機械抄き紙の塑性変形挙動とその構造的変化

鳥取大学農学部 古川郁夫

ニューヨーク州立大学環境森林科学部 リチャード E. マーク

クレイ M. クロスビー

シラキュース大学航空・機械工学科 リチャード W. パーキンス Jr.

Inelastic behavior of machine-made paper related to its structural changes*Ikuo Furukawa*

Faculty of agriculture, Tottori University

Richard E. Mark and Clay M. Crosby

Empire State Paper Research Institute, SUNY College of Environmental Science and Forestry

Richard W. Perkins, Jr.

Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Syracuse University

The aim of this study is to elucidate post-elastic mechanism and the nature of failure of a machine-made paper under the condition of uniaxial tensile or edgewise compression loading. In order to obtain a direct evidence of the inelastic deformation of the sheet related to its structural changes, observations were made both at the sheet surface and on cross sections of the sheet after reaching prescribed strain levels.

In this study, the oriented 80 g/m², and the 240 g/m² NBKP machine-made sheets were used. The damaged sites, that is microcracks, on the specimen surface were clearly detected as bright spots, known as electron charging, under SEM observing conditions. From the preliminary test, it was found that these charging spots were not caused by artifacts, but were generated only by the applied external force. The damages occurring within the sheet under loading were counted by using a digitizer along a set of scan lines depicted on the enlarged photo mosaic, which covered the whole sectional view of the test specimen.

As a result, the strain at elastic limit of the tested sheets was 0.2%, and the residual strain was increased proportionally as increment of the applied strain. The sheets always behaved as a orthotropic body such as a oriented-fiber reinforced material. This may suggest that mechanical properties for MD and CD highly depend on the amount of load-bearing fibers, thick-walled fibers, laid down in MD and CD, which correspond to the framework components within a sheet. On the other hand, the matrix components, such as thin-walled fibers, fines, loosened fibrils, and exudated hemicelluloses etc., should contribute to carry or to redistribute stress concentrated locally among the load-bearing fibers. As the strain increased into the inelastic regime of the stress-strain curve, partial debondings at the interfiber crossings took place and developed into the minute cracks. The number of the damages increased drastically in the inelastic region. As the strain level approached

to the failure point, the fiber breakages began to take place, and they always occurred on the thin-walled fiber aligned parallel to the direction of loading. This damage-developing process was clearly observed on the CD specimen. Furthermore, the internal structure of a sheet also changed by means of the externally applied force. The bonding-ratio (BR) of specimen strained close to the failure point was approximately 7% less than that of the unstrained specimen.

These experimental evidences strongly suggest that the post-elastic region of sheet deformation is characterized by the permanent interfiber deformation, accompanying with the partial debonding between the load-bearing fibers and the matrix substances, and the breakage of fiber itself.

On the contrary, compression failure is a very localized phenomenon. The appearance of the failure zone shows pronounced out-of-plane deformation such as creases of bucklings. At the failure zone, fiber debondings and fiber bucklings were prominent, but there is no evidence of such damages even at the site 2 mm apart from the crease.

Keywords : machine-made paper, inelastic behavior, structural changes, microcracks, uniaxial tension, edgewise compression

1. 緒 言

紙が引張りもしくは圧縮の面内変形応力を受けた時の力学的挙動については、これまでも理論的、実験的に多くの研究がなされてきた。しかしながら、その塑性変形から破壊に至る過程での繊維内あるいは紙層内に発生する構造的変化については、現在でも不明な点が多い。

PERKINS¹⁾は紙の塑性変形挙動の原因を細胞壁レベルでは壁層間の剥離やすべり、紙層内では繊維間結合の破損や繊維の切断など、繊維中あるいは繊維ネットワーク中に発生する微小な破損部 (microcracks) の発達に依ると推定している。

本研究では、この点を実験的に確認することを目的として、紙を弾性および塑性変形させた時の紙層の表面と内部における構造的変化を顕微鏡的手法を用いて可視化し、検証することを試みた。

2. 実験方法

2.1 供試材料

本実験では、坪量 80 g/m^2 (シート 80 と略記) と 240 g/m^2 (シート 240 と略記) の機械抄き紙を用いた。シート 80 は、針葉樹の叩解晒クラフトパルプをスウェーデン林産研究所 (STFI) の抄紙機で、またシート 240 は針葉樹と広葉樹を 8 対 2 に混合した叩解晒クラフトパルプをニューヨーク州立大学紙パルプ研究所 (ESPRI) の 1 号抄紙機で抄紙したものである。

