

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05689

研究課題名(和文) TMAインデンテーション試験に基づく粒子分散強化高分子材料の材料設計最適化

研究課題名(英文) Material design optimization of particle-reinforced PTFE composite based on TMA indentation creep testing

研究代表者

辻 裕一 (TSUJI, Hirokazu)

東京電機大学・工学部・教授

研究者番号：10163841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：粒子分散強化高分子複合材料のインデンテーション試験をTMAをベースにした試験機により、高温・不活性ガス中において実施し、高温クリープ特性の評価を行った。供試材は、PTFEをベースとして充填材としてアルミナ粒子を用い、充填材配合率は40wt%、50wt%、60wt%の3通りである。これらの複合材料について160℃における長時間のクリープコンプライアンスを表すマスター曲線を得た。さらに、これらの複合材料をガスケットとして用いた場合の長期高温クリープ特性を予測した。また、HPIS Z 105に基づくガスケット高温密封性能試験により、充填材配合率が密封性能に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Indentation creep testing was carried out using TMA with Berkovich indenter to evaluate the viscoelastic characteristics of particle-reinforced PTFE composites. Specimens were prepared with PTFE matrix with 40, 50, 60 weight percentage of aluminum oxide particles. The time-temperature superposition principle was applied to obtain the master curve of the creep compliance of these composites at elevated temperature. The elastic-viscoelastic correspondence principle was also applied to estimate the gasket creep strain in the flanges from the master curve of the creep compliance. Estimation of the gasket creep strain rate in the flanges at 160℃ showed a good agreement with the experiment data obtained by the HPIS Z105 test procedure for sealing behavior of gaskets at elevated temperature. The effect of weight percentage of particles on the sealing performance was also evaluated.

研究分野：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：インデンテーション試験 クリープコンプライアンス 粒子分散強化高分子材料 シール材料 密封特性 充填材

1. 研究開始当初の背景

シール材料は素材の非石綿化にともない、新素材・新形式のシール製品が多数開発されている。これら高機能シール製品には、圧力機器運転時の高温・低温における長期間のシール性能・品質に対する信頼性が要求される。代表的な代替素材の一つが PTFE であり、高温の機器に多用されている。PTFE は常温でもコールドクリープを生じるため、シール製品に使用した場合に応力緩和によるシール性能低下が大きい問題となっている。この対策としてフィラーとして無機質の粒子を配合し、強度と粘弾性特性を改善することが有効である。このような材料設計の最適化のためには、短時間の試験に基づき長期特性を予測できることが望まれる。

ナノインデンテーション法は、薄膜や材料表面の機械的特性評価に用いられる。高温での試験も実施されているが、試験片はヒータプレート上に置かれ、試験片上面は常温大気にさらされている。試験温度を直接管理できなく、また雰囲気ガス中や極低温の試験も不可能である。高温における粘弾性特性の評価方法も提案されているが、前述の制約は避けられない。そこで、研究代表者は、TMA (熱機械分析装置) のプローブ先端に取り付けた三角錐圧子によるインデンテーション試験を行い、高分子材料の長時間領域までの高温粘弾性特性を評価する手法を確立した。

2. 研究の目的

ナノインデンテーション法を高温・各種雰囲気ガス中において高精度に実施するために開発した TMA をベースにした試験機を用い、これに基づく高分子材料の粘弾性特性の評価方法を発展させ、粒子分散強化高分子複合材料の高温・極低温インデンテーション試験を実施し、長時間領域までの強度特性、粘弾性特性の評価、及び材料設計の最適化を目指す。粒子分散強化高分子複合材料のシール製品としての密封特性は、HPIS Z 105 に基づくガスケット高温密封性能試験により確認する。

これらの成果を低温から高温まで広く用いられる PTFE 系シール材料の評価に応用し、長期間使用されるシール製品の粘弾性挙動とシール性能の関連を定量的に解明し、シール製品の信頼性向上を目指す。

3. 研究の方法

供試材として、アルミナ粒子を充填材とする厚さ 3mm の PTFE シートを用いる。充填材の配合率は 40wt%、50wt%、60wt% の 3 種類である。シートをハンドパンチによって $\phi 6$ mm に打ち抜き、試験片とする。試験片は、打ち抜いた際に生じるひずみを除去するため、電気炉を使用して後述の各試験温度において 48 時間保持する。

