

微小ディスク試験片を用いた
新しい強度評価技術の開発
(Development of New Strength Evaluation
Technique Using Small Disk Specimen)

2024年3月

村上 幸太郎

微小ディスク試験片を用いた 新しい強度評価技術の開発

目 次

第1章 序論

- 1.1 社会的背景
- 1.2 微小サンプル試験技術について
- 1.3 本論文の構成

参考文献

第2章 微小試験技術の現状と課題点

- 2.1 微小サンプル試験法について
 - 2.1.1 微小リング試験法
 - 2.1.2 微小押し込み試験法
 - 2.1.3 ミニチュア試験法
 - 2.1.4 微小ディスク試験法

参考文献

第3章 微小ディスク試験法を用いた樹脂材料の新しい強度特性評価

- 3.1 はじめに
- 3.2 供試材および実験方法
- 3.3 実験結果および考察
 - 3.3.1 スモールパンチ変形特性
 - 3.3.2 スモールパンチ破壊特性
 - 3.3.3 引張強度特性評価

3.4 まとめ

参考文献

第4章 微小ディスク試験片を用いた新しい高温水素雰囲気中強度特性評価

- 4.1 はじめに
- 4.2 標準試験片を用いた高温水素雰囲気中のクリープ特性評価

- 4.3 試験装置の開発
- 4.4 供試材および実験方法
- 4.5 実験結果および考察
 - 4.5.1 スモールパンチ変形・破壊特性
 - 4.5.2 引張強度特性評価
 - 4.5.3 スモールパンチクリープ変形・破壊特性
 - 4.5.4 クリープ強度特性評価
- 4.6 まとめ

参考文献

第5章 微小ディスク試験片を用いた新しい高温疲労特性評価

- 5.1 はじめに
- 5.2 試験装置の設計・製作
 - 5.2.1 有限要素解析による試験片板厚の検討
 - 5.2.2 微小ディスク曲げ疲労試験機の開発
- 5.3 供試材および実験方法
- 5.4 実験結果および考察
 - 5.4.1 微小ディスク曲げ疲労試験
 - 5.4.2 ひずみ測定および疲労強度評価
- 5.5 まとめ

参考文献

第6章 結論

第1章 序論

1.1 社会的背景

近年、地球温暖化問題が深刻化する中、日本においても経済産業省より「水素・燃料電池戦略ロードマップ」¹⁾が策定されるなど脱炭素化の流れが日本でも加速している。加えて、日本の原油自給率は1970年ごろから現在に至るまで原油自給率が0.5%未満(図1-1²⁾)であるなどエネルギー需要のほとんどを輸入に頼っているという現状もある。ここで2022年2月に生じた世界情勢の変化に伴い国際的エネルギー価格の高騰や、エネルギーをめぐる情勢が一変し欧州の一部の国々において一時的に石炭火力を使用する動きが出てきている。このような状況のなか、日本においては脱炭素化を進める中、電力の安定供給を支える火力発電での重要性が増している³⁾。しかし、日本の火力発電用ボイラやガスタービンなどの高温機器において、長時間運転されるものが多く(図1-2⁴⁾)、部材の経年劣化が進んでいる。そんな中、電力の安定供給のために、これらの経年機器の寿命をさらに伸ばし運転させることが求められている。経年劣化機器の安全性を維持しながら運転するためには、部材の経年劣化度を計測し余寿命を予測することが必要である。

余寿命診断方法としては、破壊試験法と非破壊試験法に大別される。破壊方法で使用される試験片は直径4mm以上の標準試験片が使用される。しかし、この試験片を実際に採取するためにはある程度の大きさの試料が必要となる。ここで、標準試験片よりも小さな試験片を用いる微小サンプル試験法を行うことで実機から試料を採取し余寿命診断を行うことが期待できる。また、微小サンプル試験法のなかでもスモールパンチ試験法は近年のサンプリング技術の向上により、実機構造部材から構造健全性を損なわない程度の小さな試料が採取可能(図1-3)であり、微小サンプルを用いたSPクリーブ試験法が火力発電プラント・ボイラ配管の余寿命診断技術として注目されている^{6),7)}。

このように微小サンプル試験法を用いることで、標準試験片に比べ極わずかな試料のみで試験が行えることや、従来評価が困難であった局所領域の評価が行えるという利点があり、幅広い分野で活用が期待されている。微小サンプル試験法の活用先として、大きく分けて、従来の材料特性評価を微小サンプルを用いて行う場合と、微小サンプル試験法を用いることでしか評価できない場合に分けられる。

まず、従来の材料特性評価を微小サンプルを用いる場合についてであるが、先ほど紹介した実機構造部材の余寿命診断への適用がある。また、新規材料開発の際のスクリーニングへの適用も有用である。こちらは、開発した材料の強度特性評価を行う際、標準試験片を作成するよりも、微小サンプル試験片を用いること

でコスト削減などが期待される。実際に、現在研究開発が活発に行われているハイエントロピー合金について（図1-4⁸⁾）は、微小サンプル試験法を用いた評価を行うことで開発した材料の材料特性の調査が行われている⁹⁾。

一方、微小サンプル試験法を用いることで材料特性評価が可能となる場合については、局所領域の強度特性評価がある。例えば、溶接継手部の局所領域のクリープ特性評価がある。溶接部の母材、溶接金属、熱影響部のそれぞれからサンプルを採取し微小サンプル試験片を用いてクリープ試験を行っていることが報告されている（図1-5¹⁰⁾）。溶接継手部の熱影響部の幅は約2.0 mmであり、標準試験片を用いた試験では、このような局所領域からサンプルの採取を行うことができないため、微小サンプル試験法を行うことでのみ評価が可能である。近年発展している金属積層造形技術は、従来の加工法では困難であった三次元の複雑な形状の製造や一体造形に要る加工過程の簡易化が可能であり実用化されつつある。しかし、こちらの金属積層造形技術は微細構造が複雑なため、機械的特性が構造物内の局所的な強度特性分布が異なる可能性が報告されており局所領域の強度特性評価が必要である。金属造形法の局所領域の材料特性評価も行われており報告されている¹¹⁾。また、実機構造部材においても、標準試験片の採取が不可能なほど小さな部材に対して、微小サンプル試験法の適用が有用である。一例として固体酸化物燃料の動作環境中の機械的特性評価があげられる。こちらは、厚さ1mm未満の燃料電池が使用される高温水素中の強度特性を、図1-6のように微小サンプル試験片を用いて評価することが試みられている¹²⁾。

以上のように、微小サンプル試験片を用いた材料特性評価は有用な試験方法であり、更なる新規発展が求められている。

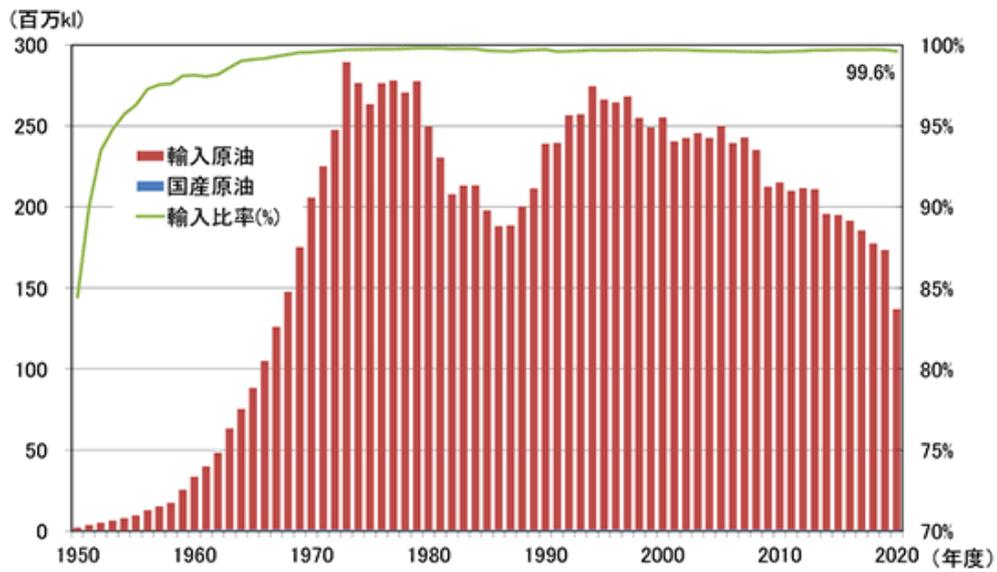


図1-1. 日本の原油自給率²⁾

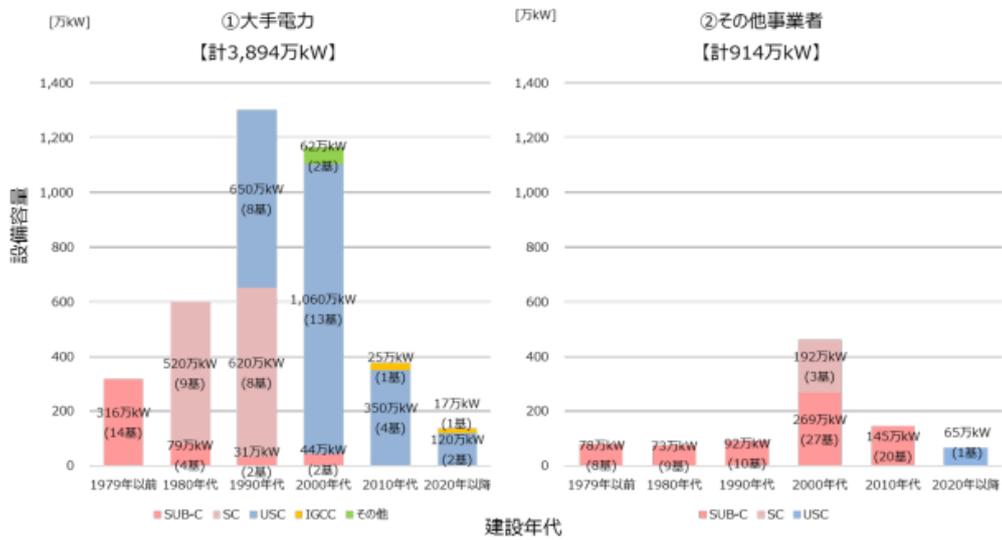


図1-2. 発電方式別運転開始時期⁴⁾

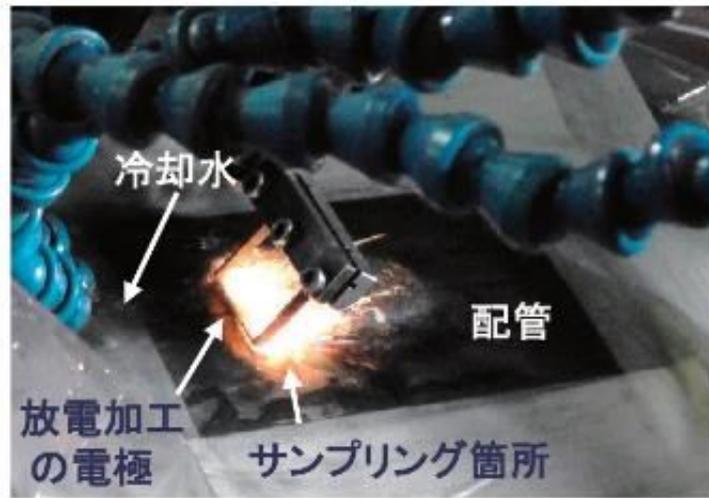


図1-3 微小サンプル試験片の採取

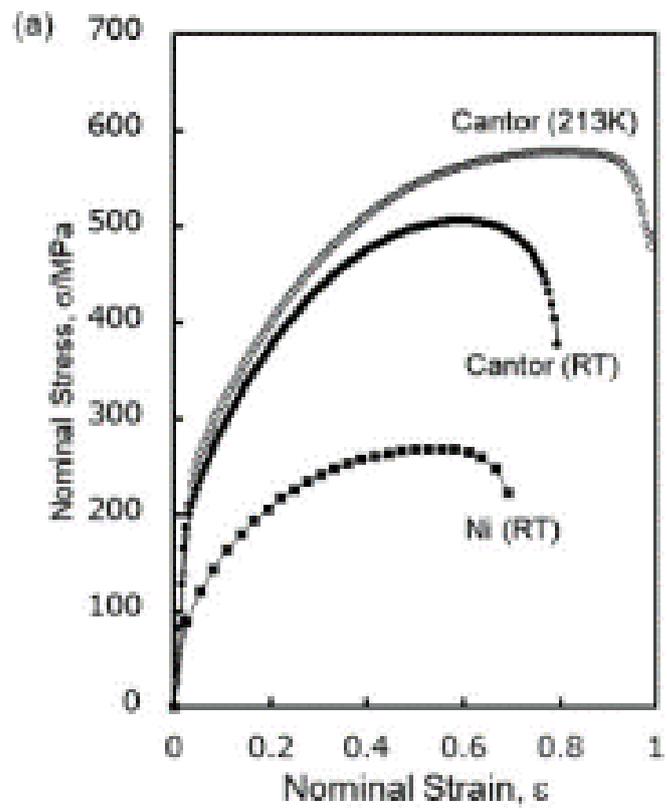


図1-4. ハイエントロピー合金の特性評価例

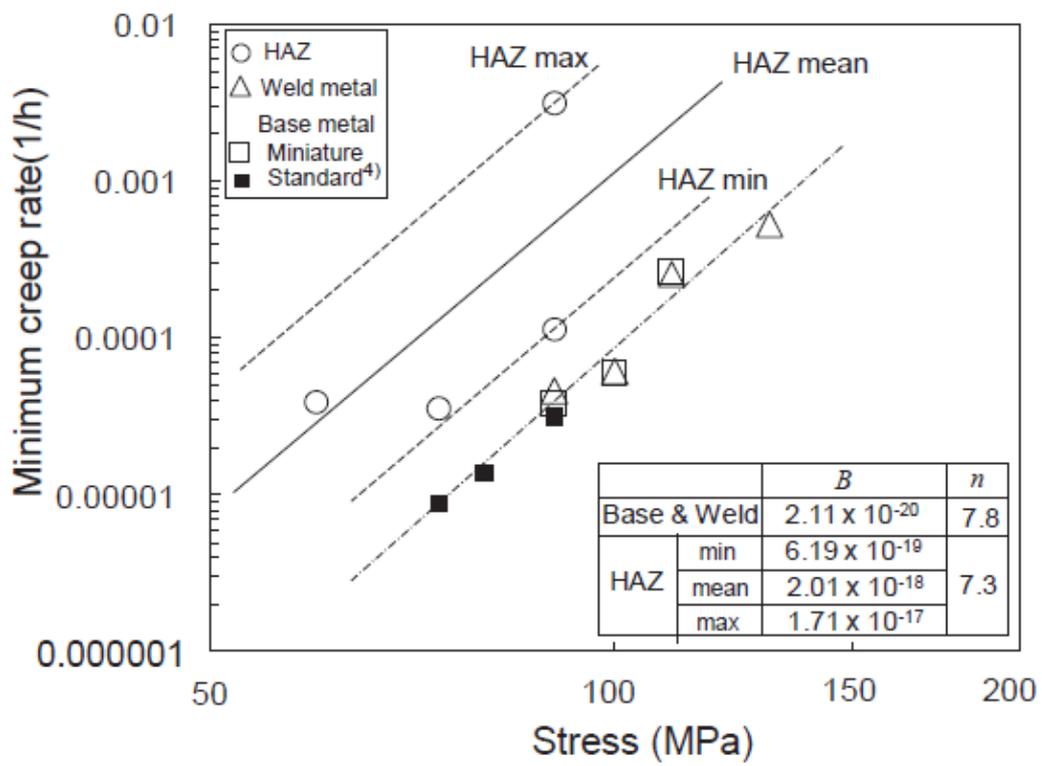


図1-5. 溶接継手部の局所領域のクリープ特性評価

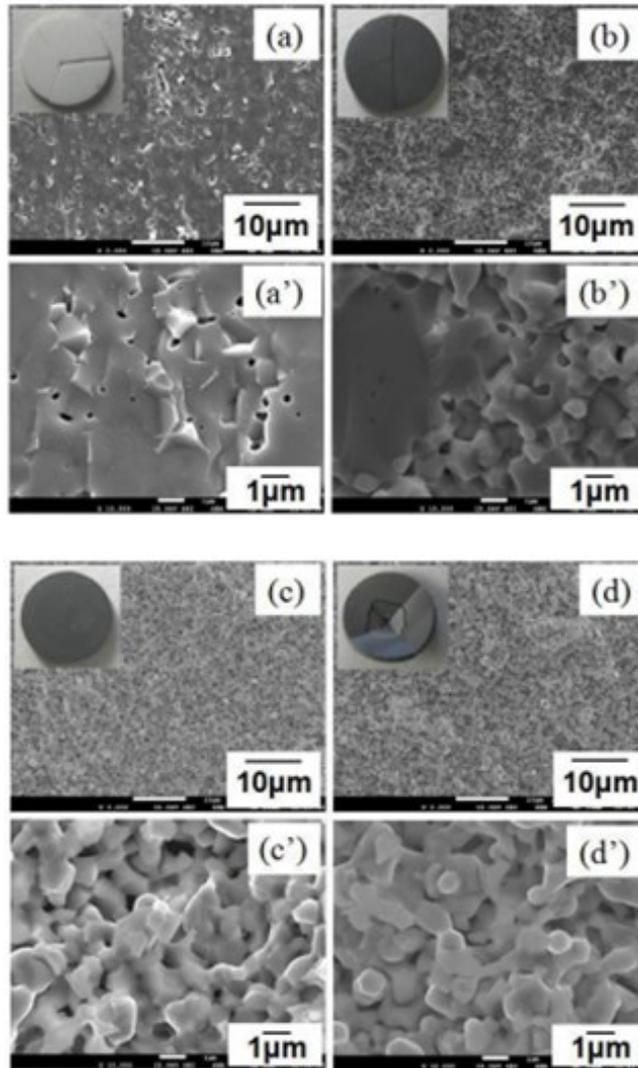


図1-6. 燃料電池の高温水素中の微小サンプル試験

1.2 微小サンプル試験技術について

微小サンプル試験技術は試験荷重の負荷方法で分けると4種類に分類することが出来る (図1-7¹³⁾) .

