

氏 名	成 澤 郁 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 2 年 9 月 7 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 3 9 年 3 月 東北大学工学部精密工学科卒業
学 位 論 文 題 目	ガラス状無定形高分子材料の破壊およびクレイズ現象に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 横堀 武夫 東北大学教授 渥美 光 東北大学教授 川崎 正 東北大学教授 梅屋 薫 東北大学教授 山口 格

論 文 内 容 要 旨

本研究は、ガラス状無定形高分子材料の変形と破壊過程におけるクレイズの影響とその発生および生長機構について実験的、理論的に研究したものである。

ガラス状高分子の破壊においては、その前駆的な過程でクレイズの発生と変形が伴う。このクレイズの形成は破壊におけるエネルギー吸収の役割を果たして、ガラス状高分子に強靱な性質を付与することに役立つが、逆に一度なんらかの原因でクレイズが先にガラス状高分子内部に形成された場合は、むしろ欠陥となり、強度を低下させる原因となることもある。したがってガラス状高分子におけるクレイズ現象について、その発生と生長機構を明らかにすることは、ガラス状高分子の工業材料としての用途を拓げ、また高強度の新しい高分子材料の開発のための基礎資料を提供するもので工業上重要である。またクレイズは、その発生の力学的条件、環境条件あるいは構造上の特徴より、ガラス状高分子の一種の局所的な破壊と塑性降伏の中間的な現象とみなされ

る点で、ガラス状高分子の破壊機構あるいは大変形機構を解明するためにも、クレイズ現象を追求することは学術上も重要である。

本研究においては、クレイズ現象の解明のために、材料強度研究における熱力学的、フラクトグラフィ的、破壊力学的立場と確率過程論、速度論および核生成論等の巨視的、微視的立場より研究を行なったもので、従来の高分子材料研究の分野ではほとんど試みのなかったアプローチも含み、今後の高分子材料研究に対して新しい手段を提供するものである。本研究の概要は次の通りである。

第1章「緒論」においては高分子材料の破壊機構についての従来の研究諸結果を考察し、本研究の意義と目的を明らかにした。

第2章「ガラス状高分子の破壊におけるクレイズの影響に関する研究」においては、ガラス状高分子の巨視的なぜい性破壊挙動に対するGriffith-Orowanの破壊条件式の適用性とそのときの問題点の基本的な考察を行ない、ガラス状高分子の中で代表的なポリカーボネイト、ポリスチレンおよびポリメチルメタクリレートに対するGriffith条件式の適合性をひずみ速度とクレイズの関連で検討した。その結果、塑性変形に費されるエネルギーを含むこれらのガラス状高分子の破壊表面エネルギーの値は、いずれについてもひずみ速度の増加につれて減少することが示され、ポリカーボネイトについては、ぜい性-延性破壊の転移点があることが明らかになった。さらにこれらの結果をそれぞれのガラス状高分子の粘弾性的な特性と関連して説明することができた。また、クラック先端にクレイズを発生させたときとクラックのみのときの破壊表面エネルギーの比較を示した表1に明らかのように、破壊表面エネルギーの大半がクレイズの形成のために費

表1. クレイズの生成に費されるエネルギーの割合

Polymer	Observed Surface Energy $\times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2$		Ratio %
	Normal	Precreazed	
Polymethyl methacrylate	5.6	3.5	38
Polycarbonate	10.5	5.9	56
Polystyrene	4.9	2.6	47

されることが明らかであり、さらに破壊までにクレイズの変形に費されるエネルギーを考慮すれば破壊表面エネルギーの80~90%がクレイズのために費される結果を得た。このようにガラス状高分子の破壊における塑性変形がクレイズの形成と変形であり、また合せてクレイズの発生がGriffith欠陥の生成であり破壊の前駆的な役割を果すことを明らかにした。

