

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01207

研究課題名(和文) X線回折プロファイル解析に基づくエンジニアリングプラスチックの非破壊変形損傷評価

研究課題名(英文) Nondestructive deformation and damage evaluation of engineering plastics based on X-ray diffraction profile analysis

研究代表者

秋庭 義明(Akiniwa, Yoshiaki)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00212431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子材料のPE, PEEK, PPの弾性状態での応力評価に適する回折面を, X線の弾性定数の観点から明らかにした。また, PE, PP, POMの引張塑性変形材においては, X線の回折強度, 回折線幅, およびX線の弾性定数が塑性ひずみに依存することを明らかにし, 変形方向からの角度に対する分布から塑性ひずみが推定できることが示唆された。プラスチックはX線が深くまで侵入するが, 侵入深さ一定法を用いることによって, 極表面のX線情報を抽出し, 局所化された損傷を評価した。さらに, 疲労破面にX線法を適用し, 応力比および最大応力拡大係数を, 回折強度や回折プロファイルの幅から推定できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SDGsの取組み, 特に天然資源管理や気候変動対応の観点から, 軽量化に対する要求が増しており, 高分子材料への期待が大きい。実用に際して, 材料の変形損傷の程度を把握することは, 製品の安全使用に不可欠である。本研究では, X線法を用いてそれを可能にし, 特に機械加工等によって局所化された領域の変形の程度が, 侵入深さ一定法によって評価できたことは有用である。さらに, 疲労破壊に対して, X線フラクトグラフィーが適用できることが示され, 今後の事故原因解明に有効な評価ツールとして期待できる。

研究成果の概要(英文)：Diffraction planes suitable for stress evaluation of crystalline polymer materials PE, PEEK, and PP were determined from the perspective of X-ray elastic constants. It was also shown that the diffraction intensity, diffraction line width, and X-ray elastic constant of PE, PP, and POM deformed to the plastic region depend on the plastic strain, and the plastic strain can be estimated from the distribution with respect to the angle from the deformation direction. X-rays penetrate deep into plastic, however damage in localized areas in the surface layer could be extracted by using the constant penetration depth method. Furthermore, by applying the X-ray method to fatigue fracture surfaces, it was shown that the stress ratio and maximum stress intensity factor can be estimated from the diffraction intensity and diffraction line width.

研究分野：材料強度

キーワード：X線 回折法 高分子 非破壊 塑性変形

1. 研究開始当初の背景

SDGs の取組み、特に天然資源管理や気候変動対応の観点から、軽量化は重要なキーワードである。従来より高効率化、環境負荷低減の観点から軽量化が推進されてきており、軽量材料への置換が活発に議論されている。特に高分子材料の適用はその効果が著しく、エンジニアリングプラスチックをはじめとする高分子材料の重要性が指摘されている。

現在、高分子材料はすでに多くの産業分野で利用されてきており、決して新しい材料ではないものの、構造物材料としてとらえるときに必要不可欠となる損傷評価については、必ずしも高精度にとらえられているとはいえない状況にある。例えば、強度や寿命に大きな影響を与える残留応力一つをとっても、これを非破壊的に現場技術として評価するための有効な方法がなかったことから理解できることであろう。高分子材料には結晶性材料と非晶性材料とがあり、結晶性材料においても非晶性領域が存在することから、構造的に単純でなく、従来の結晶性の金属材料に適用してきた評価手法には限界がある。すなわち、非晶性材料と結晶性材料から構成される複合材料の変形・損傷とは、どのように評価すべきかを明らかにする必要がある。

本研究では、この学術的問いに対して、あらためて X 線法に着目して検討することとした。結晶性の金属材料において、X 線法による非破壊的評価法の有効性は十分認識されており、多くの生産現場をはじめとして大部分の研究所に X 線装置が導入され有効利用されている。すなわち、現時点で X 線法を用いた材料評価に対する環境が整えられていることを鑑み、これを利用して高分子材料の変形・損傷の評価を行い、その技術を確立することを目指そうとするものである。