まず、標準試験片をダウンサイズしたものでありミニチュア試験法と呼ばれる試験法がある. この試験方法は単軸試験結果との比較が容易であり, これまで蓄積されたデータとの対応が可能だと考えられる.

次に、薄板形状の試験片を用いたスモールパンチ試験法と呼ばれる試験方法である. これは試験片にボールを一定速度, 一定荷重で押し付け破断させる試験方法であり様々な材料特性評価が可能である. また, この試験方法は試験片が多軸状態であり実機使用時の応力状態に近い試験が可能であると考えられる.

そして、剛体圧子を試験表面に押し込む試験方法がある. この試験方法はインデントレーション試験法¹⁴⁾やインプレッション試験法¹⁵⁾と呼ばれており, ミニチュア試験法やスモールパンチ試験法と異なり, 試験片が破断することがない非破壊試験となっている. こちらの試験方法は剛体圧子の押し込み速度一定, 押し込み荷重一定, 繰り返し押し込みなど, 押し込み方法を変えることより様々な材料特性評価を行うことが可能である.

最後に、他の試験片形状である試験方法として、円形, 楕円形, または半円形の試験片を用いる試験方法でありスモールリング試験法¹⁶⁾と呼ばれている. この試験方法は変形が大きいため比較的低い等価応力での試験が可能であるという利点がある. 各試験方法の詳細については次章で紹介する.

このように微小サンプル試験技術は多数あり, それぞれメリットとデメリットがあり, 更なる研究開発が必要である.

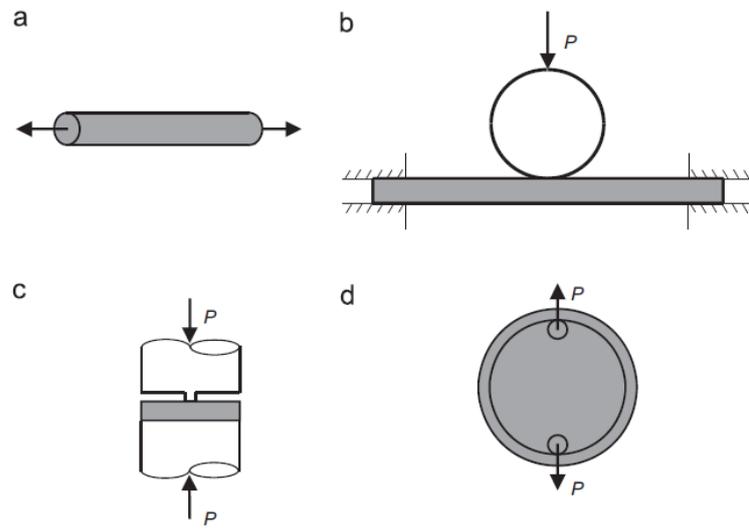


图1-7. 試驗荷重負荷方法

1.3 本論文の構成

本研究では、微小ディスク試験片を用いた材料特性評価法の新規発展を行うため、ほとんど報告のない樹脂材料の強度特性評価を行い、新たに開発試験装置を用いて高温水素雰囲気中の強度特性評価を調査し、加えて高温曲げ疲労特性評価方法の開発を行った。

本論文は全6章からなる。

第1章は序章であり微小サンプル試験技術の必要性についてまとめている。

第2章は数種類の微小サンプル試験片を用いた材料評価技術の現状と課題点についてまとめている。

第3章はエポキシ樹脂の変形・強度・破壊特性評価へのSP試験法の適用性に関する基礎的検討を行うために、エポキシ樹脂を対象に異なる押込み速度でSP試験を実施した。その結果を基に強度特性評価法を試み、その結果を述べる。

第4章は先進高温水素機器の余寿命評価へのSP試験法の適用性を検討するため、高温水素ガス雰囲気中でSP試験が可能な試験装置を新たに設計・製作し、SP試験とSPクリープ試験を行った結果を述べる。

第5章は新たに微小ディスク曲げ疲労試験が可能な試験装置を開発した。試験片形状は有限要素解析を用いて検討を行い、エポキシ樹脂を用いた疲労特性評価を試みた結果を述べる。

第6章は、本研究の結論である。

参考文献

- 1) Hydrogen and Fuel Cell Strategy Council, “New Strategic Roadmap for Hydrogen and Fuel Cells”, (2019) Ministry of Economy Trade and Industry.
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁 「第3節 一次エネルギーの動向」
- 3) 経済産業省 資源エネルギー庁 「今後の火力政策について」 2022年7月
- 4) 経済産業省 資源エネルギー庁 「中間とりまとめ概要」 2021年4月
- 5) 神戸工業試験場 クリーブ試験 「クリーブ試験の JIS 規格」
- 6) JSMS Committee on High Temperature Strength of Materials, “Standard of micro sample creep testing for remaining life assessment of high temperature components”, (2012) The Society of Materials Science.
- 7) S. Komazaki, “The frontier of technology development in remaining life assessment for high temperature components”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 61, No. 12, pp. 980-986 (2012).
- 8) Zhe Gao et al., “Decoupling the roles of constituent phases in the strengthening of hydrogenated nanocrystalline dual-phase high-entropy alloys”, Scripta Materialia, Vol. 210 No. 15 (2022).
- 9) 藤原弘 他, “ハイエントロピー合金の調和組織制御と力学特性”, 溶射, 59 巻 2 号, p. 99-103 (2022).
- 10) 緒方隆志 他, “ミニチュア試験片を用いた改良 9Cr-1Mo 鋼溶接部のクリーブ強度特性評価”, 材料, Vol.66, No. 2, pp. 93-100 (2017).
- 11) 長子明弘 他, “単結晶マイクロピラー圧縮試験を用いた Al-Fe 金属積層造形体の高強度支配因子の検討, 軽金属, 第 73 巻 第 11 号, pp. 523-529 (2023).
- 12) 渡辺智 他, “SOFC 動作環境中における燃料極 Ni-YSZ サーマットの機械特性評価”, 日本機械学会論文集, 78 巻 787 号, p. 349-360 (2012).
- 13) C.J. Hyde et al., “Small ring testing of a creep resistant material”, Materials Science & Engineering A, Vol. 586, pp. 358-366 (2013).
- 14) 大村孝仁, “ナノインデンテーション法の装置と原理”, 表面技術, Vol. 51, No. 3, pp. 255-261 (2000).
- 15) Fuqian Yang et al., “Impression test -A review”, Materials Science and Engineering R, Vol. 74, pp. 233-253 (2013).
- 16) J. P. Rouse et al., “On the use of small ring testing for the characterisation of elastic and yield material property variation in additively manufactured materials”, Additive Manufacturing, Vol. 36, 101589 (2020).

第2章 微小試験技術の現状と課題点

2.1 微小サンプル試験法について

2.1.1 微小リング試験法

微小リング試験法（スモールリング試験法）はC状試験片（図2-1）¹⁾やのような円形試験片（図2-2）²⁾を用いる試験方法である。また，図2-3³⁾に試験片を試験治具に設置した外観を示し，変形の模式図を図2-4³⁾に示す。この試験方法はリングを試験治具で上下から引っ張ることで変形させ破断させる試験である。一定変形試験により得られる荷重-変位曲線を図2-5²⁾に示す。こちらの試験結果より解析結果などから応力状態を求めることで引張強度の推定が可能であると考えられている。また，一定荷重負荷した際に得られる試験結果を図2-6⁴⁾に示す。こちらの試験結果からはクリープ特性評価が可能であると考えられる。図2-7³⁾に試験片の変形過程を示す。図より図2-7bは試験中断し観察した試験片，図2-7cに破断後の試験片を示す。こちらの試験方法は変形量が大きいため，比較的低応力条件での試験が可能であるためが利点である。しかし，試験中の応力状態や変形挙動に対して不明な点が多くひずみ速度の違いにより変形挙動が異なることなどが報告されている⁵⁾。また，形状の違いから標準試験結果との比較も難しいという課題点がある。

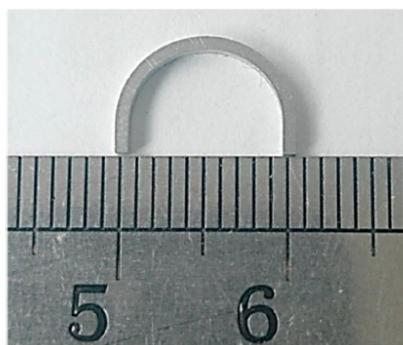


図2-1. C状試験片



図2-2 円形試験片



図2-3. 試験片設置時の外観

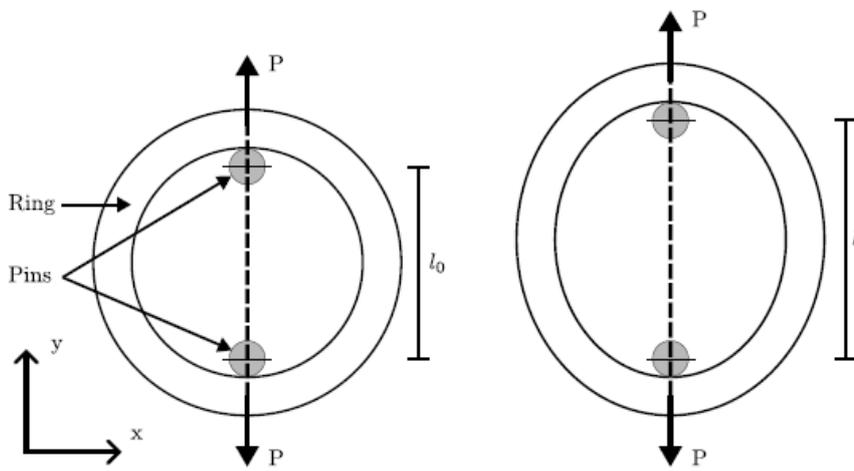


図2-4. リング変形の模式図

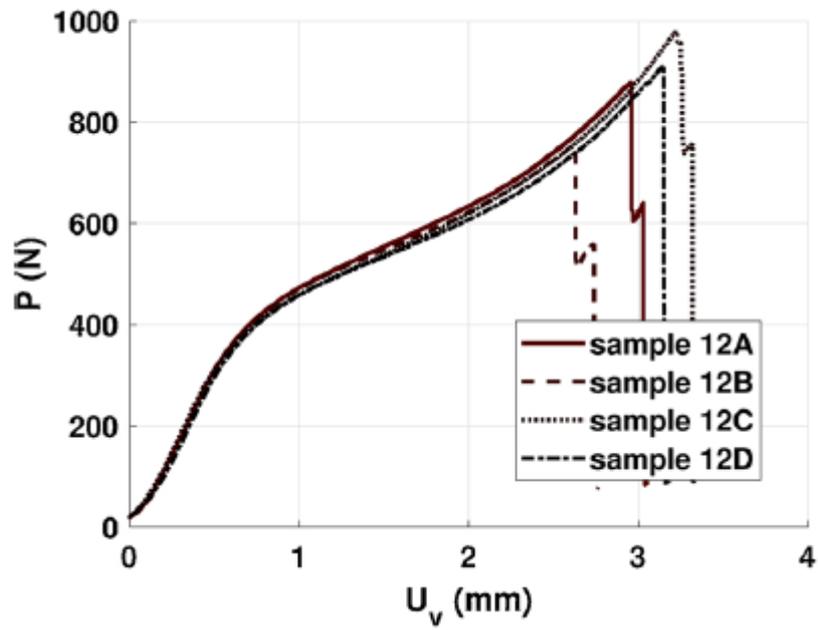


图2-5. 荷重-変位曲線

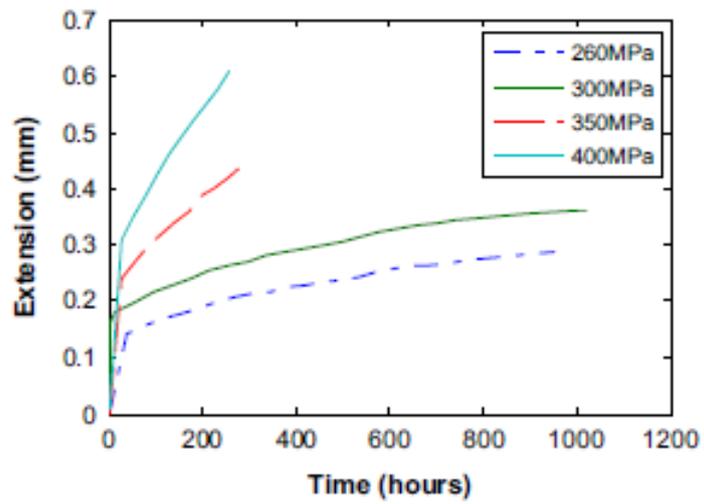


图2-6. 時間-変形曲線

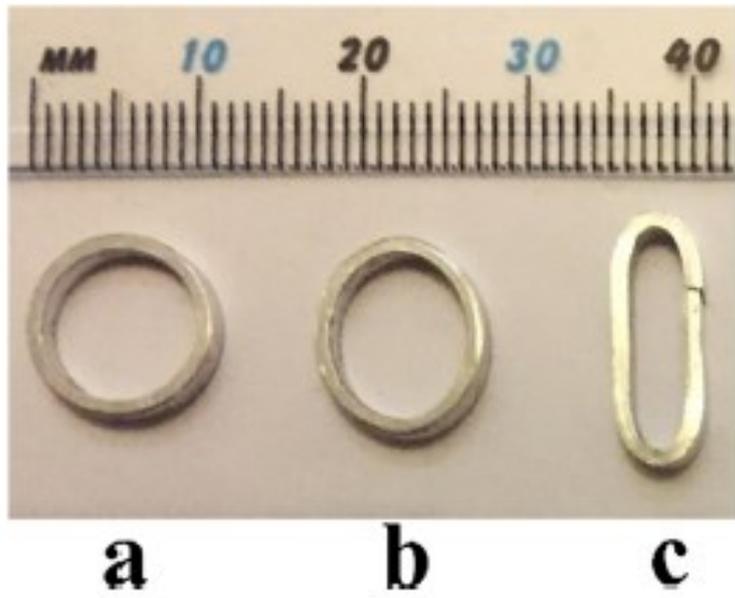


図2-7. 試験片の変形過程

2.1.2 微小押し込み試験法

微小押し込み試験方法は、大きく分けて2種類に分けることができる。

1つ目は図2-8のような端面が平坦な押し込み試験である⁶⁾。こちらの試験方法はインプレッション試験と呼ばれており、図2-9⁷⁾のような圧痕が得られる。こちらの試験方法はクリープ特性評価の調査によく利用される試験方法^{8)~10)}であり、ごく少量の試料でも試験可能である。

