

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560094

研究課題名(和文) 応力成分分離可能な $\mu\text{m}$ 空間分解能の局所応力測定法の開発

研究課題名(英文) Development of stress sensing coating used for local stress measurement in high spatial resolution of micrometer using a microscopic Raman spectroscopy

研究代表者

三宅 卓志 (Miyake, Takushi)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：70503275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)を応力・ひずみセンシング材とし、これを三方向に配向制御することにより $\mu\text{m}$ 空間分解能で応力成分を分離できる顕微ラマン分光による応力測定用のコーティング膜の開発を行った。

その結果、1. 短時間硬化可能なUV硬化樹脂や分散剤作用のあるセルロースをマトリックスに用いて、CNTの再凝集を防ぐことにより、分散性に優れた膜を作製可能であること、2. 偏光ラマン分光測定によるCNTの配向評価から、交流電界印加やコータにより、CNTを配向させることが可能であること、3. 作製したCNT分散膜では、応力・ひずみに比例してラマンシフトのピーク移動が観察されること、を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Stress sensing coating which is used for local stress measurement in high spatial resolution of micrometer using a microscopic Raman spectroscopy was developed. In the stress sensing coating carbon nanotubes (CNTs) were dispersed with oriented in three different directions in order to detect stress components separately. To suppress in reaggregation of CNTs a UV-curable resin or a cellulose which acts as a dispersing agent were employed for matrix.

The obtained results are,

1. Dispersion of CNTs can be evaluated quantitatively by mapping distribution of the components using a microscopic Raman spectroscopy, even though CNTs were embedded in matrix resin. 2. By application of alternating electric field or squeezing by a blade CNTs can be orientated and their orientation can be controlled. 3. Raman shift from the film with oriented CNTs varied in proportion to the applied strain, so the film proved to act as a stress sensor.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：局所応力測定法 カarbonナノチューブ 応力センサ 応力成分 多軸応力 二軸負荷治具 ナノチューブ配向制御 ナノチューブ分散

## 1. 研究開始当初の背景

数値計算が、安全な製品を効率的に開発するために広く用いられるようになってきている。数値計算と実験は、互いに補完の関係にあり、数値計算の精度が向上には、実測による検証が不可欠である。しかし、数値計算により、実験が難しい条件下や測定が困難な箇所に発生する応力やひずみも得ることができるようになる一方、得られた結果の実測による検証がこれまで以上に困難となっている。また、部品の小型化や、より精度の高い設計のために破壊起点近傍のような局所的な応力・ひずみの測定が求められるようになってきている。このような状況から、本研究では、空間分解能に焦点を絞り、微小領域に発生する応力・ひずみを測定できる方法を開発しようとするものである。顕微ラマン分光法を用いることにより、 $\mu\text{m}$  の空間分解能で応力・ひずみを測定可能であるが、この方法による応力測定は、ラマン散乱が発生しない金属や配向していない材料に発生する応力を測定できないという課題があった。そこで、応力・ラマン感度 (piezo-spectroscopic) を有するセンサ膜をコーティングすることにより、これら材料に発生する応力・ひずみを  $\mu\text{m}$  空間分解能で測定可能とする方法が開発されている。しかし、この方法には、応力成分を分離できないとの制約があるため、数値計算結果を検証するには十分とは言えない。

## 2. 研究の目的

前記の背景から、 $\mu\text{m}$  の空間分解能で応力成分を分離して計測可能な応力測定法の開発を目的とした。このような高い空間分解能を有する応力・ひずみ測定法は、現時点では、顕微ラマン分光法を用いる方法より他は見当たらないことから、顕微ラマン分光に適用可能な応力・ひずみ検出コーティング膜に、応力成分の分離を可能とする機能を付与することを目的とした。具体的には、平面応力状態では、独立な応力成分は三つあるから、ロゼットゲージで採用されているように、三つの異なる方向における応力・ひずみを同時測定できれば良い。したがって、応力・ひずみに対し三方向にラマン感度をもつ膜を作製し、これと顕微ラマン分光の組み合わせによる  $\mu\text{m}$  空間分解能での応力成分の分離を目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 応力センサ膜の開発 - CNT 分散、配向の物理的制御

