

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32678

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17983

研究課題名(和文)バルク黒鉛材料の強度評価高精度化のためのX線応力測定技術の確立

研究課題名(英文)Development of X-ray stress measurement technique to achieve accurate evaluation for strength of polygranular graphite

研究代表者

熊谷 正芳(Kumagai, Masayoshi)

東京都市大学・工学部・講師

研究者番号：20582498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：黒鉛はその結晶構造であるグラファイトに結晶方位による機械的特性の異方性が大きいことから、黒鉛の機械的性質を理解するためには結晶の単一方向のみでなく、六角網平面の面内および面外方向など種々の結晶方向の応力測定が必要である。そこで面外方位の測定を実現するための側傾法用測定ステージの開発を行った。また、既存の並傾法装置を用いたX線応力測定においても可能な方位のX線応力測定を実施した。特性の評価には供試材に四点曲げジグおよび新たに開発した圧縮負荷試験機によって既知の応力を負荷し、その際の供試材表面の応力をX線応力測定法によって測定し、負荷応力とX線応力測定による測定結果の関係について明らかとした。

研究成果の概要(英文)：A polygranular graphite consists of graphite crystallites. A graphite has strong elastic and strength anisotropy due to its crystal structure, especially in-plane and out-of-plane directions. To reveal mechanical behavior in several directions, stress measurements in several directions are required. In this study, to realize the measurements, a θ -diffraction X-ray stress measurement system was developed that is equipped a cradle stage onto the current θ -diffraction X-ray stress measurement system. This system can measure diffractions from 004 indices. The measurements using θ -diffraction X-ray stress measurements were also conducted for the measurements of several directions. Stress measurements were performed during applying stress by four-point bending or uniaxial compressing on the specimens. The relationship between applied macroscopic stress and measured stress by X-ray stress measurement, which corresponds to elastic lattice strain in each crystal direction, were revealed.

研究分野：機械材料

キーワード：X線応力測定

1. 研究開始当初の背景

一般に機械・構造材料にはその優れた機械的特性や成形性、経済性などから鋼やアルミニウム合金に代表される金属材料が用いられている。しかし、自動車や航空機などの輸送機器では対環境性や経済性向上のため自重の軽量化が積極的にはかれており、従来の金属材料に代わる構造材料として炭素繊維を用いた複合材料(CFRP)が航空機を中心に積極的に使われ始めている。また、炭素材料の機械・構造材料としての用途はCFRP用炭素繊維のみならず、その核的性質や高温での優れた機械的性質などにより原子炉、特に高温ガス炉の主要構造材料としても用いられている。また、その用途は一般的な金属材料と比べ高付加価値な用途に特徴がある。航空機や原子炉などは過酷な環境で使用されると同時に、高い信頼性が求められる。そのため材料の使用環境を想定した強度特性の把握は欠かすことができず、いずれの材料においても引張試験などによる静的特性や疲労試験による動的特性などの評価が行われている。

一方、金属材料では強度特性に残留応力が大きく影響を及ぼすことが知られており、材料中の残留応力測定が広く行われている。特に X 線回折を用いた応力測定法は非破壊で残留応力を測定できることから標準的測定法として用いられている。しかし、黒鉛は図 1 に示す様に六角網平面が積層した六方晶の結晶構造を有しており、六角網積層方向の格子面間隔が大きく適切な測定条件・方法の選択が難しいことや、種類による結晶性や結晶配向性の違いが大きいことなどから測定法に関する十分な研究がなされていない。そのため、X 線応力測定法が確立されておらず、残留応力が強度特性に及ぼす影響の検討には至っていない。また、六角網平面構造は共有結合であるのに対し、積層方向はファンデルワールス力により結合しており、この結合方法の違いなどから、面内方向と面外方向で機械的性質が大きく異なる。そのため特に結晶配向性を持った材料においては結晶方位に着目した応力評価が重要となる。