2つ目は端面が図2-10に示すような円すい形や三角錐形のような押し込み試験でありインデンテーション試験と呼ばれている。圧痕の例を図2-11に示す。

いずれの試験方法も端面のみ異なるが試験片形状や大きさについては同じものを使用でき、微小領域の材料特性を評価することが期待できる。

押し込み速度一定の試験方法では引張強度の推定に利用され、一定荷重での試験はクリープ促成評価の推定に使用することが期待できる。課題点として、局所領域の評価が可能であるため、一定数以上のデータの収集が必要であるということと、データのばらつきの解釈が難しい。また、高分子材料などの材料への適用が難しく課題となっている。

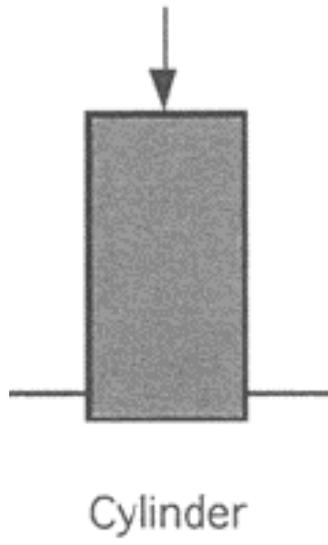


図2-8. 平坦な端面の例

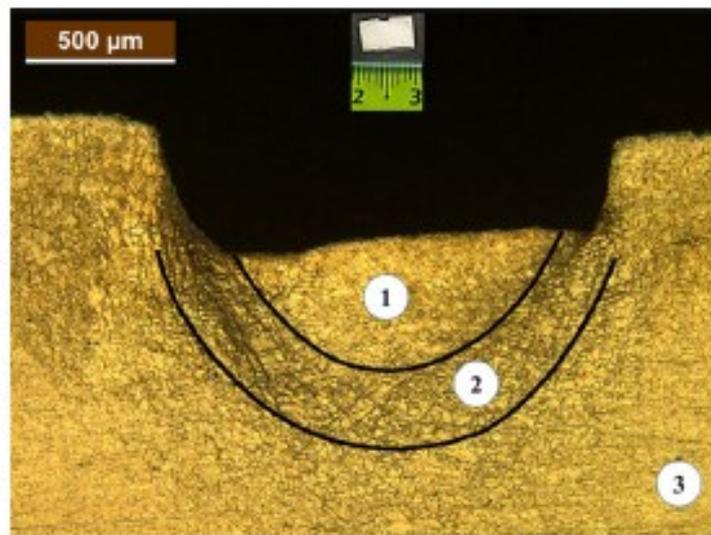


図2-9. 平坦な端面の圧痕

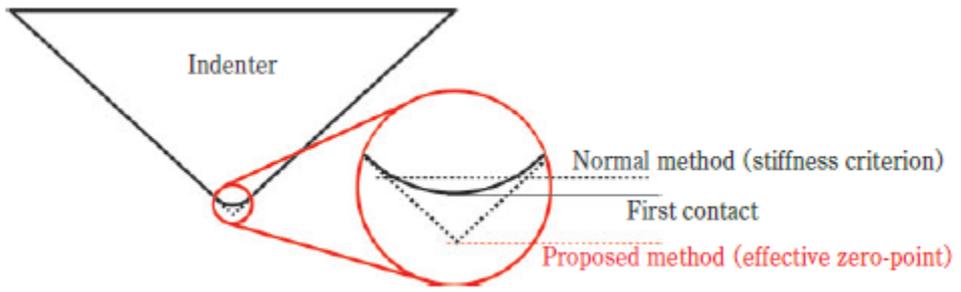


図2-10 インデンテーション試験の端面模式図

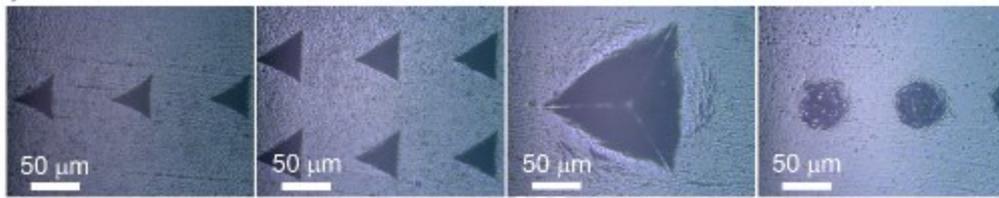


図2-11. インデンテーション試験圧痕例

2.1.3 ミニチュア試験法

ミニチュア試験方法は、図2-12のような標準試験片を小さくした形状の試験片を使用する試験方法である^{11,12)}。試験片形状は平行部が直径1 mmのものが多い、近年では板厚0.5mmの試験片を用いた超ミニチュア試験法¹³⁾が開発され更なる微小化が進んでいる。

こちらの試験方法は、標準試験片と同様な応力状態でありこれまで蓄積された試験データとの比較が容易であり（図2-13）、ミニチュア試験法用いた材料特性評価としては主にクリープ特性評価、余寿命評価法への適用、引張強度特性評価、疲労特性評価が進められている。

一方、標準試験片に比べ小さいということから、寸法効果の問題が指摘されている。寸法効果としては3つ考えられており、結晶粒数の影響、酸化減肉の影響、形状効果の影響がある。これらの問題については現在明らかにされつつあり更なる調査研究が必要とされている。

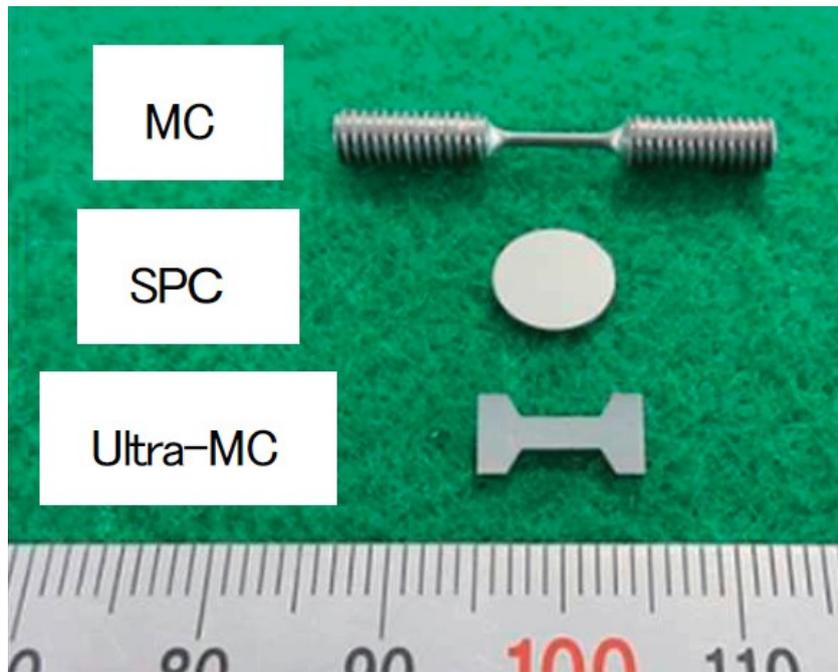


図2-12 ミニチュア試験片と超ミニチュア試験片と微小ディスク試験片

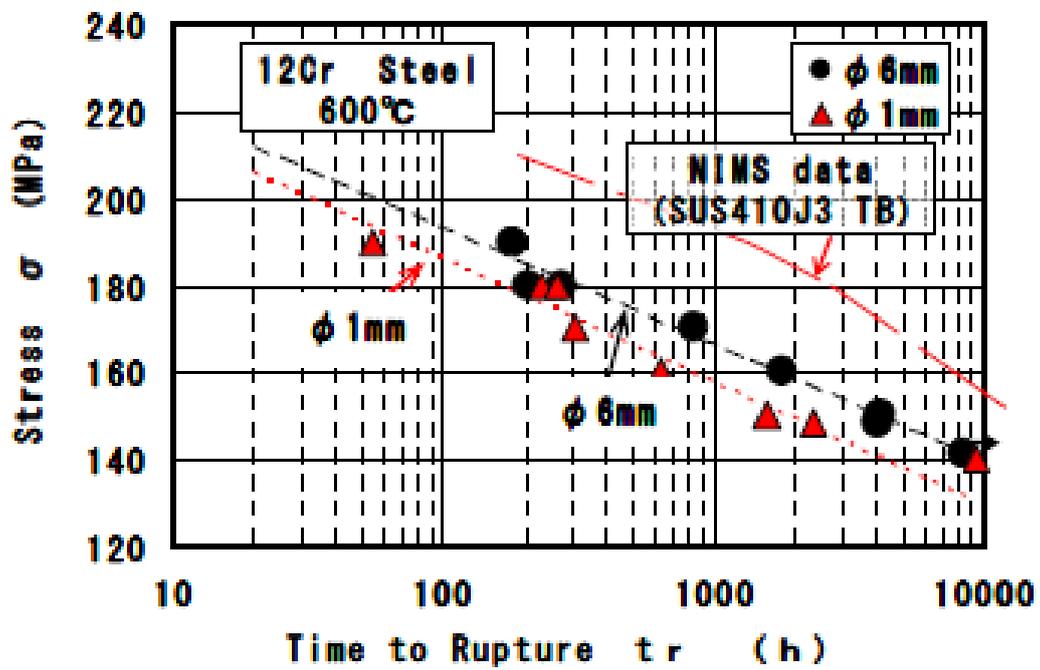


図2-13. ミニチュア試験結果と標準試験結果比較

2.1.4 微小ディスク試験法

微小ディスク試験方法は、板厚が0.5mmの薄板試験片をボールで押し込む試験方法であり、ボールを一定速度で押し込むスモールパンチ試験と一定荷重で押し込むスモールパンチクリープ試験がある（図2-14,2-15）¹⁴⁾。試験片作成が容易であり、多軸応力状態での試験が可能であるという利点がある。試験片形状は機関によりさまざまであるが直径8mm、直径3mmの微小ディスク試験片が主である。

この試験方法は、スモールパンチ試験を行うことで、引張強度特性の推定や、延性脆性遷移調査、水素脆化の影響の調査が可能であり、またスモールパンチクリープ試験は破壊試験によるクリープ特性評価が可能であり、実機構造部材の余寿命評価法への適用が進められている。また、EUでは試験片形状を含めて試験法標準（CEN/TC 459/SC 1）が定められており実用化すすめられているが、日本において試験法標準は定められておらず、更なる研究開発が必要である。加えて、繰り返し荷重を負荷することで疲労特性評価を行うことも期待されている。荷重の繰り返し負荷方法にはいくつかの方法はあるが、主にボールを用いた方法（図2-16）¹⁵⁾や油圧を用いた方法（図2-17）¹⁶⁾がある。いずれも、ボールの接触や油圧を用いることでの高温化が困難であるなどの課題がある。

この試験方法は試験中の応力状態について、解析を用いた応力分布や相当応力の調査が進められているがいまだ不明な点が多い。そのため、試験荷重を用いた整理が行われており、応力で整理されている標準試験結果との比較に課題がある。スモールパンチクリープ試験結果と単軸クリープ試験結果の比較には荷重応力換算係数(F/σ 値)を用いた換算を行い比較することが提案されているが、今後も研究調査が必要となっている。

