

極低温下における高分子材料のX線残留応力測定

橋本 大* 西田真之**

X-ray Residual Stress Measurement of Polymer Materials in the Cryogenic Temperature

Dai HASHIMOTO* Masayuki NISHIDA**

ABSTRACT

CFRP has useful mechanical characteristics of high tensile strength, high elasticity in the fiber direction, low density, et al.. In the case of composite materials, the thermo induced residual stresses are generated by the mismatch of the thermal expansion coefficient between the fiber material and the matrix material. Therefore, residual stresses become the important parameter in the strength design and the fatigue life. Furthermore, recently the CFRP is used in the severe environment such as very low temperature. In this study, residual stresses in polyamide matrix of CFRP during very low temperature conditions are measured by the X-ray stress measurement technique with the cryostat system. This cryostat system is modified from a cryo pump to keep the CFRP sample in the very low temperature condition. Furthermore, the in situ low temperature stress measurement was performed by the X-ray stresses measurement method. These results were compared with results in the room temperature case, and discussed in the viewpoint of the stress alterations.

Keywords : X-ray, CFRP composite, polymer, cryogenic temperature

1. はじめに

炭素複合材料は金属に比べて低密度でありながら、繊維方向の弾性率および引張強さが高く、力学特性に優れた材料である。その比強度の高い特性を生かして、航空宇宙産業での材料や自動車のフレームなど様々な場面で採用され、近年では液体水素や液化天然ガスタンクといった低温下での活用がめざまされている⁽¹⁾。複合材料を使用する場合、材料の温度変化によって繊維と母材である樹脂材料の熱膨張係数の差から、熱誘起型の残留応力が必然的に発生する。それゆえに、複合材料における残留応力の測定および評価が必要であり、より広い場面で複合材料を使用するには極低温等の過酷な環境下における炭素複合材料の力学特性の評価が求められる。

本研究では、 $\sin^2\psi$ 法を用いたX線応力測定法を用いて極低温状態における炭素複合材料の残留応力測定を目的とし、その前段階として炭素複合材料の母材となる高分子材料の応力状態を測定する。X線応力測定装置を使用して、極低温状態でのCFRP母材であるポリアミドのX線応力測定を行い、常温下での残留応力と比較・考察を行う。金属材料は通常、反射回折法を用いて残留応力を測定する。本研究の測定対象である炭素繊維複合材料の母材である高分子材料の応力評価において反射法を用いた場合、金属材料と異なりX線の回折ピークが低回折角側に出現する。そのため、

$\sin^2\psi$ 法の適用が難しくなることから、本研究では、X線透過回折法を用いた $\sin^2\psi$ 法で測定を行う⁽²⁾。高分子材料において、X線は金属材料より透過しやすいため透過回折が可能であり、透過法により ψ 角を十分に確保でき、透過した内部の平均応力を評価することができる。また、測定対象を極低温に保持するにはクライオポンプの冷却機構を改良して利用する。この冷却装置を用いて材料を極低温に保ち、X線透過回折法によりポリアミドの残留応力を測定する⁽³⁾⁽⁴⁾。室温におけるポリアミドの残留応力を測定し比較することで熱応力発生メカニズムを探る。

2. 極低温冷却装置の製作

測定対象を極低温に冷却するためにULVAC社製クライオポンプCRYO-U8HU⁽⁵⁾の冷却機構を利用して極低温冷却装置を製作した。本研究で使用するクライオポンプに搭載されている2段式の冷凍機を改良して用いる。一段目は80K以下に冷却ができ、二段目は20Kに冷却することができる。冷凍機にはULVAC社製コンプレッサーC10⁽⁶⁾から冷媒として圧縮Heガスを供給し、冷凍機の膨張室で膨張させることで断熱サイクルを繰り返し温度を下げる。容器内の気体を冷却すると液化し、さらに冷却していくと固体となり気体では存在できなくなる。この現象を利用するクライオポンプは内部の極低温面に気体を凍りつかせ、真空排気を行い気体を固体として貯めこむ。クライオポンプは排気速度が早く、クリーンな真空を得られるなど優れた特徴を持っている。本研究における冷却行程でも真空