2. 研究の目的

通常、構造材料として用いられる黒鉛は多

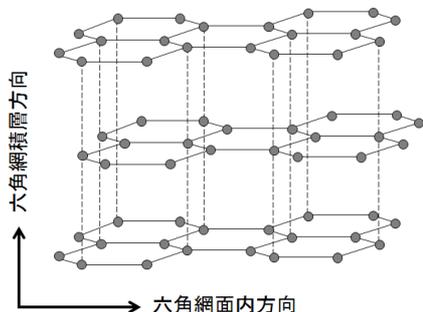


図 1 黒鉛の結晶構造。

結晶であり、単結晶黒鉛が無秩序または配向性を持ったかたまり(バルク)として存在している。単結晶黒鉛の弾性定数は六角網平面の面内方向では 1 GPa 程度と大きく、積層方向では数十 GPa と小さく結晶方向による弾性定数の違いが著しい。この様に多結晶材料では結晶配向性によって、機械的特性の異方性が生じるため、結晶配向性を考慮した検討が必要である。そこで、本研究課題においてはバルク状の多結晶黒鉛について、結晶配向性の異なる種々の黒鉛材料を用い、それぞれの材料について適切な特性 X 線と回折面の組合せを決定し、黒鉛の測定に適した独自の光学系を構築するという工夫によって、バルク状黒鉛材料の X 線応力測定法確立を試みた。

3. 研究の方法

X 線応力測定は X 線回折を利用した応力測定法であり、X 線回折はブラッグの回折条件 $\lambda = 2d\sin\theta$ (λ : 入射 X 線波長, d : 回折面間隔, θ : ブラッグ角) を満足する様に生じるため、ある波長を持った特性 X 線を用いて回折角 2θ を測定することで応力値を得ることができる。ここで、特性 X 線の波長はターゲットと呼ばれる金属部材の種類によって異なる。つまり、適切なターゲット材を選択し、最適な特性 X 線と回折面の組合せを用いることで X 線応力測定が可能となる。なお、ひずみと回折角の関係から、回折角が大きいほどひずみの測定精度が高くなるため、なるべく回折角が高角となる条件を選択することが望ましい。例えば、面外方向の応力は Ti-K α 線を用いて 110°付近に現れる 004 の回折線を用いることで測定できると考える。

ところで、X 線応力測定で標準法として用いられる $\sin^2\psi$ 法では試料面法線に対する回折面法線の角度 ψ を変化させて、複数方向の回折角を測定することで、試料面内方向 ($\psi = 90^\circ$) の応力を求める。このとき応力は $\sin^2\psi$ に対する 2θ の傾きに X 線弾性定数を掛けて求めるため、 ψ は広範囲で測定することが測定精度の点から望ましい。本研究課題においても同法を適用した測定を行う。しかし、004 回折の回折角が 110°となる測定条件の場合、並傾法と呼ばれる測定方法では測定する回折角が小さく、光学系の制約から十分な大きさの ψ 角までの測定が行えないという問題がある。しかし、前述の通り六角網面の積層方向は面内方向と比べ結合力の弱いファンデルワールス力によって結合しているため、残留応力と強度特性の関係を検討するためには同方向の応力評価は欠くことができない。そこで、本研究課題では側傾法とよばれる測定方法を適用することで比較的低角度での測定となる 004 回折の測定においても並傾法と比べ高精度な測定に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) X 線応力測定条件の検討