一方、同形状の試験片を用いた様々な材料特性評価が可能であり、更なる環境・材料への新規発展が期待できる。

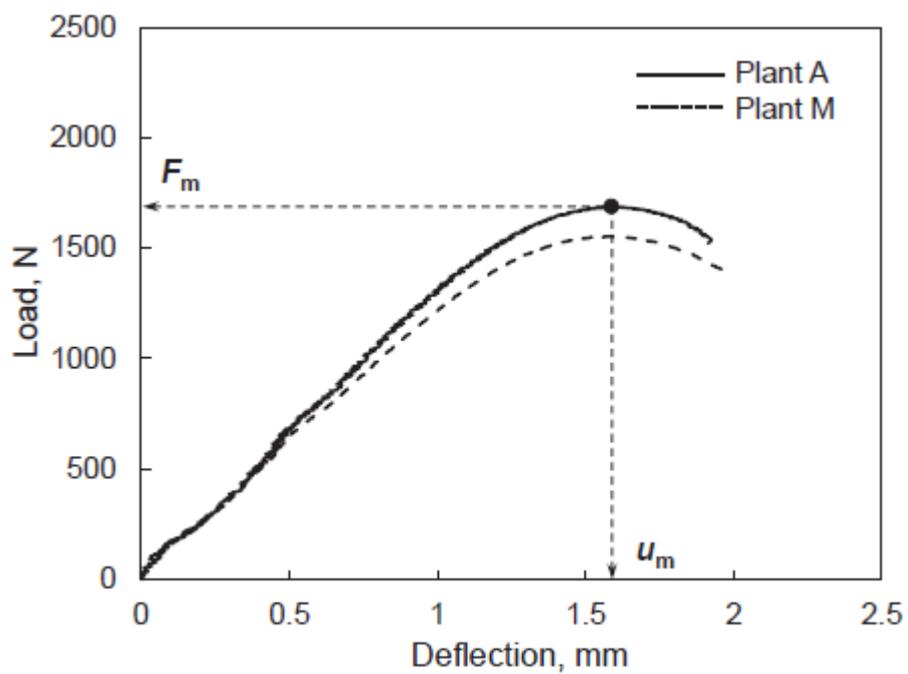


図2-14. スモールパンチ試験曲線

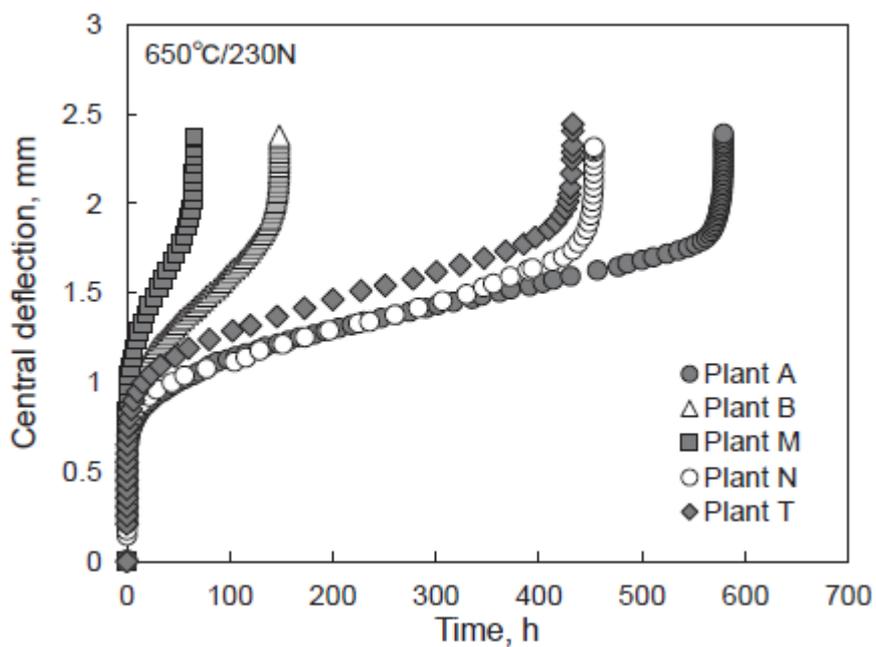


図2-15. スモールパンチクリープ試験曲線

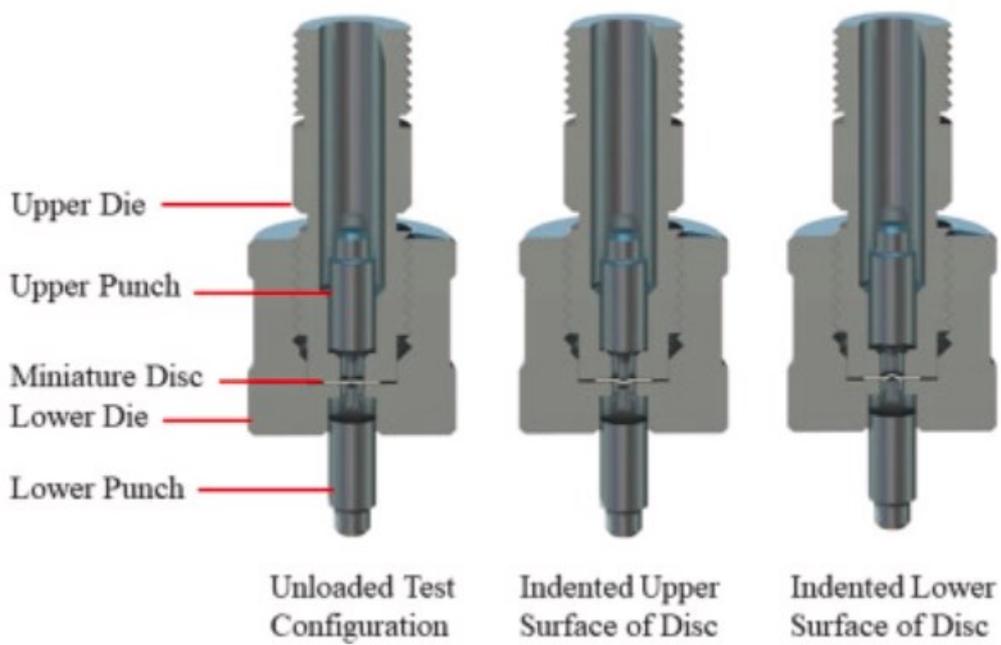


図2-16. ボールを用いた繰り返し荷重負荷方法

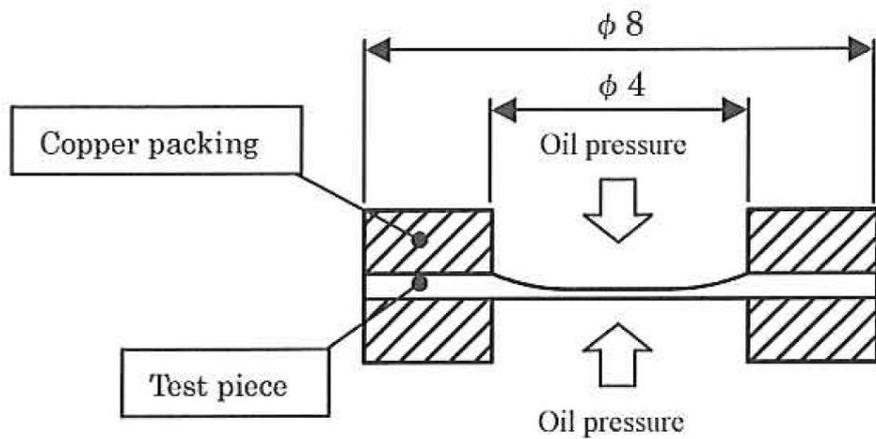


図2-17. 油圧を用いた繰り返し荷重負荷方法

参考文献

- 1) Hai-Yang Yu et al., “A new approach to evaluate material creep properties by C-shape ring specimen with fixed constraints”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 191, 104357 (2021).
- 2) J. P. Rouse et al., “On the use of small ring testing for the characterisation of elastic and yield material property variation in additively manufactured materials”, *Additive Manufacturing*, Vol. 36, 101589 (2020).
- 3) J. Kazakeviciute et al., “The development of a novel technique for small ring specimen tensile testing”, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol. 99, pp. 131–139 (2019).
- 4) C.J. Hyde et al., “Small ring testing of a creep resistant material”, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 586, pp. 358–366 (2013).
- 5) W.J. Lavie et al., “The Estimation of Taylor-Quinney Coefficients Using Small Ring Specimens”, *Experimental Mechanics*, Vol. 63, pp. 429-443 (2023).
- 6) JAMES C.M. LI, “Stress Relaxation and Creep in an Impression Test”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 26, No. 7, pp. 827-832 (1997).
- 7) D. Ebenezer et al., “Impression creep behavior of different zones in friction stir welded Mg–Zn–Mn wrought alloy”, *J Mater Sci*, Vol. 57, pp. 15059–15077 (2022).
- 8) Fuqian Yang et al., “Impression test—A review”, *Materials Science and Engineering R*, Vol. 74, pp. 233–253 (2013).
- 9) Vadapally Rama Rao et al., “Hot Impression Creep Behavior of AlSi10Mg Alloy Fabricated through SLM Route”, *Trans Indian Inst Met*, Vol. 76(2), pp. 271–277 (2023).
- 10) D. EBENEZER et al., “Impression Creep Behavior of an Mg–Zn–RE Alloy at Elevated Temperatures”, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, Vol. 53A, pp. 823-836 (2022).
- 11) 金谷 章宏 他, “ミニチュア試験片による 12Cr 鋼と 2.25Cr 鋼のクリープ特性”, *日本機械学会論文集 (B 編)*, 79 巻 799 号 (2013).
- 12) 緒方隆志 他, “ミニチュア試験片を用いた改良 9Cr-1Mo 鋼溶接部のクリープ強度特性評価”, *材料*, Vol.66, No. 2, pp. 93-100 (2017).
- 13) 高橋和清 他, “超ミニチュアクリープ試験法の開発”, *材料*, Vol. 71 No. 4, pp. 381-387 (2022).
- 14) 駒崎 慎一 他, “スモールパンチ試験法による 9Cr 鋼ボイラ配管のクリープ特性評価”, *材料*, Vol.70 No. 2, pp125-132 (2021).
- 15) R.J. Lancaster et al., “Development of a novel methodology to study fatigue properties using the small punch test”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 748 No. 4, pp. 21-29 (2019).
- 16) S. Komazaki et al., “Development of small bulge fatigue testing technique using small disk-type specimen”, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 43 No. 3, pp. 444-456 (2020).

第3章 微小ディスク試験法を用いた樹脂材料の新しい強度特性評価

3.1はじめに

熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は強度が高く、優れた電気絶縁性、寸法安定性、耐水性・耐薬品性などの理由より、電気電子部品の封止材、接着剤、強化繊維プラスチックの母材など多種多様な用途に使用されている。エポキシ樹脂は粘弾性挙動を示すことから、その変形特性や強度特性、破壊特性は負荷速度に大きく依存することになる。この負荷速度依存性については、標準試験をはじめ様々な試験法により調べられているものの、高負荷速度域における力学的挙動など未だ不明な点も多く残されている¹⁾。加えて、エポキシ樹脂は硬化剤や成形条件によっても変形・強度特性が異なることが知られており²⁾、工学的な利用に際しては用途や使用環境ごとでの適切な変形・強度特性評価が不可欠となる。

材料の変形・強度特性を評価する方法の一つにスモールパンチ (SP: Small Punch) 試験がある。SP試験では、微小ディスク試験片を上・下部ダイにて等方的にクランプし、ボールを介して試験片中央に荷重を負荷する。その際に計測される荷重-変位 (張出し変形量) 曲線から機械的特性 (降伏強さ, 引張強さ, 伸びなど) を評価することができる³⁾が樹脂材料を対象にSP試験が行われているケース⁴⁾はあまり多くはない。高温で一定荷重を負荷し、時間とともに増加する変位やボールが貫通するまでに要する時間を測定することによって、クリープ変形・強度特性の評価も可能である。

これまで主に金属材料を対象としてきたSP試験では直径8 mm×板厚0.3~0.5 mmといった薄く小さな試験片を用いるため、樹脂を対象とした場合、成形条件の最適化の際のスクリーニングに加え、小型・薄肉の実プラスチック製品の強度特性評価や劣化評価、品質保証等への微小ディスク試験法の適用が期待される。

本章では、エポキシ樹脂の変形・強度・破壊特性評価への微小ディスク試験法の適用性に関する基礎的検討を行った。具体的には、アミン系エポキシ樹脂を対象に、0.02~19 mm/minの異なる押し込み速度でSP試験を実施し、機械的特性に及ぼす負荷速度の影響について調査した。

3.2 供試材および実験方法

供試材には硬化剤が異なる2つのエポキシ樹脂を用いた。いずれのエポキシ樹脂も主剤はビスフェノールAジグリシジルエーテル (DGEBA) を用いている。1つ目の供試材には酸無水物系硬化剤 (HNA100) を用いた。触媒として2エチル4メチルイミダゾールを用い、その混合物を120°Cで1 h, 170°Cで2 hでの硬化を行ったものを試験に供した。他方の供試材には硬化剤としてアミン系硬化剤であるトリエチレンテトラアミン (TETA) を用いて、重量比25:3で混合攪拌し、24h室温硬化させた。こちらの供試材については延性的な挙動が得られるように後硬化処理を行わず試験に供した。また、成形時期が異なる3つのサンプルを用い、それぞれをサンプルA, B, Cと呼称した。

両試料から直径8 mm, 板厚0.6 mm程度の小型ディスク状試験片を切り出した。湿式研磨とバフ研磨 (0.3 μm Al_2O_3) を行い、板厚を 0.5 ± 0.005 mmに調整したものをSP試験片とした。

本研究で使用した試験装置の外観を図3-1に示す。図3-2に試験治具の概略図を示す。SP試験は、試験片周辺を上下ダイにて均一にクランプし、直径2.38 mmの Si_3N_4 製ボールを介して試験片中央に荷重を負荷した。試験はいずれも室温、大気中にて実施した。ボールの押し込み速度は0.02~19 mm/minの条件で行い、荷重が最大荷重から20%降下した時点破断と定義した。

図3-3はSP試験で計測される荷重-変位曲線を模式的に示したものであり、機械的特性評価のため同図中のSP試験特性値 ($F_{y_{v10}}$, F_m , u_m) を求めた。ここで、 $F_{y_{v10}}$ は曲げ変形が支配的である領域の接線を高変位側に0.05 mmオフセットした直線と曲線の交点であり、 F_m は最大荷重、 u_m は最大荷重時の変位である。



図3-1. 試験装置外観

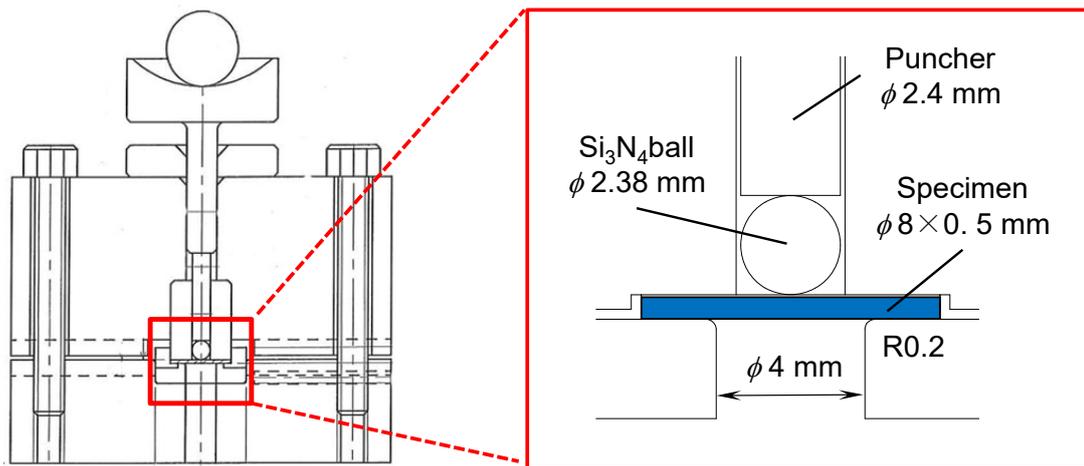


図3-2. 試験治具

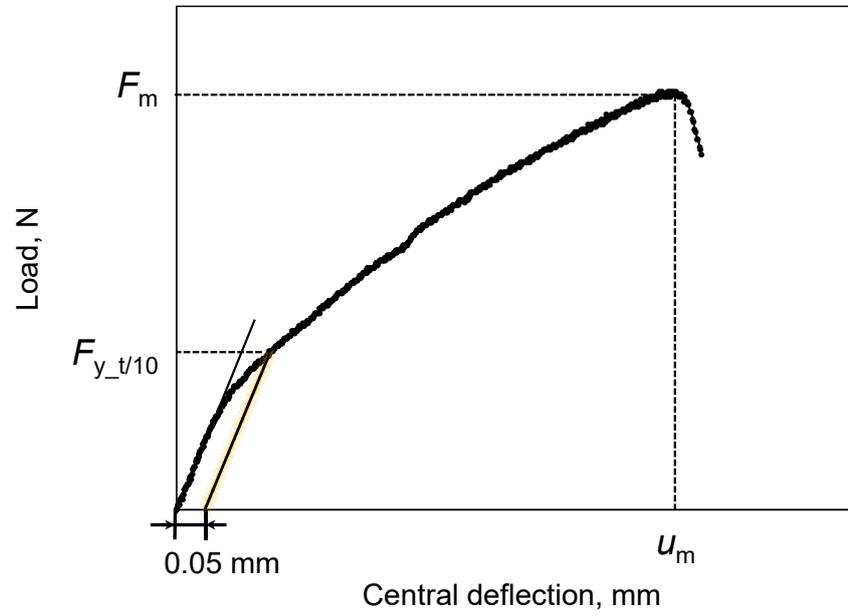


図3-3. 荷重—変位曲線の模式図

3.3 実験結果および考察

3.3.1 スモールパンチ変形特性

アミン系エポキシ樹脂のサンプルA, B, Cの押し込み速度1.9mm/minとサンプルCでの異なる押し込み速度でのSP試験結果をそれぞれ図3-4, 3-5に示す。得られた結果は一般的な金属材料で計測される荷重-変位曲線と類似しており、変形初期に荷重が急激に増加する曲げ変形支配領域、その後荷重増加が比較的緩やかとなる膜引張変形支配領域、局部収縮およびき裂の発生・成長によって最大荷重到達後に不安定破壊が生じる領域が確認された。図3-4より、各サンプルの試験結果を比較すると、 u_m の値にサンプル間での大きな差はみられないが、 F_m はサンプルB, Cに比べサンプルAでは幾分小さかった。図3-5より押し込み速度が増加すると最大荷重時の変位が低変位側にシフトし、19 mm/minにおいては最大荷重も幾分減少していることが確認出来る。

次に酸無水物系エポキシ樹脂の異なる押し込み速度でのSP試験結果を図3-6に示す。酸無水物系エポキシ樹脂においてもわずかではあるがアミン系エポキシ樹脂と同様に、押し込み速度の増加に伴い、 u_m が低変位側にシフトしていることが確認できる。

