

# 第13回 機械特性

## 固体物質中の結合解離を中心に

13.1 力を固体の物質に印加するとどうなるのか

13.2 弾性変形

13.3 結晶の欠陥

13.4 塑性変形

13.5 ファンデルワールス相互作用

13.6 樹脂の変形と破断

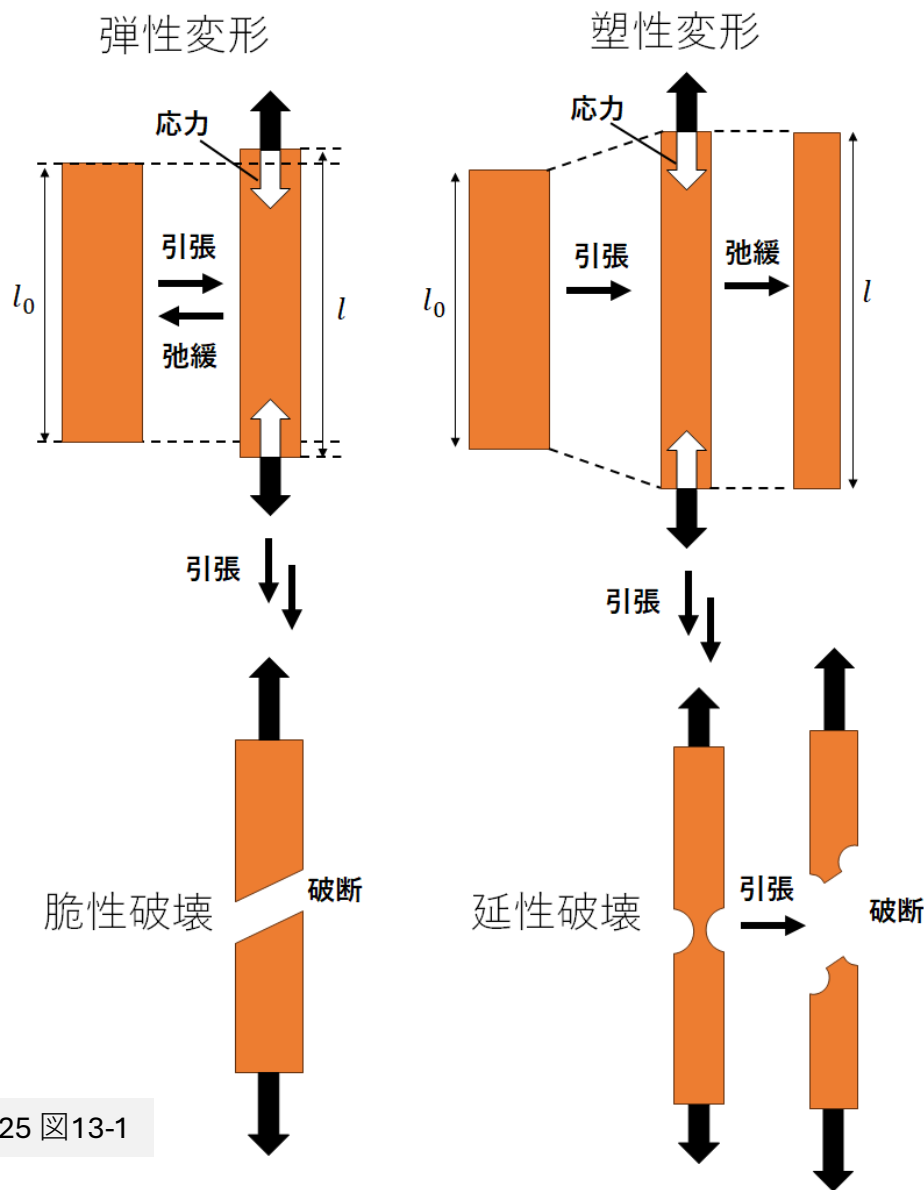
〔発展〕 自己修復材料

〔発展〕 形状記憶材料

昭和30年代に登場したキッチンスケール（計り）は、重量に応じて電流が変わる物質が使われている。どのような物質かを考えてみよう。



# 13.1 力を固体の物質に印加するとどうなるのか



(内島, 水田, 『応用物性化学』  
(朝倉書店), p.1 (1994))

$$\text{ひずみ } \varepsilon \equiv \frac{l - l_0}{l_0}$$

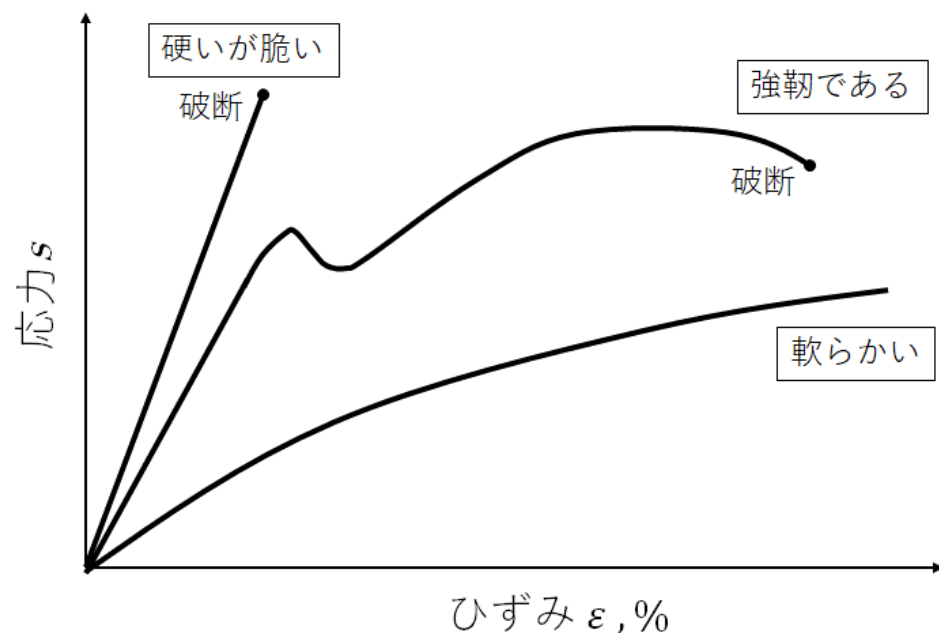
$$\text{応力 } s \equiv \frac{P}{A}$$

$$\left[ \begin{array}{l} l_0: \text{初期長さ} \\ l: \text{引張時の長さ} \\ P: \text{荷重} \\ A: \text{断面積} \end{array} \right]$$