黒鉛は前述の通り六角網が積層した構造を取っており、六角網内は共有結合、積層面間は分子間力結合と結晶方位によってその結合の強さが大きく異なる。そのため、六角網面内方向、面積層方向、面内外混合方向の3方向それぞれの測定を行うことが望まれる。表1は格子定数 $a = 0.24613 \text{ nm}$ $c = 0.6708 \text{ nm}$ とした際の回折指数における格子面間隔 d_{hkl} と任意の X 線波長 λ から求めた回折角 2θ を示している。X 線波長は特性 X 線と呼ばれる X 線源に用いられるターゲット材料固有の波長があり、これを用いることで波長を選択して使用することができる。ところで、ひずみ ε は式(1)より無ひずみ時のブラッグ角 θ_0 、ひずみにより生じるブラッグ角の変化量 $\Delta\theta$ を用いて $\Delta\theta = -\tan\theta_0 \cdot \varepsilon$ と表すことができる。ここでひずみ ε を1として θ_0 と $\tan\theta_0$ の関係を求めると図2となり、 θ_0 が大きくなるに従い $\tan\theta_0$ が大きくなることわかる。つまり、あるひずみが生じているとき、 θ_0 が大きい方がひずみ ε によって生じる回折角の変化 $\Delta 2\theta$ が大きくなる。このことより、ひずみ測定の分解能の観点からはなるべく高角な回折角となるように条件を設定することが望ましいことわかる。そこで、なるべく高角な回折角での測定が可能となる条件を表1より選択し、六角網面外方向の測定には Ti-K α 線による 004 回折、六角網面内方向の測定には Cr-K α 線による 110 回折、六角網面外および面内の混合方向の測定には Mn-K α 線による 112 回折を用いることとした。

表1 各特性 X 線における回折指数と回折角

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Ti-K α	V-K α	Cr-K α	Mn-K α	Fe-K α
			0.2750	0.2505	0.2291	0.2103	0.1927
0	0	2	48.4	43.9	39.9	36.5	33.4
0	1	0	80.3	72.0	65.0	59.1	53.8
0	1	1	85.2	76.1	68.6	62.3	56.6
0	0	4	110.1	96.6	86.2	77.7	70.1
1	1	0	-	-	137.1	117.4	103.1
1	1	2	-	-	165.0	131.1	113.0

[deg]