2. 研究の目的

本研究では、数種類の高分子材料を対象として、以下の三点を明らかにすることを目的とする。第一に結晶性および非晶性領域を含む高分子の単調引張塑性変形下における回折プロファイル変化を抽出し、非破壊損傷評価の基礎を確立する。すなわち、金属材料における塑性変形の本質は転位の移動が主要なメカニズムであり、大変形を除けば弾性定数などのような巨視的材料物性に大きな変化がないため格子の乱れや残留応力の評価も比較的容易である。これに対して高分子材料においては、塑性変形の物理的な本質、例えば分子鎖の伸縮、回転、配向、抜け、すべり、キンク等が関与し、変形や損傷が X 線の回折現象に及ぼす影響や弾性定数に及ぼす影響について不明な点が多いため、現象の理解が第一である。

第二に機械加工表面のように、変形・損傷が局所化された領域の特性評価を可能とする技術を確立する。高分子材料では、射出成型による大量生産がなされることが多い。成形のまま最終製品として用いられるものもある一方で、他材料とアセンブリされる場合や、高精度な寸法が要求される部位については機械加工が施される。その際、製品表面には加工による影響層が形成され、加工流動による配向が生じたり、残留応力が導入される。特に残留応力は、環境応力割れの重要な因子であり、材料強度を著しく低下させるため、その定量的な評価は重要である。しかしながら、高分子材料は金属材料に比較して X 線の透過距離が長く、材料深くまで X 線が侵入する。従って、X 線法を用いた場合、表面から材料内部までの情報を含んだ特性として評価されることになり、極表面層の加工影響層の特徴を捉えることが困難である。そこで、なるべく表面層近傍の情報に集中して、非破壊的に評価する方法について検討することが必要となる。

第三に引張変形のみならず、圧縮変形も含めた繰返し負荷過程における疲労損傷に対して、X 線法の適用を試みる。特に、破壊事故解析に極めて重要な役割を果たす破面観察（フラクトグラフィ）は、電子顕微鏡を用いて破壊原因の痕跡を破面から検出する方法であり、重大事故の原因解明とともに再発防止のための重要なツールとなっている。しかしながら電子顕微鏡によるフラクトグラフィは破面の凹凸情報に特化したものであり、X 線法を援用することで、電子顕微鏡からは得られない材料特性を抽出することができる。そこで、引張変形とともに圧縮変形も伴う疲労破面に対して、X 線フラクトグラフィの観点から、X 線法の有効性を示す。

3. 研究の方法

第一の研究目的である単調引張塑性変形材料に対する非破壊損傷評価に関しては、以下のよう

に検討する。試料には、PE, PP, POM を用い、小型試験片と幅広の大型試験片による評価を実施する。塑性変形による特性変化の傾向を確認するために、小型試験片を用いて、塑性変形方向の弾性定数を測定する。機械的弾性定数は、引張負荷装置の作用荷重と試料表面に貼付したひずみゲージ出力を用いて決定する。ひずみゲージは 1 軸ゲージを表に、2 軸ゲージを裏面に添付し、ヤング率とポアソン比を決定する。X 線的弾性定数については、板厚全体の平均的な挙動を抽出するために、透過法を用いて、 $\cos^2 \chi$ 法を用いて、応力負荷レベルを種々変化させることによって決定する。これによって、引張塑性変形方向からの角度をパラメータとして、回折線強度や回折線幅の分布情報を得ることができる。なお、塑性変形材においては局所変形によるネッキングが生じるため、X 線測定には、照射領域を限定するためにコリメータを用いる。なお、このときの機械的弾性定数については、X 線測定後に、ネッキング部にひずみゲージを貼りなおすことで最後に測定する。次いで、大型試験片を用いて、同様に引張塑性変形を導入する。幅広の試験片のために、小型試験片のような局所ネッキングは顕著ではないが、最も塑性変形が進行した部位

を採取するように、引張塑性変形方向に平行方向および垂直方向に、X線測定用の試料を切り出して測定を実施する。なお、小型試験片の塑性ひずみは変形前にビッカース圧痕を等間隔に導入し、変形後に圧痕間隔の変化から塑性ひずみを決定する。また、大型試験片では、幅広の試験片全体に方眼のマーキングを施し、引張変形方向とそれに垂直方向の塑性ひずみを決定する。引張方向に平行な試料と垂直な試料はそれぞれ別の大型試験片から切出される。

