降伏挙動について

佐々木 裕

東亜合成株式会社

January 17, 2022

Outline

やりたいこと

- 物質の強さの発現機構について、もっと知りたい。
- 適切なモデル化で、破壊について検討したい。
  - 変形時のエネルギー散逸についても知りたい。
  - 実実験との比較で、降伏挙動をもっと知りたい。
  - 高分子材料のヤング率についても。

単純化した簡単なモデル

自然の採る道は単純なこと「も」多い

- 最小作用の原理
- フェルマーの原理、シュネルの法則

単純化した簡単なモデル

自然の採る道は単純なこと「も」多い

- 最小作用の原理
- フェルマーの原理、シュネルの法則

テクニカルには

- 仮想仕事の原理、変分原理
    - 最速降下問題
    - 解析力学でハミルトニアンで議論
- 経路積分
    - 量子系の運動記述
    - （応用）ポリマーの形態エントロピー

シミュレーションの有効性

- 理想化した議論
  - 数学的モデルとの整合性
  - ポテンシャル場: 状態量、エネルギー
  - 熱力学的な平衡状態も仮定しやすい
- モデル化の条件や領域が明確
  - 境界条件: ノイマン、デリクレ、周期等
  - 拘束条件：NPT 等のアンサンブル
- シミュレーションの方法
  - MD：ニュートン力学で粒子化
  - 濃度場 SCF：ポリマー濃度場を密度汎関数

シミュレーションの有効性

逆に言えば、

実事象と合わないときは。

- 理想化のやり方が悪い
- モデル化の条件や領域が不適切
- シミュレーションの選択が良くない

物理モデリングとシミュレーション

最近のシミュレーションのトレンド

- 大規模計算（異なる階層を一気に）
- 詳細構造（フルアトミスティック）

大量の計算資源を必要とし、Project 化。

私のやりたいこと

- 注目する事象のターゲットを明確にした
- 的確な物理モデルの構築
- 容易に実行可能な安価なシミュレーション
    - 適正なレベルで粗視化必要十分な大きさのシステム

物理モデリングとシミュレーション

最近のシミュレーションのトレンド

- 大規模計算（異なる階層を一気に）
- 詳細構造（フルアトミスティック）

大量の計算資源を必要とし、Project 化。

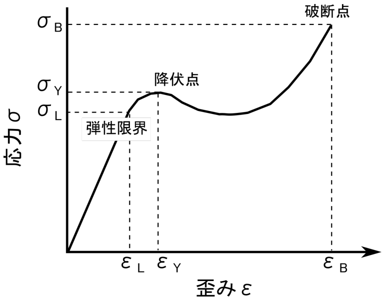
私のやりたいこと

- 注目する事象のターゲットを明確にした
- 的確な物理モデルの構築
- 容易に実行可能な安価なシミュレーション
  - 適正なレベルで粗視化必要十分な大きさのシステム

実事象とのバリデーションが重要

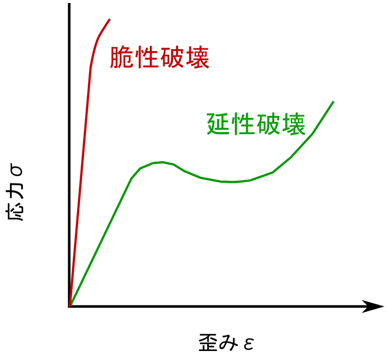
一般的な応力 - 歪み曲線

- 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。

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」

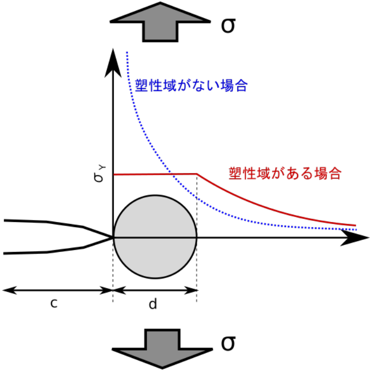
マクロとミクロをつなげると

- 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
  $\Rightarrow$ 先端での局所降伏
  降伏応力 σ_Y に反比例

