

X線回折法による結晶性高分子の応力評価

根津 暁充*, 菊地 拓哉**

環境負荷低減と省エネルギー化が強く求められる中で、自動車をはじめとする輸送機器分野では構造部材の軽量化が重要な1つの課題となっている。鉄鋼材料の代替として、特にエンジニアリングプラスチックは優れた性能から実用化が進んでいる。しかし、成形時に生じる残留応力が構造安定性に影響を及ぼすため、その定量評価が求められている。本稿では、ポリアセタールを対象にX線回折法による応力評価の有効性を検討する。

1. はじめに

地球環境問題への対応やエネルギー効率向上の重要性を背景に、近年、輸送機器や電子機器の分野において材料の軽量化が求められている。特に、今後も世界規模で保有台数の増加が見込まれる自動車産業では、燃費向上による省エネルギー化やCO₂排出量の低減による低環境負荷を目的として、構造部材の軽量化が喫緊の課題となっている。この対策の1つとして、各種部材の一部を従来の鉄鋼材料から軽金属材料あるいは高強度の高分子材料に置き換えようとする動きが進んでいる。その中で、エンジニアリングプラスチックは優れた比強度・耐熱性・耐薬品性・成形加工性などを兼ね備えた材料として注目を集めており、実際に構造部材への適用も行われている。

ただし、高分子材料の成形時に生じる残留応力が疲労強度の低下や寸法変化の要因となり得るが、知見やデータの蓄積に先立って工業的な実用化が始まっており、構造部材に対する安定性・安全性の観点から残留応力の定量評価が強く求められている。しかしながら、高分子材料の残留応力評価には材料特性あるいは測定原理に起因する課題もあり、それらを解決する方法が明確には定まっていないというのが現状である。

本稿では、代表的なエンジニアリングプラスチックの1つであるポリアセタール(Polyacetal, POM)を対象として、X線回折法による結晶性高分子の応力評価事例を紹介する。このとき、実製品の残留応力を評価することが本来の目的であるが、ここでは、その前段階として試験片を用いて引張負荷応力測定を行い、高分子材料に対するX線応力測定の可否や精度について検討することを目的とする。

2. エンジニアリングプラスチック

2.1. ポリアセタール(POM)の特性

高分子(合成樹脂またはプラスチック)は、熱可塑性と熱硬化性の2種類に大きく分けられる。熱可塑性樹脂は、温度が高くなると溶融して液状となり、温度が低くなると固まって固体となる。一度固まっても加熱することで再び溶融し、何度でも繰り返される熱可逆性の性質を持つ。一方、熱硬化性樹脂は、温度が高くなると固化し、その後は熱の出入りによらず形態が変わることはない。ここでは、熱可塑性の中でも工業的に使用されるエンジニアリングプラスチック、その中でも分子配列状態に周期性を持った結晶性樹脂の1つであるポリアセタールを取り上げる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

ポリアセタールはエンジニアリングプラスチックの中でも高い機械的強度と寸法安定性を兼ね備えており、金属代替材料として広く利用されている。機械的特性としては、高い引張強度(60–70 MPa)と引張弾性率(2.5–3.0 GPa)を有しており、比重は約1.41と比較的に軽量である。これにより、比強度や比剛性の点からも金属材料に匹敵する性能を示す。さらに、低い摩擦係数(0.2–0.3)と高い耐摩耗性により、摺動部材としての適性も高い。耐衝撃性にも優れており、繰り返し荷重に対する耐久性が高いことから、ギアやベアリングなどの部品に使用されている。もう一つの特長は寸法安定性の高さである。吸水率が低く、湿度や温度変化による寸法変化が小さいため、精密部品への適用が可能である。また、耐薬品性や耐油性にも優れており、多くの有機溶剤や油類に対して安定である。ただし、強酸や強アルカリには弱く、使用環境には注意が必要である。金属代替材料としての実用化をさらに推進するためには、耐熱性や耐候性、リサイクル性などの向上が不可欠である。近年では、繊維やナノフィラーの添加あるいは異なる樹脂種のポリマーアロイによる複合化技術が進展しており、機械的特性や機能性のさら

*株式会社リガク プロダクト本部アプリケーションラボ

**株式会社リガク プロダクト本部XRD

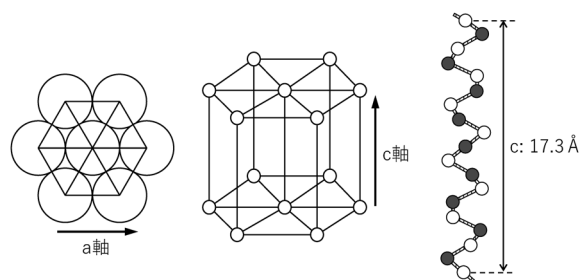


図1. POMの結晶構造.

なる向上が図られている。

また、ポリアセタールは結晶性高分子であり、分子鎖が規則的かつ密に配列することで高い結晶化度を示し、高い剛性と寸法安定性を実現している。結晶構造としては、図1に示すように、 $[-CH_2O-]$ のユニット9つが螺旋状に5回転して連なった分子鎖がc軸方向に並んだ構造を持ち、六方晶系(空間群 $P3_1$, No. 144)に属している。主にホモポリマー(POM-H)とコポリマー(POM-C)の2種類が存在し、POM-Hはより高い結晶化度と機械的強度を持つ一方で、POM-Cは耐熱性や耐加水分解性に優れる。

射出成形時には、溶融状態で金型内に高速で充填され、急速に冷却される。この過程で、分子鎖は主に流動方向(MD方向)に沿って配向し、結晶化が進行する。特に、成形品の表層部では冷却速度が速いため、強い配向が形成される。一方、中心部では冷却速度が緩やかであるため、ランダムな配向が形成されやすい。この層状構造(skin-core構造)は、成形品の機械的特性や寸法安定性に大きく影響する。また、分子配向の程度は、射出速度・金型温度・樹脂温度・保圧時間などの成形条件によって変化する。高い射出速度や低い金型温度では配向が強くなり、剛性や耐摩耗性が向上する一方で、衝撃強度や寸法安定性が低下する傾向がある。逆に、配向が緩やかになる成形条件では、成形品全体で均質な物性が得られやすくなる。このような分子配向の制御は、高分子材料の機能性を最大限に引き出すために重要である。近年では、成形シミュレーション技術や結晶配向解析(X線回折や偏光顕微鏡)による評価が進んでおり、より精密な成形品の設計が可能となっている。

