ポリアセタールの白化現象と破壊*
(第5報, クリープ白化の確率論)久保 雅裕^{*1}, 片桐 衛^{*2}, 堀 幸夫^{*2}Strain Whitening and Fracture Behavior of Polyacetal
(5th Report, A Stochastic Theory of Creep Whitening)

Masahiro KUBO, Mamoru KATAGIRI, and Yukio HORI

The creep whitening behavior of injection molded POM specimens was investigated. Whitening was attributed to numerous microscopic fractures in the material, taking place in the creep process, and was treated by means of a stochastic theory. It was found that the whitening process obeyed the Weibull distribution function and depended on the stress in a form $C \cdot \exp(a\sigma)$, in agreement with the rate process theory. It was also found that whitening proceeded most rapidly at the strain where the tensile stress was a maximum, under a constant cross head speed condition. At this strain, of about 10 %, the spherulites are still not highly deformed. Therefore, the above-mentioned microscopic fractures may be those occurring in the spherulite structure at the spots where the bonding is local, and especially weak.

Key Words: Fracture, Strain Whitening, Stochastic Theory, Creep, Polyacetal

1. 緒 言

結晶性高分子溶融体を外力の作用のない条件で固化させると球晶組織を持つようになることが知られている。また、結晶性高分子にひずみを加えると白化という現象が見られる。この白化は、球晶組織等の微細組織の局所的な破壊が原因となって生じる現象であり、マイクロボイドあるいはマイクロクレーズ等がその一因と考えられる。したがって、白化を定量的に評価することで結晶性高分子の破壊前の組織変化を把握することが可能になると考えられる。著者らは、結晶性高分子の一種であるポリアセタールを用い、第1報⁽¹⁾では主として白化の定量法について、第2報⁽²⁾では定速引張下に生じるき裂先端白化領域について論じた、第3報⁽³⁾では平滑試験片を用い、定速引張下、一定荷重下(クリープ)、繰返し引張下等さまざまな負荷条件のもとでの白化を取扱った。第4報⁽⁴⁾では、疲労き裂先端に生じる白化領域の観察をもとに疲労破壊を論じた。本報では、第3報で簡単に触れたクリープ変形時に生じる

白化について詳細に研究を行った。ここでは、白化を微小な破壊の累積過程として考え、確率過程論を適用し、クリープ白化について考察した。

2. 試験片仕様および実験方法

2・1 試験片仕様 試験片は前報などと同様の条件で射出成形により製作したものを用いた。試験片幅は13 mm、厚さは3 mm、平行部長さは約60 mmである。数平均分子量は、60 000、29 000の2種である。

2・2 実験方法 おもりにより静荷重を負荷し、試験片の伸びをDTFで測定する(標点間距離40 mm)。標点間部を下方から緑色光により照明し、試験片の透過光強度を測定して白化度を求めた。試験片は恒温槽の中におかれ、環境温度は60°C(±2°C)とした。

3. 確率過程論の白化への応用

材料の分野での確率過程論は、主として、強度あるいは破壊時間の統計分布を取扱ってきた。本報では、材料の内部に多数の白化の因子が互いに独立に存在するものと仮定し、これらの白化因子の状態変化(マイクロボイド、マイクロクレーズ等の発生)の累積過程としてポリアセタール試験片の白化度の変化を定量的に把握することを試みた。以下に用いた仮定を示す。

* 昭和62年4月2日 第64期通常総会講演会において講演、原稿受付 昭和61年7月29日。

*¹ 正員、東京大学大学院(〒113 東京都文京区本郷7-3-1)、(現在(株)東芝総合研究所)。

*² 正員、東京大学工学部。

(1) 材料内部に白化因子が存在し、これの状態変化によって材料の白化がおこる。

(2) 各々の白化因子の状態変化は互いに独立である。

(3) すべての白化因子の状態変化は、単位時間あたり同じ確率 $m(t)$ (t : 時間) でおこる。

(4) 白化因子は均一に存在する。

(5) 材料の遮光係数の増加は、状態変化をおこした白化因子の単位体積当たりの数に比例する。

以上の仮定のもとに議論を進める。まず、

$P(t)$: 時刻 t までに、ある白化因子が状態変化しない

確率

とすると、

$$m(t)dt = -\frac{dP(t)}{P(t)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\therefore P(t) = \exp\left(-\int_0^t m(t)dt\right) \quad \dots\dots\dots(2)$$

時刻 t までに、ある白化因子が状態変化する確率 $Q(t)$ は、

$$Q(t) = 1 - P(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t m(t)dt\right) \quad \dots\dots\dots(3)$$