* 専攻科 機械システム工学専攻

** 機械工学科 教授

ポンプはロータリーポンプで十分であり極低温域に達すると真空度がきわめて高くなることから断熱性能が向上する。改良前のクライオポンプは大きさ・重量の問題、またチャンパー形状の制約などから透過回折法による測定が行えなかった。そこで測定試料を設置するステージを設計し、フランジ部およびチャンパーを新たに製作することでこれらの問題を解決する。試料の取り付け部は Fig. 1 に示すように冷却ステージに2本の黄銅製の支柱を取り付け、そこに測定対象となるサンプルフィルム的一方を巻きつけるように取り付ける。鉛直方向に分銅を吊り下げ負荷する構造とし、試料の冷却は2本の支柱から熱伝導によって冷却される。温度測定用の熱電対は支柱に取り付けており、-200℃までの温度を測定できる。サンプルと支柱に温度差が生じる可能性があることから、本研究では目標温度に到達してから2時間経過後を試料が熱平衡に達したものと測定を行った。ポリアミドシート取り付け後の試料ステージを Fig. 2 に示す。本研究では X 線応力測定装置を使用して測定を行ったが、将来的には粉末回折装置への搭載を目標としており、本体の軽量化を図るため金属製のチャンパーにかわって φ140(t=6) のアクリルパイプを用いてチャンパーを製作した。試料を取り付ける位置には φ90 のアクリルパイプの段付きフランジにすることで X 線装置での測定を行える設計とした。また、X 線の経路上に真空領域を確保することで空気による X 線吸収を抑える利点もある。

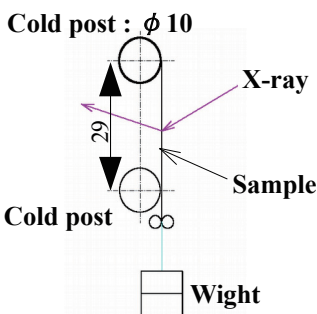


Fig. 1 Tensile mechanism.

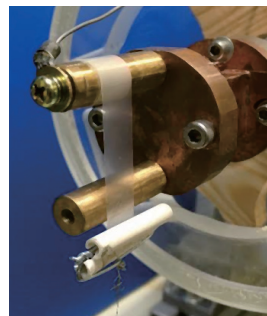


Fig. 2 Sample stage with polyamide sheet.

今回改良したクライオポンプ冷却器の性能を確認したところ-200℃以下の冷却を十分可能とし、-200℃以下到達までに約 50 分を要した。また Fig. 3 に示すように冷凍機側面に吸着した気体分子を目視で確認できた。



Fig. 3 Absorbed gaseous molecule by cryogenic system.

これより、改良した冷却装置は極低温測定に必要な冷却性能を有していると判断した。

3. 測定原理

結晶構造を有する材料は原子が規則正しく配列した結晶粒が集まり構成されている。結晶を構成する原子の格子面間隔を測ることができれば、そこから応力負荷による結晶構造の微少なひずみがわかり、その材料が持つ力学的特性を評価することができる。そこで、材料結晶粒の格子面間隔を測定する方法として非破壊・非接触での測定が可能な X 線回折による手法がよく用いられる。

3.1 Bragg の法則 Fig. 4 に示すように原子が規則正しく並んだ格子面があり、この格子面間隔を d とする。入射 X 線 $r1$ は入射 X 線 $r2$ の光路より長い光路をたどる。この光路差が X 線の波長 λ の整数倍に等しいとき、反射 X 線は互いに干渉して強め合い X 線の回折が起こる。その関係は次式で表される。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

この式は W.H.Bragg により導かれ、Bragg の法則といわれる。このように、結晶表面に入射した X 線は Bragg の法則を満たす回折角 2θ のところでのみ強い反射回折をみせる。

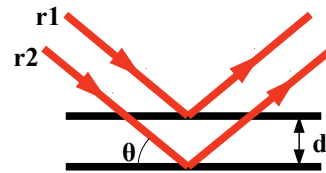


Fig. 4 Diffraction of X-ray.