2.2. 測定試料

測定試料は、ポリプラスチック株式会社製のポリアセタール(型番M90-44)を使用し、図2に示すようなゲージ部長さ $l_1=24$ mm、幅 $b_1=3.5$ mm、厚さ $t=2$ mmのドッグボーン(またはダンベル)形状の引張試験片とした。これは射出成形により作られたもので、MD方向は試験片長手方向と平行である。射出成形条件は、金型温度 80°C 、シリンダ温度 200°C 、射出速度 10 mm/sec、保圧力 60 MPaとした。試験片2本の内1本には、真空中で $100^\circ\text{C}\times 3$ hourのアニール処理を施した。なお、こ

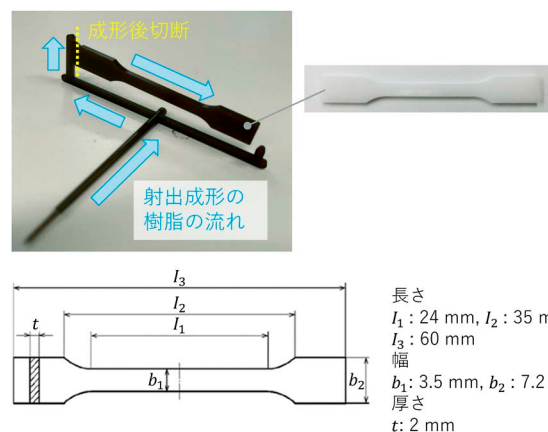


図2. POMの引張試験片.

表1. POM(M90-44)の機械的特性.

密度	引張強度	引張弾性率	曲げ弾性率
1.41 g/cm ³	62 MPa	2700 MPa	2500 MPa

表2. POM(M90-44)の温度特性.

線膨張係数(23–55°C, MD方向)	ガラス転移温度
$12 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$	約 -50°C

こでは、結晶性高分子の応力評価(測定結果の考察)をできるだけ容易にするため、測定試料にはフィラーなしの非強化材を使用した。表1にポリアセタール(M90-44)の機械的特性、表2に温度特性を示す⁽¹⁸⁾。

3. 高分子材料の応力測定

3.1. 種々の応力測定手法

金属材料やセラミック材料では、サブナノオーダーの極めて微小な領域における原子配列の秩序性・周期性がバルクレベルまで保たれており、ミクロとマクロに強い相関がある。これに対して、結晶性の高分子材料では、分子を構成する原子スケールから、ラメラ結晶や球晶を構成するナノスケールまたはミクロスケールと広がり、さらに繊維やフィルム・バルクといったマクロスケールにわたって、階層ごとに構造が大きく異なり、それに応じて評価すべき性質や適した分析手法も変わる^{(4),(5)}。このとき、構造部材としての実用化が始まっている高分子材料に対する幾つかの応力測定手法について概要を紹介する⁽⁶⁾。

ひずみゲージ法(Strain Gage, SG)は、金属材料にも一般的に適用されており、試料を切断または穿孔した際に解放されるひずみを計測する機械的手法である。ゲージを貼り付けた試料表面を対象として数 μe の微小なひずみも検出できるため、高精度な応力測定が可能である。ただし、ひずみゲージ法は破壊分析に分類される。また、正しい計測値を得るためには、試料表面の清掃やゲージの均一な接着など測定者の経験や技量

を少なからず必要とする部分もある。

ラマン分光法(Raman Spectroscopy, RS)は、X線回折法と同じく非破壊・非接触での分析が可能であり、高分子材料の残留応力や分子配向の評価に有効な光学的手法である。高分子にひずみが生じると分子振動状態が変わる。このとき、単色光レーザーを照射すると、分子振動の変化がラマン散乱スペクトルのピークシフトとして観測される。ラマン分光は特に炭素-炭素結合の振動に対する応答性が高い。空間分解能も高く、 ϕ 数 μm の局所領域の分析が可能である。ただし、ラマン散乱光は微弱な光であり、ノイズとなる外部信号の影響を受けやすい。また、ラマン活性が低い材料ではピークシフトが小さくなる。

その他、樹脂接着剤を塗布した被着体の反り量を計測するバイメタル法、成形品の変形に伴う屈折率の変化を観測する光弾性法などの手法も挙げられる。これらの測定手法は、試料や用途あるいは分野に応じて各々活用されている。

3.2. X線回折法

X線回折法(X-Ray Diffraction method, XRD)は、結晶性材料の状態を非破壊・非接触で分析可能な手法であり、その測定原理はBraggの回折条件($2d \sin \theta = n\lambda$)に基づいている。ここで、 d は結晶の格子面間隔、 θ はBragg角(回折角 2θ の1/2)、 λ は特性X線の波長である。粉体をはじめ、バルク・フィルム・繊維・液体・ゲルなどの試料形態を問わず、また特別な試料調製を必要とすることなく簡便に測定可能なことから、学術研究分野だけでなく産業分野でも幅広く利用されている。

ここでは、高分子にひずみが生じた際の数Å程度の格子面間隔の変化を観測することを考える^{(7),(8)}。X線回折は結晶格子の大きさや形を計測する手法、すなわち、結晶内部の数Å程度のひずみ(結晶格子の大きさの変化)を直接的に計測できる手法である。それゆえ、X線回折による応力・ひずみの定量精度は他手法と比べて高いと言える。ただし、測定原理上、対象物は基本的には結晶性材料に限られる。分析深さは、特性X線の波長、X線に対する材料の吸収係数、X線入射角度などに依るが、金属やセラミックでは表層数 μm から10 μm 程度、高分子では表層数10 μm から数100 μm である。この深さ内における平均的な結晶性状態を観測することになるため、応力・ひずみの状態はX線侵入深さ内で均一であるという仮定の下に測定・解析を行うことになる。

3.3. X線応力測定法($\sin^2\psi$ 法)

まず、結晶のひずみについて考える。例えば丸棒を1軸方向に引っ張った際の寸法変化から求まるようなマクロなひずみとは区別して、ここでは、目では視ることができないようなミクロな結晶のひずみに着目している。無歪み状態の格子面間隔を d_0 とし、歪んだ状

