$$g_{ij}=e_{ij}g_e[\phi]/\phi$$

$$\zeta=|(S_{ij}-g_{ij})(S_{ij}-g_{ij})/2|^{1/2}$$

$$\phi=(e_{ij}e_{ij}/2)^{1/2}$$

である。 G は、瞬間せん断弾性率、 ζ は有効せん断過応力、 ϕ は有効せん断ひずみ、 g_e は平衡有効せん断応力である。式(9)は圧縮およびねじりの場合、上式は

$$K[\zeta_c, \phi_c]\dot{\sigma}+\sigma=3M[\zeta_c, \phi_c]\dot{\varepsilon}/2+3g_e[\phi_c] \quad (11)$$

$$\zeta_c=\sigma/3-g_e[\sqrt{3}\varepsilon/2], \quad \phi_c=\sqrt{3}\varepsilon/2$$

$$K[\zeta_t, \phi_t]\dot{\tau}+\tau=M[\zeta_t, \phi_t]\dot{\gamma}+g_e[\phi_t] \quad (12)$$

$$\zeta_t=\tau-g_e[\gamma], \quad \phi_t=\gamma$$

となる。 ε 、 γ は圧縮およびせん断ひずみである。

結晶性高分子材の単軸圧縮による体積変化の測定結果は、(1)圧縮試験であっても、砂のダイラタンシーに似た塑性的体積増加を示す、(2)体積増加率は、ポリエチレン材では、圧縮ひずみが0.05程度で最小となり、せいぜい-0.002であり、圧縮ひずみ成分に比べて極

Fig. 8. Equivalent stress vs. equivalent strain curves in compression (open circles) and torsion (solid circles) tests at strain rates of $2\dot{\phi}=1.5\times 10^{-1}$, 1.5×10^{-2} , 1.5×10^{-3} , 1.5×10^{-4} and 1.5×10^{-5} /sec compression and 1.1×10^{-1} , 1.1×10^{-2} and 1.1×10^{-3} /sec for torsion.

めて小さいことを明らかにした⁷⁾。詳細は、別報を参照されたい。このため使用したポリエチレン材を、非圧縮性に見なしてよいであろう。この場合、ひずみ成分 e_{ij} は、偏差ひずみ成分 e_{ij} と等しいことになる。非圧縮性の仮定は、

$$(3/2)(M/K)=E_0=3G \quad (13)$$

を意味する。式(11)と(12)の等価性が成立すれば、多軸負荷状態への式(9)の適用の展望が開けるであろう。等価となるためには、 g_e および K が圧縮とねじりにおいて一致することが必要である。Fig. 8に g_e =圧縮平衡曲線/ $\sqrt{3}$ 対 $\phi_c=\sqrt{3}\varepsilon/2$ およびねじり試験で求められた平衡曲線 g_e 対 ϕ_t の関係を示した。ねじりおよび圧縮実験から得られた平衡応力値の実験データはほぼ同一曲線上にのることが分かる。また同図に有効ひずみ速度がねじりと圧縮でほぼ同じである有効応力と有効ひずみの関係をも示している。この場合にも両データは、ほぼ同一曲線を作るようである。実線はFig. 1に示した計算値を有効応力・有効ひずみ関係に直したものである。良好な一致は式(9)の有効性を示唆するようである。

Fig. 9. K_1 in eq. (14) as a function of equivalent strain.

K についても同様な結論が得られ, 式(5)を

$$K = K_0 \exp[-K_1[\phi]\zeta] \quad (14)$$

$$K_1 = Q_0 + Q_1/(Q_2 + \phi)$$

とするだけでよい。 $K_1[\phi]$ 対 ϕ の関係をねじりおよび圧縮試験の両方について Fig. 9 に示す。図中の実線は, 式(6)を有効ひずみで整理した関係 $Q_0 = P_0/\sqrt{3}$, $Q_1 = P_1/3$, $Q_2 = P_2/\sqrt{3}$ を用いて, 計算に使用した P_i 値を代入した式(14)を示す。両試験の結果がよく式(14)で整理できることを示している。

一般に高分子材料の降伏応力は, 静水圧成分の影響を強く受ける。このため, 降伏条件式として

$$f(\tau_0 = (S_{ij}S_{ij}/2)^{1/2}, p) = \tau_0 \quad (15)$$

を採用するのが普通である。ここで p は圧力, τ_0 は $p=0$ におけるせん断降伏応力である。これによれば, ねじり降伏応力は圧縮の有効せん断降伏応力より小さくなる。しかし, Fig. 9 に示すように, 本実験のような圧力の小さな場合 (高々 $\sigma/3=20$ MPa) には, その様な差は認められない。(通常のねじりおよび圧縮実験で認められる降伏応力の差は, 降伏点の定義の曖昧さから現れているとも考えられる。) 以上の結果は, 式(9)が多軸応力状態の構成式として有用であることを示しているであろう。

6 む す び

高分子材料のような室温においても強い粘性を示す材料の塑性変形をも考慮した構成式を構築するための

第一歩として, 結晶性高分子材の一種であるポリエチレンの単軸圧縮およびねじり試験を行い, 興味深い実験結果を提供した。同時に, 構成式の一種である過応力モデルの適用を試みた。その結果, ひずみが過去に受けたひずみを常に下回らないという条件のもとでは, 過応力論は複雑な負荷履歴を持つ応力・ひずみ曲線すらよく説明することを示した。過去のひずみを下回らない場合の多軸負荷条件および静水圧依存性, さらに繰り返し変形のようなひずみ履歴をもつ条件に対しても考察することが今後必要である。

実験に協力いただいた大西和弥, 小野田哲之並びに高木秀幸君に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 例えば井上達雄, 日本機械学会誌, **90**, 1190 (1987).
- 2) E. Krempl, J. Engg. Materials and Technology, **101**, 380 (1979).
- 3) E. PCernocky and E. Krempl, Int. J. Non-Linear Mechanics, **14**, 183 (1979).
- 4) L. E. Malvern, J. Applied Mechanics, **18**, 203 (1951).
- 5) M. C. M. Liu and E. Krempl, J. Mech. Phys. Solids, **27**, 377 (1979).
- 6) W. Ramberg and W. Osgood, NASA TN, 902 (1943).
- 7) M. Kitagawa and T. Yoneyama, J. Polymer Sci., Polymer Letters, **26**, 207 (1988).