3.2 $\sin^2 \psi$ 法 Fig. 5 に $\sin^2 \psi$ 法の原理図を示す。本来試料の結晶粒は様々な方向に向いている。このようなランダムな結晶粒には Bragg の条件より、測定したい結晶粒の表面に対してその法線から入射・回折角 θ をとることで格子面間隔が測定できる。このとき X 線応力測定では測定する格子面の法線と材料表面法線となす角度を ψ で表わす。

Fig. 5 のように、試料表面近傍に水平方向の応力が作用している場合を考える。特定の格子面法線と試料表面法線がなす角度 $\psi=0^\circ$ の状態では水平方向の引張応力によるひずみによって垂直方向に収縮し、格子面間隔 $d1$ は無ひずみ状態での間隔より小さくなる。この状態で ψ を大きくしていくと、格子面間隔は増加していく ($d1 < d2 < d3$)。このときの X 線の波長は一定であるため引張応力が作用している場合、Bragg の法則より ψ の増加とともに回折角 θ が小さくなるのがわかる。この原理を用いて応力を求める手法が $\sin^2 \psi$ 法で

ある。また、Fig. 6に示すグラフは $d\text{-sin}^2\psi$ 線図と呼ばれ、いくつかの ψ 角で測定した回折線ピークより格子面間隔 d の変化を直線近似で表し、その近似直線の傾きより応力を算出する手法である。

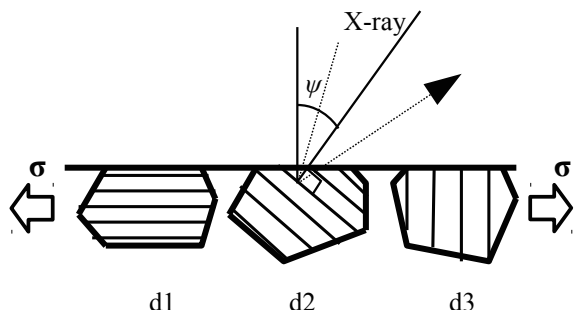


Fig.5 Schematic diagram of tensile stress in polymer.

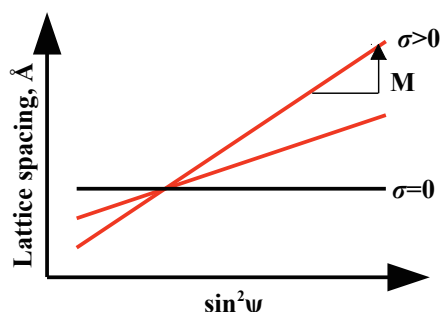


Fig. 6 $d\text{-sin}^2\psi$ diagram.
Relationship between lattice spacing with $\sin^2\psi$.

X線応力測定における試料表面の座標系を Fig. 7に示す。材料表面近傍を平面応力状態としたとき、 $\sin^2\psi$ 法における応力状態は以下の式で表される。

$$\sigma_x = \frac{E}{(1+\nu)} \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{\partial d_\psi}{\partial \sin^2 \psi} \quad (2)$$

ここで E はヤング率、 ν はポアソン比、 d_0 は無応力状態での格子面間隔、 d_ψ は回折面での格子面間隔であり、 σ_x は平面応力状態における一軸応力である。また、(2)式における $\partial d_\psi / \partial (\sin^2\psi)$ の項は $d\text{-sin}^2\psi$ 線図の近似直線の傾きである。上式より σ_x が求められる。ここで $E/(1+\nu)$ は X線弾性定数と呼ばれ、以下の式に表される。

$$\frac{1}{2} s_2 = \frac{1+\nu}{E} = \frac{1}{d_0} \cdot \frac{\partial M}{\partial \sigma} \quad (3)$$

ここで M は $d\text{-sin}^2\psi$ 線図の傾きである。これより格子面ひずみを測定することで残留応力を求めることができる。

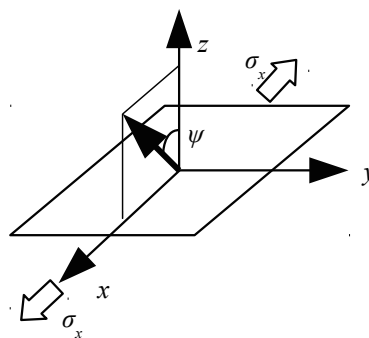


Fig. 7 Definition of coordinate system and ψ angle.