態の格子面間隔を d とすると、結晶のひずみは式(1)のように表される。つまり、無歪み状態からの格子面間隔の伸び縮みの比率が結晶のひずみ ε として定義される。

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (1)$$

X線回折で計測されたひずみ ε_{ij} を用いてHookeの法則($\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}$)により応力 σ_{kl} を算出するというのが、X線応力測定の大枠の概念である。なお、下付き文字 i, j, k, l は、応力・ひずみは2階のテンソル量、弾性定数は4階のテンソル量であることを示している。ここでは、多結晶材料に対するX線応力測定法として広く知られる $\sin^2\psi$ 法を適用した。このとき、試料面の法線と着目する格子面の法線のなす角を ψ 角と定義する。 $\sin^2\psi$ 法では、特定の格子面(hkl)に着目して、 ψ 角を同一面内で複数の方位に順次傾け、 ψ 角に対する格子面間隔 d の変化を観測する。例えば圧縮応力が残留している場合、 ψ が大きくなるにつれて d は次第に小さくなるため、回折ピークはBraggの回折条件に基づいて 2θ 高角側へシフトすることになる。このとき、横軸を関数 $\sin^2\psi$ 、縦軸をピーク位置 2θ としたプロットデータ(2θ - $\sin^2\psi$ 線図)に対して線形回帰分析を行い、その回帰直線の傾き M に材料固有の応力定数 K を乗じることで応力 σ が得られる。 $\sin^2\psi$ 法の基礎式は式(2)のように表される。ここで、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 θ_0 は無歪み状態のBragg角である。なお、 $2\theta_0$ 値は、文献や粉末回折データベースから引用されることが多い。

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\Delta(2\theta)}{\Delta(\sin^2\psi)}$$

$$\sigma = K \cdot \frac{\Delta(2\theta)}{\Delta(\sin^2\psi)} \quad (2)$$

$\sin^2\psi$ 法の特長としては主に2つ挙げられる。1つは、 d_0 値が厳密にわからない場合でも、その誤差が応力値に与える影響が小さいという点である。これは、ひずみの絶対値ではなく、 ψ 角に対する格子面間隔の変化量を応力計算に使用していることに起因する。もう1つは、 ψ 角を傾ける方向に沿った応力 σ_x を測定するという点である。そのため、試料に作用する外力(主応力)の方向や試料形状を考慮した上で、試料をセットする向き、あるいは、 ψ 角を傾ける方法(並傾法または側傾法)を適切に選択することが重要である。

3.4. 高分子に対するX線応力測定の課題

高分子材料に対して $\sin^2\psi$ 法によるX線応力測定を適用する上での課題について考える。これまで、 $\sin^2\psi$ 法は主に金属材料に対して多く適用されてきた。

この理由の1つとしては、金属材料では応力測定に用いる回折ピークが $2\theta: 100^\circ$ 以上のような高角側にも観測されることが挙げられる。つまり、ひずみ感度の高い測定が可能であり、ひずみに伴うピークシフトを高精度に計測することができる。

一方、結晶性高分子材料では、長周期構造を有していると同時に、結晶質部の分子揺らぎが大きく、 2θ 高角側の回折強度が減衰するため、 $2\theta: 20\text{--}30^\circ$ のような低角度にのみシャープな強い回折ピークが観測されることになる。このとき、 2θ 高角度と 2θ 低角度でひずみ感度を比べてみると違いが歴然である。ひずみ感度は式(3)のように表される。ここで、 ϵ は結晶のひずみ、 $\Delta\theta$ はピークシフト $\Delta 2\theta$ の1/2、 θ_0 は無歪み状態のBragg角である。例えば、 $2\theta_1=156^\circ$ で $\Delta 2\theta_1=1^\circ$ のピークシフトが生じるひずみを、仮に $2\theta_2=20^\circ$ で計測することを考えると、同じひずみ量に対してピークシフトはわずか $\Delta 2\theta_2=0.037^\circ$ にまで小さくなり、ひずみ感度に約27倍の差が生じることになる。このように、高分子材料ではひずみ感度の低い測定を行わなければならないことが課題として挙げられる。

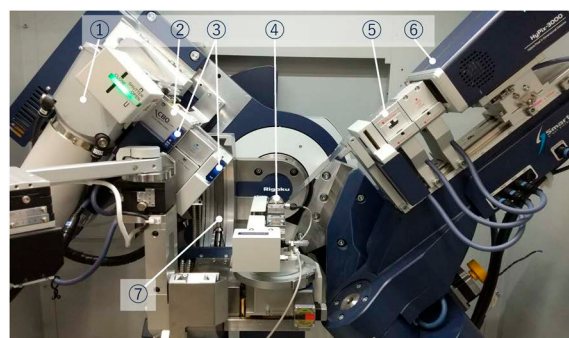
$$\epsilon = -\Delta\theta \cdot \cot \theta_0 \quad (3)$$

加えて、高分子材料は粘弾性体であり、応力-ひずみ線図において線形性を示す弾性領域が金属材料と比べて狭い(あるいは明瞭ではない)ことから、X線応力測定において計測すべき弾性ひずみが極めて小さいことも課題として挙げられる。

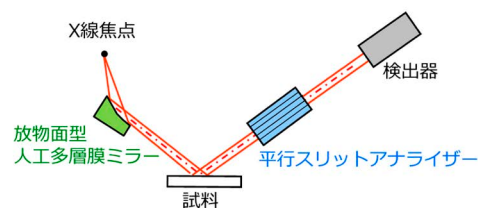
さらに、高分子材料ではX線に対する吸収係数が金属材料と比べて小さく、X線侵入深さが大きくなるため、試料の表層部と内部で回折したX線が混ざって観測されることになる。この結果として、回折ピークに角度誤差が含まれやすくなることも課題として挙げられる。ポリアセタールのCu K α 線に対するX線侵入深さは、100反射($2\theta: 22.87^\circ$)で約90 μm 、105反射($2\theta: 34.53^\circ$)で約135 μm と見積もられる。これは、Lambert-Beerの法則において $\mu t=1$ の条件の下、 $\psi=0^\circ$ の反射配置で計算した結果である。ここで、 μ は線吸収係数、 t はX線侵入深さ($t=\tau$)である。