2.2 引張り試験

抄紙原紙の縁端部以外の部分から幅 10 mm、長さ

120 mm の矩形試験片を抄紙方向 (MD) およびこれと直角方向 (CD) から、また MD と CD の中間を 15° 間隔で種々の方向から切り出し供試した。試験は TAPPI 標準法 (T 494 os-70) に準拠して、相対湿度 50%、室温 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温恒湿室内で、卓上型材料試験機 (インストロンテスター) を用い、歪変形速度を毎分 1% として、1 試験条件につき 5~20 回繰り返し行った。

2.3 エッジワイズ圧縮試験

試験はシート 240 についてのみ行った。試験体の形状は円筒形とし²⁾、円筒の半径を R 、シート厚さを t 、円筒両端の補強部を除く円筒有効長を L としたとき、供試円筒の形状比は $(t/R) \leq 0.02$ 、 (L/R) は 6.9~8.5 であった。円筒試料はインストロンテスターの下部アーム上に取り付けたセルフアライメント式の試料支持台上に直立して置き、上部から圧縮した。クロスヘッド速度は毎分 0.5 mm とし、荷重はロードセルで、歪は円筒側面の中央部に取り付けた歪計 (extensometer) で測定した。

2.4 引張り変形過程の観察

引張り変形過程における紙層表面の構造的変化は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、次のようにして可視化することができる。薄く白金-パラジウムを蒸着した引張り試験片に、所定の変形量を付加する前と後の表面構造を比較することにより、変位部をチャージング箇所として検出することができる (チャージング法)。ここでは、標準条件下で発生する構造変化、とくに塑性変形域での永久変位部をできる限り元の状態ままで観察するために、蒸着した試験

片には、鏡体外で所定の変形量を付加した後、瞬間歪回復が完了するのを待ってから試験片の表面を SEM で観察した。付加変形量は、各試験片の歪量に換算して、約 0.5%, 1.0%, 2.0%, さらに CD 試験片には 3.0%, 4.0%, それに破断点直前の歪量を付加した。観察は同一試験片の同一場所を 50~300 倍の低倍で迅速に行い、チャージング発生部の試料の損傷を最小限に抑えるよう注意して行った。なお、この観察方法では、蒸着した試験片を繰り返し真空中から大気中へ出し入れすることによる試料の膨張収縮、試験機に試料を固定したり取りはずしたりする際の人為的な変形付加、さらに蒸着金属による表面繊維の変形拘束などが主なアーティファクトとして考えられるが、これらの影響は予備実験の結果、全く無視してもよいことが判明した。したがって、この方法で観察されたチャージング箇所は、すべて繊維ネットワークに生じた微小な亀裂や剥離などの破損部であると考えてよい。

次に、引張り変形過程における紙層内部の構造的変化を CROSBY らの方法³⁾に準拠して調べた。前述と同様に、引張り試験片に所定の変形量を付加した後、瞬

間歪回復された試験片の一部を YANG らの方法⁴⁾で樹脂包埋し、これから試験片の断面の光学顕微鏡像を得、写真上で繊維間結合率 (BR) を計測した。この際、塑性域で発生した紙層内部の変形を凍結した状態で計測するために、所定の歪量を付加すると同時に試料を瞬間接着剤で固化した。この方法は CROSBY らの方法に比べて永久変位部をより元に近い状態で計測することができ、しかも樹脂包埋も同時にできる利点があった。

2.5 圧縮変形過程の観察

圧縮変形過程における紙層の表面構造の変化は、引張り変形過程の観察と同様にチャージング法によって観察した。ただし、観察用の試験体はエッジワイズ圧縮試験に供試したものと同じ形状比を有し、しかも SEM 鏡体内に格納できる程度の小型の円筒形試験体をシート 240 で作製した。なお、小型試験体の力学的特性は、エッジワイズ圧縮試験に供試したものと全く同じであった。

また、圧縮変形過程の内部構造の変化については、PERKINS らが同様の試験体を用いて BR の変化として、計測し報告している⁵⁾のでそれを参照されたい。

Fig. 1 Stress-strain curves for 80 g/m² (A), and 240 g/m² (B) basis weight, machine-made sheets prepared by bleached softwood kraft pulp. n means numbers of the tested specimens.

Fig. 2 Dependence of Young's modulus (initial slope) E_0 on the angle θ to machine direction for 80 g/m² (○), and for 240 g/m² (□) sheets. Solid lines represent theoretical curves calculated by Kubat's formula.

