

# 高分子材料の破壊について

佐々木裕

March 19, 2022

# 高分子材料への期待と不安

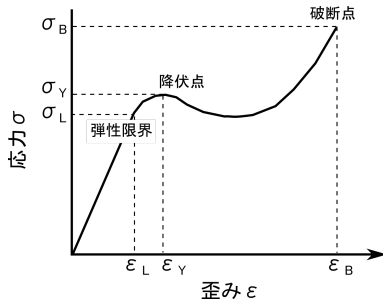
地球温暖化対策の CO<sub>2</sub> 削減へ向けて、  
「自動車を中心とした運送機器の抜本的な軽  
量化」  
が提唱されている。

## 高分子材料への期待

- ▶ 現行の鉄鋼主体 ⇒ 高分子材料を含むマルチマテリアル化
- ▶ 高分子材料によるマルチマテリアル化のポイント
  - ▶ 高い比強度の有効利用
  - ▶ 特徴を生かした適材適所 ⇔ 適切な接合方法の選択
    - ▶ 「接着接合」への高分子の利用
    - ▶ 「柔らかさを生かした弾性接着接合」
- ▶ 耐久性が不明確（特に疲労破壊に対して）

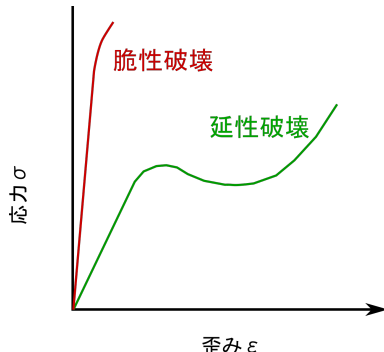
# 一般的な応力 - 歪み曲線

- ▶ 線形領域（～弾性限界）：
  - ▶ この段階までの変形は可逆
  - ▶ 「内部構造は変化しない」
- ▶ 弾性限界から降伏点：
  - ▶ 直線から外れて応力が極大
  - ▶ 「不可逆な内部構造の変化が生じはじめる」
- ▶ 降伏点以降：
  - ▶ 塑性変形が進行し、破断
  - ▶ 破断点近傍で、「局所的な高分子鎖の切断 ⇒ マクロな破壊」



# 脆性破壊と延性破壊

- ▶ 脆性破壊：
  - ▶ 弾性限界を超えると、
  - ▶ 巨視的な亀裂が生じ、
  - ▶ 分離し破壊
- ▶ 延性破壊：
  - ▶ 降伏点が存在し、
  - ▶ 降伏歪以上でも、
  - ▶ 延性を示す



**塑性変形** 弾性限界を超えた外力の印加により生じた歪みのうち、除荷後にも残る永久歪み。

**脆性および延性破壊** 主として、塑性変形時に発生する破壊。

## 応力集中係数

楕円状欠陥の応力集中は以下のように書ける。

$$\sigma_{max} = \sigma_0 \Gamma \left( 1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \right)$$

$2c$  : 楕円状欠陥の全長

$\rho$  : 欠陥先端の曲率半径

(1)

この  $\sigma_0$  への係数を「応力集中係数」とよぶ。

亀裂においては、欠陥の先端が先鋭化し  $\rho \rightarrow 0$  となるので、応力集中係数も無限大に発散してしまうことになる。

## Griffith 理論

グリフィスは、亀裂（長さ  $2c$ ）により解放されるひずみエネルギーと、亀裂表面の表面エネルギーが平衡を保つと仮定し、亀裂成長の条件を以下のように導いた。

$$\frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \geq 2\gamma \quad (2)$$

この条件式はガラスのような脆性破壊を示す材料には適合する。上式の左辺は、亀裂の進展により解放されるエネルギーを表すので、エネルギー開放率  $G$  と呼ぶ。

上記のグリフィスの条件は、理想的な線形材料の脆性破壊でない限り、 $\gamma$  は表面エネルギーの値には対応しない。実験的に求められる実際の材料においては、非線形性（塑性変形エネルギー等）が含まれている。これを考慮して  $\gamma_p$  とすれば、

$$\frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \geq 2(\gamma + \gamma_p) \quad (3)$$