第3章「フラクトグラフィ法によるガラス状高分子の破壊過程の研究」においては、ポリメチ

ルメタクリレートについてフラクトグラフィ的な立場より破壊過程を追求したものであり、ひずみ速度とクレイズの影響を特に破壊面の示す干渉色および形態に着目して、光学顕微鏡、干渉顕微鏡および電子顕微鏡による種々の観察を行なった。その結果、破壊面の示す干渉色と形態の特徴より、破壊の進行に沿って破壊の過程が三領域に区別できることを示し、さらにこの領域は破壊におけるクラックの進行速度と対応できることを明らかにした。また破壊開始点に近い鏡面領域とよばれる領域が典型的なクレイズ構造であることも明らかにした。さらに破壊におけるひずみ速度の増加が破壊開始点近傍の十分なクレイズ構造の形成を困難にするために、塑性変形として費されるエネルギーを減少させ、その結果として破壊強度を減少させるなどの前章におけるクレイズおよびひずみ速度の影響に関する諸結果をフラクトグラフィ的な立場より裏づけることができた。

第4章「ガラス状高分子のクラックまわりにおけるクレイズ、塑性変形およびクラック伝播に関する研究」においては、ポリカーボネイトを用いて非線形破壊力学の解析の基礎となるクラック先端の塑性変形領域の形状、大きさ、クレイズ発生の状態およびクラックの伝播開始条件について検討した。

その結果、クラック先端には負荷開始後ごく初期にまずクレイズが発生し、その周囲にはせん断変形帯が形成される。さらに応力を増すとクレイズ中をクラックが容易に伝播し、クレイズ変形帯の先端で一旦停止する。このときせん断変形による塑性領域はさらに生長を続けるが、その形状はダグデルモデルで計算されるよりも長さは小さく、開口は大きくなることが明らかになった。また、定負荷応力下における安定クラック伝播距離と塑性領域の長さは強い相関があり、負荷応力をパラメーターにして一義的に定まることが明らかになった。

第5章「ガラス状高分子の圧縮破壊におけるクレイズの影響に関する研究」においては、特にガラス状高分子が工業的に実際に応用される場合のボルト、リベットなどによる機械的締結の場合のモデルとして、ポリスチレンを用いて剛体スタンプによる局部的圧縮変形を行ない、このときのクレイズと破壊の関係について検討した。その結果、「押え締結」および「通し締結」にそれぞれ相当する片面スタンプ圧縮および両面スタンプ圧縮共にスタンプ周囲に放射状のクレイズと試験片内部に斜めに向う変形帯が生じ、圧縮応力が高くなるにつれクレイズは試験片内部に向かって生長し、これらのクレイズの一つにクラックが発生し破壊に至ることを明らかにし、前章までの諸結果と合せてクレイズ現象がガラス状無定形高分子の破壊と密接な関係を有することを明らかにした。

第6章「クレイズ発生機構に関する研究」においては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネイトおよびポリスチレンを用いて種々の環境下におけるクレイズ発生機構について巨視的および微視的な立場より研究した。

まず、章の前半ではポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネイトについて、同一条件下における多数個の試験片に最初に現れるクレイズの発生時間の変動に着目して、確率過程論による解析を行なった。その結果、いずれの試料についてもクレイズ発生時間の頻度分布は対数正規分布あるいは指数分布の形状を示し、その著しい変動は、決して実験的な誤差などに基づくものではなく、クレイズ発生現象に本質的なものであることを明らかにした。また、この結果より得られるクレイズ発生確率は、たとえばポリメチルメタクリレートについては図1に示すようになり、物理的にはクレイズ発生過程が応力依存型の速度過程として理解されることを明らかにした。続いて章の後半では、ポリカーボネイトを選び、クレイズ発生時間の応力、温度および環境剤依存性を実験的に詳しく求め、速度過程としてのクレイズ発生過程の解析を、活性化エネルギー、活性化体積、頻度係数などのパラメーターを巨視的な降伏現象のパラメーターとの比較検討を通じて行なった。この結果降伏の活性化エネルギーが70~80 Kcal/molに対してクレイズ発生のはそれは約16 Kcal/molとなることにも明らかのように、クレイズ発生過程が巨視的な降伏と異なる素過程を有し、これらの現象より低エネルギーの分子変形によるものであることを示すことができた。さらに続いてクレイズ発生における環境の影響を明らかにするために、ポリスチレンとポリカーボネイトのクレイズ発生応力を種々の有機薬剤中で求めた。

