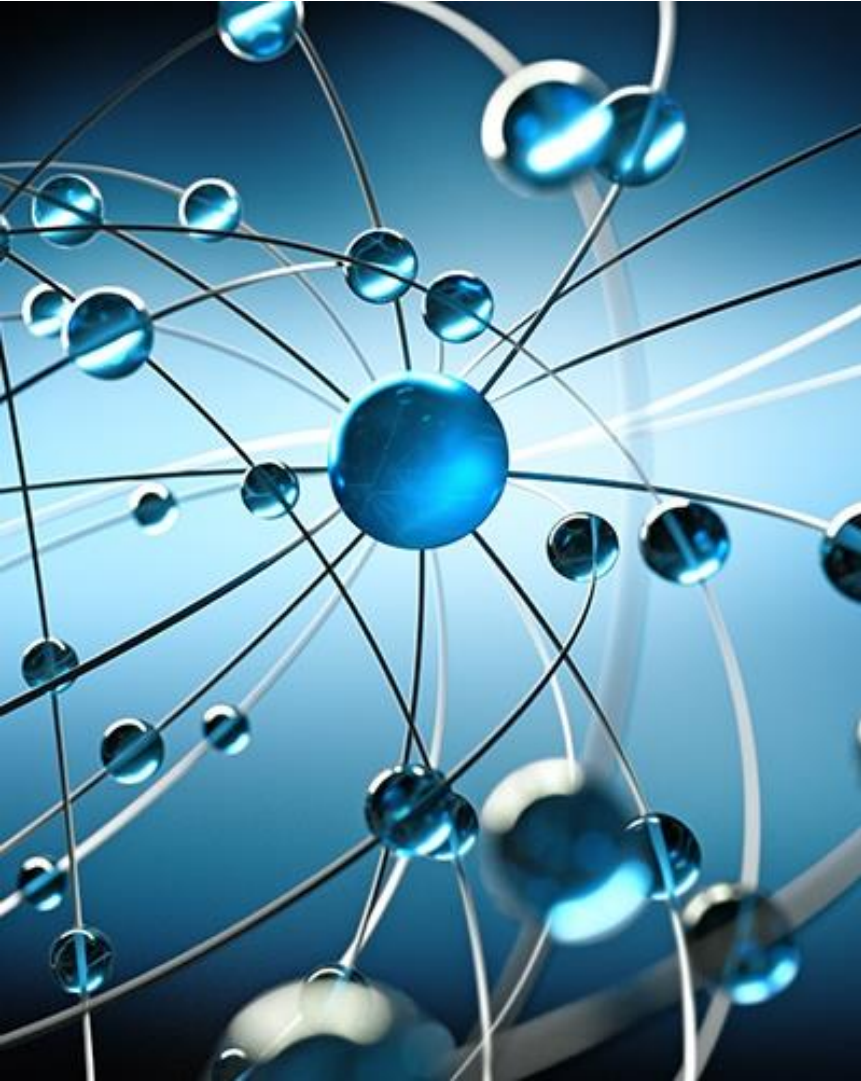


X線回折法による結晶性樹脂材料の引張負荷応力とX線の弾性定数の評価 ～次世代軽量化材料の実用化に向けて～

2024年9月4日

株式会社リガク アプリケーションラボ

根津 暁充



目次

- 背景と目的(モチベーション)
- X線応力測定の原理
- 装置と試験片
- 引張負荷試験結果
- 考察とまとめ

高分子材料の実用化～軽量化を目指して～

- 高分子材料は様々な産業分野で幅広い用途に活用されている。
- 中でも次世代軽量化材料として大きく期待されている。
⇒ 低環境負荷・省エネルギー(カーボンニュートラル)