以上のことから、高分子材料のX線応力測定では、極めて微小なピークシフトをひずみ感度の低い条件下で計測しなければならない。したがって、これらの課題を解決するためには、(1)角度誤差を除外できる平行度の高い入射X線、(2)微小なピークシフトを計測可能な 2θ 角度分解能の高い測定光学系、(3) 2θ 低角側の回折ピークに対して ψ 角を傾けるための側傾軸を備えた測角精度の高いゴニオメーターなどがX線回折装置に求められる。

ここでは、多目的汎用機として多様な測定光学系を組むことができ、さらに試料水平型ゴニオメーターを



(a) 実際のPB法光学系。



(b) PB法光学系の概略図。

図3. SmartLabのPB法による測定光学系。

備えたX線回折装置SmartLabを使用した。図3にSmartLabの平行ビーム法(Parallel Beam, PB)による測定光学系を示す。①のX線源にはCu封入式セラミック管球(Long Fine Focus, 2.2 kW)を使用し、X線焦点の向きはライン取り出しとした。②はSi/W人工多層膜ミラーを備えたCBO(Cross Beam Optics)と呼ばれるユニットで、放物面状ミラーで反射することにより平行ビームが成形される。③は0.5 mm幅の微小部用スリットおよび $\phi 0.8$ mmのショートコリメーターである。④は引張負荷応力測定を行うための引張試験機である。この仕様については4.2.1項で後述する。⑤は 2θ 方向へ金属薄板が並んだPSA(Parallel Slit Analyzer)と呼ばれる平行スリットで、発散成分を除いた平行度の高い回折X線のみを通過させることができる。ここでは、開口角 0.5° のPSAを使用した。⑥は0D/1D/2Dモード可変のピクセルアレイ半導体検出器HyPix-3000である。⑦は側傾法による応力測定を行うための χ (chi)クレードルである。

4. 測定結果と考察

4.1. X線回折測定

4.1.1. X線回折パターン測定(0次元)

図4に平行ビーム法で測定したポリアセタール試験片の未処理材とアニール材のX線回折パターンをそれぞれ示す。また、表3に $2\theta/\theta$ 走査によるスキャン条件を示す。図4で100回折ピークの半値幅を未処理材とアニール材で比べると、未処理材では 0.495° 、アニール材では 0.482° となり、アニール材ではピーク幅の減少が見られた。これは、アニール処理によって結晶化

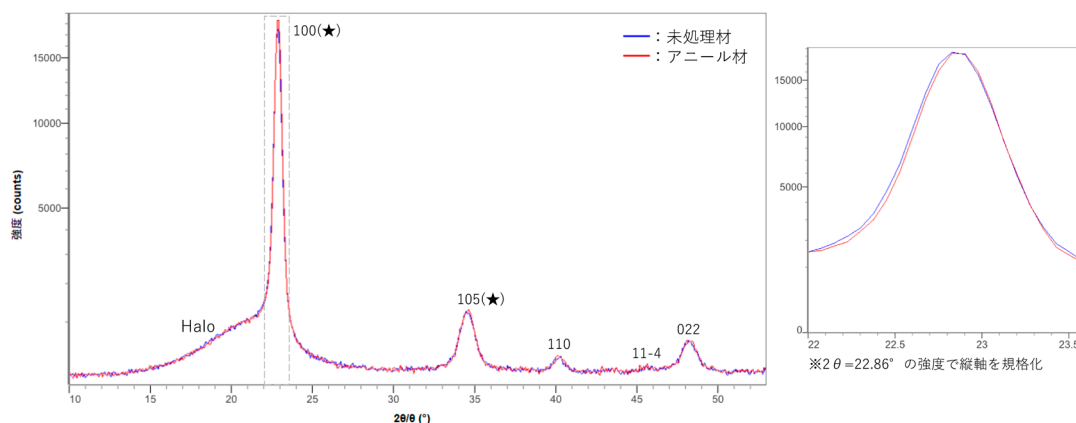


図4. (左)未処理材とアニール材のXRDパターン, (右)破線枠で示す 2θ : 22.0–23.6°のエリアの拡大図.

表3. $2\theta/\theta$ 走査によるスキャン条件.

計数モード	2θ 範囲	2θ ステップ	計数時間
Fixed Time	10–53°	0.075°	8 sec/step

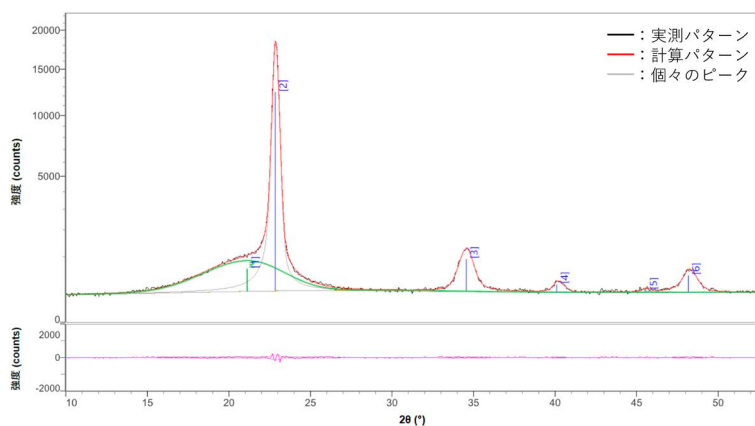


図5. WPPF法によるアニール材のピーク分離結果.

がわずかに促進された結果であると考えられる.

図4で見られる結晶性のシャープなピーク5本と非晶性のブロードなピーク(ハロー)1本に着目してピーク分離法による結晶化度解析を行うと, 未処理材では77.1 vol%, アニール材では77.4 vol%という結晶化度が得られた. ここで, 結晶化度 V_c は式(4)のように表される. また, 図5に全パターンフィッティング法(Whole Powder Pattern Fitting, WPPF)によるアニール材のピーク分離結果($R_{wp}=4.37\%$, $S=1.01$)を補足的に示す. このように, ポリアセタールは他の樹脂と比べて比較的に高い結晶化度を得ることができる樹脂である.

加えて, 観測された結晶性ピークの相対積分強度と粉末回折データベース(ICDD2025, PDF-2)に記載された相対強度を比べることで簡易的に配向状態を評価すると, 未処理材では27.6 vol%, アニール材では26.5 vol%という配向度を得られた. これは, 射出成形時に金型と接する試験片表層では分子配向が形成さ

れるためと考えられる.

$$V_c = \frac{\Sigma(\text{結晶質の散乱強度})}{\Sigma(\text{結晶質の散乱強度}) + \Sigma(\text{非晶質の散乱強度})} \quad (4)$$

なお, 図4中に★マーカーで示した(100)面(2θ : 22.87°)および(105)面(2θ : 34.53°)の回折ピークに対して引張負荷応力測定をそれぞれ行った. 応力測定結果については4.2.2項で後述する.