カーボンナノチューブ (CNT) を応力・ひずみセンシング材に用い、三方向に感度を有するセンサ膜を作製するため、CNT を物理的に制御して分散、配向させる方法について検討を行った。CNT の粉碎、分散は、超音波ホモジナイザを用いて行い、溶剤揮発や樹脂硬化の間に CNT が再凝集しないように数秒で硬化

する UV 樹脂を用いるなど、マトリックス樹脂についても検討を行った。また、配向制御では、交流電界による静電力を用いた方法およびコータによる流動作用を用いた方法を検討した。

(2) センサ膜中 CNT の分散、配向評価  
樹脂膜中の CNT の分散および配向の評価は難しく、確立された方法がない。応力・ひずみセンサ膜としての性能は、膜中の CNT の分散および配向に大きく関係すると考えられるから、膜中の CNT の分散および配向を評価する方法について検討を行った。

(3) 応力センサ膜としての性能試験  
曲げ試験片表面にコーティングし、これを 4 点曲げで変形させながら、顕微ラマン分光測定を行い、ひずみゲージにより同時に測定したひずみと比較することにより、ひずみ・応力センサとしての性能を評価した。

(4) 多軸応力センシング実験  
開発したセンサ膜の応力成分分離性能を評価するため、任意に二軸応力の比を変えることができ、顕微ラマン分光装置の試料台に搭載可能な小型二軸負荷装置を設計製作し、二軸応力負荷下でのセンサ特性を検討した。

## 4. 研究成果

(1) 分散性に優れる CNT 膜の作製  
CNT は凝集力が強いことから、樹脂中に分散させても、樹脂硬化中に再凝集するため、均一に分散させた樹脂膜を作製することは大変困難であるが、本研究では、低粘度 ( $480 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) で、 $< 1$  秒間 ( $320 \sim 395 \text{ nm}$   $50 \text{ mW/cm}^2$ ) で硬化する UV アクリル樹脂を用いることにより、通常のエポキシ樹脂を用いた場合に比べ分散性の良い膜を作製することができた。しかも、電場を印加して配向させた状態で直ちに硬化させることが可能であるので、配向を保った状態で成膜可能であることが明らかとなった。一方で、最近 CNT の分散性に優れる樹脂が見出されてきている。その中で、分散剤効果を有する多糖類である HPC (hydroxypropyl cellulose) を用いることにより、良好な CNT 分散膜を作製できた (図 1 参照)。

(2) 分散評価  
CNT の分散評価は、電子顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡による観察が行われている。しかし、これらの方法は、CNT のみの場合には適用可能であるが、樹脂内部に包埋された状態の CNT 観察には適用できない。本研究では、顕微ラマン分光法で面内を走査マッピングすることで  $1 \mu\text{m}$  ピッチで対象物の構成成分由来のスペクトルを得られることに着目し、膜内の CNT の分布状態を評価した。CNT と樹脂のラマンスペクトルのピーク比からそれぞれの成分の存在比率を求める

ことにより、場所による CNT の量の違いを評価した。図 1 に、CNT/HPC 膜  $80\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  範囲を、 $\times 100$  対物レンズを用いて  $1\ \mu\text{m}$  空間分解能で評価した結果を示す。CNT 散乱ピーク強度/樹脂ピーク強度比の度数分布において累積度数が 0.8 以上となる部分を(b)中に赤色で示してある。図 1 (a)に示した光学顕微鏡像では良く判定できない CNT の分散状態が、(b)に示すラマンマッピングでは、明瞭に観察できることがわかる。また、大部分が CNT のピーク比率が高い側の 2 割に入っており、数  $\mu\text{m}$  エリア分解能で見れば、CNT をほぼ均一に分散できていることを定量的に評価できた。