【クルマに利用されている高分子材料の一例】

■ 車体構造用の強化樹脂

■ タイヤのゴム

- 燃料電池の電解質膜
- Liイオン電池のセパレーター
- 燃料ポンプのインペラ



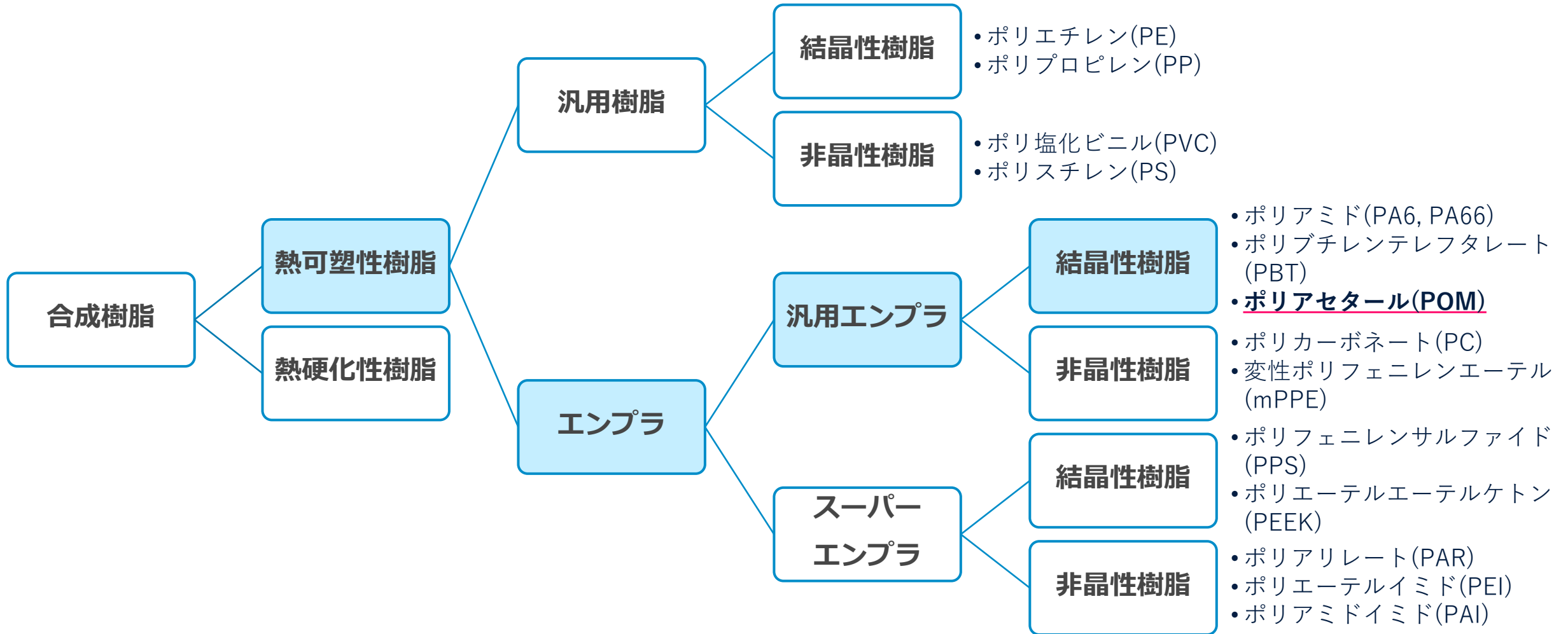
■ 遮熱・放熱高分子フィルム

- フィルム電子部品の生産工程で用いられるベースフィルム

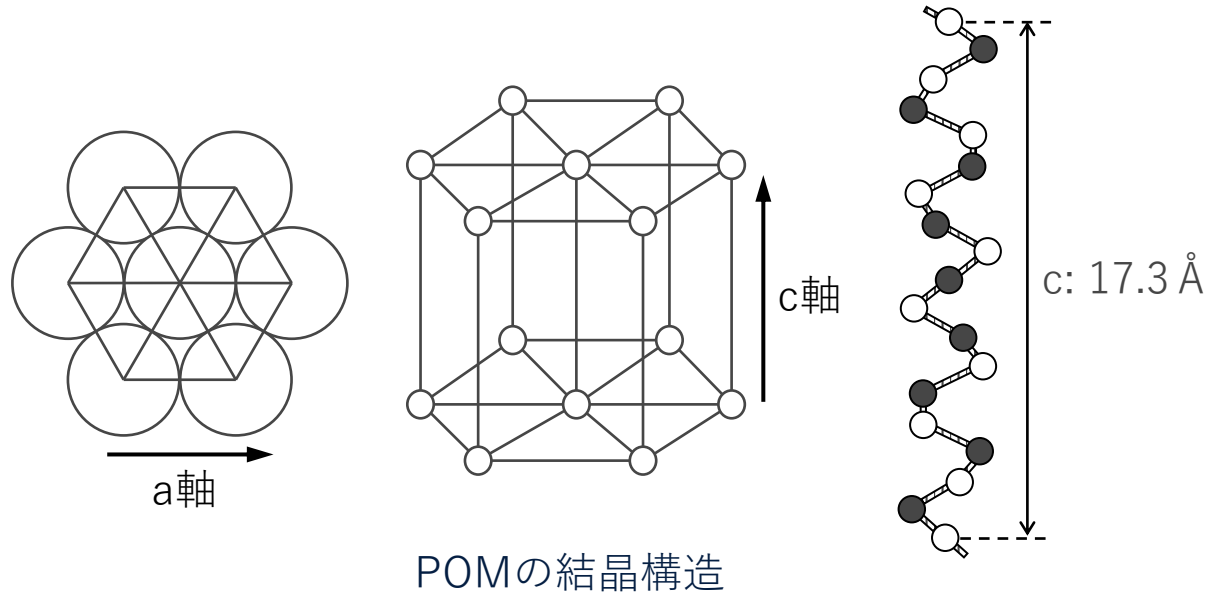
著作権フリー画像

https://ja.pngtree.com/freepng/sport-car-3d-rendering_13062579.html

高分子材料の分類



ポリアセタール(Polyoxymethylene, POM)の特長



POMの結晶構造情報

化学式： $[-CH_2O-]_n$

結晶系：六方晶系(Hexagonal)

空間群：P31(#144)

Z値：9

材料, Vol.54, No.1, pp.51-55, Jan. 2005.

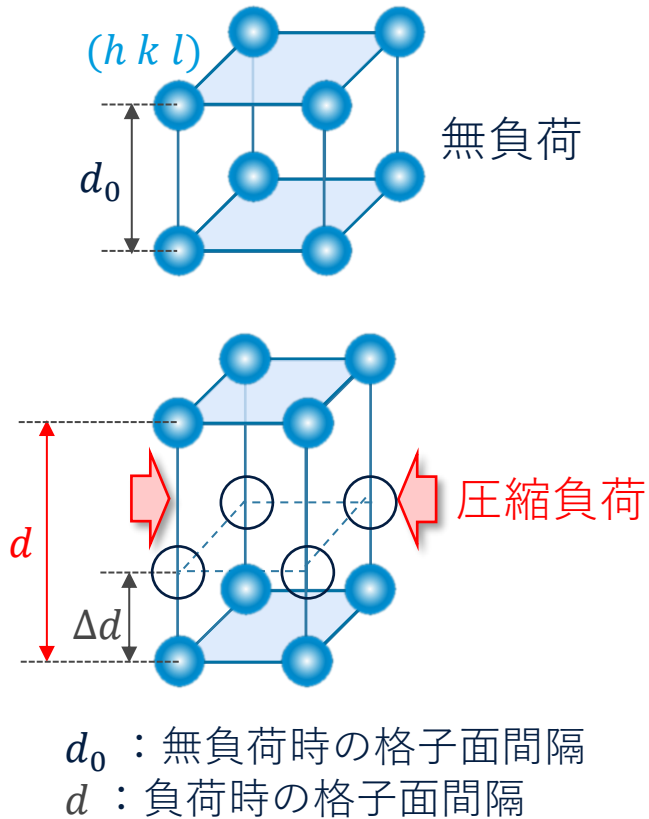
- ① 疲労特性が良い。
- ② 摺動特性が良い
- ③ 耐クリープ性に優れる。
- ④ 耐油性・耐薬品性(耐有機溶剤性)に優れる。

- 非強化系エンプラの中で常温下で最も耐久性に優れている。
- 成形寸法精度が高く、加湿変形せず(低吸水性)、耐摩耗性・摺動性も良いことから、歯車や軸受けなどに採用されている。

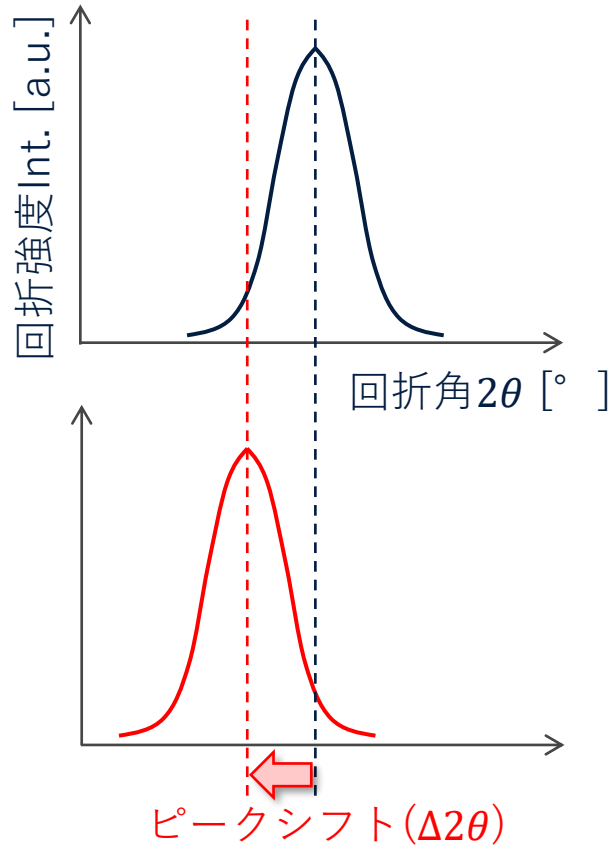
長瀬産業株式会社, <https://division.nagase.co.jp/plaplat/plazukan/material/pom/>

X線回折法による歪みの観測

結晶格子の歪み



X線回折ピーク



結晶格子の歪み ε :

ブラッグの回折条件 ($2d\sin\theta = \lambda$) より

文献やDBから $2\theta_0$ を取得

$$\varepsilon \equiv \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} - 1.$$

