

非結晶性 PET 材の降伏モードの遷移[†]

北川正義* 山田良穂*
藤崎歩** 菅沼大輔**

Yield Mode Transition in Amorphous PET

by

Masayoshi KITAGAWA*, Yoshinori YAMADA*, Ayumu FUJISAKI** and Daisuke SUGANUMA**

In the previous paper, we showed in a constant strain rate shear test using an amorphous polyethylene terephthalate (PET) thin plate that 1. there were two kinds of yield mode, diffuse slip line (DSL) and localized shear band (LSB) modes and 2. the DSL mode appeared in a range of relatively high temperature and low strain rate and the LSB mode occurred in a range of relatively low temperature and high strain rate. In this paper, we investigated the condition of the yield mode transition in both tensile and shear tests and showed that 1. the yield mode transition occurred in tensile test as well as in shear test depending on test condition and 2. an example of a critical condition for the transition was given as a function of temperature T and strain rate S by $T S^m = C$ where m and C were the constants.

Key words: Amorphous PET, Yield mode transition, Localized shear band, Diffuse slip line, Tension

1 はじめに

非結晶性高分子材料の降伏挙動の研究は古典的であるが、物理機構の詳細については未だ五里霧の中にある。このテーマに関しては、歴史的に多くの研究がなされてきているので、目新しい成果が生まれ難い状況となっており、近年研究数も減少しているように思われる。

筆者達は、非結晶性高分子 PET 材を用い、ガラス転移温度以下の温度範囲において、ひずみ速度を広範囲に変えた単調なせん断試験を繰り返し行い、降伏条件を調べてきた。^{1)~3)}前報⁴⁾において、温度が高く、ひずみ速度の遅い領域における、すべり線の発生・成長のみが関与する分散すべり線 (Diffuse Slip Line; DSL) 型および温度が低く、ひずみ速度の速い領域における、発生した微細すべり線群の中から突然現れる局所的なせん断帯が主体的な役割を果たす局所せん断帯 (Lo-calized Shear Band; LSB) 型と実験条件によって異なる降伏モードが現れることを発見した。この様子は、Fig. 1 に示す写真からばかりでなく、対応した応力-ひずみ曲線の降伏後の加工軟化曲線形状からもはっきり分る。LSB 型では降伏後の応力降下は急激であるのに対し、DSL 型の場合には緩やかとなる。Fig. 1 には示さないが、中間のひずみ速度では、両者の混合した降伏モードとなる。この場合には、DSL 型で現れる均一なすべり線と異なり、長さ、幅、間隔が不均一なすべり線模様を呈する。この現象も、降伏を調べる上で見逃すことはできないように思われる。

ポリカーボネイト (PC)、塩ビ (PVC) などの典型的な非結晶性高分子材料の降伏に関しては、無数の研究が行われてきたが、すべて LSB 型の降伏のみについて述べられており、実験条件によって異なった降伏モードが現れる

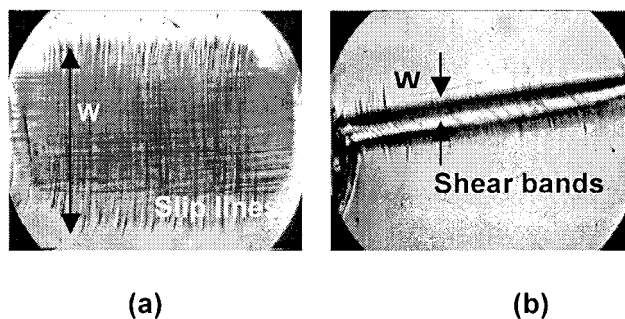


Fig. 1 Different yield modes of (a) DSL (diffuse slip line) mode and (b) LSB (localized shear band) mode at different strain rates at 7°C in shear test of PET. (a) strain rate 4.2×10^{-4} /s; (b) 4.2×10^{-2} /s. The photos denote the markings near minimum yield stress. W marked in the photos is the slip line width or the shear band width. The shear direction is horizontal.