第二に機械加工された試料表面近傍のX線情報をX線侵入深さの関数として抽出して、その分布の特徴を検討する。高分子材料のX線侵入深さは、X線の波長と、被測定材の構成原子の種類によって線吸収係数が決定される。X線の波長が長いほど、すなわちX線エネルギーが小さいほど線吸収係数が大きく、透過能が低くなる。一般に用いられる特性X線で、比較的良好に用いられる低エネルギーX線のターゲットの代表はCr-K α 線であるため、本研究でも特性X線にはCrを用いる。この場合、例えば対象反射に対する有効X線侵入深さは、金属材料であるFeと比較して、本研究で対象とするPEでは20~30倍大きく120~200 μ m程度となる。すなわち、X線法の標準的な測定方法である $\sin^2\phi$ 法では、X線侵入深さが200 μ mから試料傾き角の増加とともに減少する。このとき、得られるX線情報は表面から200 μ mまでの重み付き平均からはじまり、徐々に表面の情報が強くなるように変化することになる。そのため、研究代表者らが開発した侵入深さ一定法を適用して、 $\sin^2\phi$ 法の結果と比較検討する。これは、試料の傾き角を2つの回転軸まわりに制御する方法で、重み付き平均の深さが一定のまま高精度に応力測定が可能となる。機械加工には、形削り加工とエメリー紙研磨の2種類とした。形削り加工は、加工速度を5.6m/minと11m/minとし、およそ2倍に変化させた2種類の試料を用意した。エメリー紙研磨には、#120を用いて、10kPaの圧力で研磨した。金属においては、加工による塑性流動に伴う結晶配向が ϕ スプリットとして表れることが知られているため、本研究においても、加工方向に対して0, 90, 180, 270度方向に測定する。

第三に繰返し疲労によって形成された疲労破面に対して、X線フラクトグラフィーの有効性を検討するために、以下のように実施する。板厚5mmのPPの片側切り欠き試験片を用いる。薄板やすりを用いて切欠き先端に近くなるほど切欠き幅が小さくなるように深さ5mmの切欠きを導入する。最後に切欠き底にカミソリ刃を押し付けて切欠きを作製する。その後試料にアニール処理を施して、疲労試験を実施する。疲労試験は、応力比R=0, -1の2種類とした。低応力から段階的に負荷応力振幅を増加させて、疲労き裂発生限度以上になった時点から、疲労き裂伝ば挙動を観察する。X線測定時のコリメータ直径は1mmとし、荷重一定での疲労き裂進展増加量が2mm程度になるように疲労試験を実施する。おおよそ2mmの亀裂進展増分が確認された時点で、負荷応力を増加させて応力拡大係数範囲 ΔK を増加させ、同様に疲労試験を継続する。X線測定には標準的な測定法である $\sin^2\phi$ 法を用いる。測定方向はき裂進展方向に平行方向である。X線パラメータとして、回折強度、回折線幅および残留応力に注目して、 ΔK およびRとの関連を検討する。