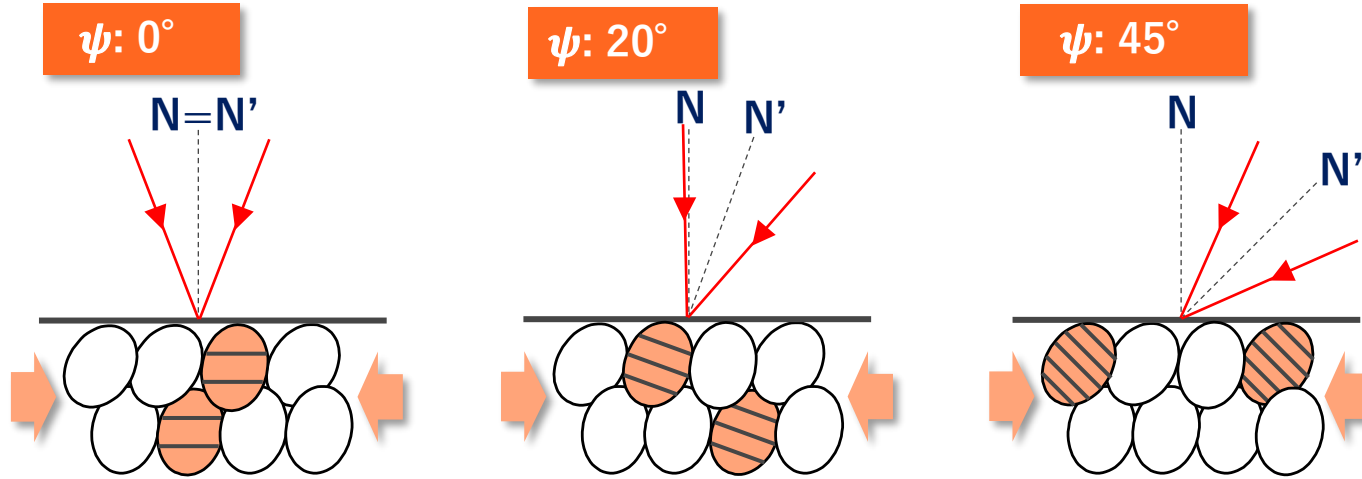
回折角 2θ を観測

一般化されたフックの法則 :

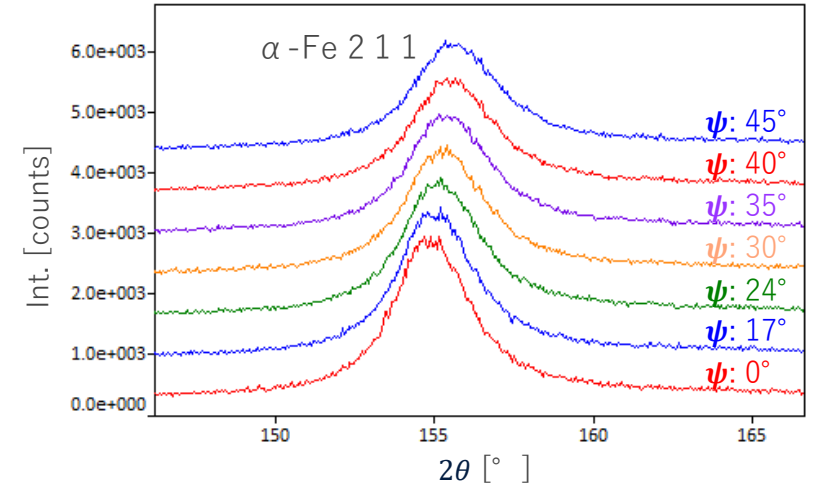
$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}$$

歪み ε を観測して
 応力 σ を算出

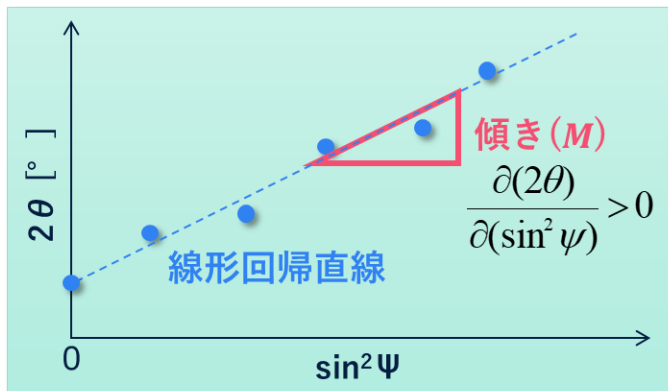
X線応力測定法： $\sin^2\psi$ 法



ψ 角度：試料面法線(N)とX線回折に寄与する格子面法線(N')のなす角度



圧縮応力に伴う α -Fe(2 1 1)のピークシフト



$$\sigma_x = K \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)}, \quad K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0.$$

K : 応力定数 $2\theta_0$: 無歪回折角
 E : ヤング率
 ν : ポアソン比

- 無歪格子面間隔 d_0 の誤差の影響が小さい。
- ψ 角傾斜方向(測定方向)に沿った応力を測定できる。

高分子材料の X 線応力測定における難点

- ▶ 学術的な知見の蓄積に先立って、すでに実用化が始まっている。
- ▶ 構造材料として疲労強度(残留応力)の定量評価が求められている。



先行研究は幾らかあるが、適切な応力測定方法が明確に定まっていない。

材料由来の要因

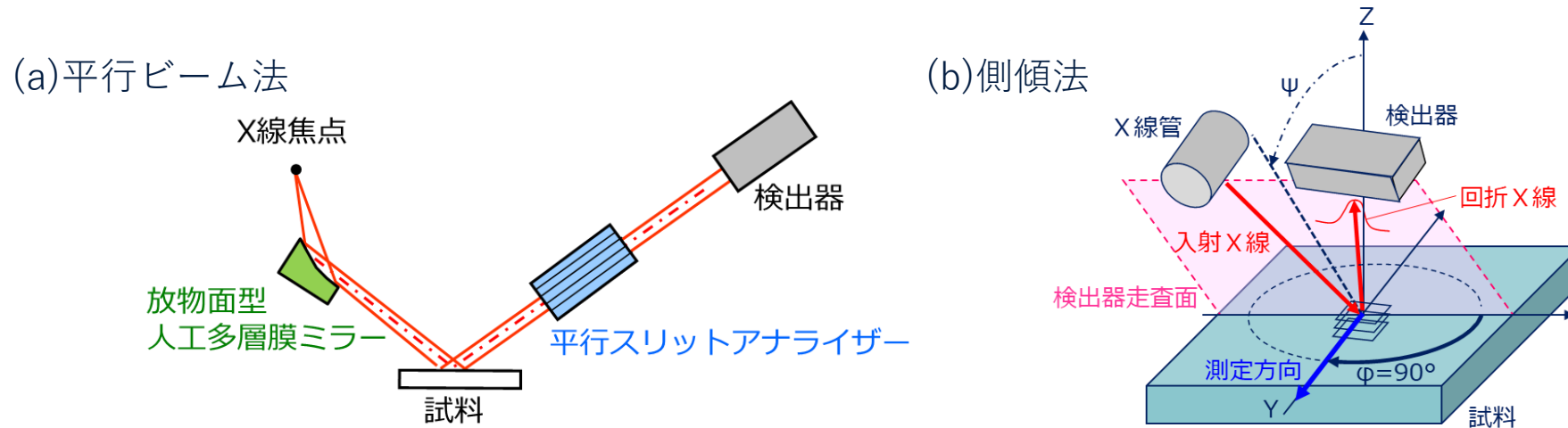
- ☹️ 歪み感度($\varepsilon = -\Delta\theta \cot\theta_0$)の低い 2θ 低角度側に回折線が観測される。
⇒ 結晶の歪みに伴う ピークシフト $\Delta 2\theta$ が極めて小さい。
- ☹️ 金属材料に比べて弾性率が小さい。弾性領域が狭い。
- ☹️ X線侵入深さが大きく、計測される回折角度に誤差が生じやすい。