# 破壊工学の考え方

系中にクラックが存在することを前提に

- ▶ 「クラック近傍での応力集中を如何に抑制するか」

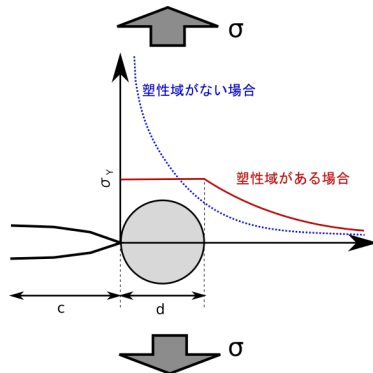
マクロとミクロをつなげると

- ▶ 応力拡大係数  $K_I$  で評価

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$$

- ▶ クラック進展の抑制  
⇒ 先端での局所降伏  
降伏応力  $\sigma_Y$  に反比例

$$d \propto \left( \frac{K_I}{\sigma_Y} \right)^2$$



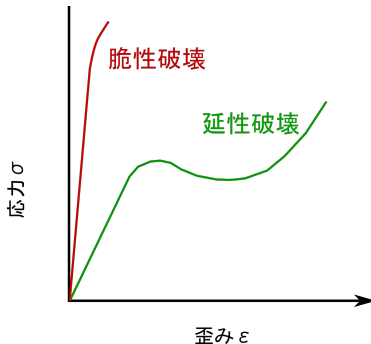
# 降伏挙動と破壊モード

ガラス状態の高分子材料では、

## 破壊のモード（巨視的）

脆性破壊  $\Leftrightarrow$  延性破壊

脆性破壊は、降伏前にミクロなクラックが進展した破壊とも考えられる。



## 延性破壊モードにするために

- ▶ **局所的な降伏**が必須。
- ▶ クレイズの局所的な破壊も含む
- ▶ 一般に、高分子材料の**降伏は不可逆**。



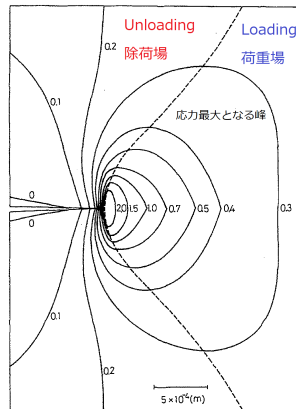
# ゴムの強靱性

## Andrews 理論

### クラック先端の応力の等高線表示

- ▶ クラック成長時の応力場の考察より、
  - ▶ Loading 場と Unloading 場の差が重要。
  - ▶ この差はヒステリシスに由来
- ▶ ひずみエネルギー開放率が低減  
⇒ 強靱さの起源。

Andrews, E. H. and Fukahori, Y.,  
Journal of Materials Science, 12, 1307  
(1977)

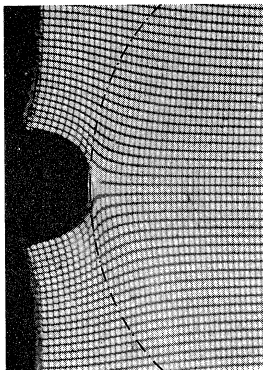


# ゴムの破壊と粘弾性

## ゴムの破壊

大変形を伴う非線形現象だが、時間温度換算則の成立が多数報告

ゴムの亀裂先端近傍での大変形



## 時間温度換算則の成立

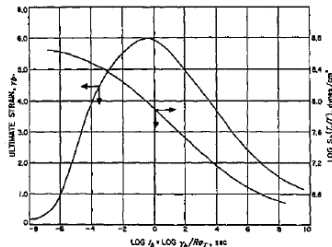


Fig. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break ( $t_b$ ) reduced to  $-10^\circ \text{C}$ . (Data from work cited in footnote 1.)

Smith T., Stedry P., J. Appl. Phys. (1960) 31 1892

## SBR での伸びきり効果

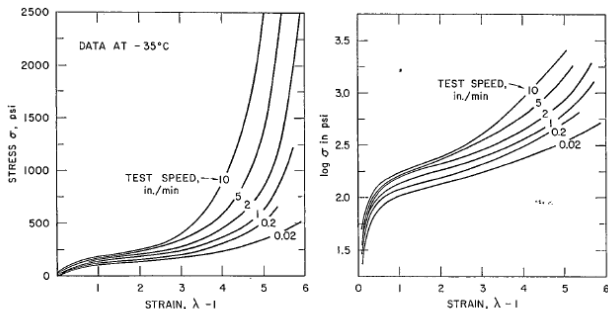


Fig. 3. Stress-strain curves at  $-35^{\circ}\text{C}$  and at various extension rates.