4. 研究成果

塑性ひずみを0.3程度導入した大型試験片を用いて、引張変形方向に平行方向および垂直方

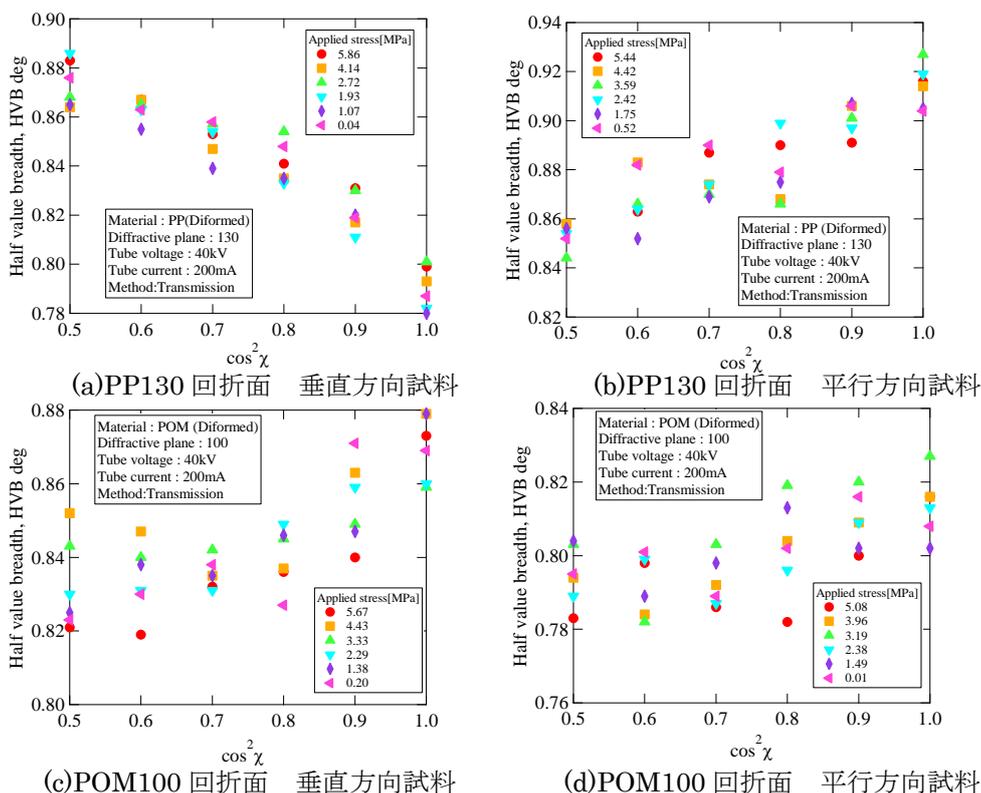


図1. 回折線幅分布

向に試料を切り出して、回折強度、回折線幅および弾性定数に及ぼす影響を検討した。図1は回折線幅分布である。PP130回折では(b)の $\cos^2\chi=1$ となる引張塑性変形方向に散乱ベクトルが一致する場合が最も大きく、それに垂直方向が最も小さい((a)の $\cos^2\chi=1$)のに対して、POM100回折では垂直方向が最も大きく、最小値は引張方向に足して45度の方向であり、材料によって傾向が異なる。すなわち、半価幅分布については、対象とする材料ごとに、さらには回折面ごとにその傾向を把握する必要がある。また、塑性変形後の弾性定数は、いずれの試料においても、機械的弾性定数よりもX線の弾性定数の方が大きく、特にPOM100のX線の弾性定数が大きいことがわかった。また、変形方向の影響についてみると、機械的弾性定数はいずれの材料も引張方向に平行方向が小さいのに対して、X線の弾性定数は、PP130では機械的弾性定数と同じ傾向で、平行方向の方が小さくなった。一方POM100では、平行方向の方が大きく、機械的弾性定数の傾向と逆であった。すなわち、弾性定数の観点から見ても材料によってその傾向が異なり、対象とする材料ごと、回折面ごとに、塑性変形の影響を把握しておく必要がある。

第二の目的である機械加工面近傍 X 線測定の結果について、残留応力分布に注目して以下にまとめる。図2に、侵入深さ一定法によって得られた残留応力を示す。図2(a)は加工方向に対して、0度および180度(加工方向に平行)の結果である。侵入深さ一定法では、有効侵入深さが40、60および80 μm について測定した。形削加工の11m/min、5.6m/minおよびエメリー紙#120の結果である。図中の中実マークが0度、中抜きマークが180度である。これよりわかるように、0度と180度の結果が異なり、 ϕ スプリットの存在が示唆される。すなわち、加工による塑性流動で、優先配向が形成され、残留応力の主軸が試料表面法線方向に対して傾斜していることが示唆される。結果は省略するが、定性的には、標準的X線応力測定法である $\sin^2\phi$ 法による結果に対応している。図2(b)は加工方向と垂直方向の結果である、中実マークの90度の結果と270度の白抜きマークがほぼ一致しており、 ϕ スプリットは観察されない。型削り加工についてみると、40 μm で2MPaと小さいながらも引張の残留応力が形成され、内部に入ると減少する。その傾向は加工速度には依存せず、80 μm 内部ではほぼゼロとなる。なお、この値は重み付き平均であることに注意が必要である。一方、エメリー紙研磨の場合は全体に圧縮である。エメリー紙研磨は、従来からの金属材料の報告例から、形削り加工に比較して加工による影響が小さいことが予想されたが、結果としては絶対値として同程度であり、また80 μm でもその値に大きな変化がない。例えば加工表面の粗さは、エメリー紙加工の方が型削り加工の4倍程度大きく、高分子材料においては必ずしも#120の研磨の影響が小さいとは限らないようである。