装置由来の要因

- ☹️ 高い平行度かつ高強度の X 線を必要とする。
- ☹️ 側傾軸を有し、かつ、交差精度の高いゴニオメーターを必要とする。
⇒ 高い測角精度の X 線回折装置が求められる。

高分子材料の X 線応力測定に必要な測定光学系

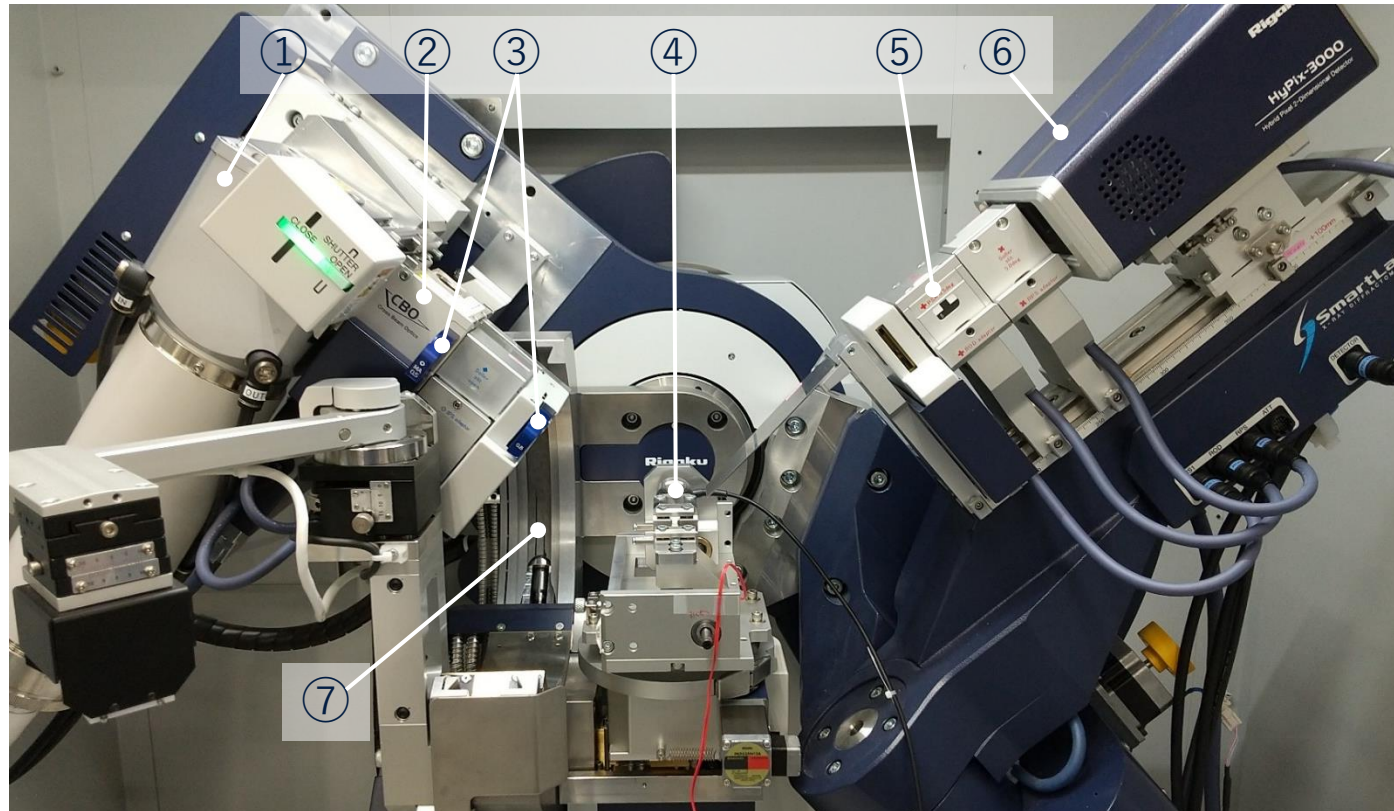
- ▶ **平行ビーム法**(平行スリットを用いた0Dスキャン)
 - ⇒ ごく微量なピークシフト $\Delta 2\theta$ を高精度に計測するため。
- ▶ **側傾法**
 - ⇒ 2θ 低角度の回折線を用いた応力測定において ψ 角傾斜範囲を広く確保するため。



応力測定光学系の概略図：(a)平行ビーム法, (b)側傾法

注)被検試料と同程度の 2θ 角度の回折線を有する粉末試料などを用いて応力測定を行い、光軸調整状態を事前に確認する。

多目的X線回折装置 SmartLab



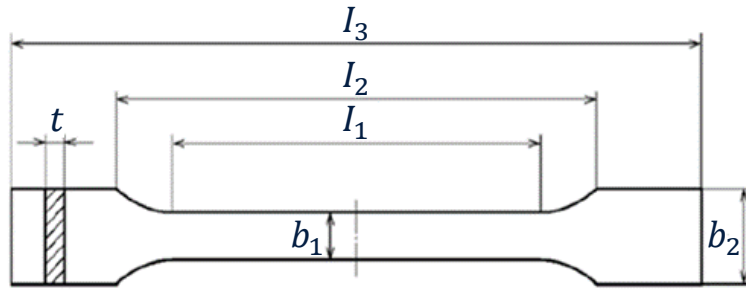
SmartLabゴニオメーター

SmartLabの主な装置構成

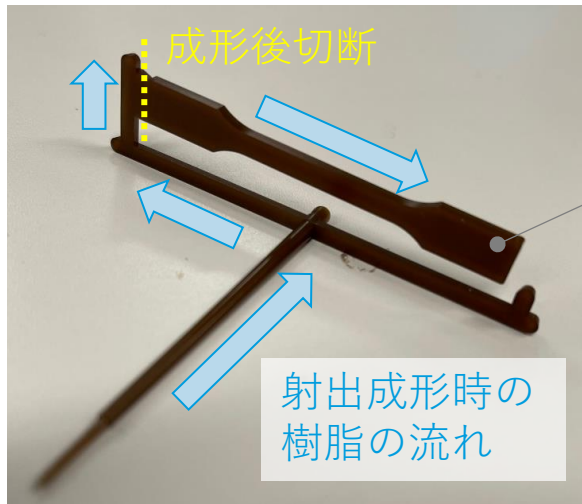
- ① Cu管球(CuK α)
管電圧 40 kV – 管電流 50 mA
- ② X線平行化ミラー
- ③ 微小スリット 0.5 mm
+ 入射コリメーター ϕ 0.8 mm
- ④ 引張負荷アタッチメント
- ⑤ 平行スリット 0.5°
- ⑥ 半導体ピクセルアレイ検出器
HyPix-3000
- ⑦ χ クレードル付ゴニオメーター
ゴニオ半径 300 mm