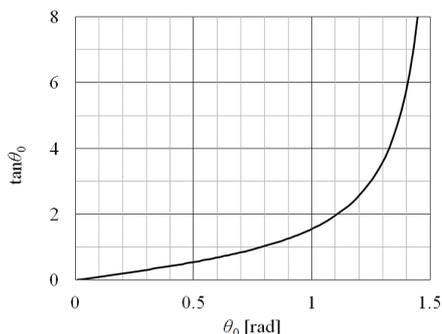


図2 ブラッグ角 θ とその正接 $\tan\theta$ の関係。

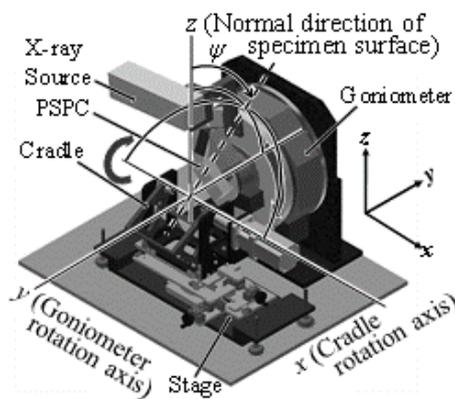


図3 側傾法ステージ模式図。

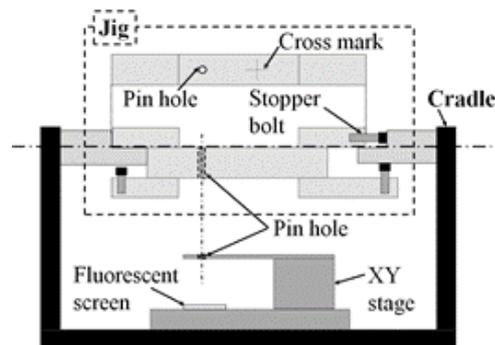


図4 側傾法用アライメントジグ。

(2) 側傾法ステージの開発

(1)で示した測定を行うにあたり必要となる側傾法ステージの開発を行った。ステージは既存の X 線応力測定装置に組み込み使用するため、既存装置内に設置可能かつ必要な測定条件を満足する必要がある。また、側傾法ステージを使用するにあたっては従来装置以上のアライメントを行う必要があることから、アライメント方法についての検討も行った。作製した側傾法ステージおよびアライメント用ステージの模式図を図3に示す。図は製作した各ステージを既存の X 線応力測定装置に組み込んだ状態を表している。構築した側傾法による測定系を図2に示す。構築した測定系では、既存の垂直ゴニオメータにより 2θ を変更し、今回製作したクレイドルが回転することで ψ 角を変更する。クレイドルには $176 \times 140 \times 156$ (幅 \times 奥行 \times 高さ) mm^3 のスペースがあり、最大 10 kg までの測定物を載せて ψ 角を 65 deg ($\sin^2\psi = 0.8$) まで回転させることができる。なお、回転軸の先端は半円筒状にカットされており、半円筒部表面に軸の回転中心が一致する。クレイドルの下に設置したアライメント用ステージは搭載物をガイドレールによって x, y 方向に移動し、回転ステージによって z 軸周りの角度を調整できる。また、四隅のアジャストボルトによって搭載物の z 方向高さや y 軸周り

および x 軸周りのあおり角度を調整することができる。ステージは x, y 方向に ± 15 mm, z 方向に 70 mm 移動能を持つことで搭載したクレイドルの微動を可能とする。

また、詳細は割愛するが、同法によるアライメント方法を構築した。また、側傾法によるミスアライメント量と見かけ応力の関係を式を立て、それによる再アライメント方法についても提案した。

(3) 実験方法

供試材には市販のバルク黒鉛を用いた。また、紙面の都合上省略するが、各面の X 線回折強度曲線より、切り出し方向による結晶方位の配向性はほとんど無く、等方性の黒鉛であることを確認した。

マクロな応力—ひずみ関係を得るため、幅 15 mm×厚さ 5 mm×長さ 100 mm に切り出した板状試験片を用いて四点曲げ試験を行った。曲げ試験は所定の荷重まで負荷した後に除荷し、一つの試験片においてこのサイクルを連続して繰り返した。四点曲げ試験機の外側スパンは 80 mm, 内側スパンは 40 mm であり、ひずみは試験片の上下面にひずみゲージを貼り付け測定した。負荷応力はロードセルで測定した荷重を用いてはりの曲げとして計算した。

なお、X 線測定は $\sin^2\psi$ 法により、四点曲げにより無負荷から既知の荷重を加えながら測定を行った。 ψ 角の傾斜は並傾法による走査とし、 $\sin^2\psi$ の測定範囲は 004 回折が 0~0.3, 110 回折と 112 回折が 0~0.5 でいずれも 0.1 刻みとした。なお、測定は 3 つの回折について行ったが簡単のため 112 回折の結果については省略する。

(4) 実験結果

機械的な応力—ひずみ線図

図 5 に四点曲げ試験により得られた応力—ひずみ線図を示す。引張側および圧縮側ともに 1 サイクル負荷後に残留ひずみが生じ、1 サイクル目と 2 サイクル目以降では応力—ひずみ線図の傾きが異なった。また、2 サイクル目以降の応力—ひずみ線図は概ね一致しているもの、わずかに経路に違いがある。引