したがって、最初、材料内部に含まれていた白化因子の単位体積当たりの数を n_0 とすると、状態変化した白化因子の時刻 t での単位体積当たりの数の期待値 N は、

$$N = n_0 Q(t) \quad \dots\dots\dots(4)$$

となる。次に、遮光係数 λ を次式によって導入する。すなわち、

$$dI = -\lambda I dx \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここに、 I は試験片中を通過する光の強度、 x は光の進む距離である。そして、簡単のため、 λ と N の間には次の関係があると仮定する。

$$\lambda = \lambda_0 + kN \quad \dots\dots\dots(6)$$

λ_0 は、 λ の初期値である。次に、 λ の初期状態から変化した割合 x を

$$x = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \quad \dots\dots\dots(7)$$

のように定義すると x は、

$$\begin{aligned} x &= \frac{(\lambda_0 + kN) - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{kN}{\lambda_0} = \frac{kn_0}{\lambda_0} Q(t) \\ &= \frac{kn_0}{\lambda_0} \left[1 - \exp\left(-\int_0^t m(t)dt\right) \right] \quad \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

のように $Q(t)$ と関係づけられる。さらに、これをすべての白化因子が状態変化したときの x の値 kn_0/λ_0 [$= (\lambda_E - \lambda_0)/\lambda_0$, λ_E は、完全白化状態の遮光率] で規格化して、

$$x' = \frac{x}{kn_0/\lambda_0} \quad \dots\dots\dots(9)$$

を導入すると x' は、次のように書ける。

$$x' = 1 - \exp\left(-\int_0^t m(t)dt\right) \quad \dots\dots\dots(10)$$

ところで、式(9)中の kn_0/λ_0 は以下のようにして求められる。図1は定速引張下での白化度の変化を示す。ここで、白化度 η は、前報で定義したもので、

$$\eta = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \quad \dots\dots\dots(11)$$

である。ここに I , $\gamma = I/I_a$ (I_a は試験片のない状態での光強度) は、それぞれ試験片透過光強度および同透光率で、添字 0 は初期値を意味する。図1に示す数平均分子量 $M.W. = 29\,000$ のものは、ネッキングが生じにくく、 kn_0/λ_0 を求めるのに適している。図1から 60°C での完全白化状態での白化度 η_E を外挿して求めると、 $\eta_E \approx 0.955$ であり、また、初期透光率 γ_0 は、 $\gamma_0 = 0.04$ であった。したがって、完全白化状態での透光率 γ_E は、式(11)より $\gamma_E \approx 1.8 \times 10^{-3}$ のように求まる。式(5)から、 h を板厚とすると

$$I = I_a e^{-\lambda h} \quad \dots\dots\dots(12)$$

であるので、 λ と γ の関係は、

$$\lambda = -\frac{1}{h} \ln \frac{I}{I_a} = -\frac{1}{h} \ln \gamma \quad \dots\dots\dots(13)$$

となる。式(13)を用いて λ_0 , λ_E を計算すると、 $\lambda_0 = 1.07$, $\lambda_E = 2.11$ となるから

$$\frac{kn_0}{\lambda_0} = \frac{\lambda_E - \lambda_0}{\lambda_0} \approx 1 \quad \dots\dots\dots(14)$$

が得られる。以下では、 x' を用いて実験結果を整理する。 $m(t)$ の関数形を $m(t) = At^B$ と仮定すれば式(10)より

$$\ln \ln \frac{1}{1-x'} = \ln \left(\frac{A}{B+1} \right) + (B+1) \ln t \quad \dots\dots\dots(15)$$

となるので、実験結果をワイブル確率紙 [横軸: $\ln t$, 縦軸 $\ln \ln \{1/(1-x')\}$] にプロットして整理してみる。

4. 実験結果

4.1 負荷時間とクリープ白化の関係

図2, 3は、

図1 定速引張下での応力・ひずみ・白化の関係

公称応力 31, 36, 41 MPa の場合の負荷時間と白化の関係は分子量 $M.W.=60\,000$ および $M.W.=29\,000$ の場合について示す。横軸には、 $\ln(t-t_0)$ (t : 負荷時間, t_0 : 白化開始時刻), 縦軸には、 $\ln\ln[1/(1-x')]$ をとってある。 x' は、式(9)で表される量である。参考までに述べると、 x' は前報までで用いられていた白化度 η [式(11)参照] と次式で関係づけられる。