注)無歪試料としてLaB₆粉末を用いて応力測定を事前に実施。
⇒ LaB₆(1 0 0), 2θ : 21.37°

分析試験片：POM(非強化)



長さ
 I_1 : 24 mm, I_2 : 35 mm,
 I_3 : 60 mm
 幅
 b_1 : 3.5 mm, b_2 : 7.2 mm
 厚さ
 t : 2 mm



POM試験片の寸法と形状

POM試験片の機械的特性

製造メーカー	ポリプラスチック(株)
型番	M90-44
比重	<u>1.41 g/cm³</u>
引張強度(降伏強度)	62 MPa
引張弾性率	2.7 GPa

その他詳細は下記参照

[https:// www.polyplastics.com/Gidb/GradeListSelectGradeAction.do?id=1771](https://www.polyplastics.com/Gidb/GradeListSelectGradeAction.do?id=1771)

アニール条件

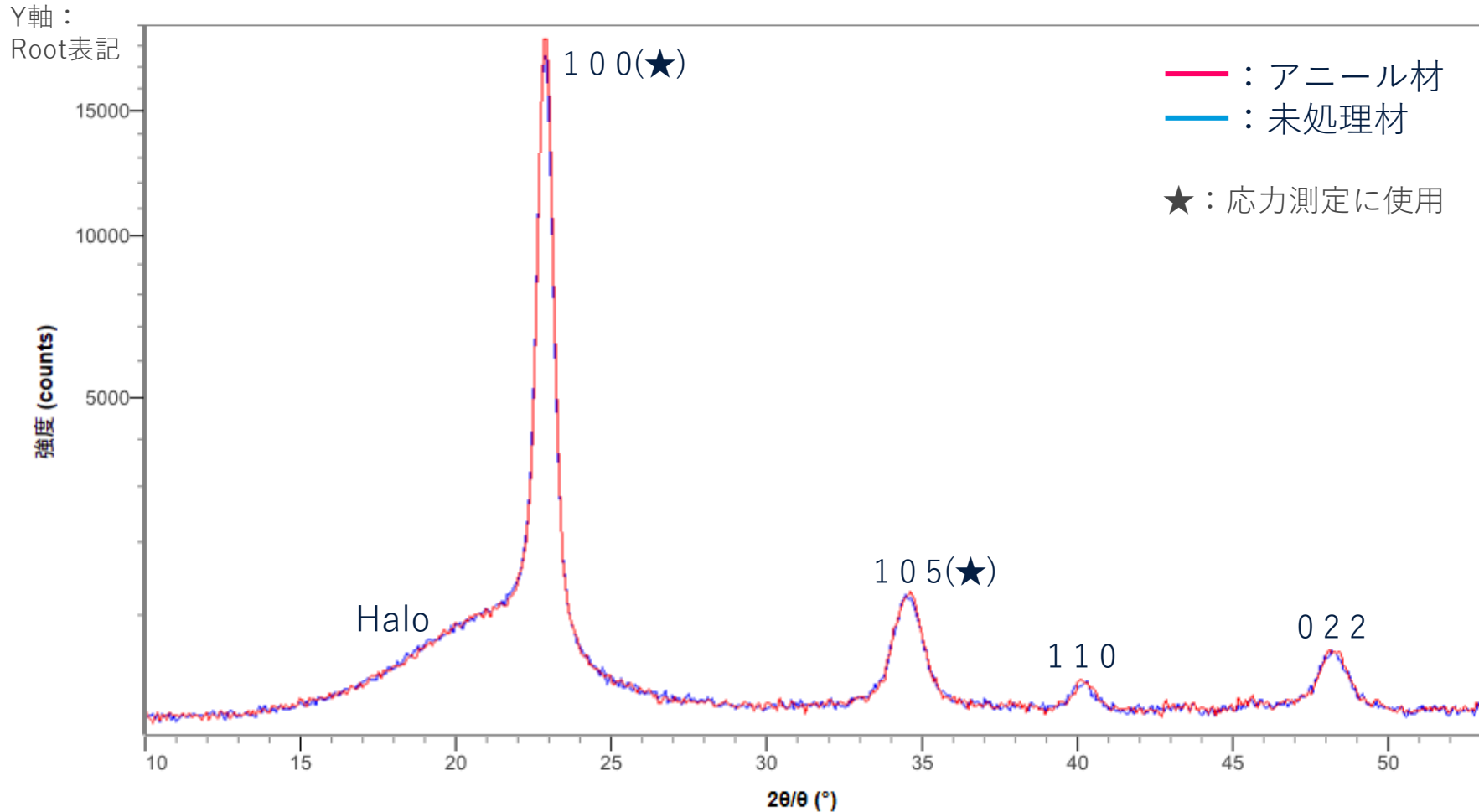
アニール温度	100°C
アニール時間	3h
雰囲気	真空下

引張負荷条件*

負荷応力	<u>20, 16, 12, 8, 0 MPa</u>
------	-----------------------------

*除荷過程でX線応力測定を逐次実施。

広角X線回折パターン：無負荷



アニール材と未処理材の無負荷時における広角X線回折パターン

XRDパターン測定条件

スキャン軸	2θ/θ
計数モード	Fixed Time 0 dimensional
2θ範囲	10~53°
ステップ	0.075°
計数時間	8 sec/step