4.1.2. 透過2次元広角散乱測定

高分子材料の結晶化度や配向状態(配向度)を評価する手法として, 透過2次元広角散乱法(Wide Angle X-ray Scattering, WAXS)は非常に効果的である. 2次元測定では回折X線をデバイ環として観測できるため, 配向状態や結晶粒(結晶子)の粗さを視覚的に把握することができる. 図6にSmartLabの2D-WAXS法による測定光学系を示す. 2次元検出器を試料部へ近づけて透



図6. SmartLabの2D-WAXS法による測定光学系。

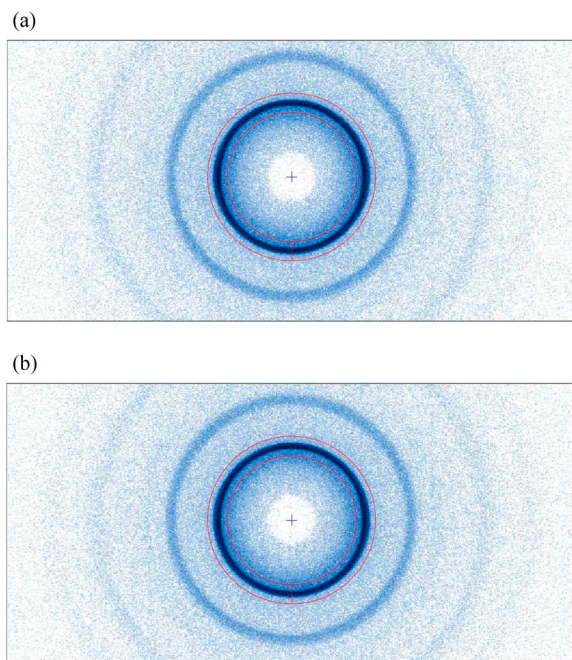
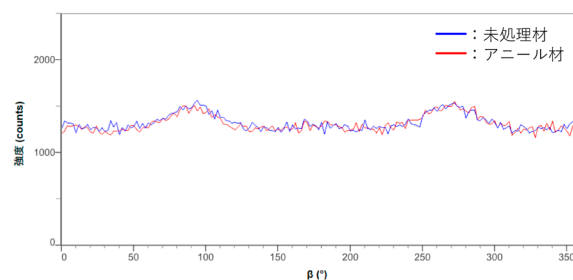


図7. (a) 未処理材と(b) アニール材の2D-XRDイメージ。

過法で露光測定することにより、ある一定の 2θ 角度範囲内に納まるデバイ環は全周が観測される。試料部から検出器までの距離(カメラ長)は可変であり、ここではカメラ長を約27 mmとした。このときの測定可能範囲は大よそ $2\theta: 7\text{--}36^\circ$ となる。なお、入射X線には $\phi 0.3\text{ mm}$ ピンホールおよび $\phi 0.1\text{ mm}$ コリメーターを用いて成形した微小ポイントビームを使用した。試料を透過したダイレクトビームは、検出器面直前に設置したビームストッパーにより遮蔽した。

図7に2D-WAXS法で測定したポリアセタール試験片の未処理材とアニール材の2次元X線回折イメージを示す。2Dイメージ1枚あたりのX線露光時間は5 minとした。試料セッティングは、試験片表面が入射X線に対して垂直、かつ、試験片長手方向が試料ステージ面の法線方向を向くように設置した。また、図8に2Dイメージを β -Intensity変換した1Dパターンを示す。横軸をデバイ環の周方向に沿った β 角度、縦軸を回折強度として、表4に示す条件でデータ変換処理を行った。図7の2Dイメージ内に変換範囲を赤色の枠線で示す。図7を見ると、未処理材とアニール材どちらの試験片も連続的なデバイ環が観測されており、微

図8. 未処理材とアニール材の β -Int. パターン。表4. 2Dイメージからの β -Int. 変換条件。

hkl	2θ 範囲	β 範囲	β ステップ
100	$20.2\text{--}25.6^\circ$	$0\text{--}360^\circ$	$2^\circ/\text{step}$

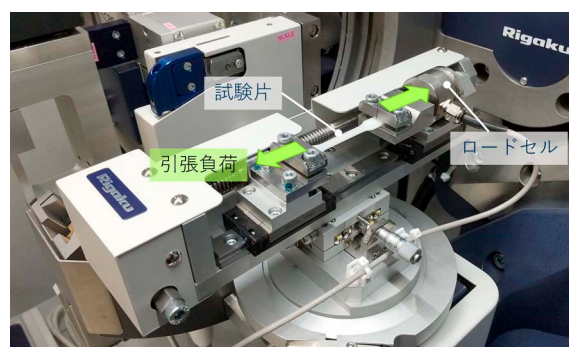


図9. SmartLab用引張アタッチメントヘッド。

細な結晶が形成されていることが分かる。また、図8を見ると、デバイ環上の時計6時の位置を $\beta=0^\circ$ (反時計回りを正の向き)としたとき、未処理材とアニール材どちらの試験片も $\beta: 90^\circ$ と $\beta: 270^\circ$ の位置で緩やかにピークが観測された。ただし、 $\beta: 0\text{--}360^\circ$ にわたって回折強度が分布していることから、分子鎖(六方格子のc軸方向)がMD方向に沿って優先的に並び、(100)面が試験片短手方向へ弱く配向していることが分かる。

4.2. X線応力測定

4.2.1. 引張試験機

引張試験機には、図9に示すようなSmartLab用引張アタッチメントヘッドを使用した。引張荷重範囲は10–1000 Nで、高分子材料であれば破断に至るまでの十分に大きな荷重を掛けることができる。引張荷重は内蔵されたロードセルを用いて計測する。試験片の持ち手両端部をチャックし、付属のトルクレンチを用いて装置奥-手前方向に沿って手動で試験片を引っ張る。設置可能な試験片サイズは、JIS K7139規格の縮尺試験片A13, A23およびASTM D638規格の引張試験片Type Vに対応している。

4.2.2. 引張負荷応力測定(0次元)