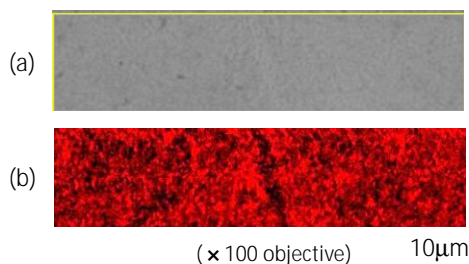


図 1 顕微ラマンマッピングによる CNT 分散評価結果

#### (2) 配向制御

交流電界による CNT の配向については、直径や長さが CNT に比べ 1 桁以上大きい気相合成ファイバ VGCF を用い、直接観察した例が報告されている。本研究では、直接観察の難しい CNT の配向評価に対しても、顕微ラマン分光法を用いて、評価方法を確立した。交流電界を印加した後、短時間で硬化させた膜について、照射光の偏光方向を  $90^\circ$  変えて照射し、偏光方向に対し強度変化しない樹脂の散乱ピークに対する CNT の散乱ピークの強度比をとることにより配向度合を評価した。図 2 に、交流電界を印加して硬化させた UV アクリル膜のスペクトルを示す。照射光の偏光方向を  $0^\circ$  方向とした場合の方が、 $90^\circ$  方向とした場合に比べ CNT ピークの樹脂ピークに対する相対強度が大きくなっていることから、 $0^\circ$  方向に CNT が配向していると評価でき、これは電界印加の方向に一致していることを明らかにした。

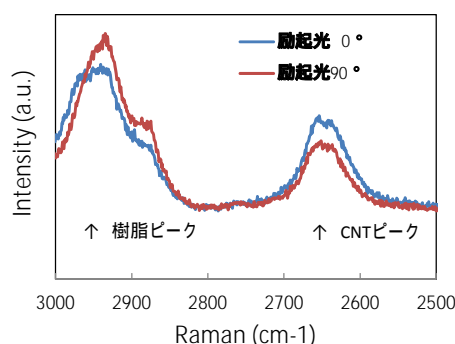


図 2 励起光の偏光方向を  $90^\circ$  変化させた場合の交流印加膜のラマン測定結果

#### (3) 一軸応力状態でのセンサ膜特性測定

作製したセンサ膜 (CNT/UV アクリル) の一軸引張応力下での応答を、4 点曲げにより評価した。図 3 にひずみゲージによるひずみと応力センシング膜から得られたラマン散乱のラマンシフト波数を示す。図より引張ひずみの増加とともにラマンシフト波数が低波数側に移動する結果が得られ、作製膜は応力・ひずみを検出していることがわかった。しかし、測定した面内の任意の 5 点における測定値間のばらつきが大きいことが見てとれる。ひずみ 0 の状態でのラマンシフト測定値において既にばらつきが認められることから、測定値のばらつきは膜の均一性に起因するものと想定される。

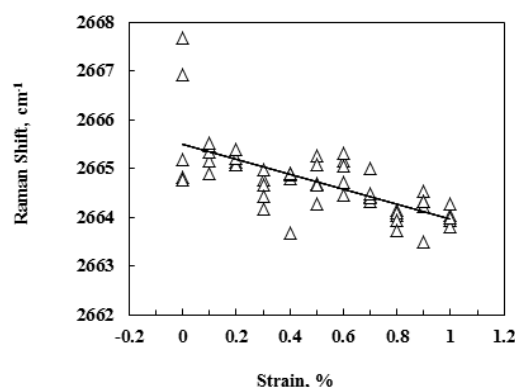


図 3 曲げ試験におけるひずみによるセンサ膜のラマンピーク波数変化

#### (4) 小型二軸負荷装置の開発

応力センシング膜による応力成分分離実験のためには、二軸負荷治具が必要となる。顕微ラマン分光装置の顕微鏡試料台に搭載可能な小型軽量の負荷装置を開発した。互いに逆方向に回転する 2 枚の板にアームをピン結合することで、直交方向に同時に引張力を加えることができる同時二軸引張治具を設計、作製した。2 対のアーム長さの比を変えることにより、等二軸から応力比を変更することが可能である。