結晶化度 V_c^*

アニール材：77.4 ± 0.4 %

未処理材：77.1 ± 0.4 %

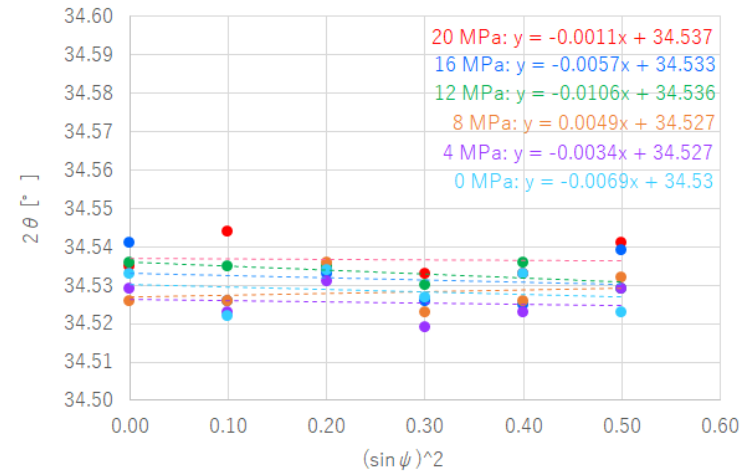
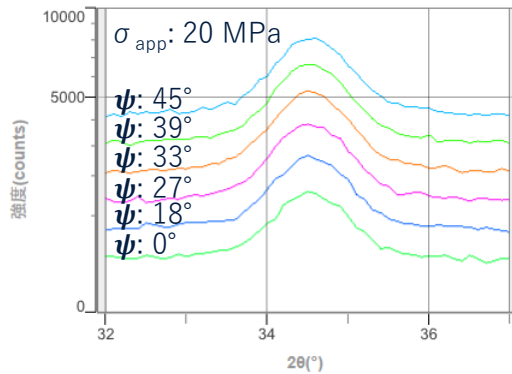
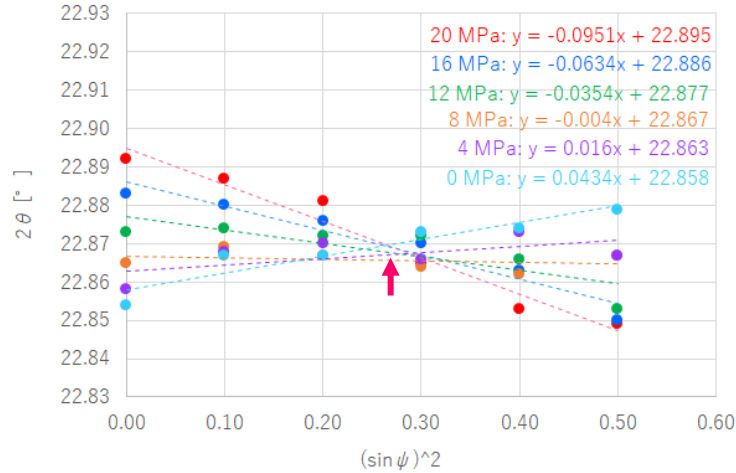
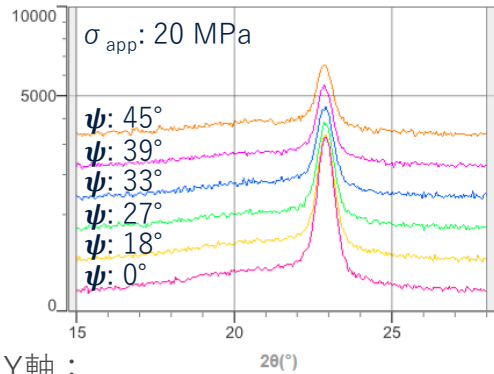
$$^*V_c = \frac{\Sigma(\text{結晶質の散乱強度})}{\Sigma(\text{結晶質の散乱強度}) + \Sigma(\text{非晶質の散乱強度})}$$

負荷応力に応じた $2\theta - \sin^2\psi$ 線図：アニール材

POM(1 0 0), 2θ : 22.87°
 2θ 範囲: 15~28°

POM(1 0 5), 2θ : 34.53°
 2θ 範囲: 32~37°

ψ 角範囲: 0.0~45.0°
 測定方法: 側傾法



Y軸:
 Root表記

アニール材における引張負荷応力20MPaのピークシフトおよび各引張負荷に対する $2\theta - \sin^2\psi$ 線図:
 左) POM(1 0 0), 右) POM(1 0 5)

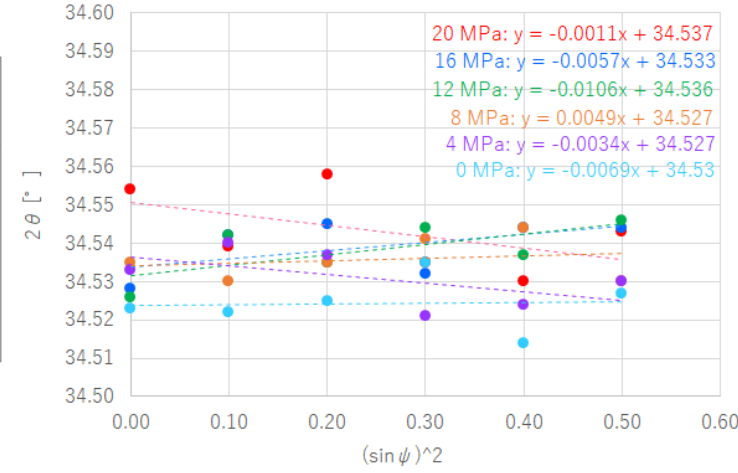
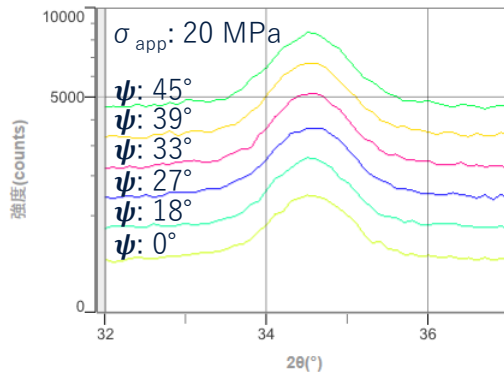
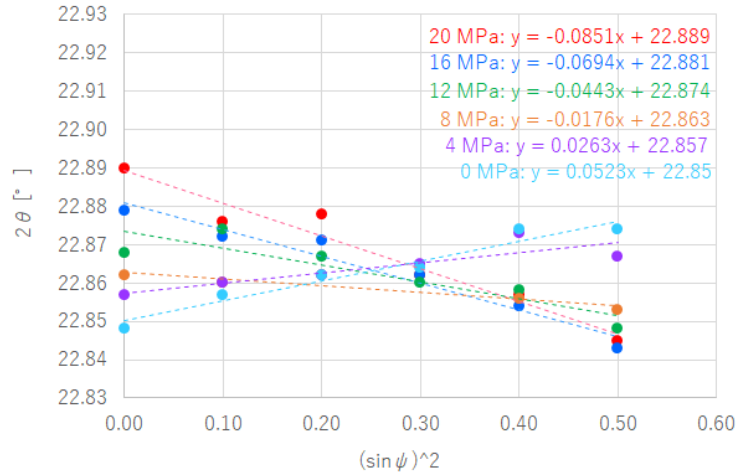
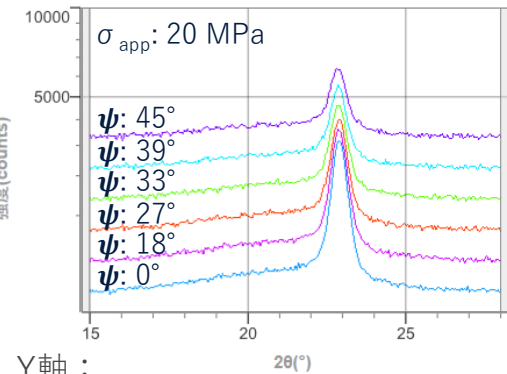
- POM(1 0 0)では、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図は良好な直線性を示し、負荷応力に応じて $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きが逐次変化して各直線は概ね一点での交わりを示した。
- POM(1 0 5)では、負荷応力に応じた $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きの変化は見られなかった。