3. 結果と考察

3.1 引張り変形過程の力学的特性と構造変化

シート 80 とシート 240 を引張り試験したときの応力-歪曲線 (S-S 曲線と略記) を図 1 に示した。いずれのシートも弾性変形領域は歪量にして 0.5% 以下と非常に小さかったのに対して、明瞭な塑性変形領域が認められた。しかも、これらのシートの力学的特性は、引張試験片の長さ方向と抄紙方向とのなす角 (これを本報では配向角 θ と称する) に強く依存していた。図 2 はこれらのシートの弾性変形過程におけるヤング率 E の θ 依存性を示したものである。図中の実線は、シートを直交異方性体とみなして、この応力-歪理論式を $\theta=45^\circ$ について解いた KUBÁT の式⁹⁾より求めたものである。ヤング率 E_θ の実測値と理論値が比較的よく一致していたことから、これらのシートは力学的にみて、直交異方性材料の一種とみなすことができる。ところで試験片に付加した全変形量と塑性変形量 (永久歪量もしくは残留歪量) の関係を示すと図 3 のようになった。この図から、純粋な弾性領域は歪量にして 0.2% 位までであり、それより大きい変形が付加された場合は永久歪が残り、しかもその量は付加歪が 1.5% 以上ではほぼ直線的に増加した。とくに、残留歪量は θ にはほとんど無関係で、付加変形量にのみ依存しているのが特徴的であった。

これらの力学的挙動から判断して、機械抄き紙は直交異方性を有する短繊維積層複合材料の一種とみなす

Fig. 3 Plots of residual strain versus applied tensile strain for 80 g/m² strips cut out from different angle to machine direction.

ことができるであろう。この場合、骨格物質に相当するものとしては、パルプ繊維と考えられ、 E_θ は θ の方向に沿って配向したこれらのパルプ繊維 (配向繊維) の数もしくは細胞壁実質量によって決定されるのではないかと考えられる。他方、充填物質 (マトリックス物質) に該当するものとしては、パルプ製造過程で生成した微細繊維片や壁層からほつれ出たフィブリル、さらに繊維壁内から滲出したヘミセルロール類などであり、これらは配向繊維のまわりや繊維ネットワークの隙間に集積して存在していると考えた。したがって、機械抄き紙の塑性変形は、骨格物質である配向繊維が繊維間充填物質から剥離したり、充填物質内で微細な亀裂や破壊が発生することにより、配向繊維間の幾何学的位置関係がずれることによって発現するものと推定した。

写真 1 はシート 80 MD 試験片の同一場所を付加変

Photo. 1 Surface of 80 g/m² MD strip before straining (upper), and strained to 3.2% then unloaded (bottom) under Tappi standard conditions. Direction of loading is horizontal. A lot of microcracks took place along the fibers oriented perpendicular to loading direction, and at the fiber bondings, where electron charging (arrows) occurs as a result of the broken 200 Å Pt-Pd coating.

Photo. 2 Surface of 80 g/m² CD strip before straining (left), and strained to 2.2% (middle), 3.3% (right) then unloaded. Loading direction is horizontal. Microcracks (arrows) took place along the MD fibers, and developed as strain increased within the inelastic regime.

Photo. 3 Enlarged surface views of 80 g/m² CD strip strained to 3.3% (left), and 4.3%, just before the failure point (right), then unloaded. Thin walled fibers (arrows) oriented parallel to loading direction broke down, and fiber debondings took place at near failure point.

形前および破断点直前の歪量 (3.2%) を付加した時の表面の SEM 写真である。同様に、写真 2 はシート 80 の CD 試験片の付加変形前および歪量 2.2%, 3.3% のときの SEM 写真である。さらに、写真 3 には写真 2 と同じ試料の歪量 3.3% および 4.3% (破断点直前) のときの表面を拡大したところを示した。歪レベルが 0.4%

位まではシートの表面にチャージングが全く観察されなかったが、歪レベルが塑性変形領域に達すると、写真からも明らかな様に、負荷方向と直交する配向繊維に沿ったところや、被膜状の繊維間充填物質のところで微細な破壊 (microcracks) が多数発生し、その数は破断点に近づくにつれて急激に増加した。しかも、破

Fig. 4 Development of fiber debondings (black dots) and fiber breakage (⊗) as strain level increased. Left two maps (A) shows MD strip, and right three maps (B) shows CD strip. These maps of damage site represent the area of 3 by 10 mm (30 mm²) in the middle part of the tested specimen.