$$x' = -\frac{1}{(k n_0 / \lambda_0) \lambda_0 h} \ln(1-\eta) \quad (16)$$

図2, 3で途中から x' の増加率が急に上昇しているのはネッキングが生じているためであるが、その部分を除けば、 $\ln\ln[1/(1-x')]$ と $\ln(t-t_0)$ との間には、直線関係がある。したがって、 x' は経過時間 $(t-t_0)$ に関し、ワイブル分布をなしていることがわかる。すなわち、

$$x' = 1 - \exp[-\alpha(t-t_0)^{\beta}] \quad (17)$$

と表される。また、図2, 3の各応力の場合の直線部は、互いに平行移動すれば、ひとつの直線として重ね合わせることができる。実際に重ね合せた結果を図4に示す。これから、応力依存性を $f(\sigma)$ の形で考慮すれば、 x' は、

$$x' = 1 - \exp[-\alpha_1((t-t_0)f(\sigma))^{\beta}] \quad (18)$$

$$f(\sigma) = \exp(k_1\sigma + k_2) \quad (19)$$

の形で表される。ここで、 $\alpha=9.4 \times 10^{-3}$, $\beta_1=0.85$ であり、数平均分子量 $M.W.=60\,000$ のものでは、 $k_1=0.45$, $k_2=-18.4$, 数平均分子量 $M.W.=29\,000$ のものでは、 $k_1=0.35$, $k_2=-14.4$ である。応力と関数 $f(\sigma)$ の関係を図5に示す。

4.2 負荷時間とクリープひずみの関係

図6, 7は、それぞれ分子量 $M.W.=60\,000$ および $29\,000$ の場合の負荷時間とクリープひずみの関係を示す。横軸に $\ln(t-t_0)$, 縦軸に $\ln(\epsilon-\epsilon_0)$ をとってある。ここで、 ϵ_0 は白化開始時のひずみであり、弾性限度に相当すると考えられる。図6, 7いずれの場合にも $\epsilon_0=2\%$ である。いずれの応力値の場合でも途中からひずみが急に立上りネッキングが生じていることがわかるが、白化が開始してからネッキングが生じるまでの間は、 $\ln(t-t_0)$ と $\ln(\epsilon-\epsilon_0)$ には直線関係があり、

$$\epsilon - \epsilon_0 = C\{[(t-t_0)f(\sigma)]^D\}^p \quad (20)$$

と表されることがわかる。ここに、 C, D は定数である。

4.3 クリープひずみとクリープ白化との関係

式(18), (20)からわかるように $\ln\ln[1/(1-x')]$ と

図2 負荷時間とクリープ白化(分子量60000)

図4 負荷時間とクリープ白化マスタ線図(白塗は分子量60000, 黒塗は分子量29000を表す)

図3 負荷時間とクリープ白化(分子量29000)

図5 クリープ白化の応力依存性

$\ln(\varepsilon - \varepsilon_0)$ との間には直線関係がある。図 8, 9 はこれを分子量 60 000 および 29 000 の場合についてプロットしたものである。第 3 報で報告したように、クリープひずみとクリープ白化の係数に数平均分子量の違いによる差はほとんど見られず、数平均分子量 60 000, 29 000 いずれのものも、ほぼ同一直線上にあり、また、公称応力の違いによる差も見られない。両者の関係を式で表すと、

$$x' = 1 - \exp[-\alpha_2(\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2}] \quad \dots\dots\dots(21)$$

となる。ここで、 $\alpha_2 = 0.0111$, $\beta_2 = 1.13$, $\varepsilon_0 = 2\%$ である。なお、図 8, 9 中の直線は式(21)をプロットしたものである。

5. 考 察

以上の結果について考察を加える。式(21)から状態変化の確率 m は、クリープひずみの関数として、

$$m(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} [\alpha_2(\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2}] = \alpha_2 \beta_2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2 - 1} \quad \dots\dots\dots(22)$$

のように表される。したがって、負荷ひずみ ε において

て白化因子が状態変化する確率 $R(\varepsilon)$ は、

$$\begin{aligned} R(\varepsilon) &= m(\varepsilon)P(\varepsilon) = m(\varepsilon)\exp\left\{-\int_0^\varepsilon m(\varepsilon)d\varepsilon\right\} \\ &= \alpha_2 \beta_2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2 - 1} \cdot \exp\{-\alpha_2(\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2}\} \quad \dots\dots\dots(23) \end{aligned}$$