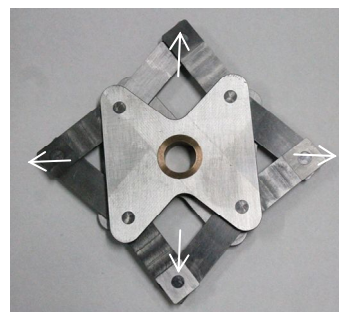


図 4 試作した二軸応力負荷装置

以上のように、CNT をセンサとしこれを均一分散、配向制御した応力センシング膜を作製した。この膜を用いて、顕微ラマン分光により  $\mu\text{m}$  空間分解能で応力が測定可能であることを明らかにできた。

測定場所によるばらつきが大きいことから、今後、改善のために、CNT の分散性を向上させ、均一分散を図っていく。

<引用文献>

Y.Kim, M.Chikamatsu, R.Azumi, T.Saito, N.Minami, Industrially Feasible Approach to Transparent, Flexible, and Conductive Carbon Nanotube Films: Cellulose-Assisted Film Deposition Followed by Solution and Photonic Processing, Applied Physics Express, 6, 2013, 025101  
特許第 5093159 号 二軸引張試験装置

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

林 英樹、鳴尾泰希、福田徳生、原田征、二村道也、尾之内千夫、平野幸治、三宅卓志、アセチレン含有ポリカプロラクトンにおけるアセチレンユニットの顕微ラマン観察、日本接着学会誌、査読有、Vol.51 No.6、2015 (掲載可)

[学会発表](計 8 件)

三宅卓志、顕微ラマン分光を用いた繊維応力直接測定による CFRTTP スタンピング成形体における強度低下の原因究明、第 6 回 日本複合材料会議 JCCM-6、2015.3.4-6、東京理科大学(東京都・葛飾区)

三宅卓志、成形プロセスにより発生する繊維残留応力評価に基づく CFRTTP プレス成形体の強度予測、平成 26 年度 塑性加工学会春季講演会、2014.0.6-8、つくば国際会議場(茨城県・つくば市)

三宅卓志、顕微ラマン分光法による CFRP のドリル穴あけ加工部周辺の損傷評価、日本機械学会東海支部 第 63 期総会・講演会、111、2014-3.18-19、大同大学(愛知県・名古屋市)

三宅卓志、ラマン分光を用いた微小領域ひずみ測定のためのカーボンナノチューブ配向センサ膜の開発、武田雅士、日本材料学会東海支部 第 8 回学術講演会、2014.3.3、名城大学(愛知県・名古屋市)

三宅卓志、プレス成形体に発生する強度分布に関する研究 - 顕微ラマン分光法による繊維残留応力評価に基づく検討 -、日本機械学会 材料力学部門 M&M2013 材料力学カンファレンス 2013.10.12-14、岐阜大学(岐阜県・岐阜市)

T.Miyake, Strength estimation for formed parts of carbon fiber reinforced thermoplastic composite by accounting for forming process effects, The 19<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials ICCM19, MIY81166, 2013,7.28-8.2, Montreal (Canada)

三宅卓志、CFRP ドリル穴周辺加工損傷のラマン分光による定量評価、日本機械学会 2012 年度年次大会、2012.9.9-12、金沢大学(石川県・金沢市)

T.Miyake, Evaluation of machining damage around drilled holes in CFRTs using micro-Raman spectroscopy, 15<sup>th</sup> European Conference on Composites Materials ECCM15, 2012,6.24-28, Venice (Italy)

[図書](計 2 件)

三宅卓志他、金属-樹脂接着・接合部の応力解析と密着性・耐久性評価 第 5 章 樹脂-金属接着・接合部の応力、ひずみ解析 第 4 節 顕微ラマン分光による接合界面の応力・ひずみ測定 pp.417-425, 2014 年 9 月 30 日、(株)技術情報協会

三宅卓志他、炭素繊維(CFRP/CFRTTP)の含浸性向上と成形加工、応用展開 第 5 章 CFRP・CFRTTP の物性向上 第 1 節 【3】不連続炭素繊維強化複合材料の開繊による力学特性向上(株)技術情報協会、2015 年発行予定

[その他]

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~cf rp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

三宅 卓志

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：70503275