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

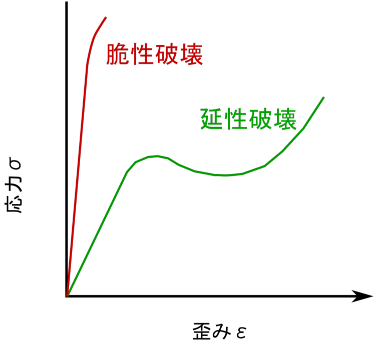


降伏挙動と破壊モード

ガラス状態の高分子材料では、

破壊のモード（巨視的）

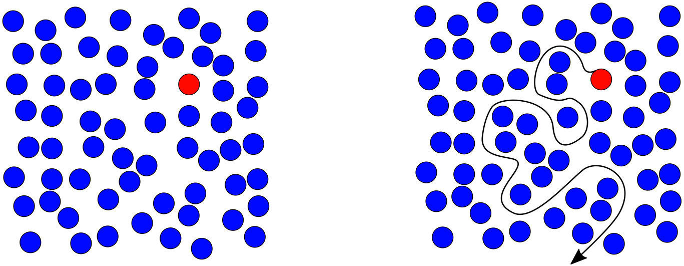
脆性破壊 ⇔ 延性破壊
脆性破壊は、降伏前にミクロなクラックが進展した破壊とも考えられる。



延性破壊モードにするために

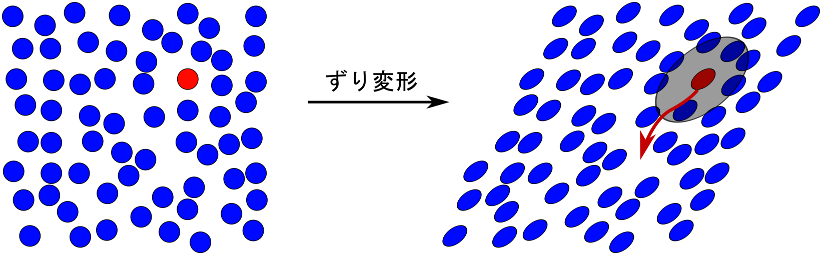
- 局所的な降伏が必須。
- クレイズのような局所的な破壊も含む
- 一般に、高分子材料の降伏は不可逆。

液体の微視的モデル



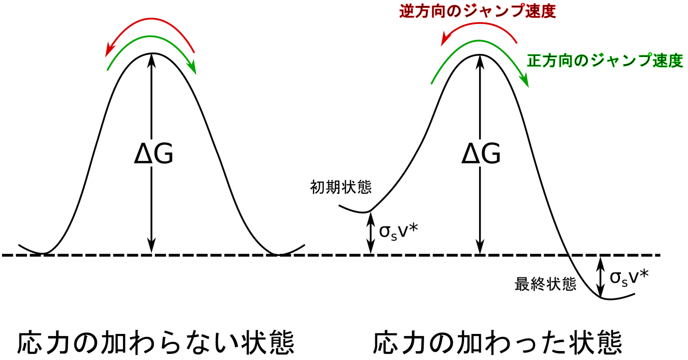
液体の中の一粒子の移動
（拡散現象）

変形付与時の粒子の移動

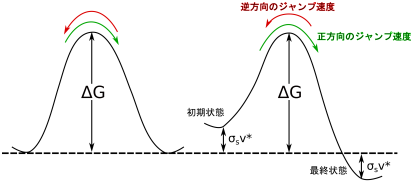


Eyring の流動モデル

- 活性化エネルギー（ΔG）の山を超えて、粒子が移動
- 応力がなければ、両方向の移動が同一
- 応力印加により、移動の不均一（流動）
- 応力に粒子が占める体積（のようなもの）v^* を乗じてエネルギーの次元



Eyring の流動モデル



応力の加わらない状態　　応力の加わった状態

$$R_0 = R_f = R_r = \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \qquad \begin{cases} R_f = \alpha k_B T \exp\left(-\dfrac{\Delta G - \sigma_s v^*}{RT}\right) \\ R_r = \alpha k_B T \exp\left(-\dfrac{\Delta G + \sigma_s v^*}{RT}\right) \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{1}{h}\frac{F^\ddagger}{F_0^\ddagger}$$

h はプランクの定数、$F^\ddagger, F_0^\ddagger$ は、それぞれ、励起状態及び基底状態の分子の分配関数

Eyring の流動モデル

応力 σ_s が印加された場合、
セグメント（体積 v^* ）の移動速度 R は、

$$
\begin{aligned}
R &= R_f - R_r \\
&= \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G - \sigma_s v^*}{k_B T}\right) - \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G + \sigma_s v^*}{k_B T}\right) \\
&= \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right) - \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\sigma_s v^*}{k_B T}\right) \\
&= \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \left\{\exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-\sigma_s v^*}{k_B T}\right)\right\} \\
&= 2\alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right)
\end{aligned}
$$