断点付近では負荷方向に配向していた薄壁の繊維の切断も観察された。この様に低倍の SEM 写真上で明瞭に判読できた微細破壊部分 (damage site) のシート表面での分布をプロットしたものが図 4 である。図 4 の A は MD 試験片の B は CD 試験片の微細破壊部の分布をそれぞれ示している。この様に微細破壊部は最初ランダムに発生したが、付加変形量の増加とともにやや集合する傾向が認められた。こうして集合した微細破壊点のうち最も弱い部分が破断の開始部になるものと思われる。

表 1 は塑性変形途中のシート 80 MD 試験片の紙層内部における繊維間結合率 (BR) の測定結果を示した

Table 1 Bonding ratio of the strained, 80 g/m² MD sheet

tested specimen	BR (%)
Before straining (0%)	43.1
Frozen at 2.2% strain level*	42.3
Strained to 3.5%, unloaded	36.1

*strained sample was frozen by using a drop of cyanoacrylate resin (super glue)

ものである。塑性変形過程の末期、すなわち破断点直前では BR が 7% も減少していることから、紙層内部においても繊維間結合部分が分離したり、部分的な剥離を起こしていることが推定された。

以上に示した実験結果から、機械抄き紙の引張り変形過程で見られる塑性の発現には、紙層の構造的変化、とくに配向繊維と繊維間充填物質との界面での剥離やすべり、さらに繊維間結合部での部分的破壊や薄壁繊維の切断などが密接に関連しているものと思われる。

3.2 圧縮変形過程の力学的特性と構造変化

シート 240 をエッジワイズ圧縮試験としたときの s-s 曲線を図 5 に示した。圧縮試験では破損点までの歪量が MD で約 0.25%, CD で約 0.55% と、引張り試験に比べて非常に小さく、しかも弾性変形領域が不明瞭な場合が多かった。しかも、圧縮試験では円筒試験体の上下面の平行性の僅かな狂いや、試験体を圧縮プレート間に設置するときの僅かな傾きによって、s-s 曲線が上に凸の曲線を示す場合と S 字曲線を示す場合とがあった。このため、s-s 曲線の立ち上がり部分の接線勾配から圧縮ヤング率を求めると、試験体毎に値が大きく変動し、ヤング率を決定することが困難であった。この様な違いの原因が、試験体作製時や設定時の僅かな狂いとか歪計設置の位置的関係に依るものとすれば、その場合の s-s 曲線およびその微分曲線(ヤ

Fig. 5 Stress-strain curves for 57 cylinder tests of edgewise compression of 240 g/m² paperboard.

Fig. 6 Two types of stress-strain curves for cylinder tests. Initial slopes of the curves were different with the specimen preparation, setting up the cross head, and the relative position of attachment of the extenso meter. Case A and B shows a convex and a sigmoid curve, respectively. In these cases, the slopes of the curve ($\partial\sigma/\partial\epsilon$) at different strain levels should fall into the hatched zone.

ング率の変化曲線)は図6のように整理することができるであろう。すなわち、図6のAの場合は、負荷開始直後、歪計には変形が検出されないが、ロードセルには負荷が検出される場合を模式的に示しており、B

Fig. 7 Plots of $\partial\sigma/\partial\epsilon$ versus applied strain for 32 MD cylinder tests of 240 g/m² paperboard. Young's modulus in this case were 7.92 GPa.

Fig. 8 Plots of residual strain versus applied compressive strain for 240 g/m², CD paperboard.

にはその逆の場合を示している。この様に考えると、圧縮ヤング率は歪量の増加とともに、曲線Aと曲線Bで囲まれた範囲内に分布し、両者の曲線の最も安定した領域の平均値をもって円筒状圧縮試験体のヤング率とするのが適当であろうと考えた。この考えに従って、本実験で試験した全試験体の各歪レベルにおけるs-s曲線の接線勾配をプロットしたものが図7である。この図より歪レベル0.1%から0.15%の範囲が接線勾配の安定していた範囲と考え、この間の平均値をとると、シート240のMD圧縮ヤング率は 7.92 ± 1.58 GPaであった。ところで、試験体に付加した全圧縮歪量と試験体の残留歪量との関係を示すと図8のようになった。圧縮変形の場合も、引張り変形の場合と同様に残留歪量は付加歪量の増加とともに直線的に増加し、この場合の弾性歪限界も0.2%位と考えるのが妥当であろう。

これらの力学的挙動から考えて、圧縮変形過程も引張変形過程もその力学的挙動は基本的に同じであろう。しかしながら、圧縮破損時の歪量は、引張変形時の約1/10と非常に小さいことから、紙層の破壊(破損)機構は引張りとは全く異っていると考えられる。

写真4に圧縮破損直後の破損部(試験体表面にシワ crease として認められる)近傍の SEM 写真を示した。この写真は CD 円筒試験体の破損部を示しており、負荷方向は写真上の水平方向に合致している。破損部では写真5に示した様に、繊維が紙層から剥離したり折

れ曲がったりする等、圧縮破損に特有な繊維自体の損傷を始め、引張変形過程で観察された様な微小な破損部も多数認められたが、破損部から僅か1 mm 離れたところではその様な損傷部や微小破損箇所は全く観察されなかった(写真6)。この様に圧縮破損は極めて局所的な現象であるのが特徴的であった。このことは引張り変形過程の様に、紙層中にランダムに発生した微細破損部が変形の増加とともに集合することによって、最終的な破断に至る様な欠陥部を形成するのに対して、圧縮変形過程では低歪レベルの変形で発生した繊維自

Photo. 4 Surface of cylinder tested to failure point in edgewise compression. Direction of loading is horizontal. The failure crease (arrow) is evident.