# 固体の物質の硬さをあらわす2つの曲線

## ひずみ-応力曲線

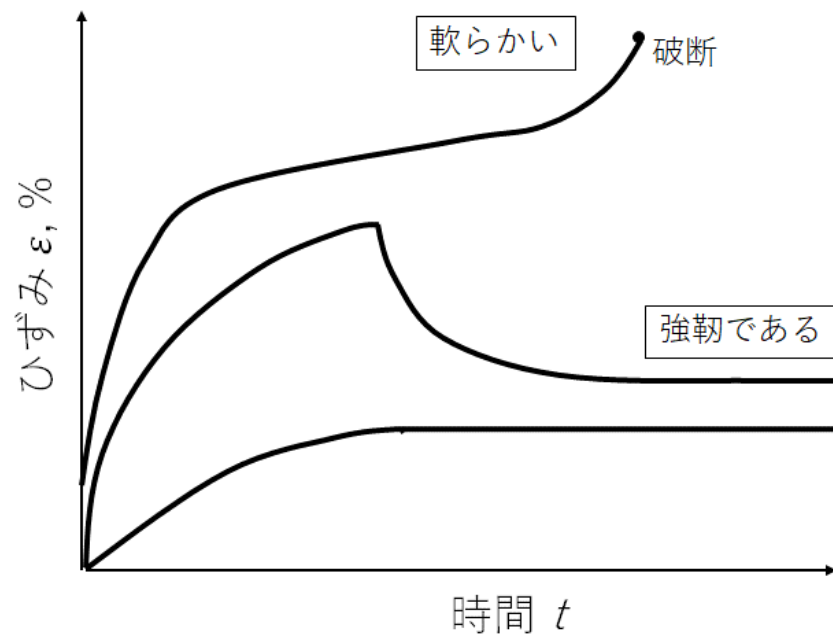
引張長さを増大させては平衡になったときの応力を測定したグラフ



物性化学ノート2025 図13-2

## クリープ曲線

重量が一定の重りで引っ張ったときのひずみの経時変化のグラフ



物性化学ノート2025 図13-3

# 13.2 弾性変形

系に力が発生するので  
定圧過程とはみなさない

応力 $s$ のひずみ $\epsilon$ 依存性 (等温で定積過程であるとする)

$$s = \underbrace{\frac{1}{V} \left( \frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)_T}_{\text{バネ弾性}} - \underbrace{\frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_T}_{\text{エントロピー弾性 (→後述)}}$$

$U$ : 内部エネルギー  
 $V$ : 体積  
 $S$ : エントロピー  
 $T$ : 温度

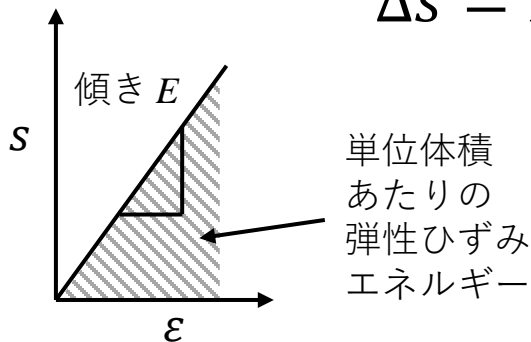
バネ弾性 エントロピー弾性 (→後述)



ほとんどの固体物質の応力は、初期のひずみに対して比例する

物性化学ノート2025 p.4欄外

$$\Delta s = E \Delta \epsilon \quad \text{比例定数 } E: \text{ヤング率}$$



$$U_e = \int_0^\epsilon s d\epsilon = \frac{1}{2} E \epsilon^2 \quad \rightarrow \quad \text{フックの法則}$$

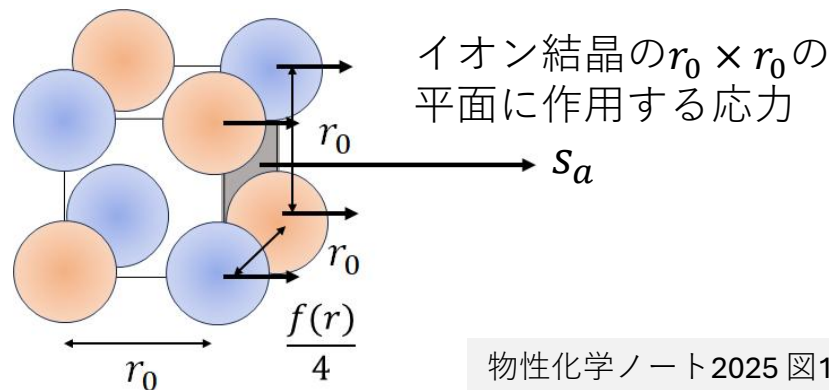
ヤング率(大) ← ————— → ヤング率(小)

セラミックス・イオン結晶  
強靱な樹脂  
共有結合結晶

> 合金 > 金属 > 樹脂  
分子性結晶 > ゴム



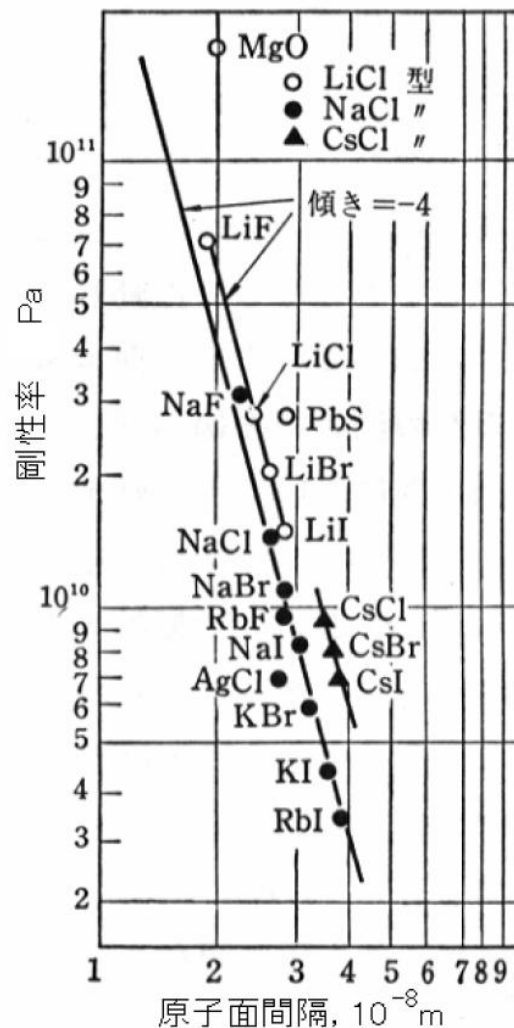
# セラミックスやイオン結晶のヤング率



物性化学ノート2025 図13-4

$$E = \left( \frac{ds_a}{d\varepsilon} \right)_{r=r_0} = \left( \frac{ds_a}{dr} \cdot \frac{1}{d\varepsilon} \right)_{r=r_0} = \frac{q_1 q_2 e^2 (n-1)}{4\pi \varepsilon_0 r_0^4}$$