アンドレードの粘性式

印加応力が非常に小さいか、粒子が小さいとき、分母の熱ゆらぎに比べて分子が非常に小さいとみなせて、

$$\frac{\sigma_s v^*}{k_B T} \ll 1 \to \sinh(x) \simeq x$$

$$\therefore R \simeq 2\alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)\frac{\sigma_s v^*}{k_B T} = 2\alpha \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)\sigma_s v^*$$

上式中の R は単位時間あたりの粒子の移動量

そこで、R をずりせん断速度 $\frac{R}{v^*} = \dot{\gamma}$ とみなせば、

$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$ より

アンドレードの粘度式

アンドレードの粘度式である下式を得る。

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$$

これは、粘度が応力に依存しないというニュートン流動を表している。

ソフトマターの非線形性

印加応力が大きい、移動する粒子が大きい場合、

$$\frac{\sigma_s v^*}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow \exp(x)$$
$$\therefore\ R \simeq 2R_0 \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right)$$

となり、応力に依存した非線形性が生じる。

ソフトマターの非線形応答

一般に、高分子材料等を構成するセグメントは、
十分に大きな排除体積を有するので、非線形応答

降伏挙動のモデル

ミクロな降伏挙動のモデル

- 応力印加による局所的な流動
- Eyring の流動モデル
  - 活性化エネルギー（ΔG）の山を超えて、粒子が移動
  - 応力がなければ、両方向の移動が同一
  - 応力印加により、移動の不均一（流動）

降伏応力とせん断速度

移動速度 R を引っ張り変形速度 $\dot{\epsilon}$ とみなし、
$\dot{\epsilon}_0$ を定数として以下の関係が示せる。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{RT}\right)$$

$$\therefore\ \frac{\sigma_s}{T} = \frac{1}{v^*}\left[\frac{\Delta G}{T} + R\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right)\right] \propto \log\dot{\epsilon}$$

この関係は、ガラス転移温度以下での降伏値の挙動を記述できる。

マクロな降伏値との整合性

実測データとの整合

ポリカーボネートの降伏値のひずみ速度依存性を、各種温度で実測。
以下の関係が成立。

$$\frac{\sigma_s}{T} \propto \log \dot{\epsilon}$$

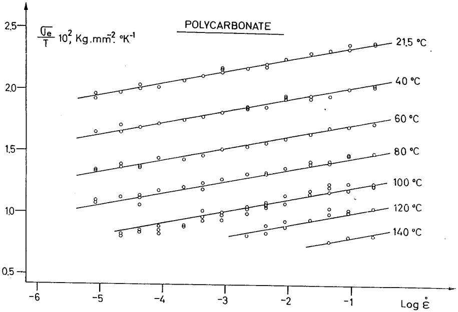


Fig. 1. Measured ratio of yield stress to temperature as a function of logarithm of strain rate ($\dot{\epsilon}$ in sec^{-1}). The set of parallel straight lines is calculated from eq. (1).

Bauwens-Crowet, C., Bauwens, J. C., & Homès, G.
"Tensile yield-stress behavior of glassy polymers."
Journal of Polymer Science Part A-2, 7(4), 735 (1969).

接着の統計モデル

- 接着状態の評価
  - 接着したサンプルに外力を印加し、破断する値を接着強度とする
  - その接着状態を最もよく表す荷重近傍で破壊し、その値の周辺に散らばる。
- 良好な接着状態
  - 凝集破壊モードの場合、比較的揃った値で破断する。
  - かつての原賀氏の実験結果によれば、その散らばり具合は正規分布かのように見える。←確率紙で判断
- この散らばりを誤差と考えれば左右対称での違和感はないが、
- 本当に対称で妥当なのだろうか？