インデンテーション試験には TMA (熱機械分析装置) を改造して利用する。図 1 に

TMA の主要部の構成を示す。

TMA より初期荷重 5 mN を与え、試験温度に達するまで昇温を行う。試験温度に達した後に 1 h 保持し、初期状態とする。500 mN のステップ荷重を与え 1000 秒間保持し、その後 5 mN まで除荷する。その際の押し込み深さ h の時間変化を測定する。測定雰囲気は窒素ガスフロー (100 ml/min)、昇温速度は 5 °C/min に設定した。試験温度 T は 140 °C、160 °C、180 °C の 3 条件とする。

式(1)によって、バーコビッチ圧子の押し込み深さ h から、ガスケットのクリープコンプライアンス $J(t)$ を時間 t の関数として求める。

$$J(t) = \frac{2}{\pi(1-\nu^2)} F \cot \alpha h^2(t) \quad (1)$$

ここで ν はポアソン比、 $\alpha = 70.3^\circ$ である。

さて、図 2 で示すようにステップ荷重で生じた変形には粘弾性変形による押し込み深さ h_{ve} と塑性変形による押し込み深さ h_{pl} が含まれる。クリープコンプライアンスは粘弾性変形に対応するため、塑性コンプライアンスを除外する必要がある。全押し込み深さ h_i を用いて式(1)から全コンプライアンス $J(h_i(t))$ を算出し、同様に除荷後に残留した押し込み深さ h_{pl} に対応する塑性コンプライアンス $J(h_{pl}(t))$ を除外することで式(2)に示す粘弾性変形による純粋なクリープコンプライアンス $J(h_{ve}(t))$ を得る。