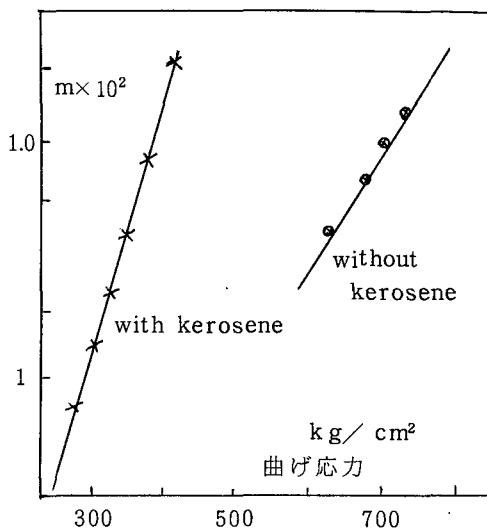


図1. クレイズ発生確率 m の応力依存性

その結果、極性基を有し、また極性基のない場合でも分子量の大きな、すなわち「ぬれにくい」「拡散しにくい」環境剤ほどクレイズ発生に必要な応力を増加させ、クレイズ発生促進効果が低下することを明らかにした。またこのときクレイズ発生促進効果を溶解度パラメーターによって説明できることも示した。また、さらに速度過程としてみた環境剤の作用は、活性化エネルギーの変化よりも活性化体積の増加となってクレイズ発生を促進させることを明らかにした。

第7章「クレイズ生長機構に関する研究」においては、ポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネイトについて、切欠きの先端に発生するクレイズの生長挙動を検討した。その結果、切欠き先端に発生したクレイズは切欠き先端周辺部の最小主応力方向に沿って生長し、その生長速

度は図2に示すように生長直後に大きく、次いで最初の切欠きの大きさと負荷応力によって決る応力拡大係数(K_0)の大きさに応じて次第に定速生長に変わるかあるいは生長停止を示すことを明らかにして、これらの部分を除けば生長長さが時間の指数則、 $X = mt^n$ (ただし X は t 時間後の生長長さ)で表わされることを示した。ここで m は応力拡大係数に比例して増加する定数で、指数 n はガラス状高分子の種類と環境剤の種類に依存し、相互の親和性が大きくなるにつれて0.5に近づく、また、この結果の微視的な機構は、環境剤が切欠き先端の塑性領域に生じたクレイズ内部のマイクロボイド構造を通して侵入することによってクレイズ先端で絶えず新しいクレイズを発生させる

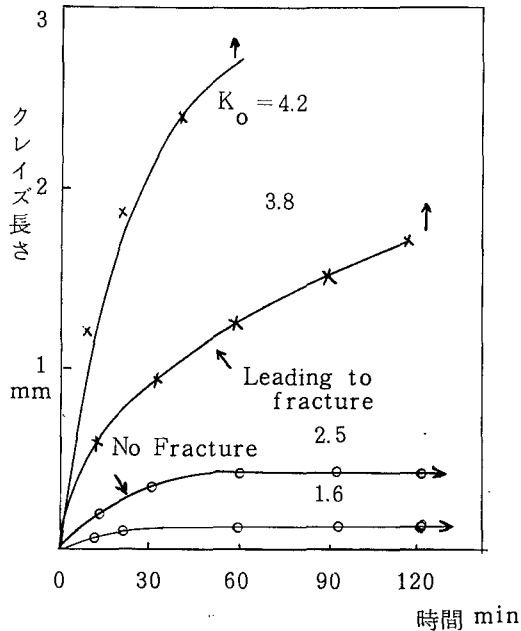


図2. クレイズ生長曲線 (ポリメチルメタクリレート)

ることにより生長を続けるものであることを明らかにした。したがって、その生長速度が環境剤のマイクロボイドを通して流入する速度により支配され、さらに環境剤とガラス状高分子の親和性が低下するにつれて、クレイズ先端における環境剤の吸着あるいはクレイズ発生に内在する遅れを考慮しなければならず、親和性が低下するにつれて指数が小さくなる前述の結果が説明できた。