ポリアセタールの(100)面($2\theta: 22.87^\circ$)および(105)面($2\theta: 34.53^\circ$)の回折ピークに対して引張負荷応力測定をそれぞれ行った。表5に側傾法による応力測定条件を示す。負荷条件としては、高分子の粘弾性による影

響を考慮して⁽⁴⁾，最大負荷応力20 MPaを掛けた後に4 MPa間隔で除荷しながら，各引張負荷でX線応力測定を行った．最大負荷応力は，弾性領域を維持するために引張強度の約30%に相当する負荷とした．また，試験片の裏面に樹脂用ひずみゲージを貼り付け，引張負荷によるひずみを同時に計測した．この計測には，KYOWA製の単軸ひずみゲージ(型式KFP-2-120-C1-65 L1M2R)，ひずみ測定機(型式EDX-10B/11A)，ブリッジボックス(型式DB-120C-2)を使用した．

まず，図10にポリアセタール試験片の未処理材の負荷応力測定結果を示す．図10(a)は(100)面の測定結果，図10(b)は(105)面の測定結果であり，最大負荷応力20 MPaでのピークシフト，および，6段階の負荷応力に対する $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図をそれぞれ示している．図10(a)の右図に示すように，(100)面では $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きは負荷応力の変化に対して応答性を示した．最大負荷応力からの除荷過程全体で縦軸切片(2θ)には約 0.04° のシフトしており，この微小なピークシフトを観測できていることが分かる．ただし， $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の直線性や回帰直線の交わり方にばらつきも見られた．一方，図10(b)の右図に示すように，(105)面では負荷応力に応じた $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きの変化は見られなかった．

次に，図11にポリアセタール試験片のアニール材の負荷応力測定結果を示す．未処理材と同様，(100)

面と(105)面について最大負荷応力20 MPaでのピークシフト，および，6段階の負荷応力に対する $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図をそれぞれ示す．図11(a)の右図に示すように，(100)面では各引張負荷で $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図は高い直線性を示した．さらに，6段階の負荷応力に応じて $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きが逐次変化し，各回帰直線は概ね1点での交わりを示した．最大負荷応力からの除荷過程全体で縦軸切片(2θ)には約 0.04° のシフトが見られるが，未処理材と比べてより高い精度で観測できていることが分かる．なお，回帰直線の交点は無歪み状態を表しており，その縦軸は $2\theta_0$ 値に相当する．一方，図11(b)の右図に示すように，(105)面では負荷応力に応じた $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きの変化は見られなかった．

ここで，未処理材とアニール材の測定結果について考察する．図10(a)と図11(a)に示す(100)面の結果を見ると，未処理材に比べてアニール材では $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図のプロットのばらつきが低下していることが確認できる．これは，図4に示すように未処理材に比べてアニール材では100回折ピークの半値幅が減少してシャープに観測されており，その結果としてアニール材ではピーク位置決定精度が高くなっていると考えられる．一方，図10(b)と図11(b)に示すように，アニール処理の有無によらず，(105)面では負荷応力に応じた $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きの変化は見られなかった．これは，(100)面と(105)面では結晶構造に起因する違いがあるためと考えられる．この考察については4.3節で後述する．

4.2.3. X線の弾性定数の決定

引張負荷応力測定で得られた結果を用いて，ポリア

表5. 側傾法による応力測定条件.

(hkl)	2θ	2θ 範囲	ψ 範囲
(100)	22.87°	$15\text{--}28^\circ$	$0\text{--}45^\circ$, Div.6
(105)	34.53°	$32\text{--}37^\circ$	$0\text{--}45^\circ$, Div.6

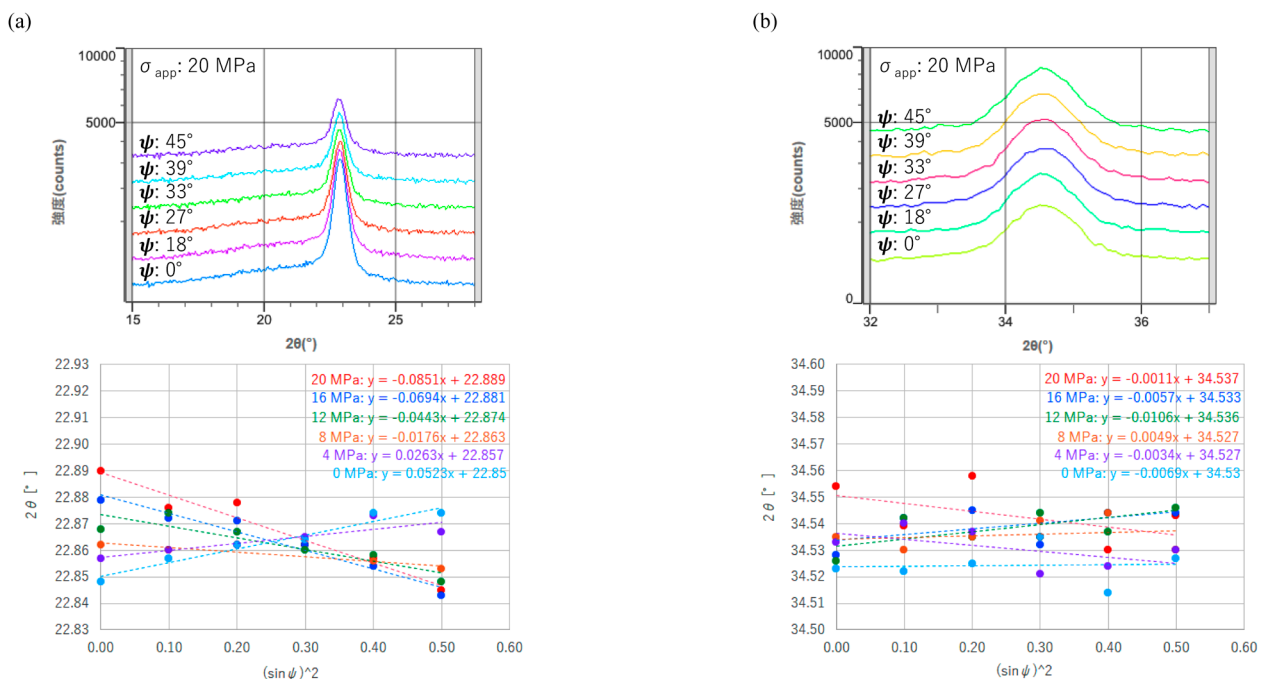


図10. 未処理材の負荷応力測定結果．(a) (100)面と(b) (105)面のピークシフトおよび $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図．