Photo. 6 Area of photo. 4 outlined in box at left after failure at 14.1 Mpa loading, 0.68% strain, shows no evidence of damage, despite the fact that the center of this area is less than 2 mm from the crease zone.

Photo. 5 Fiber network was partially lifted up (arrow in left), and fiber distortion accompanied with large out-of-plane deformations and microcracks (arrows in right picture) occurred in the crease zone.

体の微細な折損や座屈（これらはほとんどの場合、面外変形を伴う）がそのまま紙層の最終的な破損にまで発展することを意味している。

4. 結 言

小型の抄紙機で抄紙した坪量 80 g/m² および 240 g/m² の叩解晒しクラフト紙を単軸引張り変形およびエッジワイズ圧縮変形した時の力学的特性、とくに塑性変形挙動と破壊挙動に着目し、これらと紙層の構造的変化とを対応させながら調べた結果、以下のようなことが分った。

- (1) 機械抄き紙は直交異方性複合材料的特性を有し、その弾性歪限界は 0.2% 位である。
- (2) 機械抄き紙の残留歪（永久歪）量は繊維配向角や坪量にあまり関係せず、付加変形量にほぼ比例して増大する。
- (3) 機械抄き紙の引張り塑性変形領域では、繊維間や繊維結合部で微細な破壊がランダムに多数発生し、その数は付加変形量とともに増加する。また、破断点付近では薄壁の繊維は切断することがある。
- (4) 機械抄き紙のエッジワイズ圧縮試験によるヤング率 (E_{MD}) は、付加歪量 0.10~0.15% のところの応力-歪曲線の接線勾配の値でもって代表するのが適当であろう。
- (5) 機械抄き紙の圧縮変形過程では、破損場所においてのみ繊維の折損や屈曲、繊維間の剥離などの構造的変化が発生するが、それ以外のところでは全く発生しない。

この様に、機械抄き紙の塑性変形挙動には紙層の構造的変化が密接に関与し、これが紙の最終的破壊を決定する重要な要因であると考えられる。したがって、機械抄き紙のこのような力学的特性を十分理解したうえで、最終用途に適した力学的特性を具備するように紙層構造を改善することは今後とも必要であろう。

謝 辞

本研究はニューヨーク州立大学シラキュース校紙パ

ルプ研究所 (ESPRI) およびニューヨーク紙パルプ研究協会 (ESPRA) の援助によって実施されたものである。また、SEM の使用にあたっては、W. A. CÔTÉ 博士ならびに A. C. DAY 氏に格別の便宜を計っていただいた。A. EUSUFZAI 氏には試料作製に際して有益なご教示をいただいた。また、シート 80 は H. ANDERSSON 氏のご好意によって、スウェーデン林産研究所 (STFI) で作製していただいた。その他、本研究を遂行するに当たって ESPRI の多くの研究者にお世話になった。これらの方々に対して、ここに深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1) R. W. Perkins, Jr., in "Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard", vol. 1 (R. E. Mark ed.), Marcel Dekker, Inc., p.57 (1983)
- 2) T. Uesaka, in "Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard", vol. 1 (R. E. Mark ed.), Marcel Dekker, Inc., p. 86 (1983)
- 3) C. M. Crosby, A. R. K. Eusufzai, R. E. Mark, R. W. Perkins, Jr., J. S. Chang and N. V. Upleker, *Tappi*, **64** (3), 103—106 (1981)
- 4) C. F. Yang, A. R. K. Eusufzai, R. Sankar, R. E. Mark and R. W. Perkins, Jr., *Svensk Papperstidn.* **81** (13), 426—433 (1978)
- 5) R. W. Perkins, Jr., R. E. Mark, C. M. Crosby, A. R. K. Eusufzai, *Proc. International Paper Physics Conference*, 105—110 (1983)
- 6) J. Kubát and B. Lindbergson, *Svensk Papperstidn.*, **68** (21), 743—756 (1965)

(受理: '90.10.22)