

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560112

研究課題名(和文) TMAベースのナノインデンテーション試験法の開発と高温粘弾性特性評価への応用

研究課題名(英文) Development of TMA based nanoindentation creep test procedure and evaluation of long-term viscoelastic properties at elevated temperature

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：インデンテーション試験をバーコビッチ圧子を取り付けたTMAを用いて実施し、シール製品の粘弾性特性を評価した。時間温度換算則を適用することにより、高温におけるクリープコンプライアンスを表すマスターカーブを求め、ガスケット材料の高温環境での10年間に相当する長期粘弾性特性の予測を可能とした。弾性・粘弾性対応原理を適用することにより、フランジ締結体の高温における長期応力緩和の予測に適用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Indentation creep test was carried out using TMA with Berkovich indenter to evaluate the viscoelastic characteristics of sealing products. The time-temperature superposition principle was applied to obtain the master curve of the creep compliance of gasket material 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. Gasket creep strain rate can be predicted at an elevated temperature for a long term of 10 years. Estimation of the gasket creep strain rate in the flanges shows a good agreement with the experiment data.

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、シール材料、弾性体・粘弾性体の対応原理、時間-温度換算則、フランジ締結体

1. 研究開始当初の背景

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ようになってきた。高温での試験も実施されているが、試験温度を直接管理できなく、また雰囲気ガス中の試験も不可能である。TMA (熱機械分析装置) は、一般には線膨張係数の測定に使用されるが、厳密な温度管理が可能であり、雰囲気ガス中の試験にも適する。

一方、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。石綿シール製品の信頼性は実績に裏付けされていたが、新素材・新形式のシール製品では、実績に代わって信頼性を裏付けるための評価項目が必要とされている。欧米の例では、新素材・新形式のシール製品の採用によるリーク事故が増加している。このような状況を踏まえ、シール製品の長期の高温アプリケーションにおける信頼性評価、及び寿命予測が急務である。

2. 研究の目的

本研究では、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、TMA をベースにした試験機を新しく開発する。この試験機を用いて高分子材料の高温ナノインデンテーション試験を実施し、時間-温度換算則に基づき長時間領域までの高温粘弾性特性の評価方法を確立する。応用として、本手法をシール材料の高温評価に応用し、高温で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、シール製品の高温寿命予測を目指す。

3. 研究の方法

(1) TMA の改造およびナノインデンテーション試験の実施

TMA の球状プローブをナノインデンテーションで標準的に用いられている三角錐圧子、および四角錐圧子を装着できるように改造する。改造した TMA によってナノインデンテーション試験を予備的に実施し、測定データの校正および妥当性の検証を行う。

(2) 高分子材料の高温粘弾性特性の評価方法の確立

高分子材料・シール材料について比較的短時間の高温粘弾性特性のデータを、温度を変えながら取得する。長い時間領域までの粘弾性特性を前述の各温度の粘弾性特性に時間-温度換算則を適用しマスターカーブを作る。本研究では、三角錐及び球状圧子を用いる場合のマスターカーブ構築法を確立する。これにより長時間の高温粘弾性特性を評価する。

(3) シール製品の高温微小リーク特性の把握

シール製品の高温粘弾性特性評価に先立ち、試験荷重、試験温度を決定するための予備調査を行う。シール製品が組み込まれた状態でのシール面の面圧分布の FEM 解析を実施するとともに、所定のシール面圧、内圧、温度等におけるシール製品の微小リーク特性を評価する。

(4) シール製品の高温粘弾性特性の評価

マスターカーブ構築法に基づき、シール材料の長時間・高温粘弾性特性を評価する。広範囲の試験温度のデータを収集し、時間-温度換算則の精度を向上させる。シール製品としてのリーク確率/寿命に直接影響を及ぼしているフィルターの熱減量などのシール材料そのものの劣化の評価を検討する。他の影響因子として、シール面圧を与えている締結体全体のコンプライアンスが挙げられる。解析結果はシール面圧と運転条件の関係を推定するために用いる。