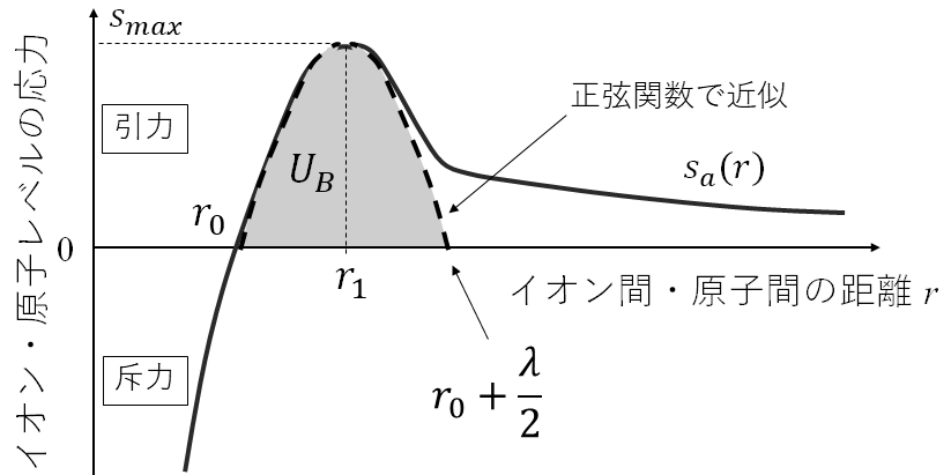
- $r_0$ : イオン間の平衡時距離
- $q_1$ : 陽イオンの価数
- $q_2$ : 陰イオンの価数
- $e$ : 電気素量
- $\varepsilon_0$ : 真空の誘電率
- $n$ : 自然数



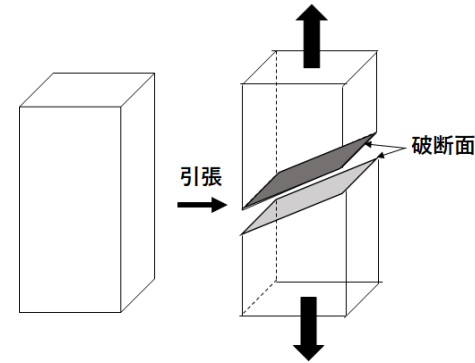
(<http://www.cis.kit.ac.jp/~morita/jp/class/EleEngMats/4.pdf>)

# 脆性破壊時の最大応力 $s_{max}$ の理論強度

物性化学ノート2025 図13-5



物性化学ノート2025 p.6欄外



力で考える

$$s_a = s_{max} \sin\left(\frac{2\pi\Delta r}{\lambda}\right) \sim s_{max} \frac{2\pi\Delta r}{\lambda}$$

$$\Rightarrow s_{max} \sim \frac{E}{2\pi}$$

エネルギーで考える

$$U_B = \int_{r_0}^{r_0+\lambda/2} s_{max} \sin\left(\frac{2\pi(r-r_0)}{\lambda}\right) dr = \frac{s_{max}\lambda}{\pi}$$

$$\Rightarrow s_{max} = \sqrt{\frac{E\Gamma}{r_0}} \quad (\Gamma: \text{界面エネルギー})$$

実際の結晶は、引張試験での破断時の最大応力  $s_{max}$  において、ヤング率などから見積もられる荷重よりも **著しく小さい荷重で破断** するため、そもそもイオンや原子が一樣に引き離されることが破断の本質ではない。

# 界面（自由）エネルギー

界面での表面積が増える分だけ系が不安定となると考える指標

単位面積当たりの界面エネルギー $\Gamma$ と表面積 $A$ を用いて、光、電気・磁気、化学反応は関係がないとすると、界面を変化させる系の内部エネルギー変化量は

$$dU = -pdV + TdS + \Gamma dA$$

(第1回で説明)

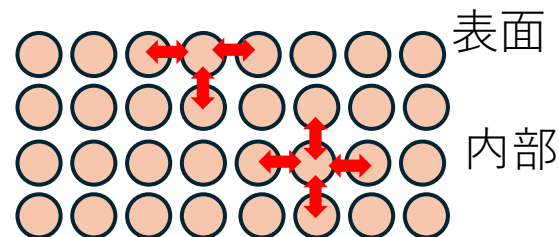
系の表面とその内部それぞれについて

$$dU = dU_{surf} + dU_{bulk}$$

$$dS = dS_{surf} + dS_{bulk}$$

となり (*surf*は表面, *bulk*は内部を表す添え字とした)  $U_{surf}$  と  $S_{surf}$  は表面積 $A$ に比例するとみなせる (それぞれの比例定数 $U_S^\Gamma, S_S^\Gamma$ とする)

$$\Rightarrow \Gamma = U_S^\Gamma - TS_S^\Gamma$$



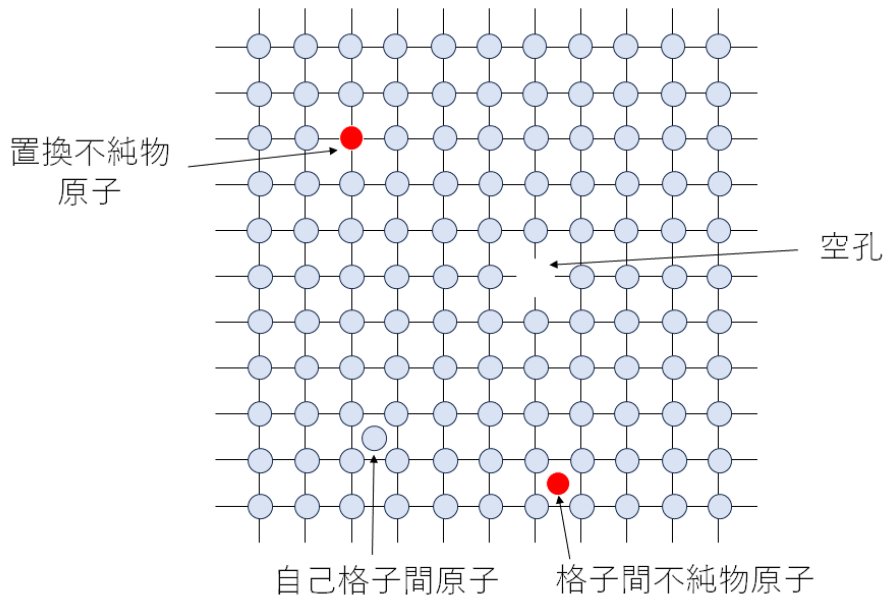
物性化学ノート2025 p.6欄外

表側にある原子や分子は、内部にあるそれらほど引力的な相互作用の寄与がないために不安定である

界面エネルギーとは、界面の単位面積あたりのヘルムホルツ自由エネルギー

# 13.3 結晶の欠陥

点欠陥：原子やイオンの局所的な配置の乱れ。熱力学的に安定である。



$M$ 個の原子と $n$ 個の空孔が結晶内の $(N+n)$ 個の格子点に配置される平衡時の空孔濃度

$$C_V = \frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{k_B T}\right)$$

- $\Delta S_v$ : 空孔周りの原子の振動状態変化に伴うエントロピー変化量
- $\Delta H_v$ : 点欠陥を1箇所生じて原子が表面に配置されるに必要な生成エンタルピー
- $k_B$ : ボルツマン定数
- $T$ : 温度