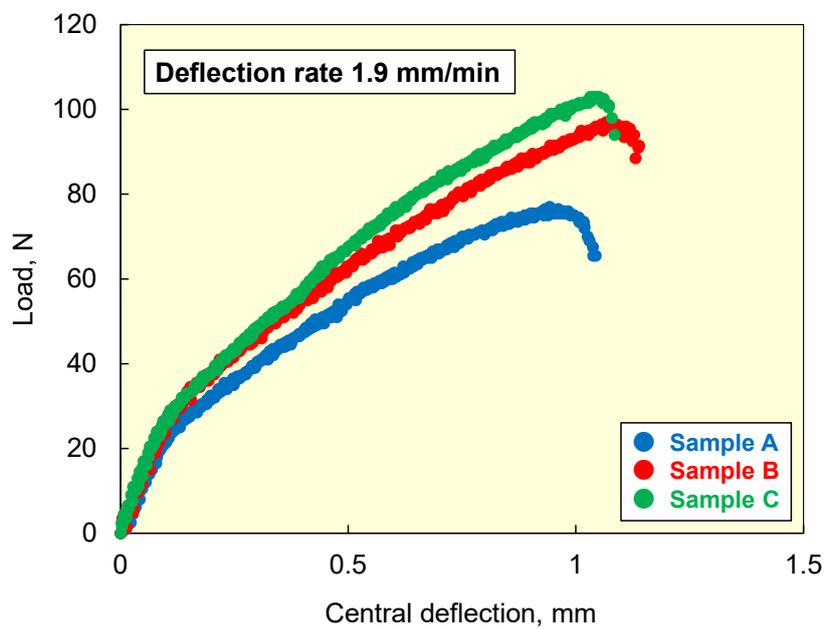


図3-4. 押し込み速度1.9mm/minでのSP試験結果

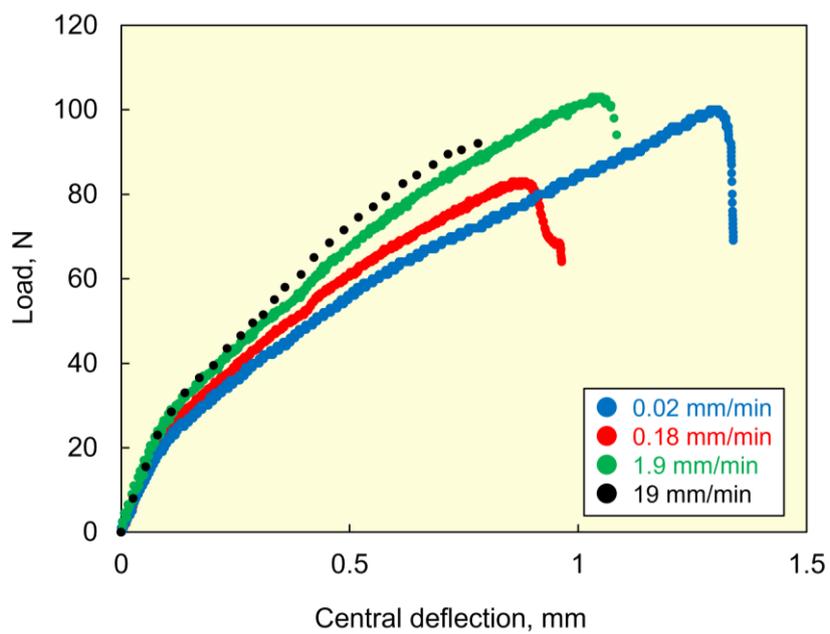


図3-5. サンプルCのSP試験結果

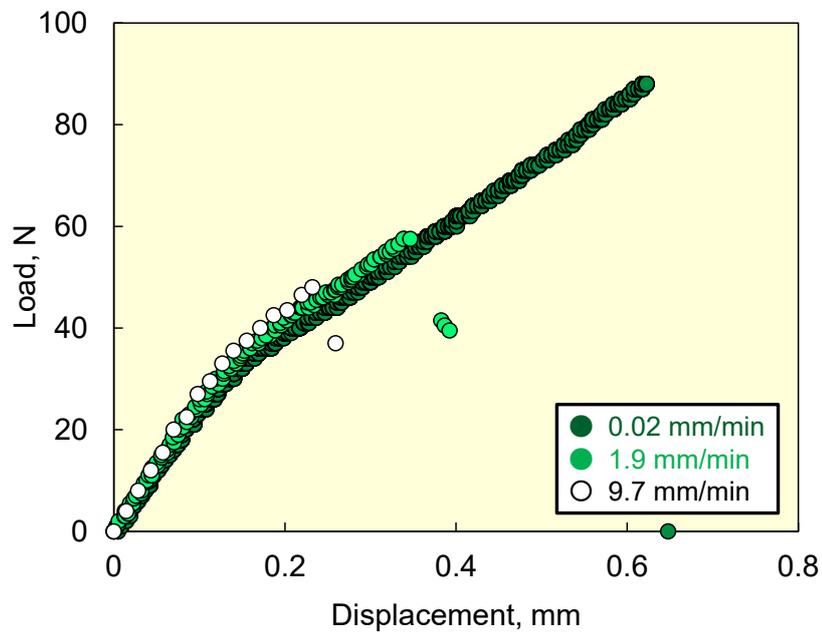


図3-6. SP試験結果

3.3.2 スモールパンチ破壊特性

アミン系エポキシ樹脂（サンプルC）の試験後の試験片外観を図3-7に、示す。図3-7(a), (b), (e), (f)はボールが接触していた面とは反対側から観察した像であり、(c), (d), (g), (h)は側面から観察したものである。アミン系エポキシ樹脂の試験後の試験片外観（図3-7）より0.02, 0.18 mm/minの押し込み速度では大きく張出し変形し、一文字状のき裂が試験片中央部に発生していた。一方、1.9, 19 mm/minの押し込み速度ではほとんど変形は生じておらず、中心で二分割するように壊れた試験片中央部分がクランプ部近傍に沿って破壊し脱落していた。一方、酸無水物系エポキシ樹脂においては押し込み速度によらず、ほとんど変形せずに試験片中心が脱落するような巨視的な脆性破壊を示した。これは、アミン系における高負荷速度の破壊形態と同様であった。

アミン系エポキシ樹脂の押し込み速度0.18, 19 mm/minにおける破断面のSEM像を示したものを図3-8に示す。模式的に示しているように、下面がボール接触面に相当している。筋状の様子が認められたもののいずれの破面も比較的平坦であり、押し込み速度による顕著な相違は観察されなかった。Kanchanomaiら⁵⁾は、破壊形態に及ぼす負荷速度の影響をノッチ付き三点曲げ試験片を用いて調べており、負荷速度が大きくなるにつれて破面がより平滑になるとを報告している。0.18 mm/minの比較的小さな変形速度においても平滑な破面が形成されたのは、曲げ変形によってひずみ硬化⁶⁾が生じ脆性的に破壊したためであると推察されるが、その詳細な検討は今後の課題である。図3-8(b)中に点線で示すように、ボール接触面とは反対側の面から発生したき裂の先端に対応していたと思われるビーチマーク状模様も観察された。これは、試験片中心で発生した一文字状のき裂がクランプ部近傍に達し、その後進展方向を周方向に変え、最終的に図3-7(e)～(h)のような破壊に至ったことを示唆している。

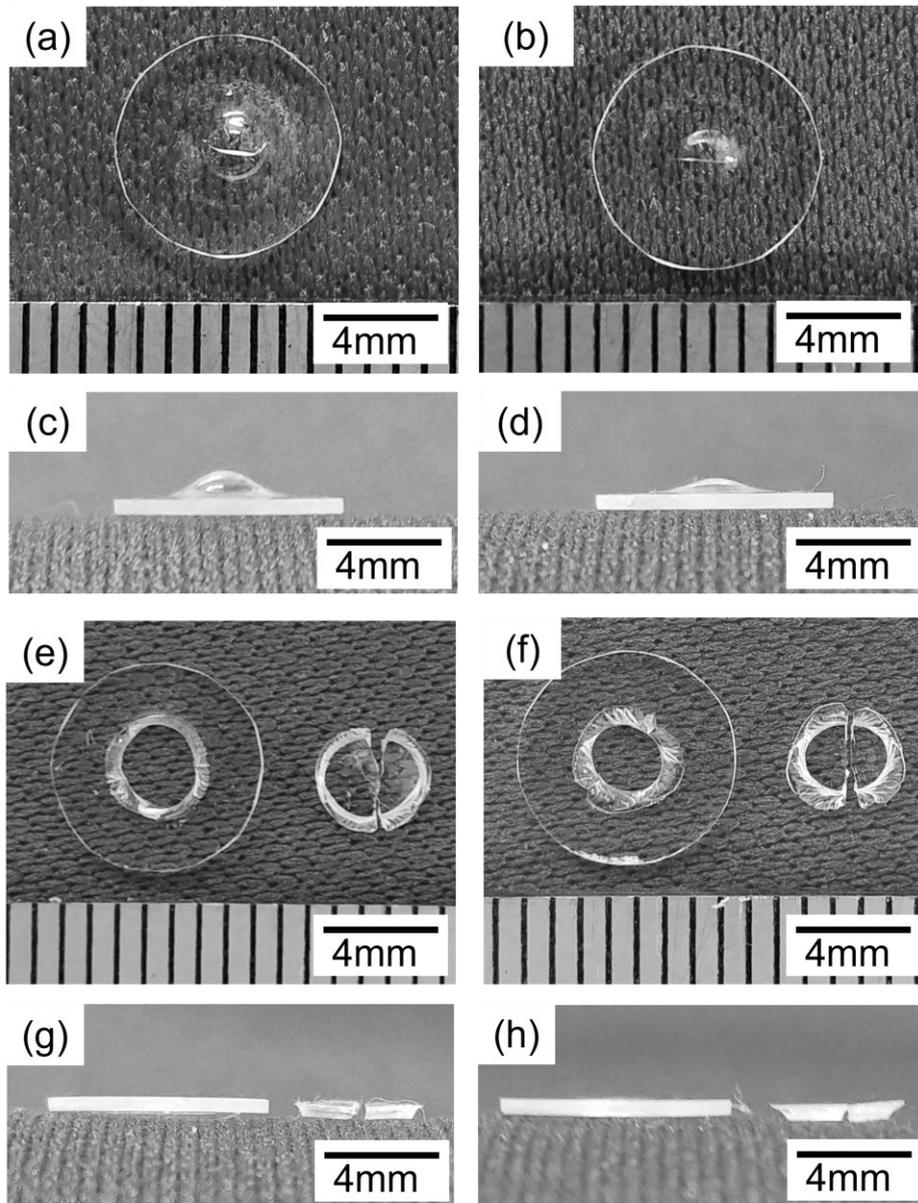


图3-7. 試驗後試驗片外觀

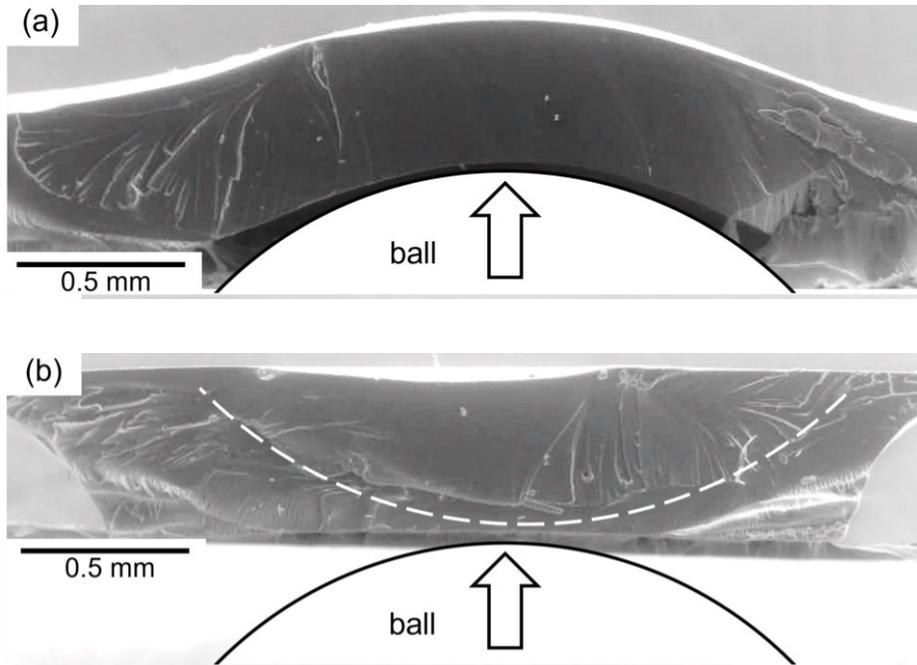


図3-8. 破断面のSEM像

3.3.3 引張強度特性評価

SP試験結果に基づいて機械的特性を評価するため、両エポキシ樹脂にて得られた $F_{y_t/10}$, F_m , u_m を押し込み速度に対してプロットしたものを図3-9に示す。同図(a)からわかるように、あまり顕著ではないものの、いずれのサンプルも押し込み速度が大きくなるにつれて $F_{y_t/10}$ は少しずつ増加する傾向にある。 F_m (同図(b))については、多少ばらつきがあるものの現時点では明瞭な押し込み速度依存性は認められない。 u_m (同図(c))については、押し込み速度の増加とともに顕著に低下しており、前述した巨視的破壊形態の変化と対応している。また、アミン系エポキシ樹脂では $F_{y_t/10}$ および F_m ともに、サンプルAの値がサンプルB, Cに比べ幾分小さい傾向にある。

Garciaら⁷⁾は、降伏強さ σ_y , 引張強さ σ_B , 伸び EL とSP特性値の間に次のような関係があることを報告している。

$$\sigma_y = 0.346 \frac{F_{y_t/10}}{h_0^2} \quad (3-1)$$

$$\sigma_B = 0.277 \frac{F_m}{(u_m \cdot h_0)} \quad (3-2)$$

$$EL = 6.07 \frac{u_m}{h_0} \quad (3-3)$$

ここで、 h_0 は試験片の初期板厚である。駒崎ら⁸⁾は9Cr-1Mo鋼を対象に式(3-4)を引張強さの推定に用いている。

$$\sigma_B = 0.320 \frac{F_m}{(u_m \cdot h_0)} \quad (3-4)$$

Garciaらの式との係数の違いは治具形状や試験方法の相違によるものである。治具形状や試験方法が駒崎らと同じであったことから、本研究では式(3-4)を用いて引張強さの推定を行った。

両エポキシ樹脂において、推定した降伏強さ σ_y , 引張強さ σ_B , 伸び EL を押し込み速度に対してプロットしたものを図3-10に示す。また、アミン系エポキシ樹脂のサンプルAを○でプロットしており、強度レベルがサンプルB, Cに比べ幾分低いことがわかる。エポキシ樹脂においては、成形後の経過時間に応じて強度が変化すること⁹⁾や硬化時の環境(温度, 湿度)によって強度が左右されること¹⁰⁾が報告されている。また、もともと材料中に分子量の偏りがあり、そのような分子構造の不均一性に起因したばらつきが存在すること¹¹⁾も知られている。同様な方法で成形したにもかかわらずサンプル間で強度レベルが異なった理由に関しては現時点ではわからないが室温硬化が完全に行われていないサンプルを用いてしまったためばらつきが生じてしまったと考えられる。 $F_{y_t/10}$ と同様、押し込み速度が

大きくなるにつれて σ_y も少しずつ増加する傾向にある (図 3-10(a)). σ_B については, F_m とは異なり押し込み速度の上昇とともに顕著に増加している (図 3-10(b)). これは, F_m に大きな変化がなくとも, u_m が押し込み速度の上昇とともに顕著に減少するためである. EL は u_m と同様な変化を示し, 押し込み速度が大きくなるにつれて顕著に増えている (図 3-10(c)). 単軸の圧縮試験および引張試験においても引張強さと降伏強さがひずみ速度に依存することが報告されており^{12),13)}, このような押し込み速度増加に伴う強度上昇と延性低下は高分子材料特有の粘弾性特性を反映した結果である.