これより、

$$\frac{dR(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \alpha_2 \beta_2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2 - 2} \{(\beta_2 - 1) - \alpha_2 \beta_2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2}\} \cdot \exp\{-\alpha_2(\varepsilon - \varepsilon_0)^{\beta_2}\} \quad \dots\dots\dots(24)$$

$dR(\varepsilon)/d\varepsilon = 0$ より状態変化が最も頻ぱんに生じるひずみ $\varepsilon_{w, \max}$ は、

$$\varepsilon_{w, \max} = \left(\frac{\beta_2 - 1}{\alpha_2 \beta_2}\right)^{1/\beta_2} + \varepsilon_0 \quad \dots\dots\dots(25)$$

となる。式(25)の右辺に数値を代入すると $\varepsilon_{w, \max} \approx 10\%$ となる。図 1 の応力-ひずみ曲線を参照すると式(25)から得られるひずみ 10% は、公称応力が平坦部に移行し、引張応力がほぼ最大となる段階に対応していることがわかる。応力-ひずみ曲線から、ひずみ数% ~ 十数% にかけて材料の内部で大きな変化が生じていることが推察されるが、ここに示したように、この付近では白化因子の状態変化する確率（ミクロな破壊が生じる確率）が最も高く、ミクロな破壊とマクロな変

図 6 負荷時間とクリープひずみ(分子量 60 000)

図 8 クリープひずみとクリープ白化(分子量 60 000)

図 7 負荷時間とクリープひずみ(分子量 29 000)

図 9 クリープひずみとクリープ白化(分子量 29 000)

化とがよく対応づけられることがわかる。

ところで、本報で用いたポリアセタールは球晶の集合組織からなっているが、試験片からマイクロームで切り出した薄膜を偏光顕微鏡下で観察してもひずみ十数%程度では、球晶組織にはほとんど変化は見られない。ひずみが数十%~百数十%に達すると球晶組織が配向組織に転じたり、マイクロポイド、ミクロクレーズ等が巨視的に観察される。球晶組織に大きな変化が見られないにもかかわらず、ひずみが10%程度で応力-ひずみ関係に大きな変化が現れる点が不明であったが、以上の結果から、球晶内での多数の微小な破壊(白化因子の状態変化)の累積効果が応力-ひずみ関係に反映しているものと考えられる。球晶の変形初期では、球晶の中心や球晶を構成するマクロフィブリル(球晶中心から半径方向に成長しているラメラの集合体)の分岐部で応力集中が生じているものと考えられ、これらの箇所は白化因子になっているものと思われる。特に、後者のマクロフィブリル分岐部は、球晶内に極めて多数存在するものと考えられるので、これらの球晶変形の初期段階に生じる局所的な破壊が、巨視的に見て白化という現象を呈しているものと思われる。

なお、式(19)が与える白化因子の状態変化の応力依存式は、白化が速度過程の式に従うことを示している。

6. 結 言

一定荷重下(環境温度 60°C)で実験を行い、ポリアセタールのクリープ挙動と白化について考察した結果、

以下の点が明らかとなった。

(1) 白化を微小な破壊の累積過程と考え、確率過程論を適用し、白化因子の状態変化の確率がワイブル分布で与えられることがわかった。

(2) クリープひずみとクリープ白化の関係は、数平均分子量、公称応力に依存しない。

(3) 白化因子の状態変化が最も頻ぱんに生じるひずみは、定速引張りのもとでの応力-ひずみ曲線で最大引張応力を与える領域に対応しており、材料内部でのミクロな破壊と外部的なマクロな応力とにより対応が見られる。

(4) 上記ひずみ値は、球晶変形がさほど現れていない領域に対応しており、フィブリルの配向が生じるより以前での白化が激しい。

(5) 白化の応力依存形は、速度過程論の式に従い、 $C \cdot \exp(a\sigma)$ で与えられる。

試験片は旭化成工業(株)に提供していただいた。同社に謝意を表す。また、同社、大竹伸光氏、中島星紀氏、浜田稔氏、高橋克氏らとの討論に対し謝意を表す。

文 献

- (1) 堀・久保・片桐, 機論, 52-474, A (昭61), 338.
- (2) 久保・片桐・堀, 機論, 52-477, A (昭61), 1445.
- (3) 文献(2)の1449ページ.
- (4) 久保・片桐・堀, 機論52-484, A (昭61), 2598.
- (5) Wang, T. T., *J. Polym. Sci., Polym., Phys. Ed.*, 12-1 (1974), 145.
- (6) 久保・片桐・堀, 文献(1)の557ページ.
- (7) 横堀, 材料強度学, (昭49), 161, 岩波書店.