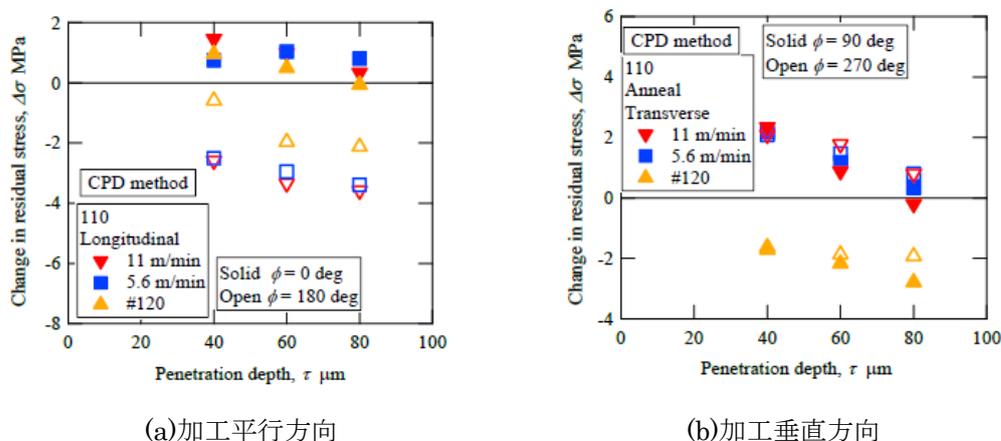
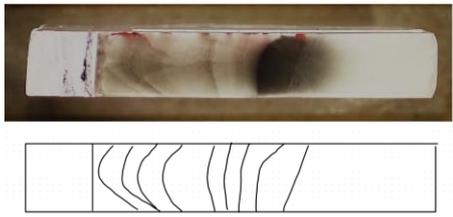


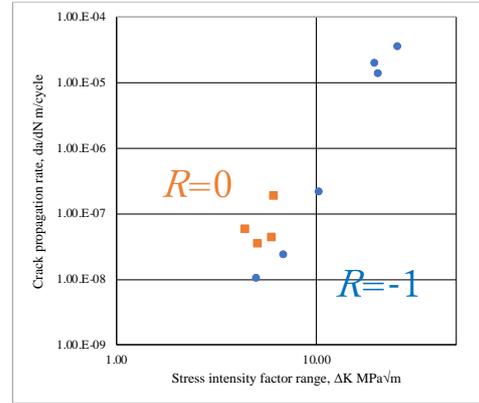
図2. 侵入深さ一定法による残留応力測定

最後に、第三の疲労破面に対するX線フラクトグラフィーの有効性について検討した。疲労き裂進展増分量として2mmを目途に、負荷応力振幅を増加させたため、応力振幅の変化時に対応したビーチマークが形成され、その境界は目視でも明瞭である。光学写真撮影時には、破面の上側からの反射光や、試料の側面の破面下より投光することで、透過光を利用して観察するなどの工夫が有効である。図3(a)は透過光の写真の例である。き裂は左側の切欠きから、右側に向かって進展している。進展初期には両表面近傍のき裂進展が先行し、板厚中部の進展が遅れている。図3(b)はき裂進展速度と応力拡大係数範囲 ΔK の関係である。R=0は充分なデータの取得ができておらず、ばらつきが大きい。R=-1では両対数グラフ上でほぼ直線的な関係が得られた。ビーチマークの縞と縞の間は負荷応力振幅が一定であるため ΔK あるいは K_{max} の変化量小さく、以下代表値として、その間の平均を採用した。