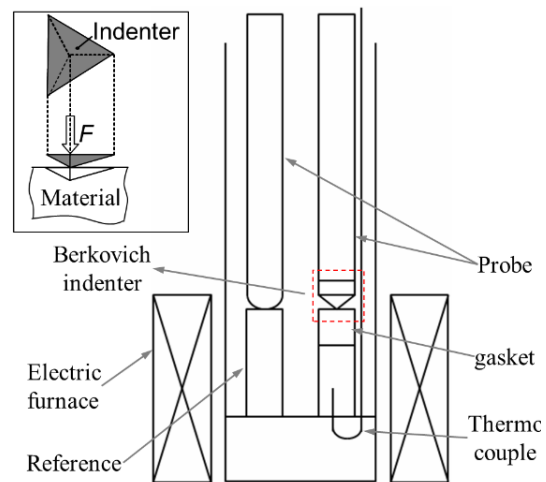


図 1 TMA の主要部の構成

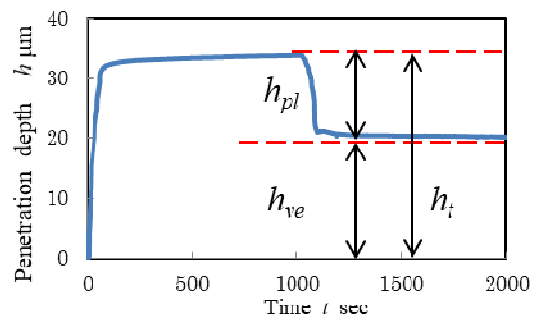


図 2 押し込み深さの時間変化

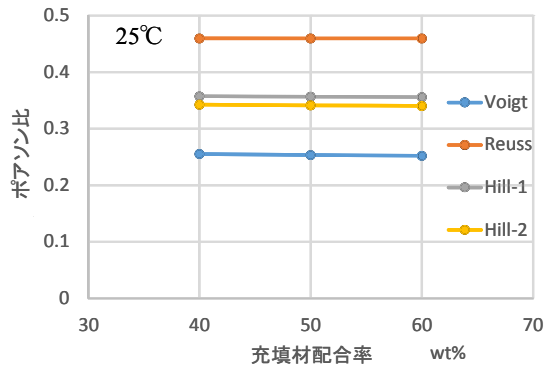


図3 複合則によるポアソン比の推定結果

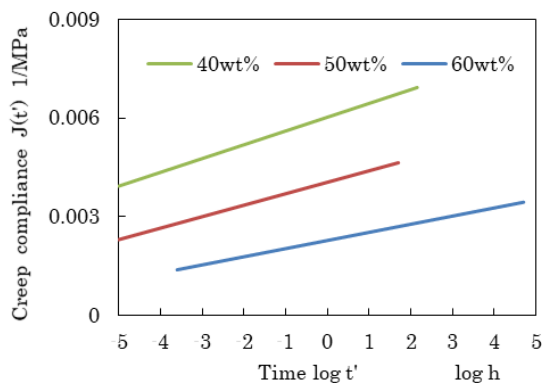


図4 充填材配合率 40 wt%, 50 wt%, 60wt%の粒子分散強化高分子複合材料の 160 °Cにおけるマスター曲線

4. 研究成果

(1) 複合則によるポアソン比の推定

粒子分散強化高分子複合材料のポアソン比を、各種の複合則により推定し比較した。図3に Reuss 近似、Voigt 近似、Hill 平均、Paul の包囲法による推定値を比較して示す。ここで、PTFE のポアソン比を 0.46、アルミナのポアソン比を 0.25 とする。複合材料のポアソン比は、複合則によって異なる値となるが、充填剤配合率にほとんど依存しない。他の PTFE 系複合材の圧縮試験によるポアソン比がほぼ 0.46 を示すこと、この値は Reuss 近似に一致することから、本研究では Reuss 近似による 0.46 を採用する。

(2) 高温・長期クリープコンプライアンスの推定

試験温度 140°C、160°C、180°Cにおいてインデンテーション試験を行い求めた各温度のクリープコンプライアンスに時間-温度換算則を適用する。高分子材料の特徴である時間と温度の等価性により、高温におけるクリープ挙動は長時間側と、低温における挙動は短時間側と同等となる。この原理に基づき、各試験温度 T での時間的变化を基準温度 T_R において重なり合った一本のマスター曲線となるように対数時間軸上でシフトさせ、マスター曲線を作成する。

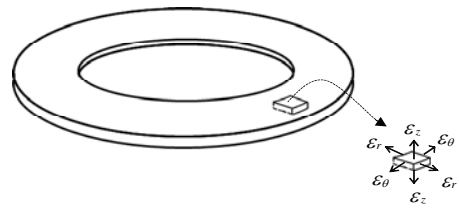


図5 ガスケットひずみの定義

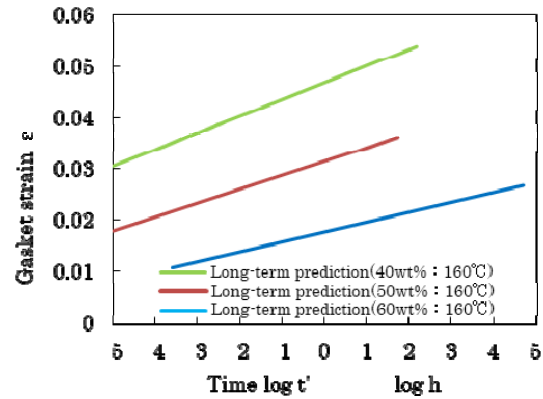


図6 ガスケットの長期高温クリープひずみの予測 (基準温度 160°C)

図4は、それぞれ充填材配合率 40 wt%, 50 wt%, 60wt%の粒子分散強化高分子複合材料についての 160 °Cにおけるマスター曲線を示す。各試験温度のインデンテーション試験から求められたクリープコンプライアンスに対して、基準温度 160 °Cとして時間-温度換算則を適用し得られた曲線群を最小二乗法により直線近似し、マスター曲線 (直線) として表示している。

なお、時間-温度換算における平行移動量として式(2)に示す W.L.F 式によるシフトファクタ a_T の適用を検討した。W.L.F 式はガラス転移温度 T_g から $T_g + 100^\circ\text{C}$ の範囲で適用できる。