物性化学ノート2025 図13-6

応力 $s$ がかかっている時の空孔濃度の増分 $\Delta C_V$ は、

$$\Delta C_V \sim \frac{s\Omega}{k_B T} C_V \quad \left[ \Omega: \text{空孔の体積} \right]$$

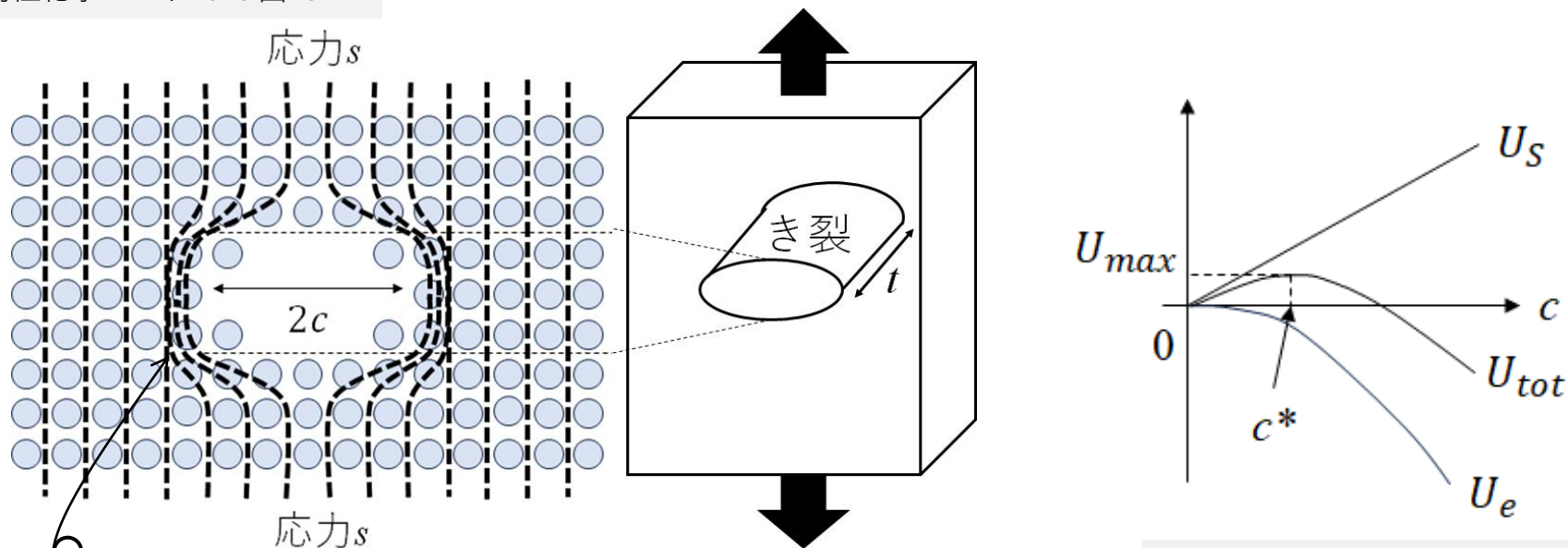
荷重をかけた固体の物質では、応力による原子のひずみで空孔濃度が増大



# き裂の不安定成長

き裂（またはクラック）：局所的に空孔の濃度が高くなった箇所

物性化学ノート2025 図13-7



物性化学ノート2025 p.10欄外

き裂の空間にかかる全エネルギー  $U_{tot}$

= 減少する弾性エネルギー  $U_e$  + 発生した界面エネルギー  $U_s$

→ 固体にかかる応力  $s$  が  $s_f$  を超えると ( $U_{tot}$  が  $U_{max}$  を超えることに相当)、  
き裂は自発的に広がり、その空間にき裂がいきわたって固体が破断する

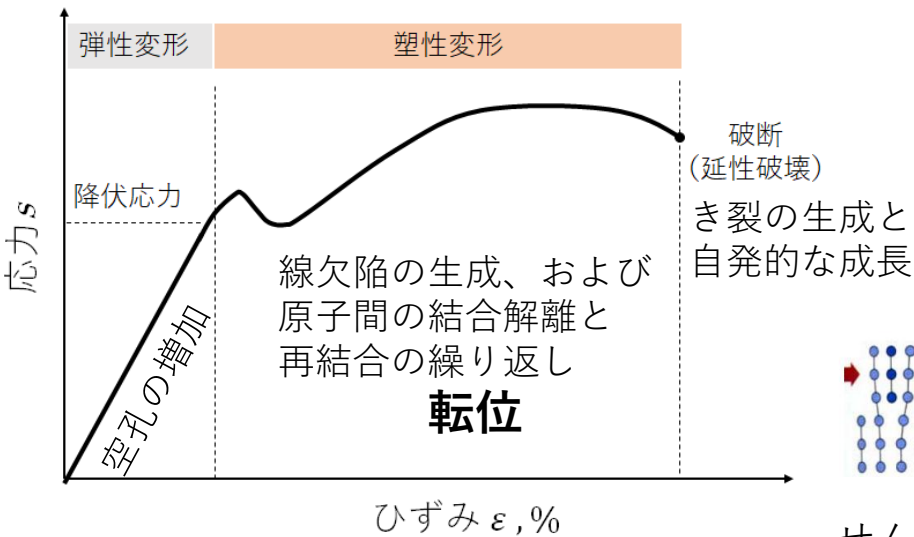
→ 導出された  $s_f$  は実験で計測された破断時の最大応力に近い

# 13.4 塑性変形

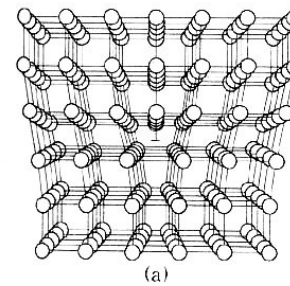
ひずみで貯蓄された弾性エネルギーが原子や分子レベルの運動によって消費された結果、固体が目に見えるほどに変形する現象