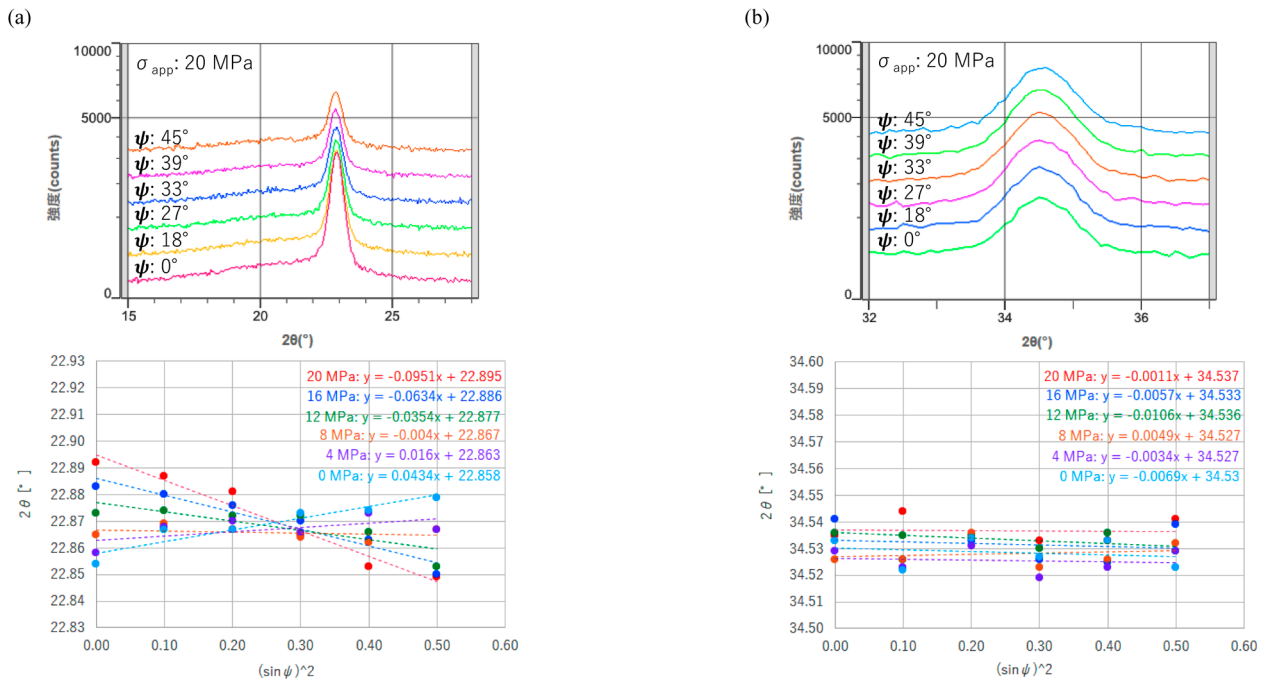


図11. アニール材の負荷応力測定結果. (a) (100)面と(b) (105)面のピークシフトおよび 2θ - $\sin^2\psi$ 線図.

セタールのX線の弾性定数(応力定数)を決定することを考える⁽⁹⁾. 式(2)に示す $\sin^2\psi$ 法の基礎式に基づいて, 計測した引張荷重と試験片の断面積から計算した負荷応力 σ_{app} を横軸, 負荷応力測定から得られた 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の傾き M を縦軸としてデータをプロットすると(M - σ_{app} 線図), 式(5)に示すように, その回帰直線の傾き M' の逆数から応力定数 K が求まる.

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

$$M = M' \cdot \sigma_{app} = \frac{1}{K} \cdot \sigma_{app} \quad (5)$$

図12にポリアセタール試験片の未処理材とアニール材の(100)面の M - σ_{app} 線図を示す. 図12を見ると, 未処理材とアニール材どちらの試験片も M - σ_{app} 線図に直線性が見られた. また, 4.2.2項で前術した結果と同様, 未処理材に比べてアニール材では M - σ_{app} 線図のプロットのばらつきが低下していることも確認できる. それぞれの線形回帰分析に対する決定係数 R^2 を比較すると, 未処理材では0.9578, アニール材では0.9977となり, アニール処理による直線性の向上が見られた.

このとき, 未処理材とアニール材について式(5)から応力定数 K をそれぞれ算出すると, 未処理材では $-146.94 \text{ MPa}^\circ$, アニール材では $-149.87 \text{ MPa}^\circ$ と得られた. 未処理材に比べてアニール材ではわずかに結晶化度も高く得られており, アニール材の方が応力定数が大きいこととの整合性も見られる. ただし, 図12に示す各プロットはN1の測定結果であり, エラー

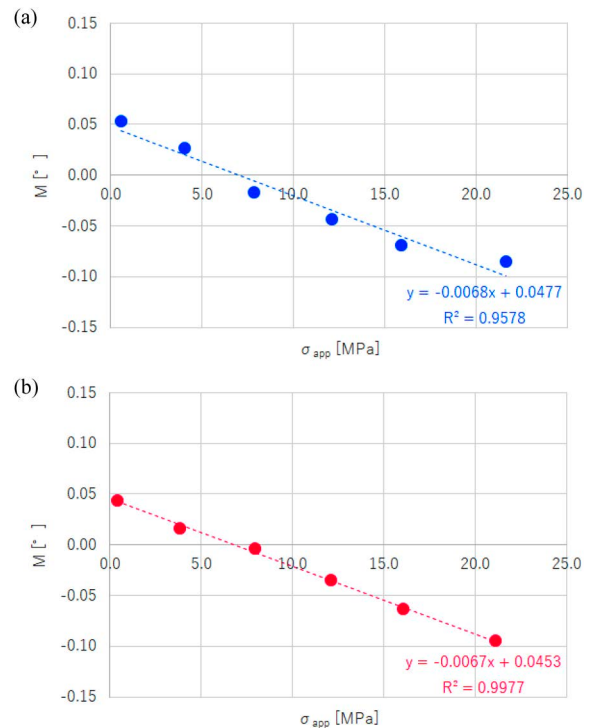


図12. (a) 未処理材と(b) アニール材の(100) M - σ_{app} 線図.