ことについては報告されておらず^{5)~11)}DSL 型から LSB 型への遷移条件については分っていない。

そこで本報では、1. せん断試験のみで観察した降伏モードの遷移が引張試験においても現れるか、2. 降伏モードの遷移が起きる条件、3. 構成式や降伏モードの遷移条件を考察するために必要な応力-ひずみ曲線を調べることを目的とした。

2 実験方法

実験に使用した材料は、市販の非結晶性ポリエチレンテレフタレート (PET; ペテック タキロン社) 1mm 厚の透明板である。引張りおよびせん断試験片の形状を Fig. 2 に示す。試験片の両側に円弧状の切り欠きを入れたので、応力集中による幾分の影響が現れると思われるが、その

[†] 原稿受理 平成 19 年 7 月 11 日 Received July 11, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 金沢大学自然科学研究科 〒920-1192 金沢市角間町, Dept. of Natural Sci. and Tech., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

** 金沢大学自然科学研究科 〒920-1192 金沢市角間町, Dept. of Natural Sci. and Tech., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

影響を考慮に入れなかった。せん断試験に使用した試験機や実験方法の詳細については別報で述べた。³⁾引張試験においても、前報と同じ装置を改良して用いた。Fig. 2に示す試験片を温度調整用の容器内にセットし、冷却した食塩水の中で -6°C 、また温風によって 40°C に対する実験を行った。 $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 範囲の実験の場合には、室内の温度を所定の温度に保ち、試験片表面を顕微鏡にて同時観察しながら実験を行った。公称ひずみ速度は、引張試験では $6.5 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-2}/\text{s}$ 、せん断ひずみ速度は $2.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-2}/\text{s}$ である。

真ひずみは、見かけ上のひずみとかなり異なることが予想されるので、試験片中央部における真の引張ひずみ ϵ_t およびせん断ひずみ γ_t を以下の方法によって求めた。引張試験では、図に示す刻印した2点間の距離変化より、(伸び)/(元の刻印間距離)によって、せん断試験ではMarked lineと示したケガキ線の傾き θ の実測値より $\gamma_t = \tan\theta$ を用いて、それぞれの真ひずみを計算した。公称ひずみ ϵ_n および γ_n は、 $u/2R$ より求めた。ただし、 u は掴み部間の変位、 $2R$ は試験片中央部の切欠き部の半径で、せん断試験片では $R=2$ 、引張試験片では $R=6$ である。

ひずみ速度を変えた3回の実験より、せん断試験では、降伏前までの γ_t と γ_n の実験関係は $\gamma_t \approx 0.64\gamma_n$ 、降伏後においては、DSL型モードでは、 $\gamma_t \approx 2\gamma_n$ となった。一方、LSB型モードでは、せん断帯内部での変形が試験片全体の変形に対応すると見なすことができるので、 $\gamma_t = u/w = (u/2R)(2R/w) = \gamma_n(2R/w)$ と表すことができる。ただし w はFig. 1に示したせん断帯幅である。

同様に、ひずみ速度を変えた3回の引張試験結果より、降伏前までの ϵ_t と ϵ_n 実験関係は $\epsilon_t \approx 0.86\epsilon_n$ となった。降伏後においては、LSB型では急激な断面減少のために、真応力および真ひずみとも今回の実験では求めることはできなかった。DSL型の場合には、 $\epsilon_t \approx 6(\epsilon_n - \epsilon_0)$ なる実験関係を得た。ただし、 ϵ_0 は降伏ピーク応力時に対応したひずみである。