物性化学ノート2025 図13-8

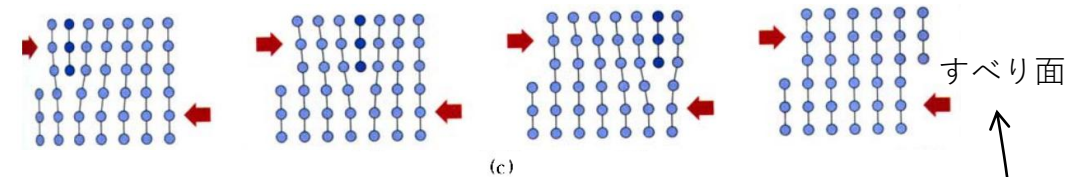
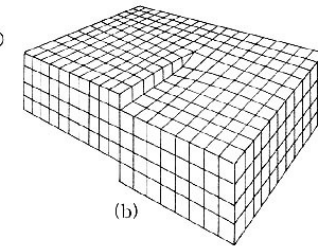
物性化学ノート2025 p.10欄外



刃状転位



らせん転位

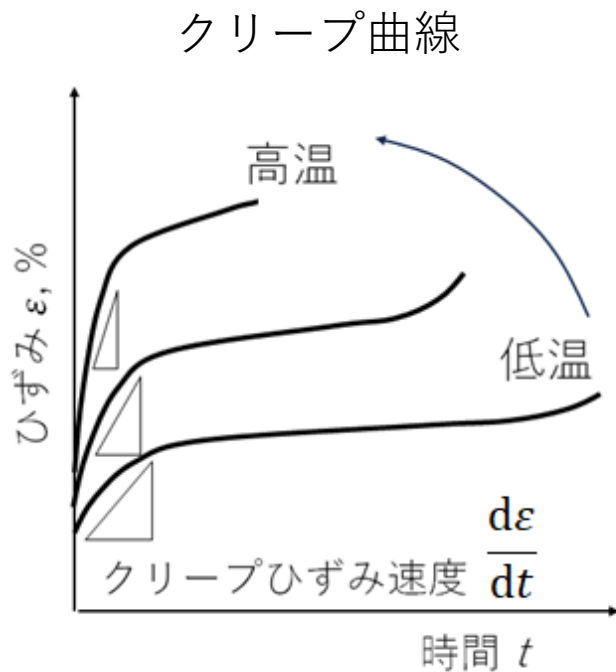


せん断応力による刃状転位での原子の移動の様子

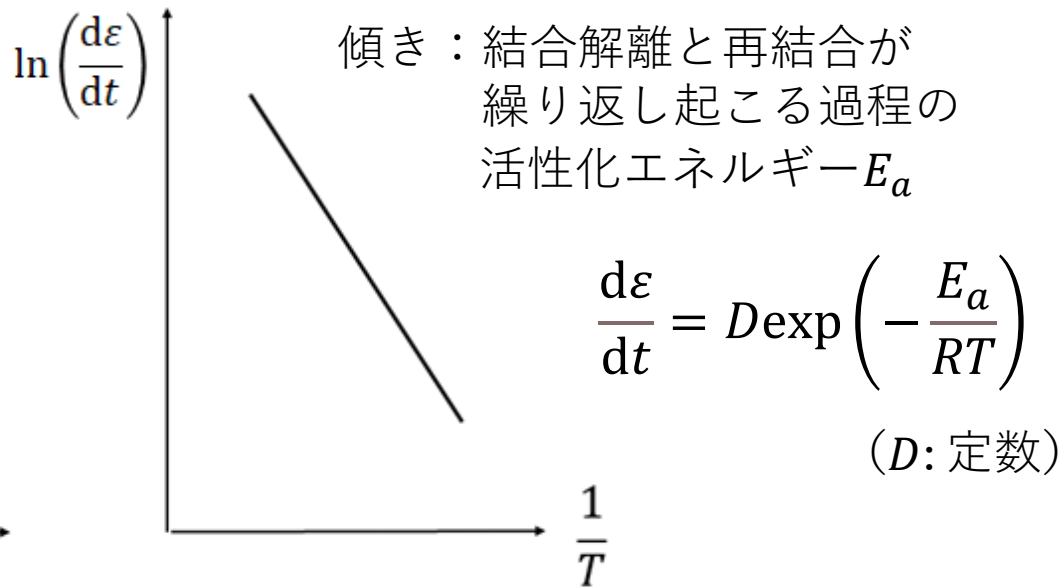
原子間の結合が解離しても（き裂をつくらずに）すぐに隣接の原子に再結合でき、それが応力の方向（引張試験での破断面はせん断応力の方向に平行であるので、せん断応力を考える）に繰り返され、すべり面が形成される

# 固体の物質の硬さと粘り強さは相反する性質である

物性化学ノート2025 図13-9



アレニウスプロット (第2回で説明)



活性化エネルギー⊙ → 塑性変形しやすい = 粘り強い

活性化エネルギー⊕ → 硬く塑性変形しにくく, 脆くて脆性破壊しやすい

# 13.5 ファンデルワールス相互作用

分子性結晶や樹脂・・・ヤング率が低く、塑性変形しやすい材料。  
分子間や高分子間に引力的な相互作用がはたらいっている

(ファンデルワールス相互作用)

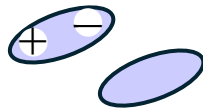
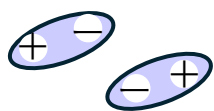
$$= \left[ \begin{array}{c} \text{双極子-双極子} \\ \text{相互作用} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{双極子-誘起双極子} \\ \text{相互作用} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{誘起双極子-誘起双極子} \\ \text{相互作用} \end{array} \right]$$

(ケーソム相互作用, 配向力)

(デバイ相互作用, 誘起力)

(ロンドン分散力)

長距離では  
共有結合より  
強い相互作用



$$-\frac{2}{3k_B T} \left( \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^6}$$

$$-\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2 r^6}$$

$$-\frac{3}{2(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

様々な分子のファンデルワールス相互作用<sup>1)</sup>

分子	各相互作用の寄与/kJ mol <sup>-1</sup>			双極子 モーメント/D	分極率 <sup>3)</sup> / 10 <sup>-25</sup> cm <sup>3</sup>	イオン化 ポテンシャル eV <sup>4)</sup>
	配向力 <sup>2)</sup>	誘起力	分散力			
Ar	0	0	0.75	0	16.4	15.76
CH <sub>4</sub>	0	0	1.49	0	26.0	12.51
HCl	0.18	0.09	1.56	1.109	26.3	12.75
HI	0.01	0.03	5.42	0.448	54.4	10.39
NH <sub>3</sub>	0.57	0.14	0.92	1.472	22.6	10.16
H <sub>2</sub> O	1.43	0.15	0.48	1.855	14.7	12.61

<sup>1)</sup> 真空中, 分子間距離 4 Å, <sup>2)</sup> 温度 293 K, <sup>3)</sup> 分極率体積  $\alpha/4\pi\epsilon_0$