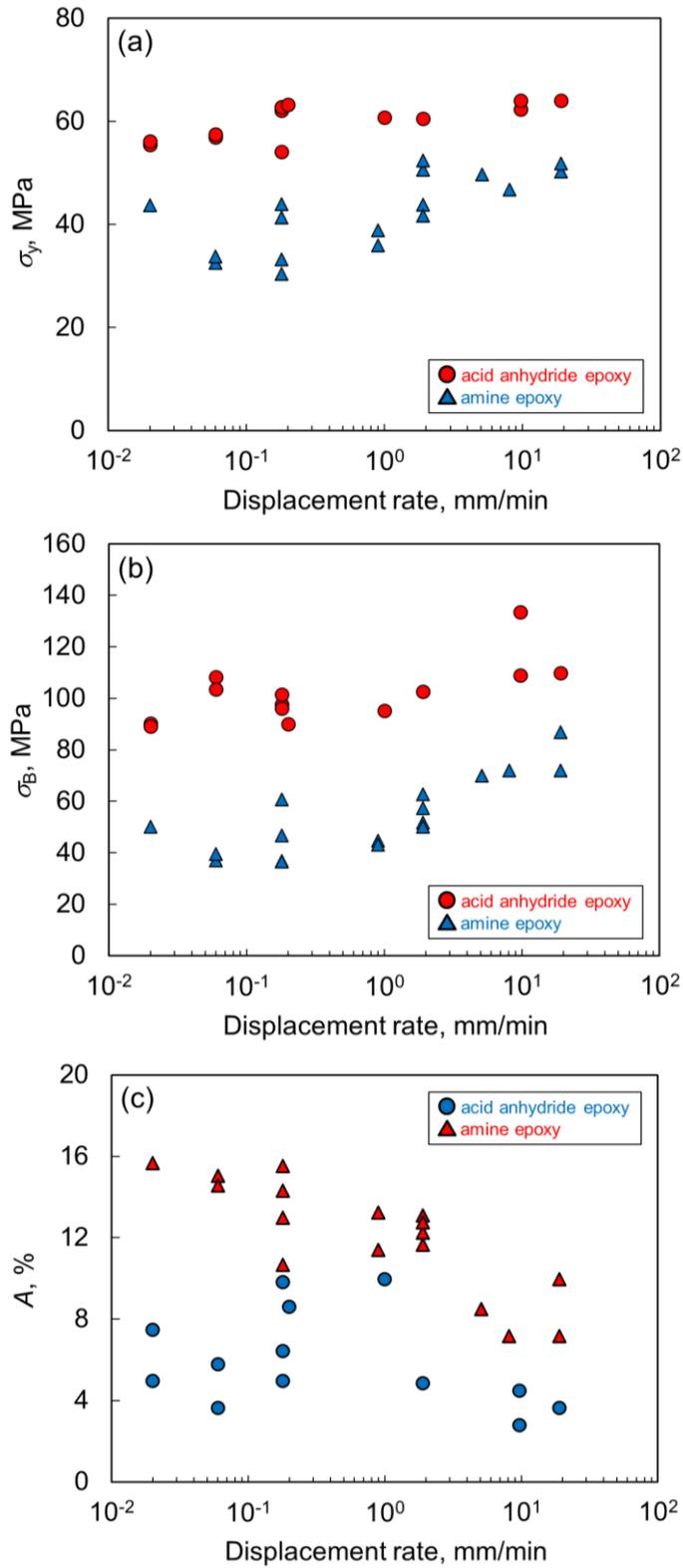


図3-10. 推定した引張強度

3.4 まとめ

エポキシ樹脂の変形・強度・破壊特性評価へのSP試験法の適用性に関する基礎的検討を行った。具体的には、エポキシ樹脂を対象に異なる押し込み速度でSP試験を実施し、計測された荷重-変位曲線から降伏強さ、引張強さ、伸びを推定するとともに、試験後の破壊形態を観察し、SP変形・強度・破壊特性に及ぼす荷重速度の影響について調査した。その結果、押し込み速度が比較的小さい場合は大きく変形し、一文字状き裂が試験片中央部から発生するのに対して、押し込み速度が大きくなると変形を伴わずにクランプ部近傍で円周状に脆性的に破壊することがわかった。また、押し込み速度の増加とともに強度レベル(降伏強さ、引張強さ)が上昇し、延性(伸び)が低下した。このような押し込み速度増加に伴う変形・強度・破壊特性の変化は高分子材料特有の粘弾性特性を反映した結果であると考えられた。

参考文献

- 1) S. F. A.D. Mulliken, M.C. Boyce, “Mechanics of the rate-dependent elastic–plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates”, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 43, No. 5, pp. 1331-1356 (2006).
- 2) 鬼塚賢三, “エポキシ樹脂硬化剤について”, *日本接着学会誌*, Vol. 53, No. 4, pp. 122-128 (2017).
- 3) S. Arunkumar, “Overview of small punch test”, *Metals and Materials International*, Vol. 26, pp. 719-738 (2020).
- 4) Y. Ota, Y. Nakahara, Y. Sakakibara, “Evaluation of tensile properties of thermoplastic and thermosetting resins using small samples with small punch test”, *J. of the Society of Materials Science*, Vol.72, No.8, pp.599-605 (2023).
- 5) C. Kanchanomai, S. Rattananona, M. Soni, “Effects of loading rate on fracture behavior and mechanism of thermoset epoxy resin”, *Polymer Testing*, Vol. 24 (2005) pp. 886–892.
- 6) 吉岡 真弥, 伊丹 康人, 川井 輝, “ガラス状エポキシネットワークの塑性流動”, *材料*, Vol. 66, No. 1, pp. 1-6 (2017).
- 7) T.E. Garcia, C. Rodriguez, F.J. Belzunce, C. Suarez, “Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test”, *Journal of Alloys Compounds*, Vol. 582, pp. 708-717 (2014).
- 8) 駒崎慎一, 小畑啓介, 屋口正次, 金井雅之, 友部真人, 熊田明裕, “スモールパンチ試験法による 9Cr 鋼ボイラ配管のクリープ特性評価”, *材料*, Vol.70, No.2, pp. 125-132 (2021).
- 9) F. Lapique, K. Redford, “Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 22, No. 4, pp. 337-346 (2002).
- 10) M. Lettieri, M. Frigione, “Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive”, *Construction and Building Materials*, Vol. 30, pp. 753-760 (2012).
- 11) 村岡智裕, 松田聡, 岸肇, “分子量分布の異なるエポキシ樹脂の構造と力学特性”, *ネットワークポリマー*, Vol. 36, No. 3, pp. 133-140 (2015).
- 12) 三輪実, 大沢直志, 佐藤匡生, “ガラス繊維—エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂系複合材料の引張強度のひずみ速度, 温度依存性”, *繊維学会誌*, Vol. 7, No. 7, pp. 282-289 (1985).
- 13) S. Yamini, R.J. Young “The mechanical properties of epoxy resins Part 1 Mechanisms of plastic deformation”, *J. Mater. Sci*, Vol. 15, pp. 1814–1822 (1979).

第4章 微小ディスク試験片を用いた新しい高温水素雰囲気中強度特性評価

4.1 はじめに

近年、地球温暖化問題が深刻化する中、日本においても経済産業省より「水素・燃料電池戦略ロードマップ¹⁾」が策定されるなど、カーボンニュートラルに向けた動きが加速している。今後迎えるこのカーボンニュートラル社会において、水素はもっとも重要なエネルギー資源のひとつと考えられており、発電部門や産業部門では大量の水素需要が見込まれている。固体酸化物型燃料電池 (SOFC) や、固体酸化物型電解セル (SOEC) といった水素発電や水素製造のための先進高温水素機器の構造材料は、高温の水素ガス雰囲気中で長時間使用されることになる。水素による材料の劣化損傷にはいくつかの現象が知られている。一つが水素ぜい化と呼ばれる現象であり、鋼中に水素が侵入するとき生じる²⁾。この現象は転位と水素の相互作用の視点から高温水素雰囲気中においては生じないとされている。高温水素中の材料損傷としては、水素侵食がよく知られている。水素侵食については機構の解明もなされており、水素侵食に対する材料選択の方法も確立されている³⁾。また、高温環境下で生じる現象としてクリープがあり、横川ら^{4),5)}や、Takazakiら⁶⁾より不活性ガス雰囲気中に比べ水素ガス雰囲気中でクリープ寿命が低下するという報告がある。そこで先進高温水素機器の安全性を長期にわたって高度に維持するには、構造材料の供用中の劣化や損傷、長時間強度特性を正確に把握しておく必要がある。

スモールパンチ (Small Punch: SP) 試験^{7),8)}は微小サンプル試験法の一つであり、例えば、直径8 mm×板厚0.5 mmの小型ディスク試験片を上下ダイで固定し、直径2~2.5 mmのボールや半球パンチャーを介して試験片中央に集中荷重を負荷する試験法である。ここでは荷重あるいは時間とともに変化する試験片の張出し変形量 (変位) を測定し、機械的特性やクリープ特性を評価する。SP試験片は、通常ミニチュア試験片よりもさらに体積が小さく、加工・取り扱いが容易であるという特徴を有している。また、近年のサンプリング技術の向上により、実機構造部材から構造健全性を損なわない程度の小さな試料が採取可能となり、微小サンプルを用いたSPクリープ試験法が火力発電プラント・ボイラ配管の余寿命診断技術として注目されている^{9),10)}。

本章では、先進高温水素機器の余寿命評価へのSP試験法の適用性を検討するため、温度600°C、圧力0.98 MPaの高温水素ガス雰囲気中でSP試験が可能な試験装置を新たに設計・製作した。その後、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304を供試材としてSP試験とSPクリープ試験を実施し、変形・破壊特性に及ぼす高温水素ガス雰囲気の影響に関する基礎的検討を行った。加えて、同一ロット材で報告されている水素ガス雰囲気中単軸引張およびクリープ試験結果との関係に

ついて明らかにした.

4.2 標準試験片を用いた高温水素雰囲気中のクリープ特性評価

水素ガス雰囲気中のクリープに関する研究については、多くはないもののいくつかの先行研究が存在する。横川ら⁴⁾は、極低炭素鋼を対象に高温高圧水素ガス雰囲気中でクリープ試験を行い、図4-1のように破断時間がアルゴンガス雰囲気中に比べ短くなることを報告している。また、図4-2に示すように破断時の絞り伸びはアルゴンガス雰囲気に比べ減少していた。これらの結果は、脱炭反応に伴うメタンガス（気泡）の形成すなわち水素浸食がクリープ特性劣化の原因であると考察している。また横川らはSUS304鋼⁵⁾を用いた高温高圧水素ガス雰囲気中クリープ試験も行っており、こちらは極低炭素鋼と同様にアルゴンガス雰囲気に比べると破断時間が短くなっていたが（図4-3）、一方、破断時の絞り伸びは水素ガス雰囲気中においてむしろ増加する結果が報告されている（図4-4）。

Takazaki ら⁶⁾もSUS304鋼を用いた高温水素ガス雰囲気中での試験を行っており、横川らと同様に水素ガス雰囲気中において破断時間の低下（図4-5）と絞りの増加（図4-6）が生じたと報告している。このように水素ガス雰囲気中においてクリープ延性はむしろ増加する現象が生じている。Takazakiらは、この現象は転位クリープという変形メカニズムは水素によって変わることはないものの、水素によって空孔形成の活性化エネルギーが低下し、空孔密度が増加することによって格子拡散や転位の上昇運動が加速され結果的にクリープ変形が助長されるため生じると考察している。