バーを設けられていない. この点は今後の課題であり, N数を増して統計精度をより高めた評価が必要であると考えられる.

4.3. 分析結果のまとめと考察

図12に示すように, 未処理材とアニール材どちらの試験片についても, (100)面の M - σ_{app} 線図に概ね良好な直線性が確認された. この結果から, ポリアセタールのX線応力測定は(100)面に対して高精度に行うことが可能であることが示唆された. 加えて,

$M-\sigma_{\text{app}}$ 線図に対する線形回帰直線の傾きから、応力値の正確な定量評価に必要な応力定数を実験的に取得することができた。

ここで、(100)面と(105)面で負荷応力に対する $2\theta-\sin^2\psi$ 線図の傾きの応答性に違いが見られた理由について考察する⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁷⁾。図13に示すように、ポリアセタールは $[-\text{CH}_2\text{O}-]$ のユニットが連なった分子鎖がc軸方向に並んだ六方晶系の結晶構造を持っている。このとき、(100)面は分子鎖同士が折り畳まれて並んだa軸方向に沿った格子面である。これは結合力の弱い分子間力が作用する方向であるため、ひずみやすく負荷応力に対して高い応答性を示したと考えられる。一方、(105)面は分子鎖が並んだc軸方向に沿った格子面である。これは結合力の強い共有結合が作用する方向であるため、ひずみにくく負荷応力に対して変化を示さなかったと考えられる。

高分子によっては、分子間力が作用する分子鎖間方向と共有結合が作用する分子鎖方向で、結晶弾性率が数倍から数十倍異なるという報告もある^{(12),(16)}。したがって、結晶性高分子のX線応力測定では、 2θ 角度に依存したひずみ感度の条件以外に、応力測定に有効なピークと有効ではないピークが存在するため、高分子の結晶構造を考慮して応力測定に使用するピークを適切に選択することが重要である。

その他、高分子材料のX線応力測定を高精度に行うためには、3.4節で前述したように、(1)平行度の高い入射X線、(2)角度分解能の高い測定光学系、(3)側傾軸を備えた測角精度の高いゴニオメーターなどを有したX線回折装置を使用することがポイントとして挙げられる。なお、高分子材料を測定する前に、 LaB_6 粉末などの無応力試料を用いて被検試料と同等条件で応力測定を行い、測定光学系の光軸アライメント状態を確認しておくことも重要である。また、実際には高分子材料の成形条件によって結晶化度や配向状態が異なっていることが想定されるため、本稿で紹介したように、まずは実製品と同等材料の試験片を用いて引張負荷応力測定を行い、X線応力測定の可否や精度を評価し、さらにX線的弾性定数を実測した上で、実製品の残留応力評価を行うことが望ましいと考えられる。

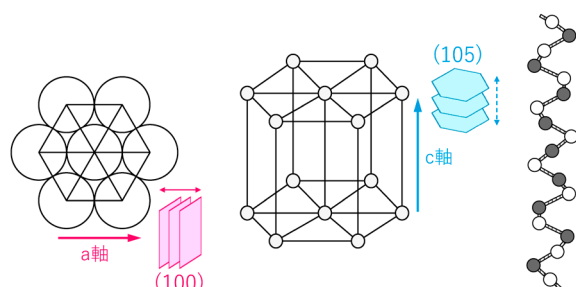


図13. 六方晶系の結晶構造の(100)面と(105)面。

5. おわりに

軽量かつ高強度な構造部材として高分子材料は大きく期待されている。このとき、高分子材料の残留応力・結晶化度・配向状態などを多角的に分析して材料強度を評価することが極めて重要と考えられる。本稿で紹介したX線回折装置SmartLabでは、最適な測定光学系を簡便に切り替えて一台で各種分析を行うことが可能である。

今後の展望と課題としては、フィラーを添加した強化材の評価、あるいは、ポリアセタール以外の主要なエンジニアリングプラスチックの評価も進める必要があると考えられる。例えば、汎用エンブラに分類されるPAやスーパーエンブラに分類されるPEEK、PPSなどの結晶性高分子が挙げられる。さらに、その一歩先には、PCなどの非晶性高分子の評価についても大きなニーズがあると考えられる。ただし、高分子材料の残留応力評価は、現状では研究要素が多く含まれており、これから徐々に知見や基礎データが蓄積されていくものと思われる。

謝辞

横浜国立大学秋庭義明先生には測定・解析や結果の考察などに関して大変貴重なご助言・ご指摘を頂きました。ここに、深く感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 水野渡, 細野恭孝, 前川善一郎, 濱田泰以, 横山敦士, 泊清隆: 高分子論文集, **49**(1992), No. 2, 125-132.
- (2) 高佐健治, 宮下憲和, 橘俊一, 武田邦彦: 材料, **54**(2005), No. 1, 51-55.
- (3) 川口邦明, 田島義久: 高分子論文集, **62**(2005), No. 3, 124-130.
- (4) 渡辺順次 [編]: 高分子, 丸善, (2009), 31-40, 67-86, 137-168.
- (5) 大川章哉: 高分子, **9**(1960), No. 7, 458-461.
- (6) 西野孝: 日本接着学会誌, **39**(2003), No. 1, 24-29.
- (7) 角戸正夫: 高分子, **12**(1963), No. 140, 814-819.
- (8) 高柳素夫: 高分子, **20**(1971), No. 230, 342-356.
- (9) 田中啓介, 所昇平, 小池祐基, 江上登, 秋庭義明: 材料, **63**(2014), No. 7, 514-520.
- (10) 大川章哉: 高分子, **6**(1957), No. 2, 86-89.
- (11) 大川章哉: 高分子, **6**(1957), No. 3, 133-137.
- (12) 伊藤泰輔: 高分子, **13**(1964), No. 142, 30-48.
- (13) 伊藤泰輔: 高分子, **34**(1985), No. 11, 890-893.
- (14) 糊谷信三: 繊維と工業, **58**(2002), No. 3, 68-73.
- (15) 戸田昭彦: 繊維と工業, **63**(2007), No.12, 395-400.
- (16) 上原宏樹: 高分子論文集, **64**(2007), No.8, 525-538.
- (17) 澤井大輔: 成形加工, **19**(2007), No.10, 606-612.
- (18) <https://www.polyplastics.com/Gidb/GradeListSelectGradeAction.do?id=1771>.