<sup>4)</sup> 1 eV = 1.6022 × 10<sup>-19</sup> J

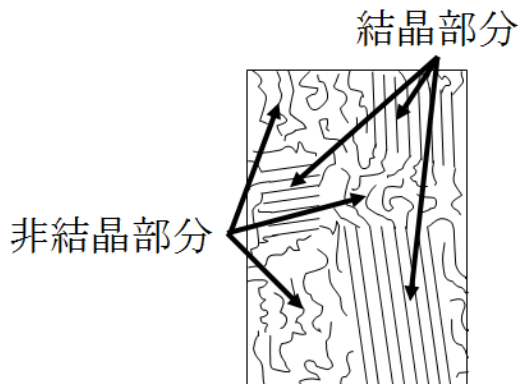
(菅原, 村田, 堀, 『超分子の化学』, 裳華房 (2013))

物性化学ノート2025 図13-10

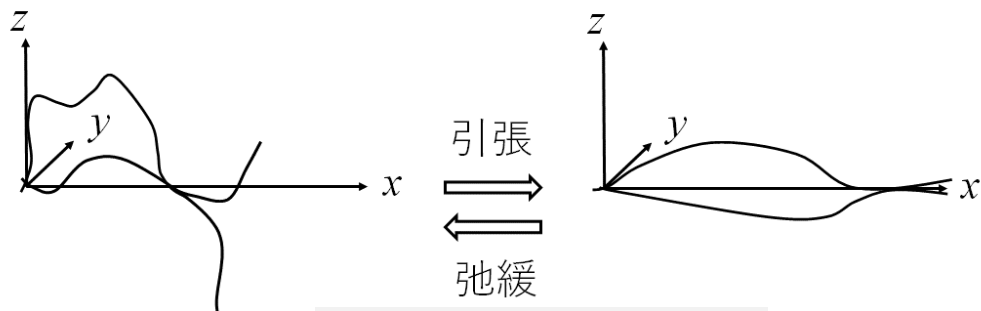


$r$ : 分子1,2の重心間距離  
 $\mu_1, \mu_2$ : 分子1,2の双極子モーメント  
 (分子そのものの分極)  
 $\alpha_1, \alpha_2$ : 分子1,2の分極率  
 (外部電場に比例して生じる  
 分極の比例定数)  
 $I_1, I_2$ : 分子1,2のイオン化エネルギー  
 $T$ : 温度  
 $k_B$ : ボルツマン定数  
 $\epsilon_0$ : 真空の誘電率  
 $\epsilon_r$ : 比誘電率

# 13.6 樹脂の変形と破断



物性化学ノート2025 図13-16



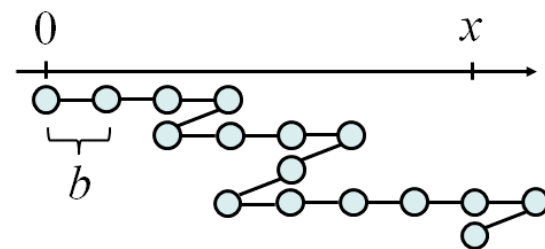
物性化学ノート2025 図13-17

樹脂中（特に非結晶部分）で高分子は不規則な運動ができる：ミクロブラウン運動

1次元でみたときの高分子の一端が点 $x$ にある確率 $P(x)$

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi nb^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2nb^2}\right) dx$$

$b$ : セグメント長  
 $n$ : 高分子のセグメントの個数



物性化学ノート2025 p.18欄外

3次元でみたときの高分子の一端が距離  $r \sim r+dr$  にある確率 $P(r)$ （第2回で説明）

$$P(r)dr = \left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2nb^2}\right) dr$$



# 樹脂の変形と破断の続き

このときの高分子のエントロピー $S$  (第1回で説明)

$$S = k_B \ln P(r) = -\frac{3k_B r^2}{2nb^2} + (\text{定数})$$

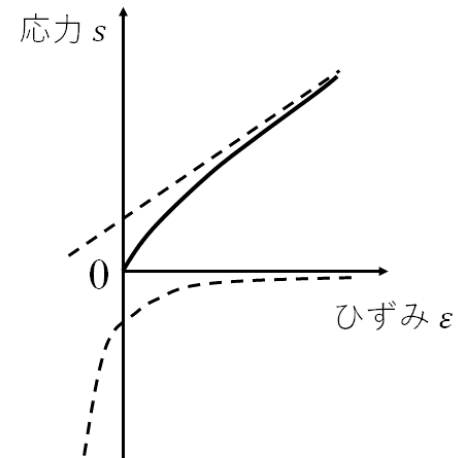
からみ合い箇所 (または架橋点) の間にある高分子の $i$ 番目のセグメントの位置 $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ が延伸によって $\vec{r}_i' = (\varepsilon^*_x x_i, \varepsilon^*_y y_i, \varepsilon^*_z z_i)$ に移動したときの高分子のエントロピー変化量 $\Delta S_t$  (からみ合い箇所が $m$ 個あるとして)

$$\Delta S_t = -\frac{k_B m}{2} \left( \varepsilon^{*2} + \frac{2}{\varepsilon^*} - 3 \right)$$

エントロピーによる応力への寄与は、エントロピー弾性であり、

$$\begin{aligned} s &= -\frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_T = -\frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon^*} \right)_T \left( \frac{\partial \varepsilon^*}{\partial \varepsilon} \right)_T = \frac{mk_B T}{V} \left( \varepsilon^* - \frac{1}{\varepsilon^{*2}} \right) \\ &= \frac{mk_B T}{V} \left( (\varepsilon + 1) - \frac{1}{(\varepsilon + 1)^2} \right) \end{aligned}$$

エントロピー弾性が寄与する応力は温度に比例する  
→ ゴムを昇温すると応力が増大し、ヤング率が大きくなって硬くなり、ゴム全体は縮む

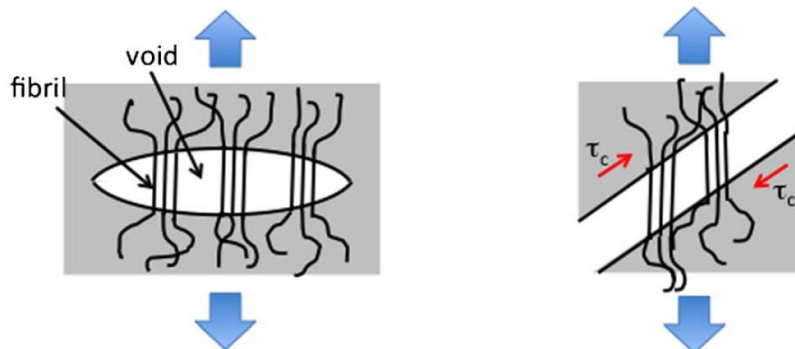


物性化学ノート2025 p.20欄外

樹脂やゴムの破断ではラジカルが生じることが多い

分子間のファンデルワールス相互作用だけでなく分子内の共有結合も解離する

破断の律速段階は、き裂をまたぐ高分子の主鎖（C-C結合）の結合解離

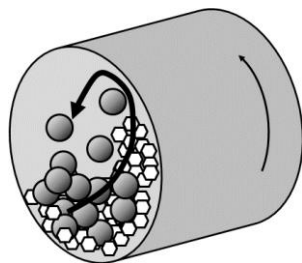


物性化学ノート2025 図13-19

(新田晃平, 高分子論文集, 73, 281-293 (2016))