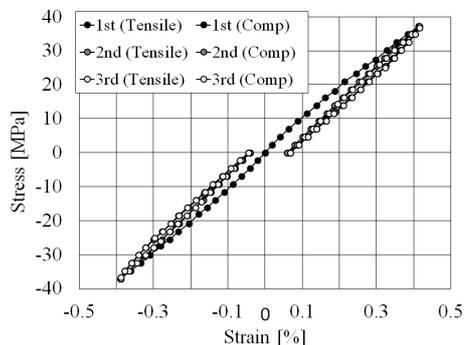


図 5 四点曲げ試験により得られたマクロな応力 - ひずみ曲線。

張側と圧縮側の応力—ひずみ線図は同様の傾向を示したが、ある負荷応力時におけるひずみは圧縮側よりも引張側の方が大きく、1 サイクル目の最大負荷時の引張側のひずみは 0.39%, 圧縮側のひずみは 0.42% であった。得られた応力—ひずみ線図を二次関数でフィッティングし、得られた関数の導関数から各負荷時の曲線の傾きを求めた。無負荷時の傾きは圧縮側で 10.9 GPa, 引張側で 8.2 GPa となり、引張側が圧縮側と比べ約 25% 小さくなった。負荷応力の増加に伴い引張圧縮ともに傾きが小さくなるが、圧縮側では 8.2 GPa と無負荷時の 75% 程度であるのに対し、引張側では 4.1 GPa と 50% 程度となった。除荷時は圧縮側で 12.1 GPa, 引張側で 12.0 GPa となり圧縮側と引張側の差はなかったが、負荷時の約 1.5 倍と 2.5 倍であり、除荷時に転じた際は負荷時と比べ傾きが大きくなるのがわかる。ただし、これは除荷し始めにおいてであり、負荷荷重が低下していくと傾きは緩やかとなり、圧縮および引張ともに 8.5 GPa 程度となった。2 サイクル目以降も同様の傾きの変化傾向を示したが、負荷荷重の増減に伴う傾きの変化は 1 サイクル目と比べ小さくなった。

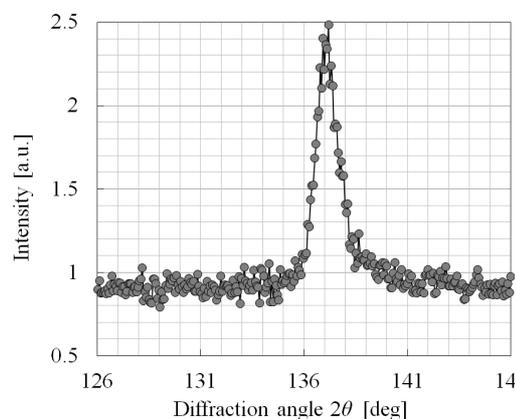


図 6 負荷前 ($\sigma_{app} = 0$ MPa) における $\psi = 0$ の 110 回折プロファイル。

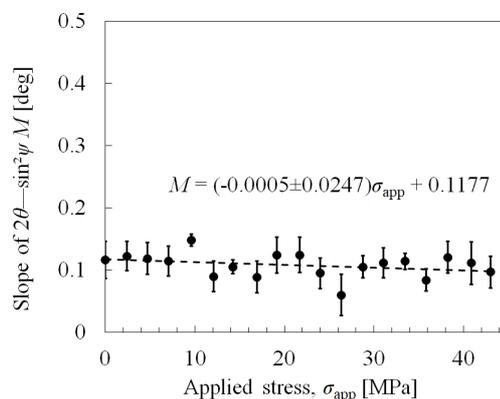


図 7 四点曲げ負荷による 110 回折の $M - \sigma_{app}$ 線図。

また、1 サイクル負荷後には圧縮側では0.06%、引張側では0.04%の残留ひずみが生じた。2 サイクル目では圧縮と引張の残留ひずみはそれぞれ0.068%と0.044%と1 サイクル目よりわずかに増加したが、3 サイクル目では2 サイクル目とほとんど差異は無かった。つまり、残留ひずみは1 サイクル目に最も大きく発生し、2 サイクル目にはわずかに生じるが、3 サイクル目では生じないということがわかる。

X線応力測定

図6に110回折の測定で得られた無負荷時の $\psi = 0$ degの回折プロファイルを代表例として示す。ピークが明瞭に見えており、十分ピーク位置決定が可能であると判断できる。他の回折プロファイルは紙面の都合上省略するが、同様にピークが明瞭に見えており同様の方法でピーク位置を決定し $2\theta - \sin^2\psi$ 線図(以下、 $\sin^2\psi$ 線図)を描き、回帰直線の傾き M を求めた。負荷応力ごとの傾き M を図7に示す。負荷応力に対する M の傾きは 0.0005 ± 0.0247 deg/MPaであり、ばらつきが ± 0.02 と傾きと非常に比べ大きく、数十MPa程度の応力評価は困難であることがわかる。また、供試材に4点曲げ負荷をするとおよそ50MPa程度で破断するため、110回折を用いて測定可能なレベルの応力を付与することは困難である。