(5) フランジ継手におけるシール製品の粘弾性挙動の検討

シール製品に対して得られた長期高温クリープコンプライアンス特性をフランジ継手中で使用される場合について適用し、長期クリープ変形の予測方法を検討する。

4. 研究成果

(1) 試験方法の原理

① ナノインデンテーション試験によるクリープコンプライアンス

ナノインデンテーション試験で使用する圧子として、図 1 に三角錐圧子 (バーコピッチ圧子)、図 2 に球状圧子を示す。単位応力あたりのクリープひずみであるクリープコンプライアンス $J(t)$ は、バーコピッチ圧子の場合、押し込み荷重 F 、押し込み深さ $h(t)$ を用い、時間 t の関数として次式により与えられる。

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

(ν : ポアソン比, $\alpha = 70.3^\circ$)

球状圧子の場合に $J(t)$ は曲率半径 R を用い次式により与えられる。

$$J(t) = \frac{4R^{1/2}}{3(1-\nu^2)F} h_t^{3/2}(t) \quad (2)$$

② W. L. F 式による時間-温度換算則

高温におけるクリープ挙動は長時間側、低温における挙動は短時間側と同等となる。この現象を利用し、測定温度 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。ここでは、平行移動量として式(3)に示す W. L. F 式による時間-温度換算因子 a_T を用いる。

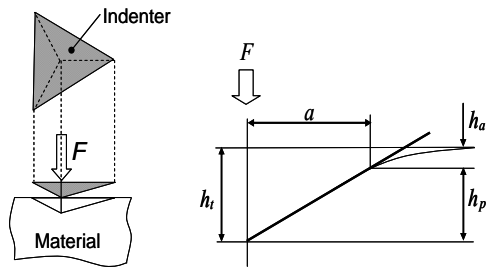


図1 バーコビッチ圧子

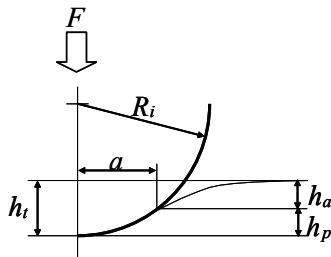


図2 球状圧子

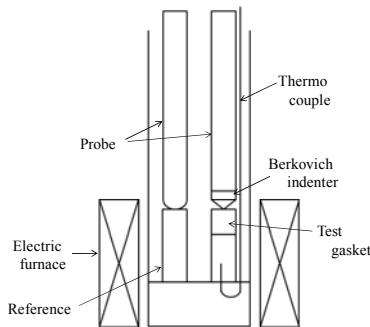


図3 圧子を改造したTMA主要部

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad (3)$$

T : 任意温度, T_R : 基準温度, $C_1=8.86$, $C_2=101.6$
 なお, W.L.F 式はガラス転移温度 T_g から $T_g + 100^\circ\text{C}$ の範囲で適用される。

(2) TMA を利用したナノインデンテーション試験

① 試験装置の改造および検証

ナノインデンテーション試験には TMA (熱機械分析装置, Thermo plus EVO, リガク製) を使用する。図3に、改造した TMA 試験装置を示す。TMA は、試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、静的な一定荷重を加えてその物質の変形を温度の関数として測定する。試験ガスケットから $\phi 6\text{ mm}$ に打ち抜いた試験片を基準試料 (SiO_2) の上に設置し、上部の検出棒により荷重が与えられる。試験片近傍に設置された熱電対により温度を測定し、試験温度とする。プローブ先端は、バーコビッチ三角錐圧子, 球状圧子 (曲率半径 $R=1.75\text{ mm}$) の2種類である。試験片として市販のガスケットを用い、HPIS Z 105 試験後 (used gasket) と試験前 (new gasket)