第8章「疲労によるクレイズの発生および生長に関する研究」においては、高応力拡大係数、低応力拡大係数のくり返し負荷によりポリメチルメタクリレートの切欠き先端に発生するクレイズあるいはクラックの生長挙動について検討した。その結果、高応力拡大係数範囲のくり返しにより、環境剤のない場合はクレイズの発生ではなく、クラックが発生して急激な生長を示し、巨視的な破壊をもたらすことを明らかにした。一方、環境剤のある場合には、まずクレイズが先に発生して生長し、巨視的な破壊を示す前にクレイズの一部よりクラックが発生して急激に生長することを明らかにした。また、温度の異なるエタノールおよびn-ヘキサン中における低応力拡大係数範囲のくり返しによる生長曲線の比較あるいはフラクトグラフィ法による観察の結果、環境剤の親和性が小さい場合にはクレイズよりクラックが発生しやすく、また、クレイズが先に発生してもやはりその一部よりクラックが発生してこの過程を交互にくり返し生長することも明らかにした。さらにこの場合の生長が前章と同様に指数則、 $X_{\text{cycle}} = AN^1$ (X_{cycle} はN回のく

り返しによる生長長さ) で表わされることを示した。ただし、 A は応力拡大係数と共に増加する定数であり、指数 1 は環境剤の種類と温度によるが一般に 1 より小さい値であった。また、これらの結果をくり返し毎のクレイズの発生を律速段階と考えた核生成論によって、その微視的機構を説明することができた。

第 9 章「結論」では以上の結果を総括した。

審査結果の要旨

ガラス状無定形高分子材料の巨視的破壊にいたる前の大変形領域内に多くのボイドを有する配向分子相組織が発生し、これはクレイズとよばれている。しかし、クレイズと破壊機構との関連性はいまだ究明されていない。

本論文はガラス状高分子材料の破壊過程においてクレイズ現象が破壊の前駆的過程であることなどクレイズの破壊に対する役割や、クレイズの発生機構および成長機構を実験的および理論的に解明したものである。

全文は9章からなる。第1章は緒論であり、本問題に関する従来の研究結果と本研究の目的・意義を述べている。

第2章では脆性破壊における破壊有効表面エネルギーの80～90%がクレイズの形成とその変形に費されること、さらにこのエネルギーに対するひずみ速度の影響を明らかにしている。

第3章ではフラクトグラフィ的研究によって、脆性破壊過程が三段階に区別されることをしめし、破壊起点近傍の鏡面領域がクレイズ構造であることを明らかにし、さらにこれにより、第2章でもとめたひずみ速度と破壊強度との関係を説明している。

第4章はき裂先端の塑性領域の大きさ、形状や、その中に発生するクレイズとき裂伝播との関係をしらべたもので非線形破壊力学的解析の基礎資料を与えている。

第5章はボルトなどによる締結に関連して、圧縮破壊実験におけるクレイズの影響をしらべたものである。圧縮応力が高くなるにしたがってクレイズは試片内部に向かって成長し、この先端にき裂が発生して最終破壊にいたることを明らかにしている。

第6章ではクレイズの発生機構について実験を行い、確率過程論および速度過程論的に解析しており、その発生機構に及ぼす環境剤の効果をも明らかにしている。

第7章は切欠き先端に発生するクレイズの成長機構をしらべたものであり、先ず環境剤がクレイズ内部のマイクロボイド構造を通して流入することによってクレイズの先端につぎつぎに新しいクレイズを発生させることを明らかにし、ついでその成長挙動におよぼす応力拡大係数の影響や環境剤とガラス状高分子との親和性の影響を究明している。

第8章は繰返し応力によるクレイズの発生および成長挙動をしらべたものである。成長については環境剤の流入過程ではなく、クレイズ発生過程を律速過程と考えて核生成論によって説明できることをしめしている。

第9章は結論である。

以上要するに，本論文は，ガラス状無定形高分子材料の破壊およびクレイズ現象に関して，種々のアプローチによる研究を行って，ガラス状高分子材料の工業材料としての用途の拡大，また高強度の高分子材料の開発のための多くの重要な基礎的知見を提供したものであり，機械工学ならびに材料強度学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。