見かけの引張りおよびせん断応力 σ_n および τ_n は、(負

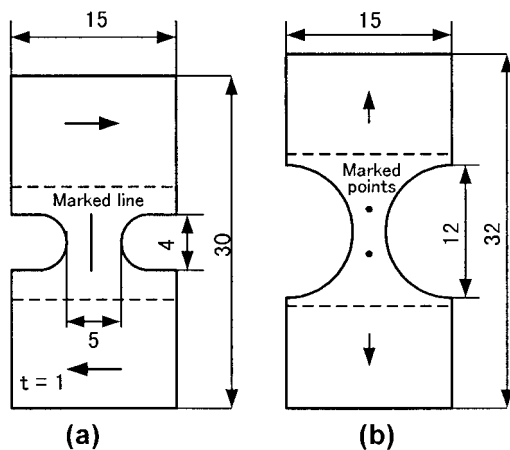


Fig. 2 Dimensions of (a) shear and (b) tensile specimens. The marked line and the marked points were used for measuring true strain. The arrows show the shear and tensile directions.

荷荷重)/(最小の断面部の初期面積)として求めた。但しせん断試験では、試験中断面積の変化が無いとし、真応力 $\tau_t = \tau_n$ を仮定した。引張真応力 σ_t は、体積一定を仮定した $\sigma_t = \sigma_n/(1-\epsilon)$ より計算した。

3 引張試験における降伏モード

せん断試験結果については前報⁴⁾で述べたので、ここでは、引張試験における降伏モードの遷移のみについて述べる。 23°C における公称応力 σ_n —公称ひずみ ϵ_n に及ぼすひずみ速度の影響をFig. 3に、試験片の中央部における塑性変形の様相をFig. 4に示す。せん断試験の場合と同じように、ひずみ速度の高い(c)では、降伏後に急激なひずみ軟化を起こしているのに対し、ひずみ速度の

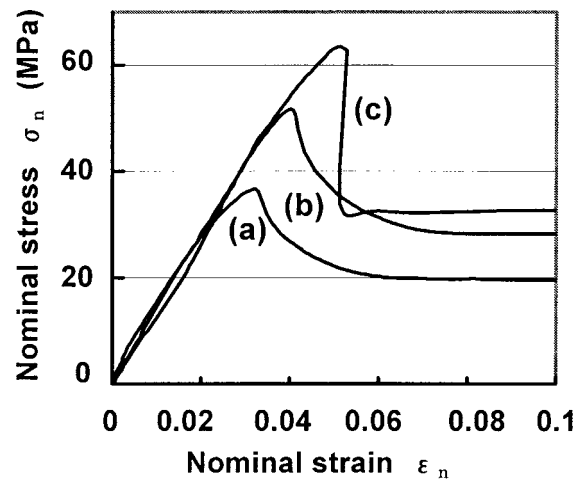


Fig. 3 Tensile stress-strain curves at different strain rates of (a) $6.5 \times 10^{-3}/\text{s}$, (b) $6.5 \times 10^{-4}/\text{s}$ and (c) $6.5 \times 10^{-5}/\text{s}$ in 23°C .

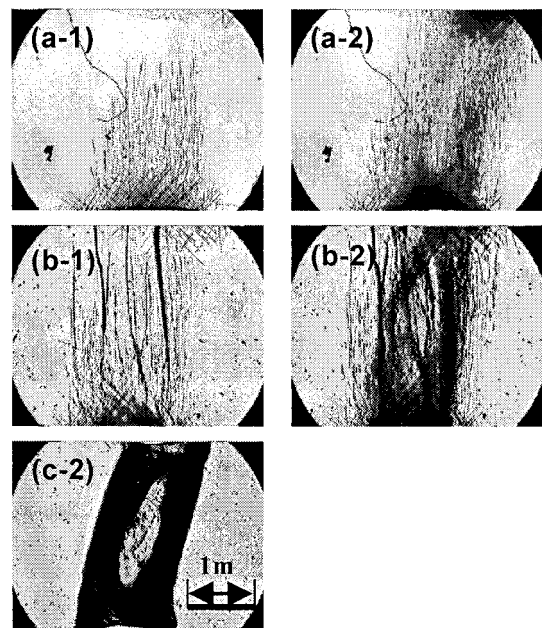


Fig. 4 Yield modes at different strain rates (a) $6.5 \times 10^{-5}/\text{s}$, (b) $6.5 \times 10^{-4}/\text{s}$ and (c) $6.5 \times 10^{-3}/\text{s}$ in tensile test. Tensile direction is horizontal. (a-1) and (b-1); near yield peak, (a-2), (b-2) and (c-2); after yield peak.