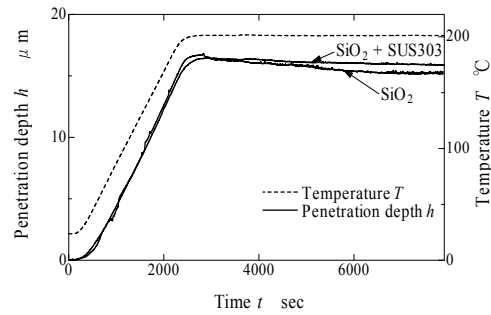


図4 200°Cにおける校正試験結果。

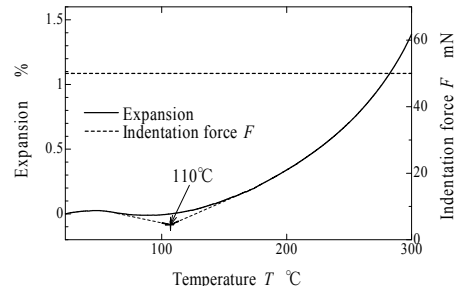


図5 TMAによるガラス転移温度の決定 (GF300)

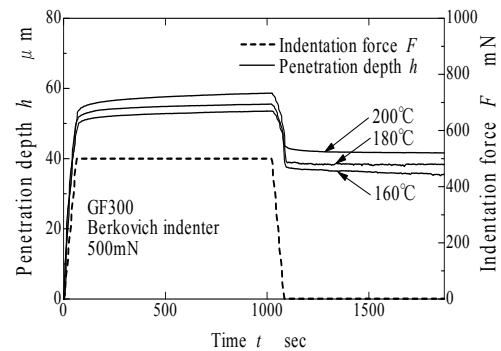


図6 各温度におけるナノインデンテーション試験結果

の2条件で行なった。黒鉛・PTFE系シートガスケット (GF300), 試験後フッ素樹脂ガスケット (No. 7020) を試験片とする。

試験はガラス転移温度 T_g から $T_g + 100^\circ\text{C}$ の範囲内で行なうため、熱膨張による変化が大きく影響を与える。図4にバーコビッチ圧子による熱膨張の影響を示す。Reference 側にバーコビッチ圧子取り付け具と同じ材質の SUS303 と基準試料を使用し、押し込み深さを測定したものと基準試料のみを使用したものを比較した。図4より、押し込み深さ h は同じであり、バーコビッチ圧子による熱膨張の影響はないと考えられる。

② ガラス転移温度の決定

TMA を用いて各試験ガスケットのガラス転移温度 T_g の測定を行なった。試験条件は、押し込み荷重を 50mN で一定とし、温度は室温から 300°C までとした。窒素流量は 100ml/min, 昇温速度を GF300 では 5°C/min, No. 7020 で

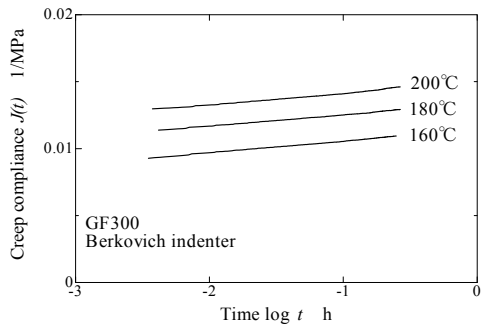


図7 各温度におけるクリープコンプライアンス (GF300)

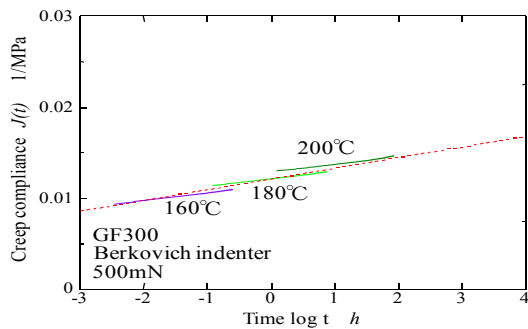


図8 基準温度 160°Cにおける
クリープコンプライアンス
のマスターカーブ (GF300)

は 10°C/min に設定した。図 5 に示す測定結果を用いて T_g を決定する。 T_g は、粘弾性体がガラス状弾性領域からゴム領域に移る温度であり、低温領域 (ガラス領域)、および高温領域 (ゴム領域) のそれぞれに接線を引き、接線が交わる温度から算出する。 T_g は GF300 で 110°C, No. 7020 で 138°C である。