図4は $\sin^2\phi=0$ における回折線幅と K_{max} の関係である。図4(a)のR=-1では、 K_{max} が大きくなるにつれて回折線幅が減少しており、回折線幅から K_{max} の推定が可能である。また図4(b)のR=0は、データが不十分ではあるものの K_{max} の増加とともに回折線幅も大きくなる傾向が認められる。さらに、R=-1では回折線幅の最大値が0.977degに対して、R=0では1.1deg以上であり、R=0の方が大きい。すなわち、回折線幅の大きさから応力比とともに K_{max} の推定が可能であり、回折線幅が重要な情報を与えることがわかる。また、図は省略するが、回折線幅の \sin^2

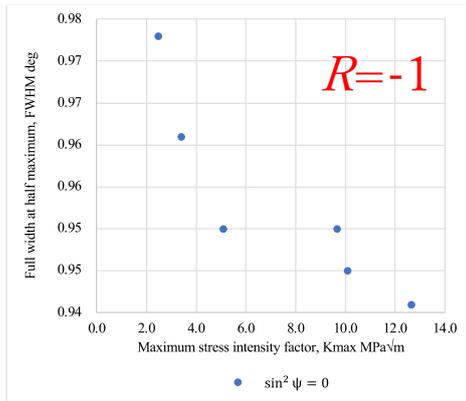


(a) $R=-1$ の破面写真とスケッチ

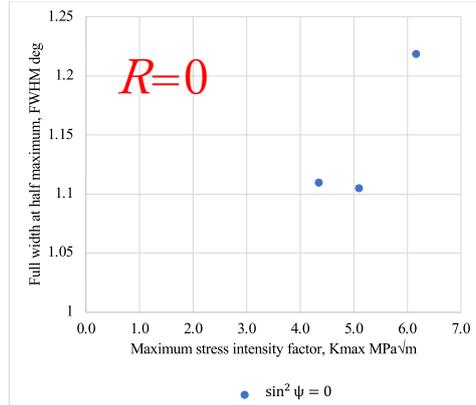


(b) $da/dN - \Delta K$ 関係

図 3. 疲労破面と疲労き裂進展特性



(a) $R=-1$



(b) $R=0$

図 4. 回折線幅と K_{max} の関係

ψ に対する分布に注目すると、 $R=-1$ では下に凸の曲線状に変化するのに対して、 $R=0$ では $\sin^2 \psi$ の増加とともに直線的に減少し、明らかに変化傾向が異なることから応力比の推定が可能であった。

なお、他の X 線パラメータである残留応力は、ばらつきがやや大きく、 K_{max} の変化に対する残留応力の変化量も小さいため、応力比の推定は可能であるものの、 K_{max} の推定は困難であり、X 線フラクトグラフィーとしての評価パラメータとしては不十分であった。

走査型電子顕微鏡によるフラクトグラフィーも実施したが、他の研究報告例と同様に、ストライエーション状模様の間隔から推定されるき裂進展速度は、表面観察による進展速度とは対応しておらず、電子顕微鏡では得られない情報を X 線法によって得ることができ、破壊解析に有効なツールとして期待できることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 張禹龍, 秋庭義明, 菊地拓哉, 根津暁充, 西田真之
2. 発表標題 結晶性高分子 POM および PPS の X 線の弾性定数測定
3. 学会等名 日本材料学会 第57回 X 線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西村雅人, 秋庭義明
2. 発表標題 機械加工されたポリエチレンの X 線残留応力測定
3. 学会等名 日本材料学会 第57回 X 線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 水落玄太, 秋庭義明
2. 発表標題 PEおよびPPのX線の弾性定数に及ぼす引張塑性変形の影響
3. 学会等名 日本材料学会 第56回 X 線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高尾航平, 秋庭義明
2. 発表標題 白色X線によるPEEKおよびPOMのX線の弾性定数測定
3. 学会等名 日本材料学会 第56回 X 線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋庭義明, 伊田幹太
2. 発表標題 PE, PEEK およびPP のX 線の弾性定数と熱処理温度の関係
3. 学会等名 日本材料学会 第55回 X線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関