低い (a) では、降伏後のひずみ軟化は緩やかになっている。観察写真からも分るように、(c) では降伏直後から発生したせん断帯が急激に試験片を横切る。一方、(a) では、試験片に付けた円弧切欠きによる応力集中によって、対数ら線状のすべり線が発生し、その後引張軸に対して直角なすべり線が現れ、反対側から成長したすべり線と重なり合い、変形が進行する。一見すると、最大主応力と垂直に発生するクレイズのようにも見えるので、縦断面を薄く切断し、顕微鏡観察した。試験片表面に発生した細かい線は、試験片板厚方向に引張軸と 45° 傾いていることを観察し、すべり線であることを確認した。

塑性変形の仕方が Fig. 4 の (a) と (c) では明らかに異なっており、せん断試験で観察した Fig. 1 の様子と同じである。引張試験においても、今まで報告されてきた LSB 型ばかりでなく、DSL 型の降伏が起きることを示している。ひずみ速度の大きな引張試験の場合において、観察写真がせん断試験のものほど鮮明に写らなかったのは、引張降伏中に起きるクビレによって顕微鏡入射光の乱れが起きたことによる。

4 降伏モード遷移条件

Fig. 5 に、温度-ひずみ速度の両対数グラフ上に、せん断および引張試験において観察した降伏モードに対応する領域を表示した。図中の丸印はせん断試験、四角印は引張試験で得られた結果であることを表し、白および黒印は、それぞれ DSL 型、LSB 型、薄墨印は両モードの中間型 (M 型) の降伏モードに対応する。引張り、せん断の結果を比較するために、ひずみ速度として、公称等価ひずみ速度 ($d\epsilon_{eq}/dt = d\gamma_n/\sqrt{3} dt$, $d\epsilon_{eq}/dt = d\epsilon_n/dt$) を用いた。対数表示しているため、真ひずみ速度で表示しても、データ点は図上においてあまり変わらない。縦軸の温度 T は絶対温度である。

降伏モードは、せん断、引張りの試験法によらず、実験条件によって、はっきりと領域別に分けられることが

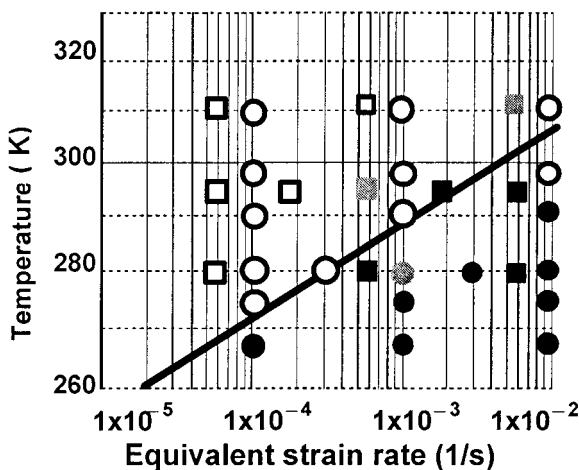


Fig. 5 Yield mode transition between the diffuse slip line mode (black solid marks), the mixed mode (gray solid marks) and the localized shear band mode (open marks) at shear (○) and tensile (□) tests in temperature vs. equivalent strain rate diagram.