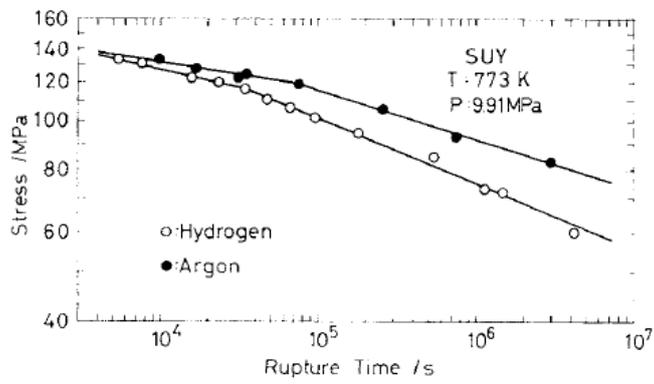


図4-1. 極低炭素鋼の破断時間におよぼす高圧水素雰囲気の影響⁴⁾

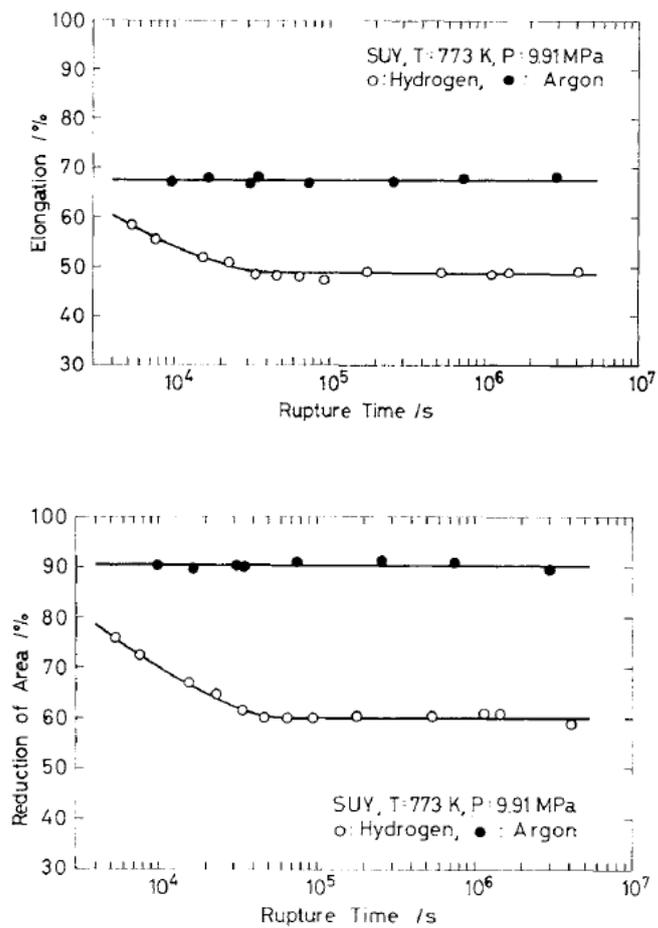


図4-2. 極低炭素鋼のクリープ伸びと縮みにおよぼす高圧水素雰囲気の影響⁴⁾

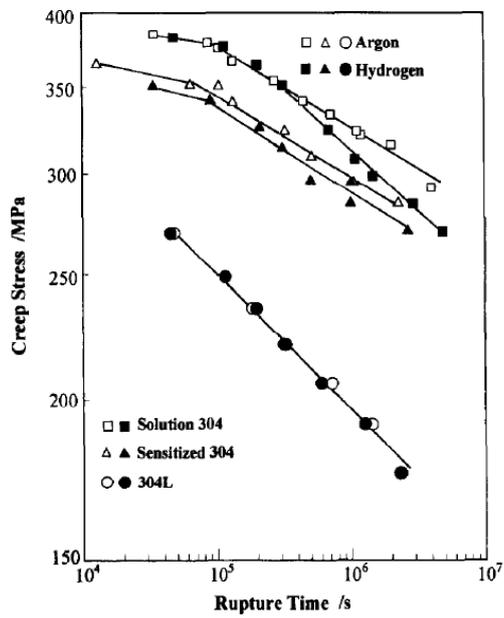


図4-3. SUS304鋼の破断時間におよぼす高圧水素雰囲気の影響⁵⁾

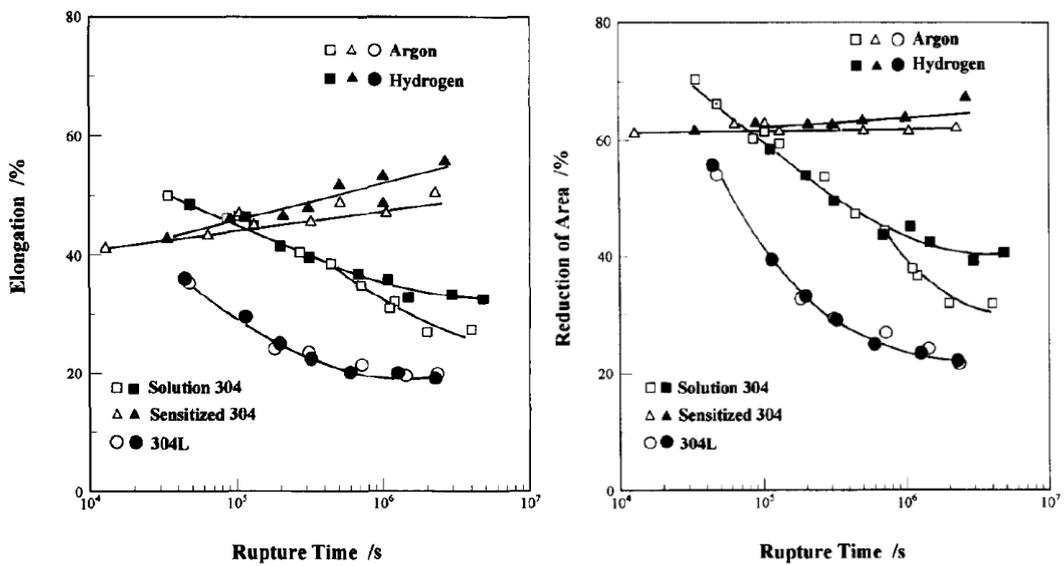


図4-4. SUS304のクリープ伸びと伸びにおよぼす高圧水素雰囲気の影響⁵⁾

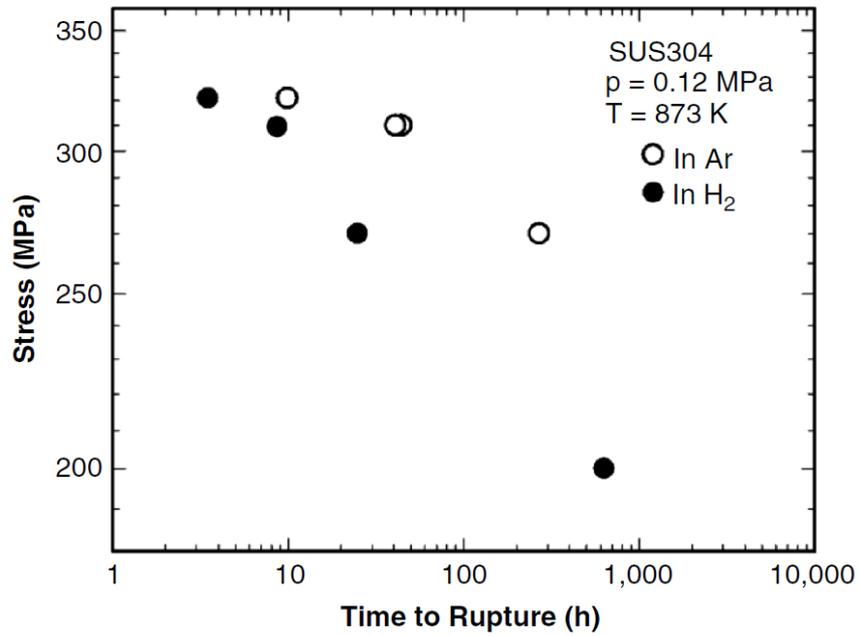


図4-5. SUS304鋼の破断時間におよぼす水素雰囲気の影響⁶⁾

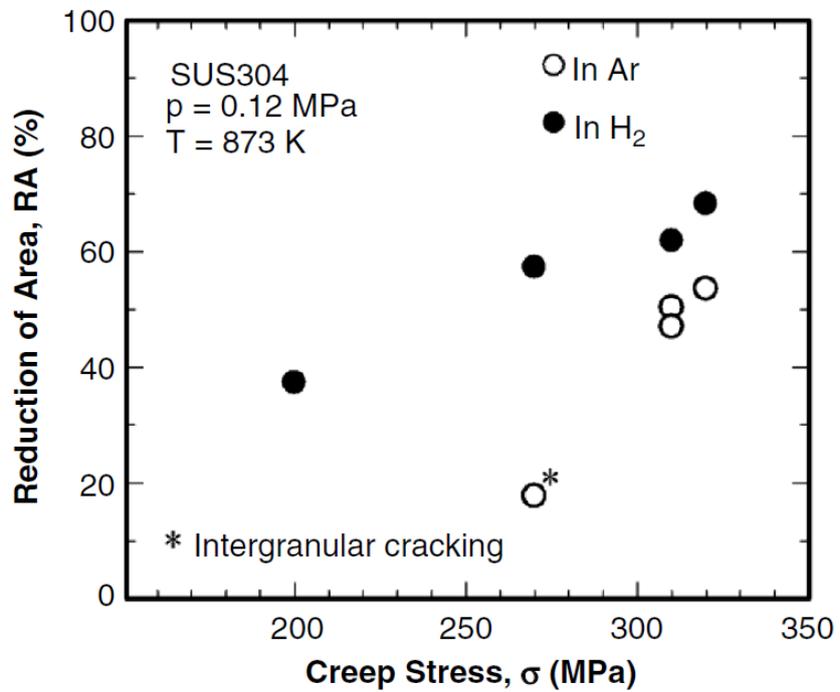


図4-6. SUS304のクリープ絞りにおよぼす水素雰囲気の影響⁶⁾

4.3 試験装置の開発

図4-7は、新規開発した高温水素ガス雰囲気中SP試験装置の外観写真と水素ガス容器周辺の模式図である。写真に示すようにSP試験装置は強制換気により試験中負圧となっているシリンダーキャビネット内に設置されている。またフード内には水素ガス検知器を設置している。水素ガスの漏洩や過熱などの異常が検知された際には水素ガスの供給が自動的に停止する。

水素ガス容器の上下に貫通して負荷ロッドとSP試験治具を設置し、水素ガス容器外部に装着した電気炉により最高温度600°Cまで昇温できる。また最大水素ガス圧力は0.98 MPaである。フレーム上部のモーター駆動アクチュエータによって軸方向荷重を負荷し、荷重は下側の負荷軸の下端に取り付けたロードセルによって測定する。試験片中央の張出し変形量は、フレーム上部に設置したひずみゲージ式変位計によってパンチャーに荷重を負荷するロッドの移動量を計測することによって測定した。

図4-8は、水素ガス容器内の試験治具の写真と試験片を治具にセットした状態の模式図である。パンチャー、ボール、上下ダイの形状・サイズは従来不活性ガス雰囲気で使用されてきたSP試験装置のものと同じであるが、上下ダイには水素ガス流路のための細孔を設けている。上下ダイで周縁を均一にクランプした試験片の中央に直径2.38 mmのSi₃N₄製ボールを介して荷重を負荷した。温度モニター用熱電対を試験片側面にスポット溶接した上で、試験治具に接触させた熱電対によって試験片が所定の温度（指定温度±0.5°C）になるようにコントロールしている。

開発した装置は直接試験片の張り出し変形量を測定していないことや、ロードセルがベローズの影響を受けることが考えられるため、試験装置の校正を行う必要がある。そのため温度、荷重、変位の校正を行った。

まず、温度の補正について紹介する。図4-9は試験温度を600°Cとした際の昇温過程を示している。試験片の温度が目標温度になるように調節することで校正を行っている。

次に荷重の補正は、まず図4-10のように試験治具を取付けないことでベローズの影響の測定が行えるようにし、圧縮方向と引張方向での荷重と変位の測定を行った。その結果を図4-11に示す。この結果より、ベローズの影響は線形的であると仮定しばね定数算出した。そして得られたばね定数を用いて荷重の校正を行った。

最後に変位の校正は、試験片の代わりにバインダレス超硬合金を剛体として用いて荷重に対する試験装置全体の変形量を測定し校正を行った。剛体は図4-12のように試験片を設置する位置に設置した。図4-13のような変位と荷重の関係が得られ、これらの結果から得られた点線で示す近似式を用いて変位の校正を行

う.

オーステナイト系耐熱鋼SUS304鋼を供試材として，従来用いていた試験装置の試験結果と開発した試験装置で測定したSP結果の荷重と変位を校正したものを比較した結果を図4-14に示す．この結果から，ほぼ同様な試験結果が得られており校正が良好に校正できている．

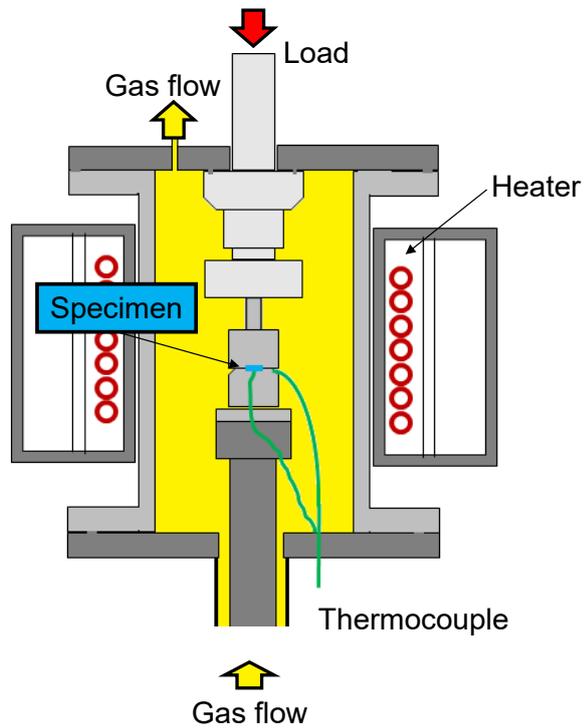
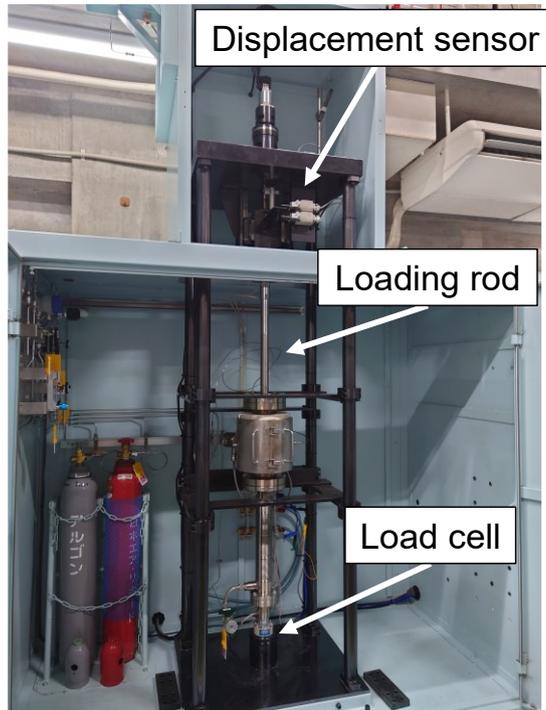


図4-7. 新たに開発した高温水素ガス雰囲気中SP試験装置

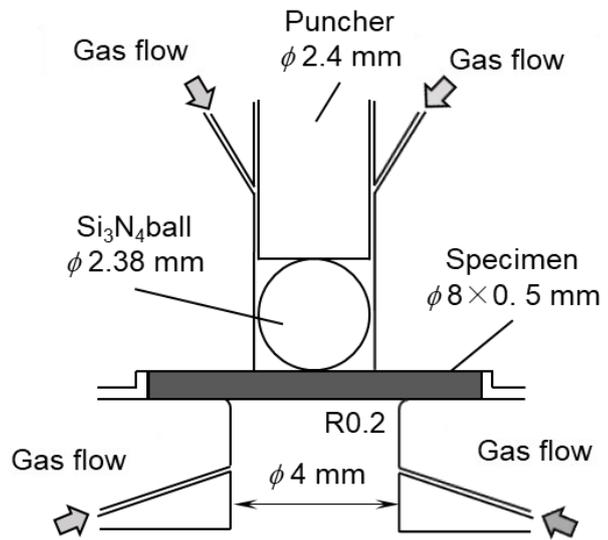
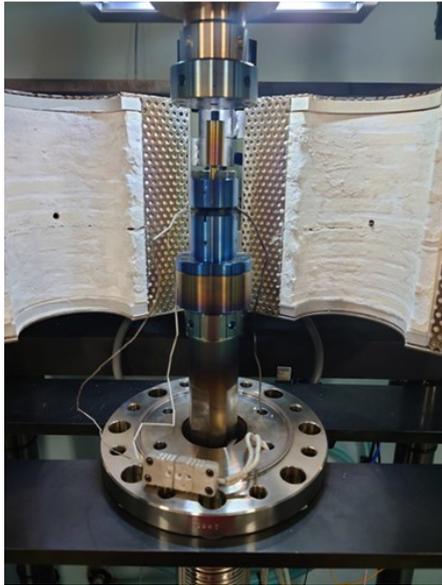