Fig. 6に示した $d\text{-sin}^2\psi$ 線図の傾き M を縦軸にとり、横軸に応力を取ると Fig. 8のようになる。この図は $M\text{-}\sigma$ 線図と呼ばれる。それぞれの材料において準備され、実際に $d\text{-sin}^2\psi$ 線図より応力を計算する際に用いられる。

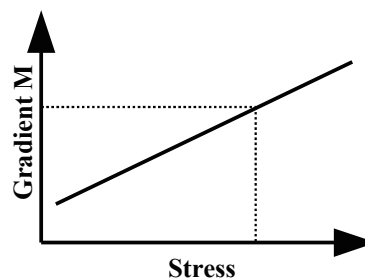


Fig. 8 $M\text{-}\sigma$ diagram.
Relationship between gradient M with stress.

4. 測定準備および測定方法

本研究において測定で用いた試料を Fig. 9に示し、その材料特性を Table 1に示す。

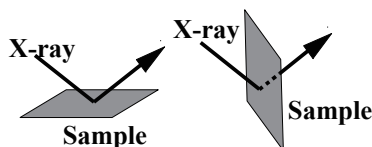


Fig. 9 Measurement sample sheet.

Table 1 Characteristics of polyamide.

Flexural modulus	2.5 GPa
Poisson's ratio	0.38
Density	1130 kg/m ³
Liner expansion coefficient	90.0 ppm/K
Thermal conductivity	0.35 W/m·K

高分子材料は金属材料とは異なり、構成原子が規則的に配列した結晶化層と原子が不規則に並んだアモルファス相からなるのポリマー鎖が複雑に絡まった構造をしている。X線応力測定では結晶化相の格子面間隔の変化を測定することで応力状態を評価する。本研究ではCFRPの高分子母材として用いられるポリアミドを測定対象とし、幅10mm、長さ130mm、厚さ0.055mmのポリアミドシートを用いて実験を行う。本研究では極低温下における応力状態を評価するために室温と極低温(-200℃以下)の2段階の一定温度に保持した状態で応力を負荷し測定を行う。本実験で用いた高分子材料であるポリアミドは31°付近の低角でX線回折のピークが現れる。非結晶層からの1つのピークと結晶層からの2つのピークが重畳されたピークであるが、本研究ではこのピークを1つのピークとしてあつかった。X線応力測定では一般的にFig.10(a)に示すような反射法を用い応力を測定する。しかし、本研究の測定対象であるポリアミドのような高分子材料の応力測定においては、X線回折ピークが低回折角側に出現するため、 $\sin^2\psi$ 法の適用が難しい。そこで、Fig.10(b)に示すようなX線透過回折法を用いた $\sin^2\psi$ 法で測定を行う。高分子材料において、X線は金属材料より透過しやすいため、透過回折が可能であり、透過法により ψ 角を十分に確保でき、透過した内部の平均応力を評価することができる。測定にはX線応力測定専用装置リガク社製MSF-2Mを使用し、透過法測定を行うために測定範囲を120°シフトさせるアタッチメントを製作し、低角側の測定を試みた。Fig.11に測定の様子、Table 2にX線による応力測定条件を示す。マクロ応力に対するひずみ感度は引用文献⁽²⁾を参照した。



(a)Reflection method (b)Transmission method

Fig. 10 schematic diagram of X-ray measurement method.

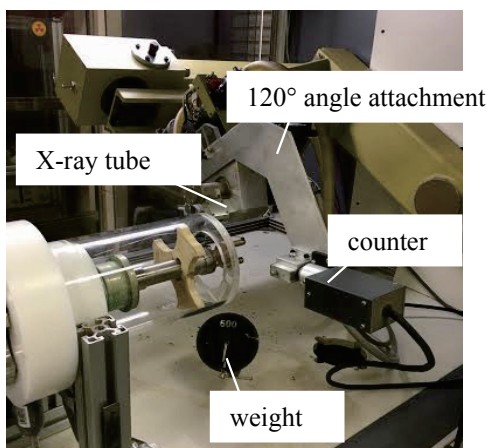


Fig. 11 X-ray measurement device RIGAKU MSF-2M.

Table 2 Conditions of X-ray stress measurement.