示される。すなわち、温度が高く、ひずみ速度が遅い領域では DSL 型降伏となり、温度が低く、ひずみ速度が高い領域では LSB 型となっている。

モード変化条件を、 $T-d\epsilon_{eq}/dt$ 両対数グラフ上で図に示した直線で与えられるとすれば、

$$T(d\epsilon_{eq}/dt)^m = C$$

となる。今回の実験では、 $m = -0.02$, $C = 336$ (ただし K, s 表示) となる。

5 応力-ひずみ曲線

実験方法で示したやり方で真応力 σ_t -真ひずみ ϵ_t 曲線を求めた結果を Fig. 6 に示す。引張試験で LSB が発生する場合には、急激な断面減少を伴うため、応力やひずみを正確に求めることはできないので、図にはひずみ速度の比較的遅い DSL 降伏モードについてのみの比較を示した。比較に当って、形式上等価応力、等価ひずみの概念 (τ_t, γ_t をそれぞれ $\sqrt{3}\tau_t, \gamma_t/\sqrt{3}$ とした) を用いた。高分子材料の場合、降伏応力は 1 次の応力の不変量 (静水圧成分) に依存することが知られており、正確には引張降伏応力の方が、せん断降伏応力より小さくなるが、整理に用いたひずみ速度では、両方の降伏ピーク値の違いは小さかった。構成式や降伏モード遷移を考察する場合には、基本となる塑性域における応力-ひずみ関係を知っておくことは大切となる。

一般に金属材料では、等価応力-等価塑性ひずみにて整理した場合には、引張試験にかかる、せん断試験の結果はほぼ同じ曲線になることが示されている。PET 材の場合には、せん断および引張り両方とも、降伏応力ピークより加工軟化するという傾向は同じであるとはいえ、引張試験の方がせん断試験より軟化の程度は大きく、両曲線が一致するとは言い難い。この相違は、応力計算に含まれる誤差によると考えるには大きすぎるように思われる。この違いの原因を知ることは、高分子材料の塑性域における構成式を考えるにおいて重要であろう。

以上より、PET 材の DSL 降伏モードの応力-ひずみ曲線は、① 降伏後において加工軟化を示す、② 加工軟

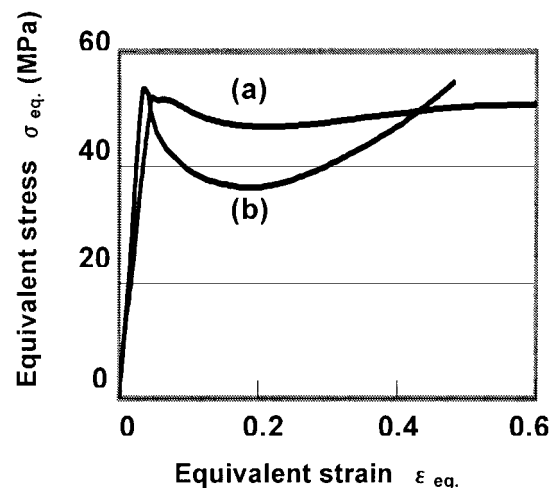


Fig. 6 Equivalent true stress σ_{eq} -equivalent true strain ϵ_{eq} curves at strain rates of (a) $9.2 \times 10^{-4}/s$ in shear and at (b) $5.6 \times 10^{-4}/s$ in tensile tests.

化程度は、引張試験とせん断試験では異なることが分る。

LSB 発生については、以下のことが考えられる。加工硬化が断面減少に伴う応力を補うことができないときにクビレが発生するという Swift 流の拡散クビレ論¹²⁾では、クビレ発生は加工硬化を前提としていることになる。降伏直後より加工軟化が起きる本実験で使用した材料には、Swift 論は当てはまらないように思われる。降伏直前で発生した一種の欠陥であるすべり線が、どのような条件において不安定せん断帯に変化するかについては、さらなる考察が必要である。