実際には、主鎖ではない官能基の結合解離による不對電子の発生 → 主鎖の切断

⇒ ラジカルを活用できる点で、環境負荷の高い有機溶媒の使用量を極力抑える新たな有機反応場として注目



物性化学ノート2025 p.21欄外

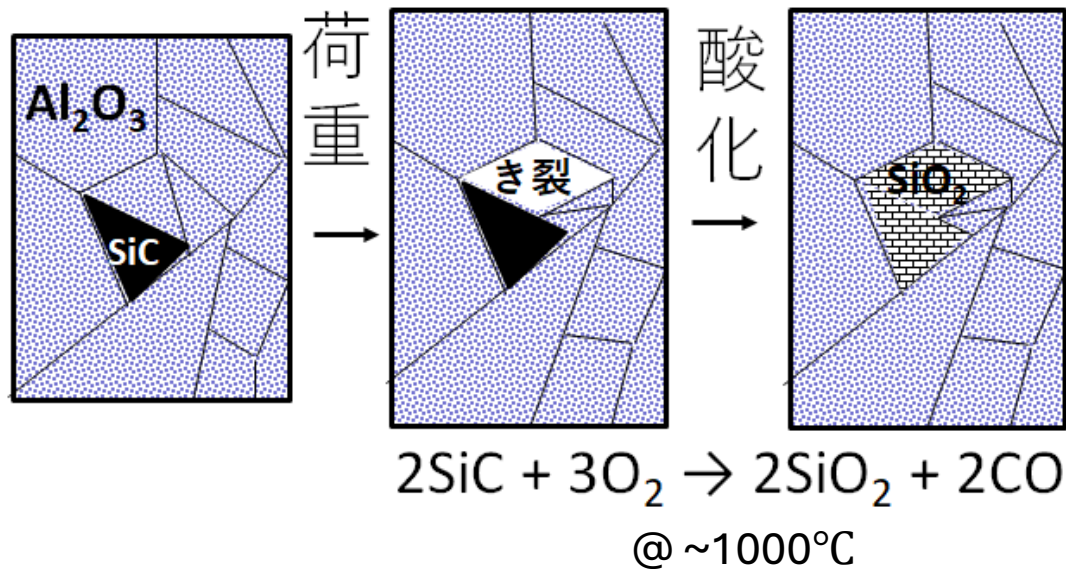
ボールミルなどの  
粉碎・展延・攪拌装置  
による固相反応の開発

# 〔発展〕 自己修復材料

硬くて、そして粘り強いという機械特性を保持できる固体の物質の実現

→ き裂ができて修復する材料の開発

自己修復セラミックスの例

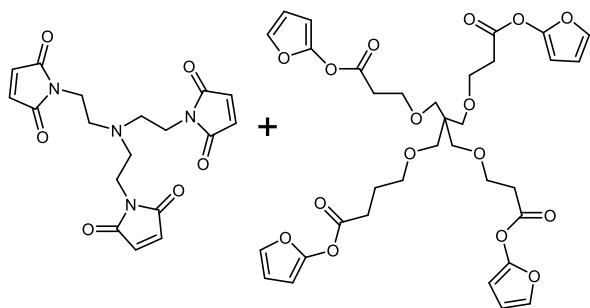


物性化学ノート2025 図13-20

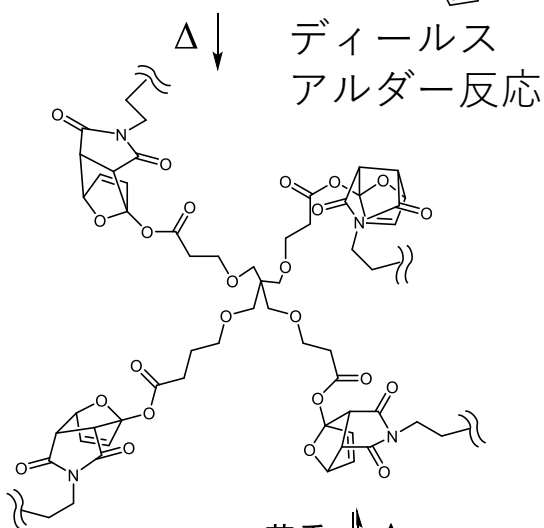


# 自己修復樹脂の例

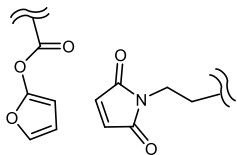
物性化学ノート2025 p.22欄外



ディールス  
アルダー反応 (第8回で説明)