負荷応力に応じた $2\theta - \sin^2\psi$ 線図：未処理材

POM(1 0 0), 2θ : 22.87°
 2θ 範囲: 15~28°

POM(1 0 5), 2θ : 34.53°
 2θ 範囲: 32~37°

ψ 角範囲: 0.0~45.0°
 測定方法: 側傾法

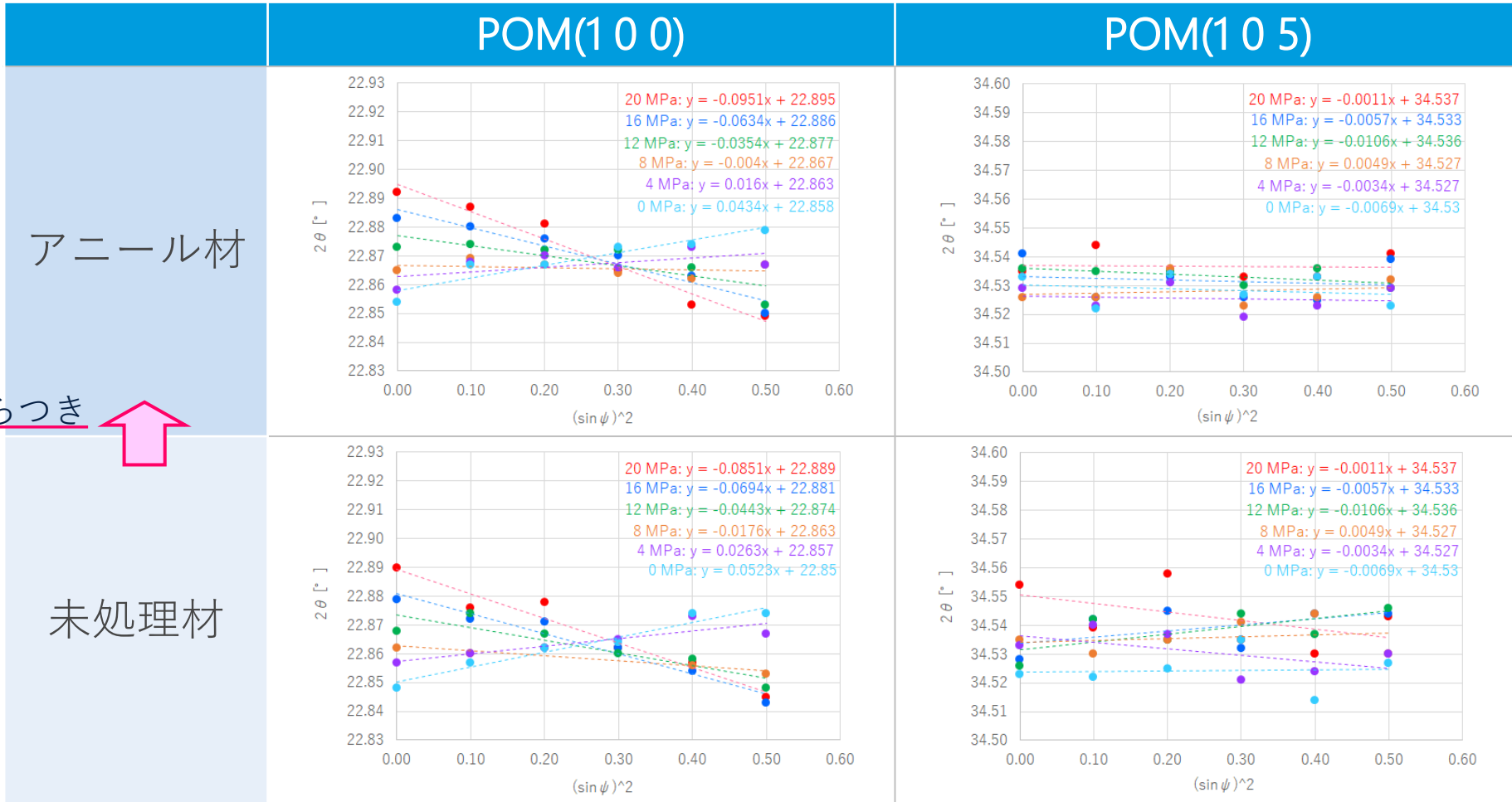


Y軸:
Root表記

未処理材における引張負荷応力20MPaのピークシフトおよび各引張負荷に対する $2\theta - \sin^2\psi$ 線図:
 左) POM(1 0 0), 右) POM(1 0 5)

- POM(1 0 0)では、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図は負荷応力に対する応答性を示したが、アニール材と比べて低い直線性を示した。
- POM(1 0 5)では、負荷応力に応じた $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きの変化は見られなかった。

アニール材と未処理材の $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の比較

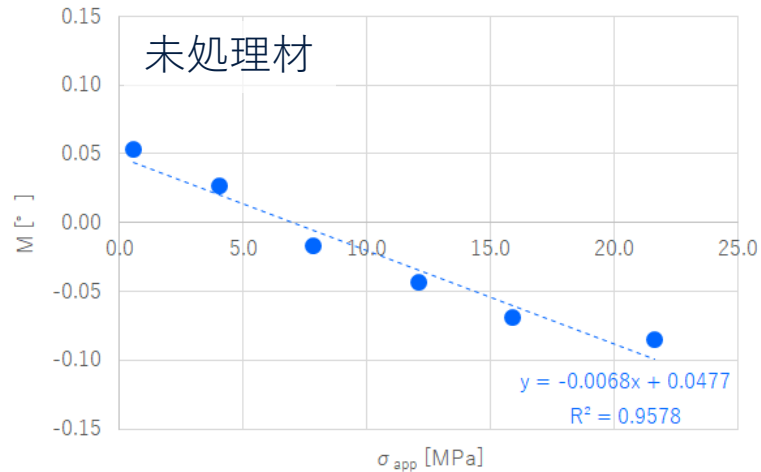
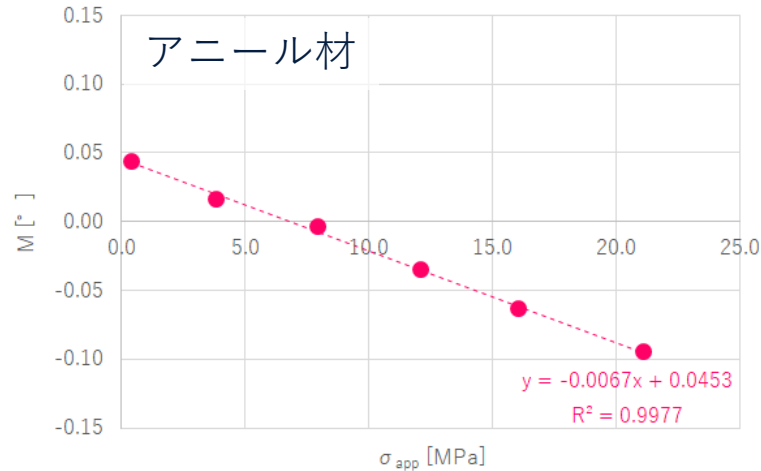


プロットのばらつき
度合が低下



➤ アニール処理により、射出成型後の結晶性状態の不均一さが緩和されたと考えられる。

X線の弾性定数の算出：POM(1 0 0)



$M - \sigma_{app}$ 線図：上) アニール材, 下) 未処理材

アニール材と未処理材の応力定数

応力定数	アニール材	未処理材
K [MPa/°]	-149.87	-146.94

$$M = M' \cdot \sigma_{app} \quad M' = \frac{1}{K} = -2 \frac{1 + \nu}{E} \cdot \tan \theta_0 \cdot \frac{180}{\pi}$$