図8に004回折の無負荷時の $\psi = 0$ degの回折プロファイルを代表例として示す。独立したピークが測定されているが、110回折や112回折と比べ最もブロードなピークとなっている。004回折は六角網面の積層方向の回折であり、同方向の原子配置の規則性は黒鉛化の度合いに依存する。実材料では乱層構造を有する炭素化した材料を高温に加熱することで積層規則性を持った黒鉛構造へと変化させるが、完全に黒鉛化するわけではないため積層方向の面間距離には面内方向とくらべばらつきが大きい。そのため、004回折のプロファイルは3つの回折ピークの中で最もブロードなピークとなったと考えられる。

図9に負荷応力と $\sin^2\psi$ の傾き M の関係を示す。各負荷応力における $\sin^2\psi$ 線図の傾き M のばらつきは110回折や112と比べばらつきが大きい。傾きのばらつきが大きい原因は $\sin^2\psi$ の測定範囲が0~0.3と小さいこと、回折角が小さくひずみ感が低いこと、回折ピークがブロードであることなどが原因と考えられる。一方、ばらつきは大きいものの、負荷応力に対する $\sin^2\psi$ の傾き M の傾きは -0.004 deg/MPaと3つの回折中で最も大きく、応力定数 K は -250 MPa/degとなった。測定により得られる $\sin^2\psi$ の傾きのばらつきが大きいこと、一度の測定から得られる値のばらつきは大きいものの、繰返し測定をするなどの工夫により、負荷応力程度の応力を測定できる可能性がある。004回折での測定が負荷応力に対する $\sin^2\psi$ の傾き M の変化が最も顕著

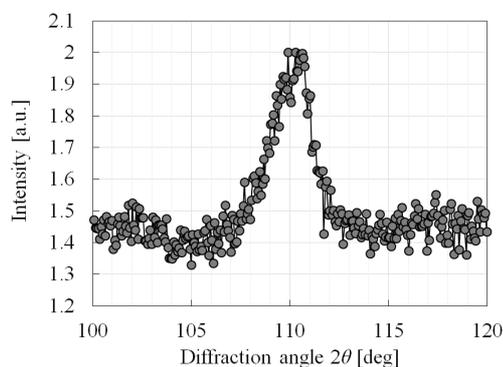


図8 負荷前 ($\sigma_{app} = 0$ MPa) における $\psi = 0$ の004回折プロファイル。

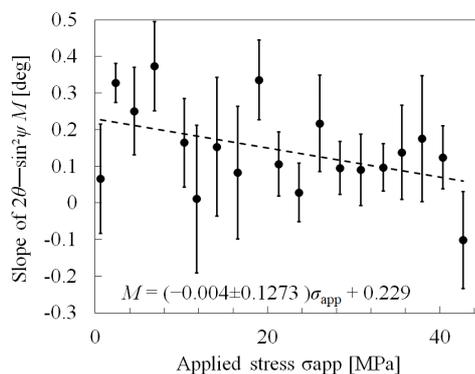


図9 四点曲げ負荷による004回折の $M - \sigma_{app}$ 線図。

に表れた理由は結晶方位によるヤング率の違いによるものと考えられる。黒鉛のヤング率は六角網面内方向である $E_a = 1020$ GPa、面外方向である $E_c = 36$ GPaであり、六角網面外方向は面内と比べヤング率が小さいため、負荷応力に対するひずみ変化が最も大きく、傾き M が大きくなったと考えられる。

考察

四点曲げ試験によって得られた黒鉛の機械的な応力—ひずみ線図は負荷応力に対してひずみが非線形に変化した。これは黒鉛が比較的負荷応力の小さい段階から不可逆的な変化を生じていること、また負荷応力に応じてヤング率が変化する要因が存在することを意味すると考えられる。黒鉛材料は結晶性の高い黒鉛の他にバインダーと呼ばれる黒鉛化していない状態の炭化物や空孔などによって構成されている。したがってこれら黒鉛特有の組織に起因した特徴的な力学的挙動をすることが予想される。例えば、分子間力により結合されている六角網面間は共有結合で結合されている六角網面内と比べ、結合強度が弱く、比較的負荷応力が小さい段階においても、六角網面間が剥離し始めることにより、1 サイクル目の応力—ひずみ線図の非線形性が現れていると考えられる。そし