Smith TL., Dickie RA., J. Pol. Sci. part A-2 (1969) 7 635

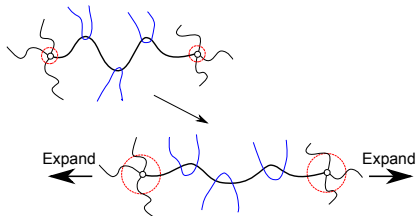
### 室温で伸び切りが出ないはずの SBR

- ▶ 低温、高速変形で SBR でも伸びきり効果が発現
- ▶ 時間温度換算則で考えてみれば？

# かつての実験結果

“Constrained Junction model”

- ▶ 未伸長時
  - ▶ 架橋点の揺らぎは抑制
  - ▶ 架橋点は “Affine” で変形
- ▶ 高延伸化
  - ▶ 鎖方向への拘束が緩和
  - ▶ “Phantom model” に移行

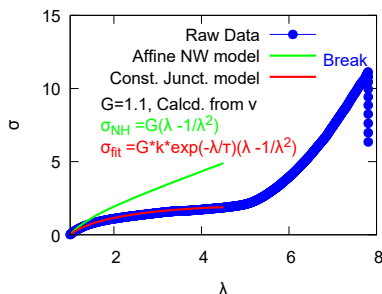


P.J.Flory, J.C.P., 66, 5720 (1977)

Flory のパラメタ ( $\kappa$ : 絡み合いによる拘束の度合い) ではなく、変形量に応じた緩和の形で、

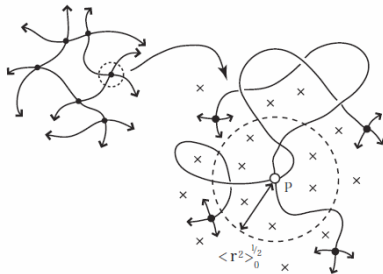
$$\sigma_{fit} = Gk \exp\left(-\frac{\lambda}{\tau}\right) (\lambda - 1/\lambda^2)$$

$$k \simeq 0.85, \tau \simeq 5.7$$



## 架橋点近傍の拘束状態に基づく二つのモデル

### ストランドと架橋点の模式図



架橋点はストランド経由で直接連結した架橋点（図中の黒丸）以外の、近接する多数のストランド及び架橋点（図中の×）に囲まれている。

- ▶ “Affine NW Model”  
架橋点は周辺に強く拘束され巨視的変形と相似に移動。  
(Affine 変形)

$$G = \nu k_B T$$

$\nu$  は、ストランドの数密度

- ▶ “Phantom NW Model”  
架橋点が大きく揺らぎ、実効的なずり弾性率 ( $G$ ) が低下。

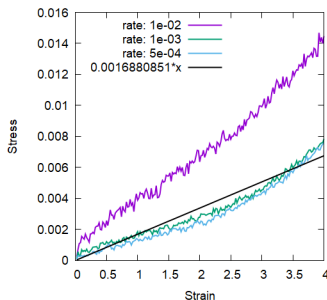
$$G = \xi \nu k_B T$$

$$\xi = 1 - \frac{2}{f}$$

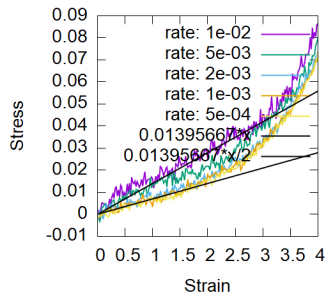
$f$  は架橋点の分岐数

## 最近の結果（せん断変形）

- ▶ 絡み合いの効果を排除して評価するために、末端間距離を自然長に設定したネットワークを一重で設定。
- ▶ 密度は、低い状態でシミュレート。
- ▶ 高温でのシミュレーションに相当



RegularNW-4-chains-N50



RandomNW-4-chains-N20