Characteristic of X-ray	CrK α
X-ray current	30kV, 8 mA
2 θ angle	25°~45°, 0.5°step
$\sin^2\psi$	0.5~1.0, 0.1step
F.T.	10 sec
Filter	Vanadium

5. 測定結果および考察

X線応力測定により得られた結果から室温と極低温における回折ピークの比較をFig.12に示す。横軸は回折角2 θ 、縦軸はX線強度である。ピークが非対称な傾向であることから位置決定については半価幅法を用いて行った。室温に比べ極低温でのピークは高角側にシフトした。シフト量は約2 θ =0.1°である。

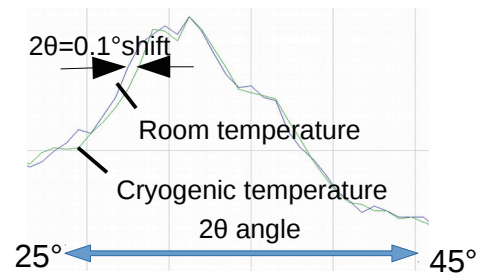


Fig. 12 X-ray peak profile of polyamide.

Fig.13に室温における測定で得られた $d\text{-}\sin^2\psi$ 線図を示す。Fig.13における直線はそれぞれの負荷応力における測定結果の近似直線である。近似直線は非常に直線的な結果を示し、各測定結果は $\sin^2\psi=0.3$ 付近のほぼ1点で交わり、測定精度が良好であることが確認できる。また負荷荷重の増加に対応して $d\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きが増加していることが確認された。Fig.14に極低温下における測定で得られた $d\text{-}\sin^2\psi$ 線図を示す。極低温下においても室温での測定結果同様に近似直線は直線的な結果を示し、1点で交わる結果となった。また負荷荷重の増加で $d\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きが増加したが、極低温下において $d\text{-}\sin^2\psi$ 線図の傾きの変化が小さくなる傾向がみられた。

Fig.15に測定結果から得られたM- σ 線図を示す。横軸は負荷した応力、縦軸はFig.13, Fig.14に示した近似直線の傾きであり、室温、極低温下両者を比較したものである。この図から $d\text{-}\sin^2\psi$ 線図で近似直線の傾きが求まればその時の応力がわかる。無負荷状態においては両者にほとんど差はないが負荷応力が大きくなるに従ってその差は大きく開いている。この結果から極低温下では応力による傾きの変化が小さくなり、室温に比べ格子面間隔の変化が小さいことがわかった。

また、極低温下において応力の増大に対して傾き M は直線的な傾向を示したのに対し、室温では湾曲した傾向を示した。

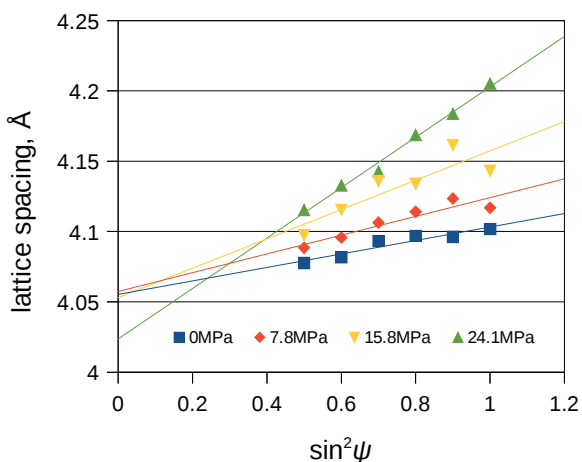


Fig. 13 Result of d - $\sin^2\psi$ diagram of polyamide in the room temperature.

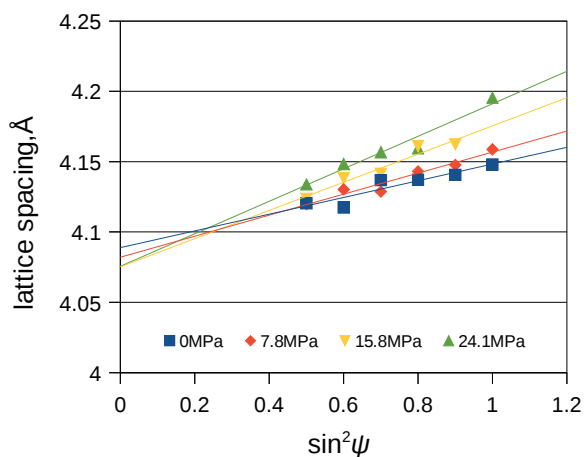


Fig. 14 Result of d - $\sin^2\psi$ diagram of polyamide in the cryogenic temperature.