今後は① 統一的な構成式を考える場合の基本となる応力-ひずみ曲線、② 加工軟化する材料に対するせん断帯の発生（不安定発生）条件が問題となろう。

6 む す び

前報で指摘したように、非結晶性高分子材料の降伏挙動の研究は行き詰まっており、新しい実験手段が提供されない限り、今後の指標となるような成果が生まれ難い状況となっているように思われる。

本報では、PET 材を用いて降伏現象に焦点をあて、せん断試験で示した新発見「降伏モードの遷移」が、引張試験でも起きるかどうかを調べる目的で、地味なせん断および引張試験を繰り返し行った。その結果、非結晶性 PET 材の降伏について、下記を示した。

(1) 降伏モードには、すべり線の発生・成長のみが関与する分散すべり線型と発生した微細すべり線群の中から突然現れるせん断帯が主体的な役割を果たす局所せん断帯型の二種類があり、前者は温度が高く、ひずみ速度の遅い領域において、後者は温度が低く、ひずみ速度の速い領域で発生するという前報の結果を、せん断試験ばかりでなく、引張試験においても確認した。

(2) 降伏モードについて、温度 T - ひずみ速度 $d\varepsilon_{eq}/dt$ マップを作製し、引張り、せん断の試験方法によらない遷移条件の一例として $T (d\varepsilon_{eq}/dt)^n = C$ (n, C ; 定数)を示した。

非結晶性 PET 材で観察されたこのような現象は特殊である可能性があるため、他の典型的な非結晶性高分子材料 PC や PVC を用いて追加実験中であるが、今までのところモード遷移を見つけるには到っていない。さらなる実験を継続中である。

実験に協力頂いた本学北山外志夫氏に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) M. Kitagawa and M. Kimura, "Deformation behavior of shear band under simple shear in polycarbonate", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.51, pp.261-266 (2002).
- 2) M. Kitagawa and T. Tuzuku, "Yield process of amorphous polymers PC and PVC", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, pp.288-293 (2003).
- 3) M. Kitagawa, S. Ishida, K. Shibagaki and Y. Yamada, "Yield process of amorphous polymers with different heat treatments", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.53, pp.327-332 (2004).
- 4) M. Kitagawa, A. Fujisaki and D. Suganuma, "Yield mode transition at constant strain rate shear in amorphous PET", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.56, pp.178-181 (2007).
- 5) C. G' Sell and A. J. Gopez, "Plastic banding in glassy polycarbonate under plane simple shear", *Journal of Materials Science*, Vol.20, pp.3462-3478 (1985).
- 6) V. K. Stokes and H. F. Nied, "Solid phase sheet forming of thermoplastics-Part I: Mechanical behavior of thermoplastics to yield", *Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol.108, pp.107-112 (1986).
- 7) H. F. Nied and V. K. Stokes, "Solid phase sheet forming of thermoplastics-Part II: Large deformation post yield behavior of plastics", *Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol.108, pp.113-118 (1986).
- 8) Z. Zhou, A. Chudnovsky, C. P. Bosnyak and Sehanobish, "Cold-drawing (necking) behavior of polycarbonate as a double glass transition", *Polymer Engineering & Science*, Vol.35, pp.304-309 (1995).
- 9) G. Buisson and K. Ravi-Chandar, "On the constitutive behavior of polycarbonate under large deformation", *Polymer*, Vol.31, pp.2071-2076 (1990).
- 10) J. Lu and K. Ravi-Chandar, "Inelastic deformation and localization in polycarbonate under tension", *International Journal of Solids & Structure*, Vol.36, pp.391-425 (1999).
- 11) C. Bouwens-Crowet, J. C. Bouwens and G. Homes, "Tensile yield stress behavior of glassy polymers", *J. Polymer Sci. : Part A-2*, 7, pp.735-742 (1969).
- 12) M. Ohyan, K. Kosakada, I. Tamura, Y. Tozawa, T. Hirai and S. Miura, "Soseikakougaku", p.101 Chap.3 (1974) Corona Publishing Co., Tokyo.