M : $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾き
 σ_{app} : 負荷応力

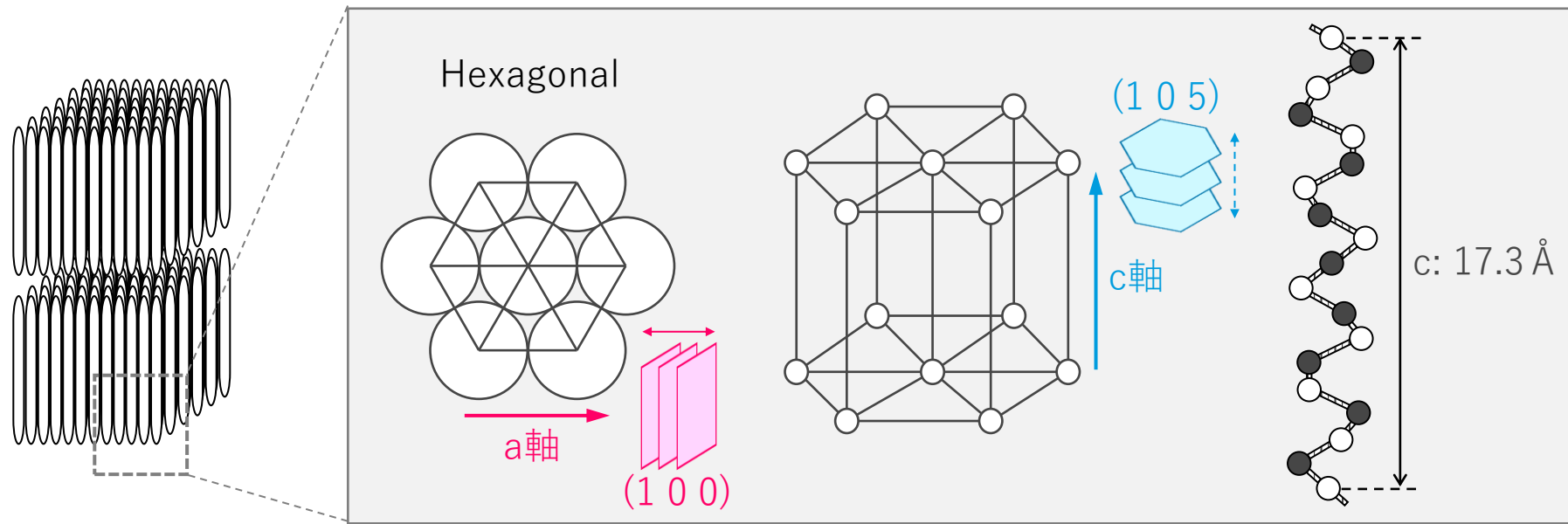
K : 応力定数
 E : ヤング率
 ν : ポアソン比
 $2\theta_0$: 無歪回折角

注) LaB_6 粉末の $\text{LaB}_6(1\ 0\ 0)$, $2\theta: 21.37^\circ$ を用いた応力測定結果:
回帰直線の傾き $M=0.012 \pm 0.028^\circ$ ($\Rightarrow \Delta 2\theta: 0.006^\circ$ に相当)

- POM(1 0 0)の $M - \sigma_{app}$ 線図は良好な直線性を示した。
- POM(1 0 0)の応力測定は高精度に行えることが示唆された。
- 応力算出に必要な応力定数を実測することができた。

高分子材料の測定格子面の選択

- POM(1 0 0)の $2\theta - \sin^2\psi$ 線図は負荷応力に対して高い応答性を示した。
⇒ 分子鎖同士を繋ぐ弱い分子間力が作用する方向に沿った格子面
- POM(1 0 5)の $2\theta - \sin^2\psi$ 線図は負荷応力に対して変化を示さなかった。
⇒ 分子鎖を形成する強い共有結合が作用する方向(c軸方向)に沿った格子面



POMのラメラ構造と単位格子

まとめ

- 引張負荷試験により、高分子材料(POM)のX線応力測定は高精度に行えることが確認された。ただし、材料ごとに評価する必要あり。
- 高分子材料の正確な応力定量評価に必要なX線的弾性定数(応力定数)を実験的に取得することができた。

現状の学会活動

- ✓ 日本材料学会/X線材料強度部門委員会/高分子応力測定小委員会による
高分子応力測定のガイドライン策定活動(ラウンドロビンテストなど)
- ✓ <https://x-ray.jsms.jp/>



お問い合わせ先

株式会社リガク

プロダクト本部



042-545-8111

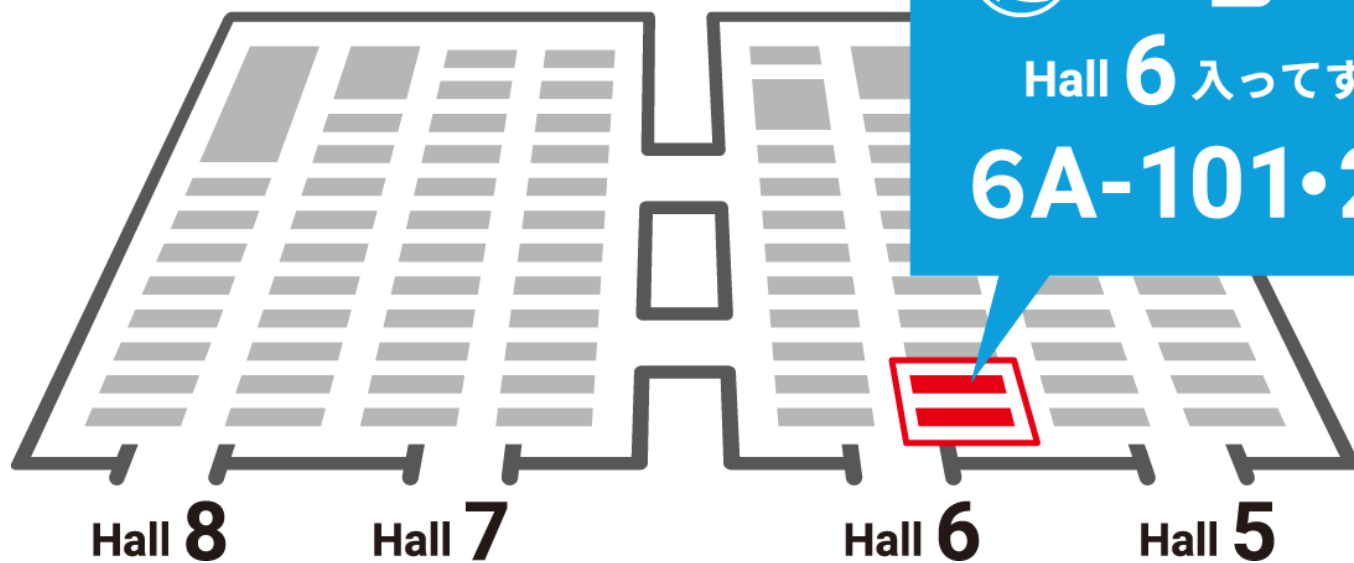


info@rigaku.co.jp



www.rigaku.com

是非リガクブースへ
お立ち寄りください！



 Rigaku

Hall 6 入ってすぐ！

6A-101・201