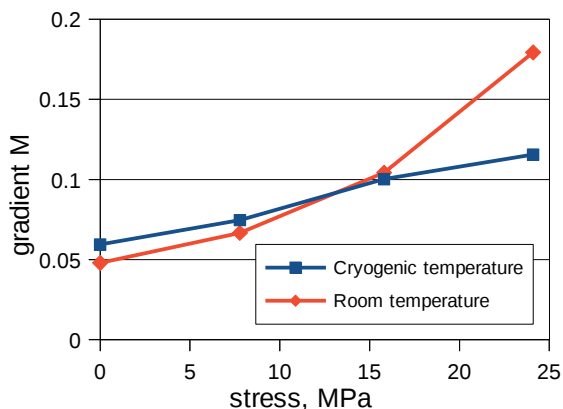


Fig. 15 Relationship between diagram M with applies stresses.

これら2つの温度条件下での応力-傾き M の関係を考察するため、高分子材料における応力-ひずみの関係を X 線応力測定で測定される結晶化相における微視的なひずみと材料全体に発生する巨視的なひずみを比較することにした。Fig. 16 に応力-ひずみ測定の概略図を示す。試料に標点距離をとり、錘によって一定の応力を負荷しつつハイトゲージを用いて目視にて標点距離の変化を読み取る。X 線応力測定では原子レベルの微視的なひずみを測定しつつ目視による測定では巨視的なひずみ測定を行う。なお巨視的なひずみ測定は X 線応力測定を行う前後の2回行った。ひずみ測定前後の間隔は30分である。測定の結果を応力-ひずみ線図で表し、Fig. 17 に示す。

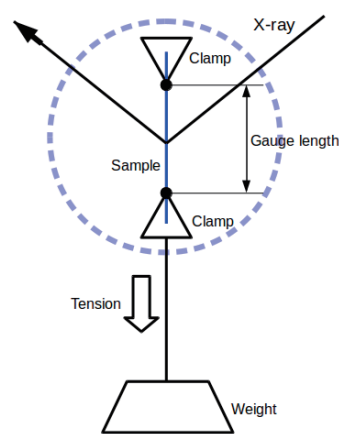


Fig. 16 Schematic diagram of stress-strain measurement.

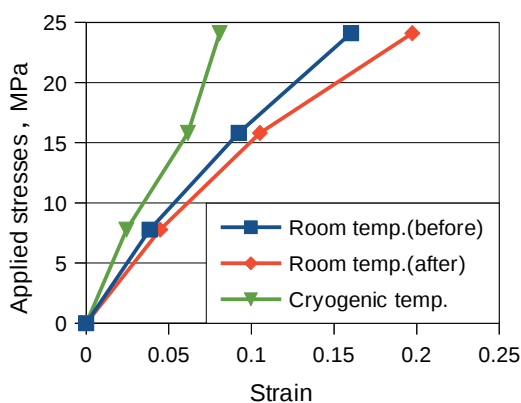


Fig. 17 Relationship between applied stresses with strain.

Fig. 17 は巨視的なひずみ測定の結果である。縦軸は負荷された応力、横軸はひずみであり室温と極低温下の温度条件のもと、負荷された応力によるひずみの変化を示している。巨視的な応力ひずみ測定の結果、極低温下において X 線応力測定を行う前後の2回の測定でひずみの変化はみられなかった。これに対し、室温での測定において X 線応力測定を行っている30分間でひずみの増大がみられた。室温におけるひずみの増大

は高分子材料特有のクリープ現象が起こったものと考えられる。この結果から Fig. 15 の M- σ 線図に示した室温での湾曲した傾向の要因として測定試料であるポリアミドのクリープ現象が関係していると推測される。ポリアミドのクリープ現象と X 線応力測定による結晶化相のひずみの関係を考察する。Fig. 18 は高分子材料の微視的な構造をアモルファス相と結晶化相の2つの材料で表した図である。材料に巨視的な応力 σ_{macro} が負荷されていると仮定し、アモルファス相と結晶化層が負荷荷重を分担しているとする。アモルファス相が分担する応力を σ_A 、結晶化層が分担する応力を σ_C とする。また両相の体積比をそれぞれ V_A 、 V_C とすると材料力学における複合則より以下の式が成り立つ。