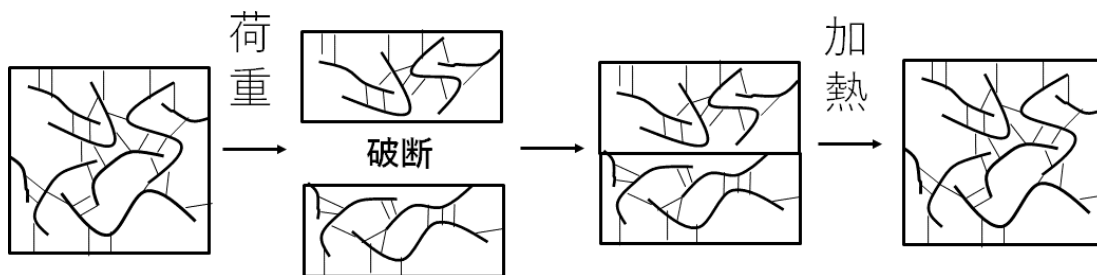


荷重  $\updownarrow$   $\Delta$



フラン マレイミド

物性化学ノート2025 図13-21



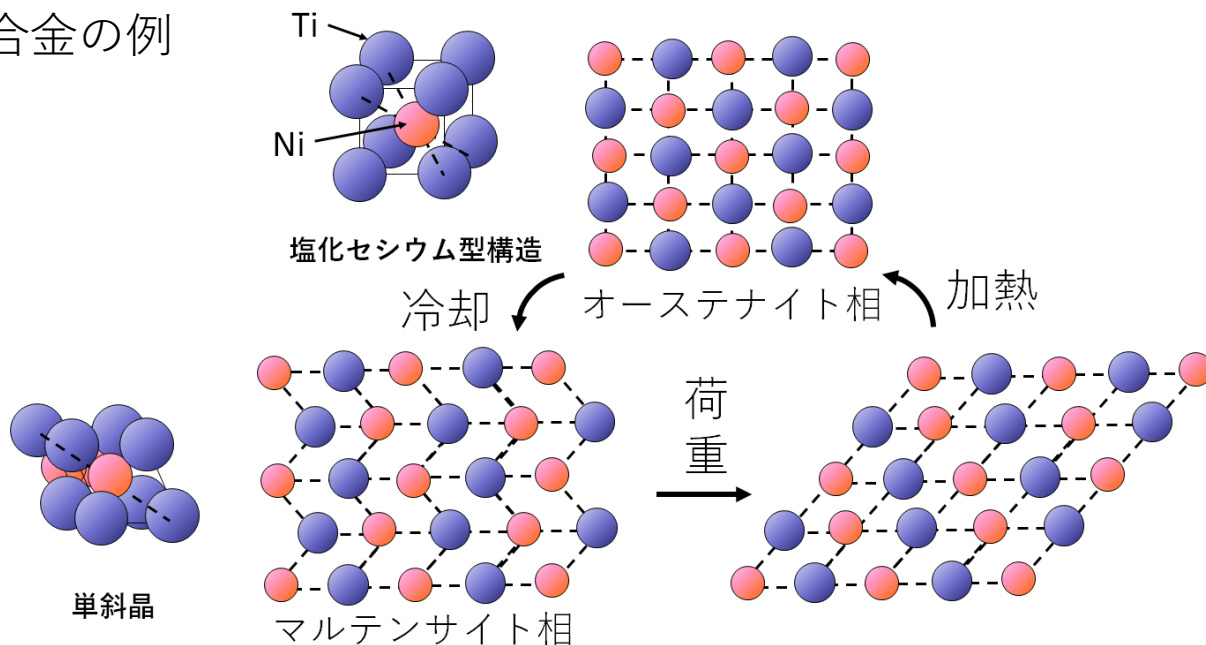
溶融させずに  
破断面を接着

# 〔発展〕 形状記憶材料

塑性変形してしまっても刺激（通常は熱）を加えることで、残留ひずみがゼロとなり元の形状へ戻る固体物質

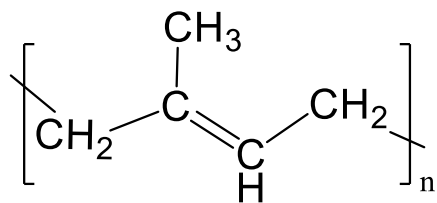
→ 荷重がかかるとせん断応力にしたがって、原子や分子が結合解離と再結合を繰り返すすべり面をほぼつくらずに、結合を保ったまま塑性変形する材料の開発

形状記憶合金の例

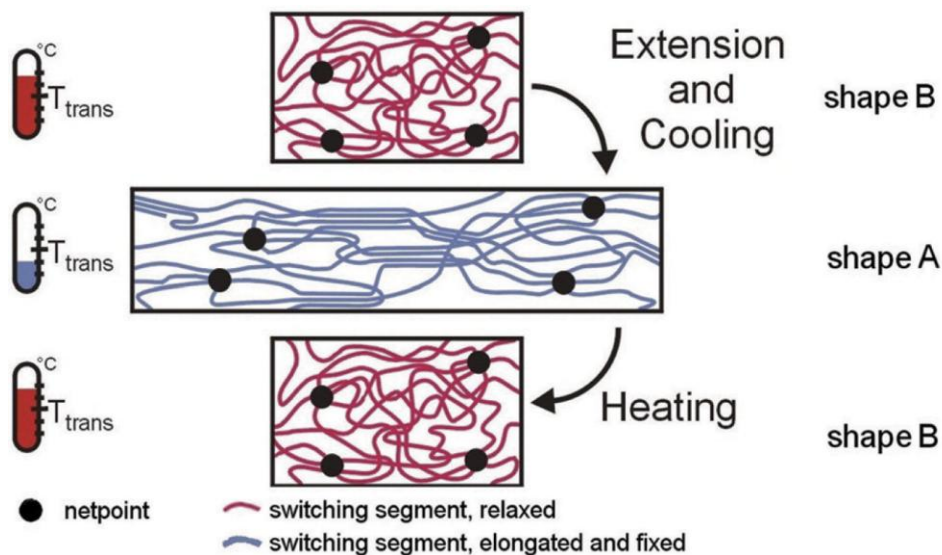


物性化学ノート2025 図13-22

# 形状記憶樹脂の例



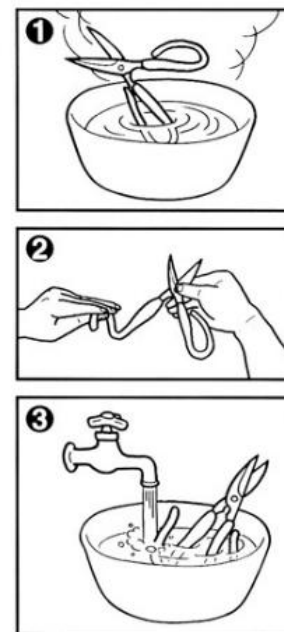
トランスポリイソプレン



M. Behl, A. Lendlein, *Materials Today*, 10, 20-28 (2007)

物性化学ノート2025 図13-23

持ち手部位が形状記憶樹脂  
でできたハサミ



[https://www.smartkaigo.jp/products/detail.php?product\\_id=31577](https://www.smartkaigo.jp/products/detail.php?product_id=31577)

# 今回のチェックリスト

- 引張試験において固体の物質は、弾性変形（荷重をはずすと元に戻る変形）、もしくは、弾性変形の後に塑性変形（荷重をはずしても元に戻らず変形したまま）を示す。固体物質の硬さの評価には、弾性変形している際の[ a ]曲線での勾配（ヤング率とよぶ）や、破断までの最大応力、蓄積される弾性エネルギー、破断までの時間などが用いられる。
- 弾性変形の後に塑性変形する固体物質は多い。結晶の塑性変形では、[ b ]が生じており、[ c ]力の方向に原子や分子が解離と再結合を繰り返す、すべり面が形成されることが主因である（転位とよぶ）。
- 一方、セラミックスやイオン結晶は弾性変形の後に破断する。破断の際は、固体の内部で[ c ]力がかかっており、点欠陥が増加する結果、欠陥がき裂へ成長して、[ d ]が関わりながら、そのき裂が固体内で自発的に広がるのが破断の要因である。
- 分子性結晶や樹脂は、分子や高分子の間に[ e ]がはたらいており、一般的に軟らかい。[ e ]は、固体での誘電率および、各分子の永久双極子モーメントと分極率に依存する。ゴムが最も軟らかく、その応力はひずみに対するエントロピー変化量（[ f ]とよぶ）に支配されるため、他の固体物質に比べて破断までのひずみが著しく大きくなる。樹脂が破断する際は、高分子の共有結合も切断され、ラジカル（[ g ]をもつ分子や高分子）が生じることが多い。