③ 試験条件および試験結果

ナノインデンテーション試験ではステップ荷重を負荷する。初期荷重を 1 mN として試験温度に達した後、500 mN の荷重を 1000 秒間負荷し、その後 1 mN まで除荷し、その間の押し込み深さ h の時間変化を測定する。試験温度は W.L.F 式が適用される T_g から $T_g + 100^\circ\text{C}$ の範囲で行なった。図 7 に、各試験温度におけるステップ荷重による押し込み深さ h の時間変化を示す。荷重保持時間中におけるクリープ変形および除荷後におけるクリープ回復に粘弾性材料の特徴が認められる。

(3) マスター曲線によるガスケットの高温における長期クリープひずみ予測

① ガスケット材料のマスター曲線

図 8 に GF300 のナノインデンテーション試験により得られた結果から求めた各温度のクリープコンプライアンスを対数時間に対して示す。クリープコンプライアンス測定結果から基準温度 T_R におけるマスター曲線を作成する。基準温度 T_R はガラス転移温度

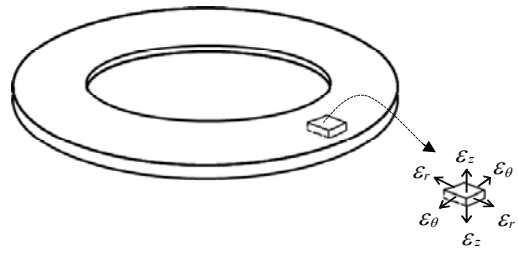


図9 ガスケットひずみの定義

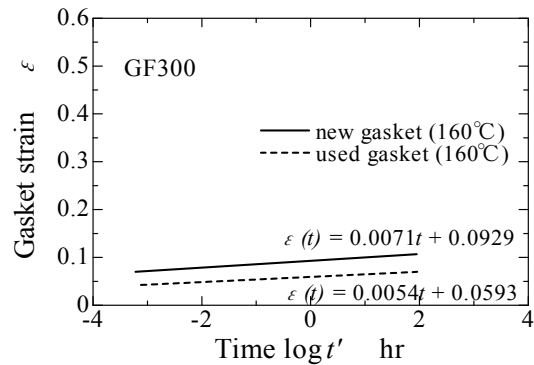


図10 クリープひずみに関する予測
と実験結果の比較 (GF300)

$T_g + 50^\circ\text{C}$ で表されるため、GF300 では 160°C, No. 7020 では 188°C である。測定したガラス転移温度より、GF300 では 110°C~210°C, No. 7020 では 138°C~238°C の温度領域において W.L.F 式は適用可能である。図 8 に、各温度のクリープコンプライアンス (図 7) に W.L.F 式による時間-温度換算則を適用し作成したマスター曲線を示す。この場合、マスター曲線は 1 本の直線で表すことができ、このことから、W.L.F 式による時間-温度換算則の適用が妥当であることが確認できる。

これにより 10^2 時間までの高温におけるガスケット材料のクリープコンプライアンスが評価できるが、図 8 で示した近似直線を延長することにより、ガスケットの高温クリープの予測に必要な 10^5 時間 (約 10 年間) の予測が可能である。

② ガスケットの高温における長期クリープひずみ予測

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 9 に (r, θ, z) の円筒座標系におけるガスケットのひずみの定義、式 (4) に 3 軸応力状態における z 方向応力とひずみの関係を示す。

$$\sigma_z = \frac{(1-\nu)E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left\{ \varepsilon_z + \frac{\nu}{1-\nu} (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta) \right\} \quad (4)$$

ここで、フランジ中で圧縮応力を受けるガスケットは 2 軸拘束であると考え、 $\varepsilon_r = \varepsilon_\theta = 0$ とする。よって、ガスケットの z 方向の応力とひずみの関係は次式で表される。

$$\varepsilon_z = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)E} \sigma_z \quad (5)$$