て、このとき生じたき裂が残留ひずみとなって表れていると考えられる。2 サイクル目以降でも1 サイクル目と同荷重を負荷しているため、積層面間の剥離は進まず、1 サイクル目と比べ直線的な応力—ひずみ線図となり、新たな残留ひずみもほとんど生じない。荷重除荷時に生じた残留ひずみは引張側の方が圧縮側よりも大きくなった。これは引張側ではき裂が発生しやすく、その分残留ひずみが大きくなったためと考えられる。また、引張応力が付与されている場合、004 回折を用いた X 線応力測定で得られる応力は材料中に平均的に生じているマクロ応力と比べると六角網面間の剥離によってひずみが解放されるため、マクロ応力よりも小さな値となる可能性がある。

一方、特に圧縮応力の付与によっては空孔の変形が負荷応力に依存したヤング率変化を示すことが報告されている[6]。圧縮応力が付与されると空孔が潰れ、ある応力よりも大きくなると空孔の壁面同士が接触し、圧縮応力を負担できるようになる。このことが負荷応力が大きくなるとヤング率が大きくなることに寄与している。

六角網面間が比較的低い応力で剥離すると考えると、その分の応力を別の部分で負担しなければならない。つまり、強固な共有結合で結合されている六角網面によって応力が負担されていると考えられる。一方で、六角網面内のヤング率は非常に大きく、変形を担うことはできない。マクロなヤング率が 10 GPa 程度であったことからその分の変形は別の部分で負担しなければならない、しかし、六角網面間のヤング率だけでは十分ではなく、六角網面間の変形に加えて、引張側では空孔やき裂が、圧縮側では空孔がその変形を担っていると考えられる。

まとめ

本研究ではバルク黒鉛材料の X 線応力測定を試みた。X 線応力測定では 110, 112, 004 の特徴的な各回折を選択し、既知の応力を負荷しながら X 線測定を行った。110 回折および 112 回折を用いた測定では負荷応力による回折角変化が非常に小さく、測定された回折角変化のばらつきに埋もれ有意な相関性を見出すことはできなかった。004 回折を用いた測定では、110 回折や 112 回折と比べ負荷応力による回折角変化が大きく、負荷応力と測定される応力の間に一定の相関が見られた。しかし、004 回折で測定される回折角はばらつきが大きいため、測定精度を確保するための工夫が必要であることが分かった。

また、機械的な応力—ひずみ特性について、マクロ的な四点曲げ試験結果に加え、X 線応力測定の結果や組織形態などからき裂や空孔、結晶方位が黒鉛の力学的特性の発現機構に与える影響について考察した。

5. 主な発表論文等

(学会発表)(計4件)

熊谷正芳, 岩田沙織, 秋田貢一, 黒田雅利, 大谷眞一, バルク状黒鉛の X 線応力測定法の検討, 第 51 回 X 線材料強度に関するシンポジウム, (2017)

後藤辰也, 熊谷正芳, バルク黒鉛の四点曲げ負荷により得られる応力ひずみ線図の検討, 日本材料学会関東支部 2017 学生研究交流会, (2017).

西井啓太, 熊谷正芳, 側傾法による X 線応力測定装置のアライメント法, 日本材料学会関東支部 2017 学生研究交流会, (2017).

西井啓太, 熊谷正芳, 秋田貢一, 側傾法による X 線応力測定系の構築とアライメント手法, 第 52 回 X 線材料強度に関するシンポジウム, (2018).

6. 研究組織

(1)研究代表者

熊谷 正芳 (Kumagai Masayoshi)

東京都市大学・工学部・講師

研究者番号: 20582498