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad (2)$$

T : 測定温度, T_R : 基準温度 (= $T_g + 50^\circ\text{C}$), $C_1 = 8.86$, $C_2 = 101.6$

W.L.F 式によるシフトファクタでは、各試験温度の曲線が重なり合わず、本材料には W.L.F 式を適用できないと考えられる。

充填材の配合率が増加するに従い、クリープコンプライアンスの大きさと変化率が減少している。すなわち、充填材配合率が高い方が耐クリープ性に優れている。

(3) シール材料としての長期・高温クリープ特性の予測

マスター曲線からガスケットのクリープひずみを予測するにあたり、最初に弾性体としての応力状態を考える。図4に (r, θ, z) の円筒座標系によるガスケットのひずみの定義

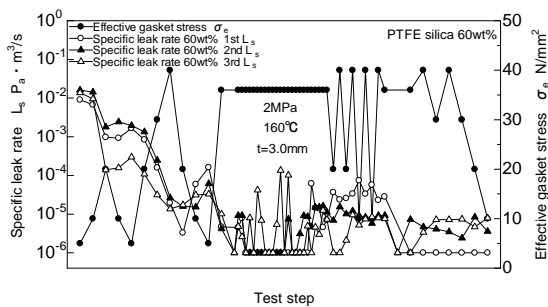


図7 充填材配合率 60wt%の粒子分散強化高分子複合材料ガスケットの高温密封特性試験の結果

を示す。フランジ中で圧縮応力を受けるガスケットは2軸拘束状態 ($\varepsilon_r = \varepsilon_\theta = 0$) であることを考えれば、ガスケットのz方向応力とひずみの関係式は式(3)により表される

$$\varepsilon_z = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)E} \sigma_z \quad (3)$$

式(3)に弾性・粘弾性対応原理を適用し、クリープコンプライアンスのマスター曲線からガスケットのクリープひずみの関係を求めると(4)式が得られる。

$$\varepsilon(t') = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \sigma_0 \cdot J(t') - \varepsilon_0 \quad (4)$$

ここで、HPIS Z105 試験では昇温時にガスケットに大きなひずみが発生している。そのため、常温に戻しても永久ひずみとして残留していると考えられる。試験前、試験後のガスケット厚さから昇温によるひずみを算出し、予ひずみ ε_0 として、式(4)においてクリープひずみ予測式の補正を行なっている。

図6に式(4)より得た長期クリープひずみ予測結果を示す。マスター曲線の結果と同様に、充填材配合率が高い方が耐クリープ性に優れており、時間経過に伴うクリープひずみの増加率が小さい。

(4) シール材料としての密封特性

HPIS Z105 高温における管フランジ用ガスケットの密封特性試験方法に基づき、粒子分散強化高分子複合材料ガスケットの高温密封特性試験を行い、充填材配合率が密封特性に及ぼす影響を検討した。図7は、粒子分散強化高分子複合材料ガスケットの試験結果の例として、充填材配合率 60wt%の場合を示す。試験温度は 160°Cであり、3回の繰返し試験の結果である。高温 160°Cにおける密封特性は、充填材配合率によらず、良好である。しかし、試験前半の常温特性において、充填材配合率 60wt%の場合が、配合率 40wt%、50wt%の場合と比較して、基本漏えい量が大きいため、すなわち密封性能が劣ることが明らかになった。

シール材料として最適な充填材配合率を決定するためには、インデンテーション試験による高温長期クリープ特性に加えて、常

温・高温における密封特性を考慮する必要がある。

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)

[学会発表] (計3件)

- ① 瀬間 祐貴, 山下 公平, 辻 裕一, インデンテーション法によるガスケット材料の長期・高温粘弾性特性評価—充填材がクリープ特性に与える影響について—, 日本機械学会 M&M2017 材料力学カンファレンス, PS-04, 2017.
- ② 辻 裕一, 橋本純平, 山下公平: ナノインデンテーション法によるガスケットの長期・高温粘弾性特性評価—充填材配合PTFEシートガスケットの評価—, 山梨講演会講演論文集, No. 160-3, [206], 2016.
- ③ 橋本純平, 長谷川 就, 辻 裕一, ナノインデンテーション法によるガスケットの長期・高温粘弾性特性評価—試験結果の再現性の検討—, 日本機械学会 2015年度年次大会講演論文集, No. 15-1, G0300204, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 裕一 (TSUJI, Hirokazu)
東京電機大学・工学部・教授
研究者番号: 10163841

(2) 研究分担者

小林 隆志 (KOBAYASHI, Takashi)
沼津工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号: 10161994