$$\sigma_{macro} = \sigma_A V_C + \sigma_C V_A \quad (4)$$

また、これまでの研究より高分子材料のクリープ現象の多くはアモルファス層が受け持っていることがすでに分かっている⁷⁾。クリープが発生することでアモルファス相のひずみが進展し応力緩和が起こる。アモルファス側の応力緩和により、結晶化相が受け持つ応力に変化が生じる。結晶化相の変化後の応力を σ'_C 、緩和応力を σ_{creep} とし(4)式を以下の式のように修正する。

$$\sigma_{macro} = (\sigma_A - \sigma_{creep}) V_C + \sigma'_C V_A \quad (5)$$

巨視的な応力として引張応力が負荷されたとき、高分子材料のクリープ現象によりアモルファス相に応力緩和が生じ、結晶化相側が受け持つ応力が増大する。つまり、クリープ現象に起因して結晶化層のひずみが増大し、X 線応力測定による微視的なひずみ測定において影響を及ぼしたと考えられる。また極低温下においてはクリープ現象は確認されなかったことから、Fig. 15 の M- σ 線図に示すように直線的な傾向を示したと考察した。

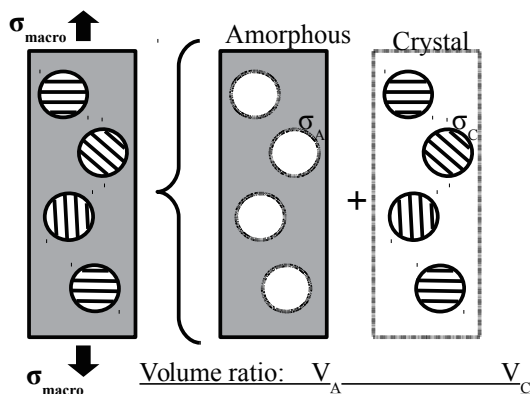


Fig. 18 Polymer material structure. schematic diagram of amorphous phase and crystal phase.

6. おわりに

本研究では極低温下における高分子材料の残留応力を評価すべく、基礎研究として X 線応力測定法により室温と極低温下の環境のもと応力測定を行った。

- 1) 高分子材料の X 線応力測定で用いられる透過法より、低角に回折ピークが現れるポリアミドの X 線応力測定を行った。
- 2) クライオポンプを改良した極低温冷却装置でサンプルの極低温冷却をし、極低温下での X 線応力測定を可能にした。
- 3) X 線応力測定において極低温冷却したサンプルは室温でのサンプルに比べひずみが小さくなることがわかった。
- 4) 室温においてクリープ現象を確認し、応力緩和によって結晶化相の格子面ひずみに影響を及ぼすと考察した。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 25420037 の助成を受けたものです。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- (1)JFE コンテナ株式会社 燃料電池自動車(FCV)用アルミ・カーボン FRP 容器, [online], <<http://www.jfecon.jp/product/hpc/fcv.html>>.
- (2)T. Doi, M. Nishida, J. Ozaki, 2015, “Residual Stress Measurement of Industrial Polymers by X-ray Diffraction”, Advanced Materials Research vol 1110, pp100-103.
- (3)西田真之, 松英達也ほか, “W/Ti 複合材料の極低温から高温領域にかけての X 線応力測定”, 第 49 回 X 線材料強度に関するシンポジウム公演論文集, 2015.07.16-17, pp.69-71.
- (4)西田真之, 松英達也ほか, “W/Ti 複合材料の極低温サイクルにおける中性子応力測定 (2報)”, 第 48 回 X 線材料強度に関するシンポジウム公演論文集, 2014.07.24-25, pp.103-106.
- (5)ULVAC クライオポンプ CRYO-U8HU, [online], <<http://www.ulvac-cryo.com/products/cryo-pump/standard/cryo-u8hu/>>
- (6)ULVAC コンプレッサユニット C10, [online], <<http://www.ulvac-cryo.com/products/cryo-pump/compressor/c10/>>
- (7)渡邊義隆, 西田真之, 英崇夫, “繊維強化高分子材料の X 線応力測定”, 神戸市立工業高等専門学校研究紀要第 47 号平成 21 年 3 月抜刷。