式(5)に弾性体・粘弾性体の対応原理を適用し、クリープコンプライアンスとガスケットのクリープひずみの関係を求めると式(6)が得られる。

$$\varepsilon(t) = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \sigma_0 \cdot J(t) \quad (6)$$

式(7)、(8)はガスケット締付圧 36 N/mm²に対するガスケットのクリープひずみ予測式である。試験ガスケットのポアソン比は GF300 で 0.46, No. 7020 で 0.48 である。

$$\varepsilon(t) = 0.005902 \log(t) + 0.097424 \quad (7)$$

$$\varepsilon(t) = 0.00056 \log(t) + 0.0071 \quad (8)$$

図 10 に GF300 のクリープひずみ予測を示す。

(4) フランジ中のクリープひずみ測定結果との比較

① クリープひずみ予測とクリープひずみ測定結果との比較

高温ガスケット密封特性試験装置を用い、HPIS Z105 に従った試験によって、フランジ中のガスケットの高温におけるクリープひずみを測定する。試験条件は、試験温度 140 °C、最大試験ガスケット締付圧 $\sigma_{\max} = 40$ N/mm² である。図 11 に試験温度における試験結果を、ガスケット変形量と時間経過の関係により示す。この試験方法では高温試験の最初に 90 時間、ガスケット締付圧 $0.9\sigma_{\max} = 36$ N/mm² によるエージングが設けられている。エージング中のガスケット変位からクリープひずみを求める。図 12 に GF300 を 140°C のクリープ予測値に変換したクリープひずみ予測式と試験ガスケットのクリープひずみの測定結果を示す。プロットで示す実験によるクリープひずみとガスケットのクリープひずみ予測を比較すると、プロットと試験後 (used gasket) の予測直線の勾配、すなわち対数時間に対する変化率は一致しており、フランジの長期応力緩和の予測には役立てられると考えられる。ただし、両者の絶対値には差異がある。

② 予ひずみを考慮したクリープひずみ予測

図 14 から昇温時に大きなひずみが発生 (予ひずみ) していることがわかる。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予ひずみを算出しクリープひずみ予測式の補正を行なった。GF300 のガスケット厚さは、試験前 3 mm、試験後 2.23 mm であり、式(9)に求めた予ひずみを示す。

$$\varepsilon_0 = \ln(1 + \varepsilon_0^n) = -0.2965 \quad (9)$$

式(10)に式(9)より補正したクリープひずみ予測式を示す。

$$\varepsilon^*(t) = 0.0054t + 0.3466 \quad (10)$$

図 12 に予ひずみを補正したクリープひずみ

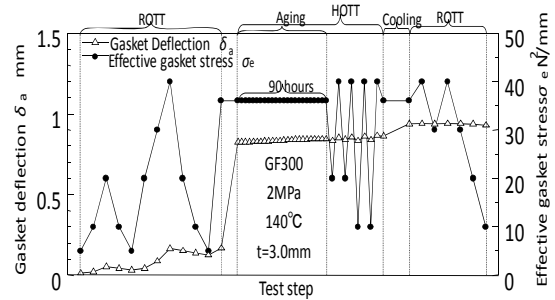


図 11 HPIS Z105 試験によるガスケットのクリープ変形(GF300)

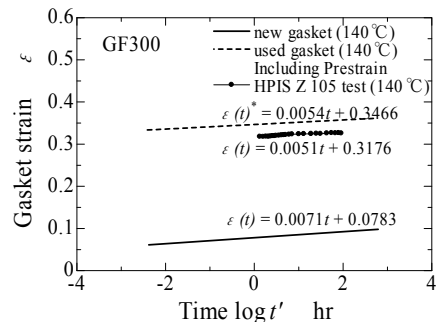


図 12 ガスケットクリープひずみに関する予ひずみを考慮した予測値と実験結果の比較(GF300)

予測を示す。予ひずみを補正したクリープひずみ予測は測定結果とほぼ等しい。提案するクリープひずみ予測方法は、フランジの高温における長期応力緩和の予測に有用である。

(5) 研究成果のまとめ

① TMA を改造しバーコピッチ圧子、球状圧子を取り付けてナノインデンテーション試験を行い、高分子材料の高温におけるクリープコンプライアンスを求めた。バーコピッチ圧子では熱膨張の影響がないことを示した。

② 高分子材料の各温度におけるクリープコンプライアンスに W.L.F 式による時間-温度換算則を適用することにより、各基準温度 T_R のマスター曲線を作成した。マスター曲線は 1 本の直線で表されることから W.L.F 式の適用の妥当性を確認した。マスター曲線は 10⁵ 時間領域まで外挿可能である。

③ マスター曲線に基づきシール製品のクリープひずみを予測するために、クリープコンプライアンスとガスケットのクリープひずみの関係式を示した。

④ ガスケットのクリープひずみ予測と実験によるクリープひずみを比較すると、対数時間に対する変化率は等しい。

⑤ 予ひずみを補正したクリープひずみ予測式は測定結果とほぼ等しい。提案するクリープひずみ予測方法は、フランジの高温における長期応力緩和の予測に有用である。

(6) 今後の展望

各種シール製品についての粘弾性特性のデータベース化、および提案している試験方法の標準化・規格化は今後の課題である。

<引用文献>

- ① 坂上, 岡崎, 小川, インデンテーション法による粘弾性特性の評価と時間-温度換算則の適用, 日本機械学会論文集 (A 編), Vol. 75, No. 756, pp. 1045-1050, (2009).
- ② Anthony C. Fischer-Cripps, Nanoindentation-Third Edition, Springer, (2004).
- ③ Richard M. Christensen, Theory of Viscoelasticity-2nd edition, Academic Press, (2002).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 辻 裕一, 山口篤志, 金田 忍, 非石綿シートガasketの高温・長期粘弾性特性の評価とガasket選定指針の提案, ボイラ研究, 査読有, No. 381, 2013, pp. 9-14

[学会発表] (計6件)

- ① 橋本純平, 長谷川 就, 小林隆志, 辻 裕一, ナノインデンテーション法によるガasketの長期・高温粘弾性特性評価—長時間側の評価方法の検討—, 日本機械学会山梨講演会講演論文集, No. 140-3, 2014/10/18, pp. 153-154, 山梨大学工学部 (山梨県・甲府市)
- ② 橋本純平, 長谷川 就, 小林隆志, 辻 裕一, 押込み試験による予ひずみを考慮したガasketの長期・高温粘弾性特性評価, 日本機械学会 2014 年度年次大会講演論文集, No. 14-1, 2014/9/8, G0310202, 東京電機大学東京千住キャンパス (東京都・足立区)
- ③ 橋本純平, 長谷川 就, 小林隆志, 辻 裕一, ナノインデンテーション法によるガasketの長期・高温粘弾性特性評価—塑性変形を考慮した評価—, 日本機械学会 山梨講演会講演論文集, No. 130-3, 2013/10/26, pp. 216-217, 山梨大学工学部 (山梨県・甲府市)
- ④ 長谷川 就, 橋本純平, 山口篤志, 辻 裕一, ナノインデンテーション法によるガasketの長期・高温粘弾性特性評価—球状圧子による粘弾性特性評価—, 日本機械学会 山梨講演会講演論文集, No. 130-3, 2013/10/26, pp. 218-219, 山梨大学工学部 (山梨県・甲府市)
- ⑤ 辻 裕一, 宮沢裕也, 山口篤志, 小林隆志, ナノインデンテーション法による非石綿シートガasketの高温・長期粘弾性特性の評価, 日本高圧力技術協会 平成 24 年度秋季講演会・概要集, 2012/12/6, pp. 41-44, 北九州市男女共同参画センター (福岡県・

北九州市)

- ⑥ 石井尚樹, 宮沢裕也, 萩原正洋, 山口篤志, 辻 裕一, ナノインデンテーション法によるガasket材料の高温粘弾性特性評価, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012/9/24, OS1416, 愛媛大学城北地区キャンパス (愛媛県・松山市)

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: 1 0 1 6 3 8 4 1

(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: 1 0 1 6 1 9 9 4