図4-8. 試験治具外観と模式図

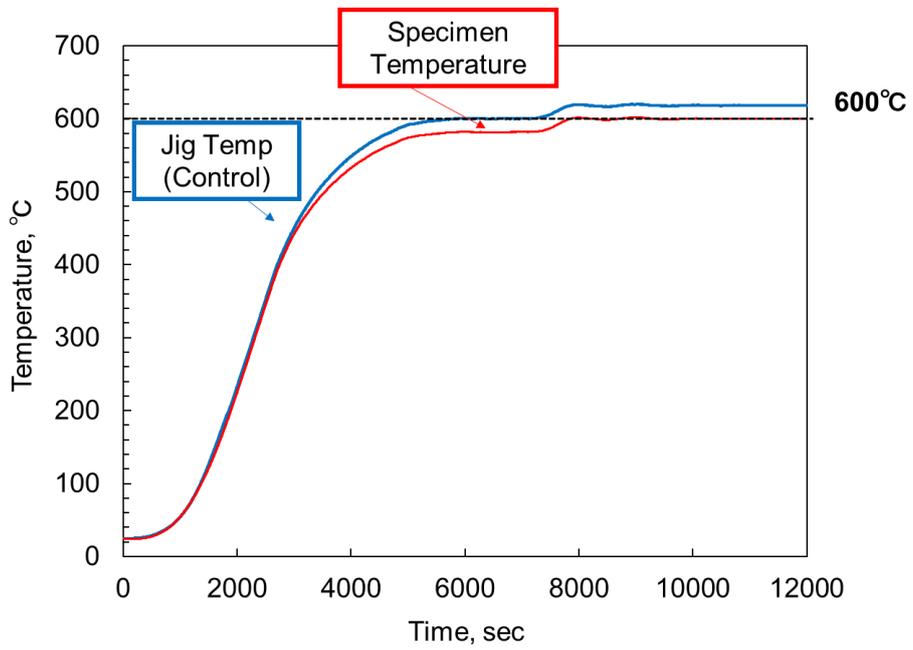


図4-9. 目標温度までの昇温過程

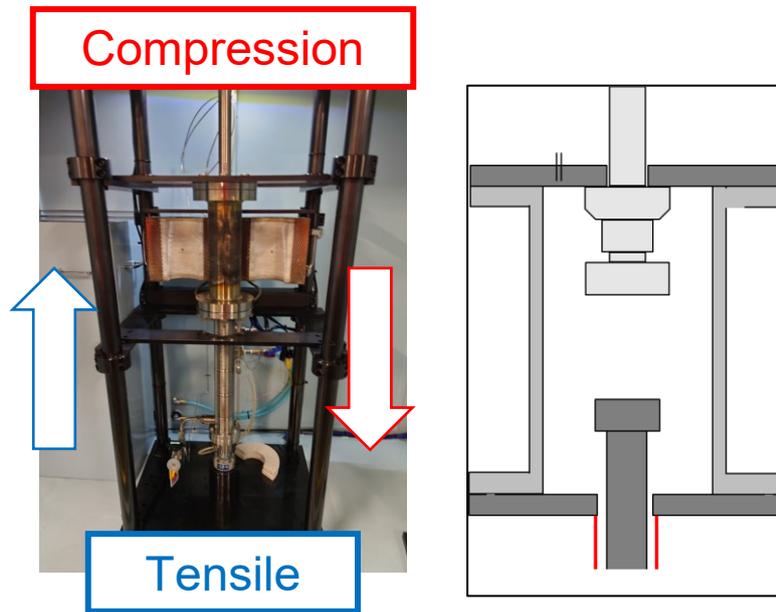


図4-10. 荷重の補正の際の外観と模式図

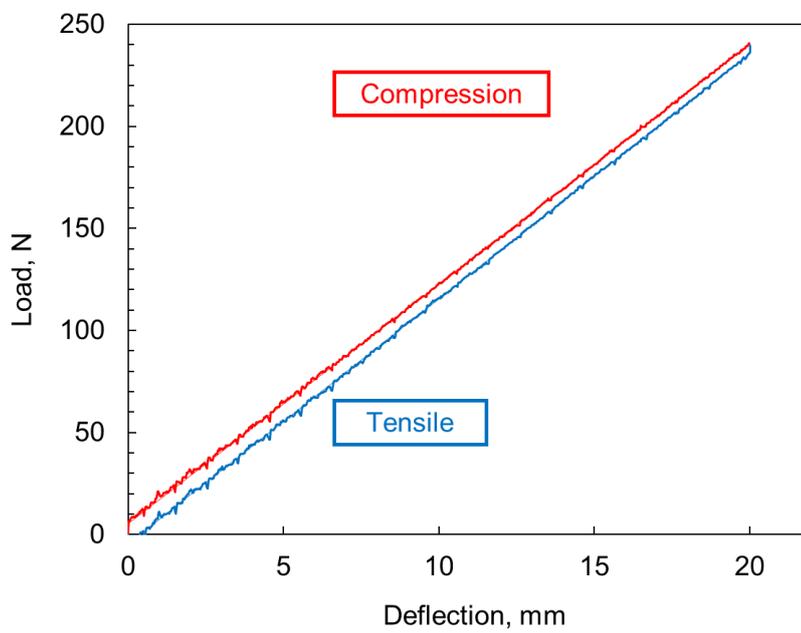


図4-11. 荷重補正用校正データ

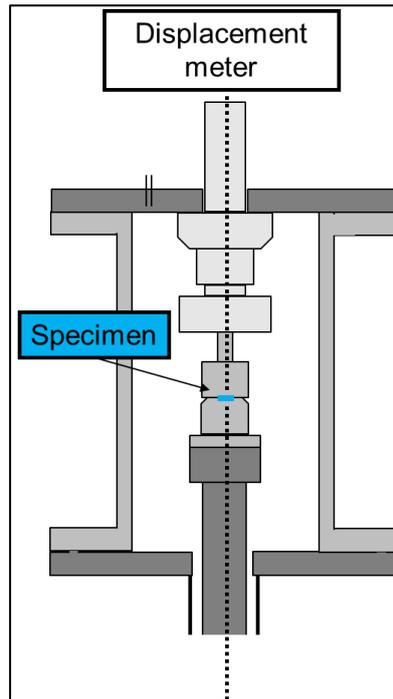


图4-12. 剛体設置模式図

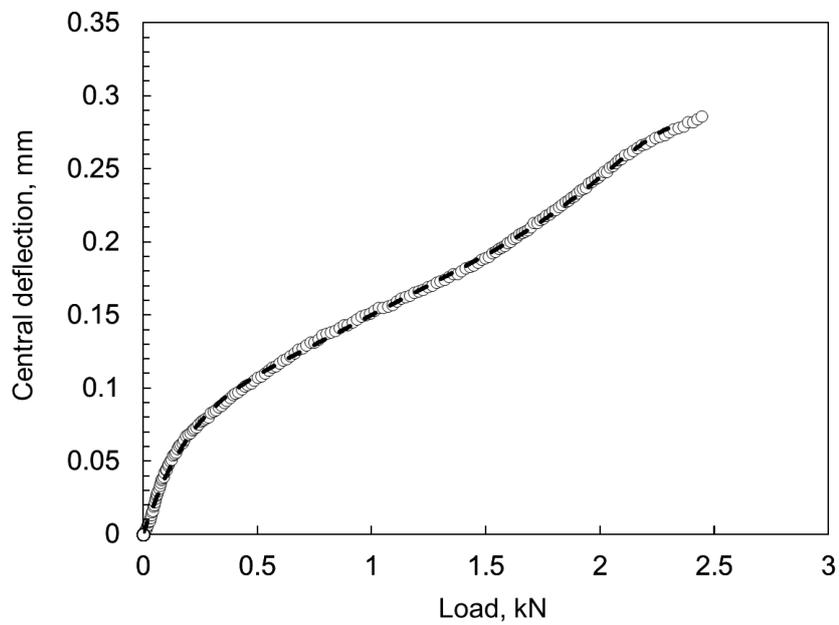


图4-13. 変位補正用曲線

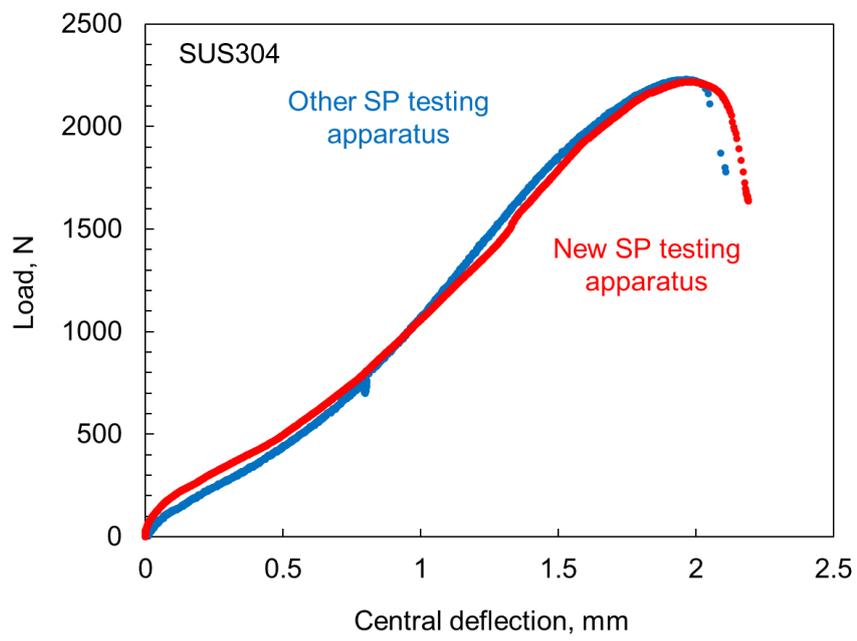


図4-14. 校正結果と他の試験装置の結果との比較

4.4 供試材および実験方法

供試材はオーステナイト系ステンレス鋼SUS304であり，Takazakiら⁶⁾の単軸試験結果と比較するため彼らと同一のロット材を用いた．同鋼の化学成分を表4-1に示す．直径12 mmの丸棒から軸方向に直径8 mmの丸棒をワイヤー放電加工にて切り出し，低速精密切断機を用いて厚み0.7 mm程度にスライスした．その後，湿式研磨とバフ研磨（0.3 μmアルミナ粒子）によって板厚を0.5±0.005 mmに調整し，SP試験片とした．

前述のSP試験装置を用い，アルゴンガス雰囲気中および水素ガス雰囲気中において，室温および600°CでSP試験を行った．両雰囲気中ともガスの絶対圧力は0.12 MPaとした．また，ボールの押し込み速度は0.2，0.02 mm/minとし，最大荷重に達した後荷重が20%低下するまで試験を続けた．

加えて，アルゴンガス雰囲気中および水素ガス雰囲気中において，試験温度600°Cで荷重一定のSPクリープ試験を実施した．SP試験と同様，両雰囲気中ともガスの絶対圧力は0.12 MPaとした．試験荷重は486，585，694 Nの3水準とした．SPクリープ試験ではボールが試験片を貫通するまで試験を続け，そのときを破断と定義した．

表4-1. SUS304鋼の化学成分

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.24	1.7	0.04	0.028	8.04	18.67

4.5 実験結果および考察

4.5.1 スモールパンチ変形・破壊特性

押し込み速度0.2 mm/minのSP試験で測定された荷重－変位曲線を図4-15に示す。アルゴンガスおよび水素ガス雰囲気中とも室温に比べ600°Cの最大荷重が大幅に減少しているのがわかる。室温においては、アルゴンガス雰囲気中（図中点線）に比べ水素ガス雰囲気中（図中実線）のほうが最大荷重とそのときの変位が幾分小さくなっている。一方、600°Cでは、反対に水素ガス雰囲気中の最大荷重とそのときの変位はアルゴンガス雰囲気中に比べわずかに大きい。これらの結果は、室温では水素による延性の低下が生じ、600°Cでは延性低下がみられなかったTakazakiら⁶⁾の引張試験の結果と定性的に良く一致していた。600°Cの荷重－変位曲線に及ぼす押し込み速度の影響を示したものが図4-16である。押し込み速度が0.02 mm/minと低下するといずれの雰囲気中においても最大荷重が減少するが、その減少量は水素ガス雰囲気中のほうがより顕著である。押し込み速度低下による最大荷重の減少はクリープ変形の影響と考えられ、水素ガス雰囲気中のほうがその影響が顕著であることから、水素がクリープ変形に影響を及ぼすことを示唆している。

SP試験後の試験片の破面のSEM像を図4-17に示す。破面の観察のために、SP試験終了時点からさらに強制的にボールを押し込み、貫通させた。600°Cにおいては、アルゴンガス雰囲気中および水素ガス雰囲気中ともに巨視的には延性に富んだ破壊形態を示していた。しかし、室温においては両方で幾分異なっていた。すなわち、アルゴンガス雰囲気中では600°Cと同様延性破壊であったのに対して、水素ガス雰囲気中においてはぜい性的な破壊の様相を呈していた。このような室温における破壊形態は水素ぜい化²⁾に起因しており、従来の丸棒試験片による単軸引張試験結果の知見¹¹⁾と一致していた。

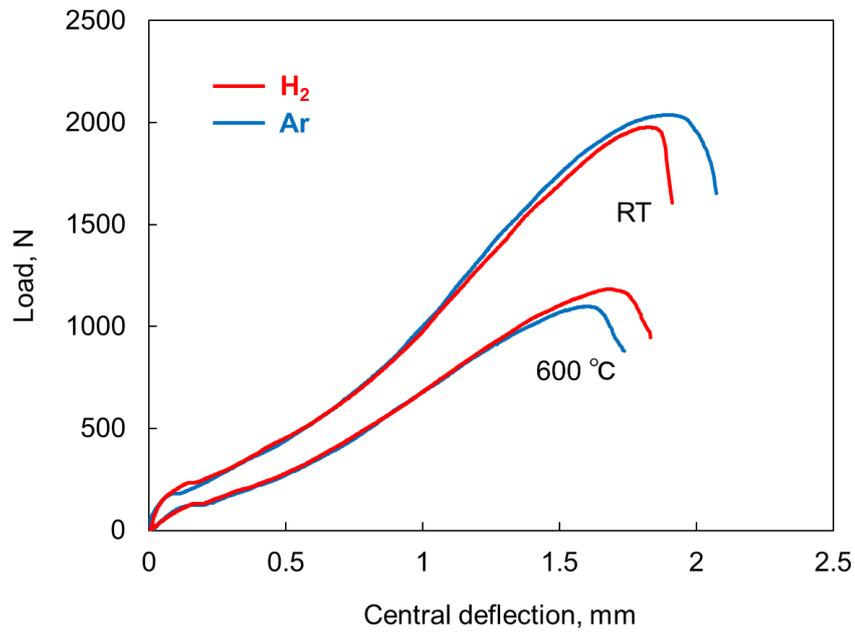


図4-15. ArおよびH₂ガス雰囲気中の室温と600°Cでの変位-荷重曲線

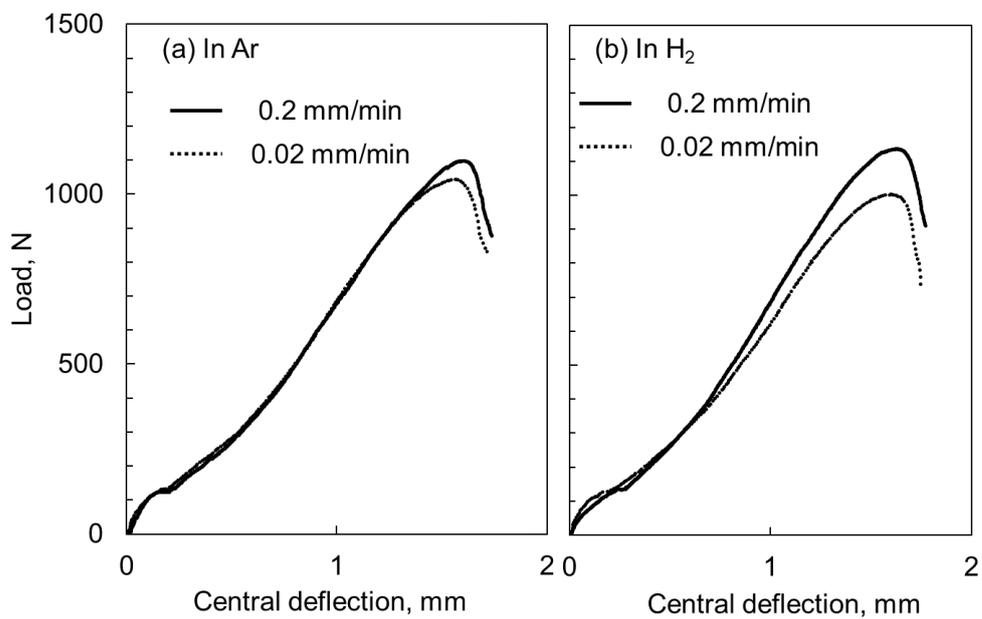


図4-16. 変位-荷重曲線に対する押し込み速度の影響.

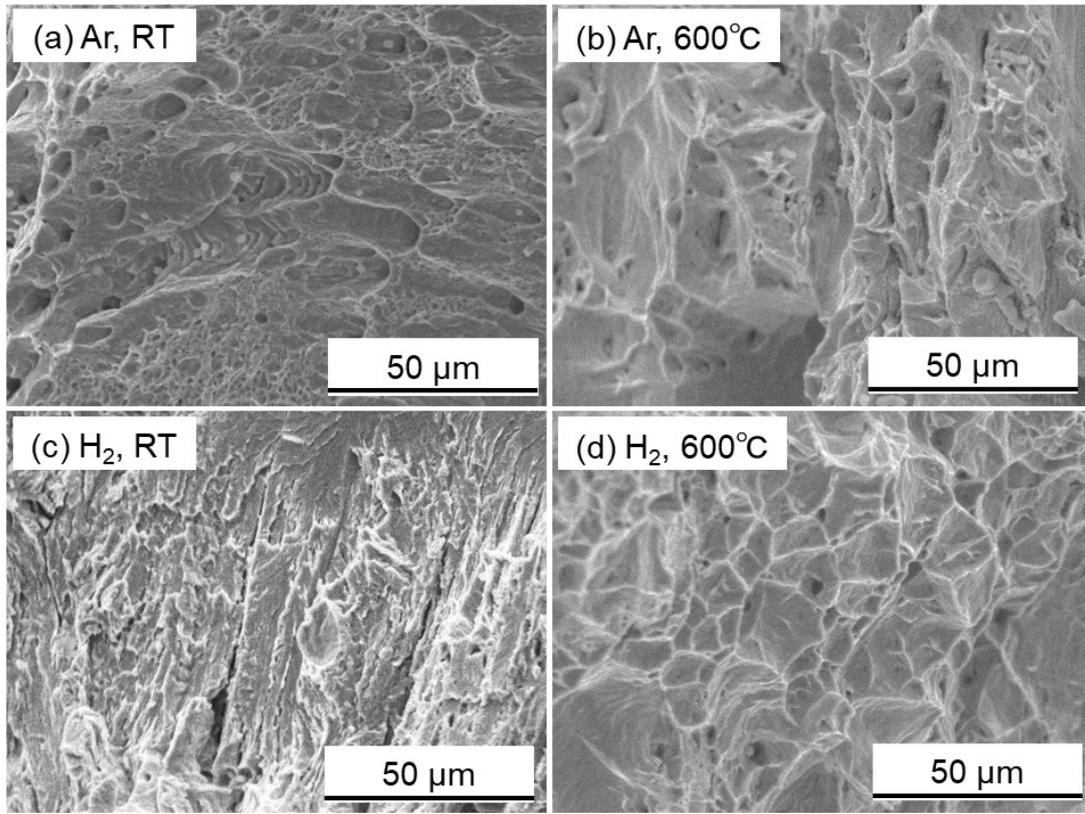


図4-17. 0.2mm/minでの破壊形態のSEM像

4.5.2 引張強度特性評価

Garciaら¹²⁾は、降伏強さ σ_{YS} や引張強さ σ_B とSP強度パラメータ ($F_{y_{t10}}/t^2$, $F_m/(u_m \cdot h_0)$) の間に次のような関係があることを報告している.

$$\sigma_{YS}=0.346 \frac{F_{y_{t10}}}{t^2} \quad (4-1)$$

$$\sigma_B=0.277 \frac{F_m}{u_m h_0} \quad (4-2)$$

ここで、 $F_{y_{t10}}$ は曲げ変形が支配的な負荷初期における曲線の接線を試験片板厚の10% (0.05 mm) だけ高変位側にシフトさせた直線と曲線が交わる点、 F_m は最大荷重、 u_m は最大荷重時の変位である。駒崎ら¹³⁾は9Cr-1Mo鋼を対象に引張強さ σ_B とSP強度パラメータ ($F_m/(u_m \cdot h_0)$) の関係を調べており、式(2-3)を引張強さの推定に用いている。Garciaらの式との係数の違いは治具形状や試験方法の相違によるものと考えられる。

$$\sigma_B=0.320 \frac{F_m}{u_m h_0} \quad (4-3)$$

本研究のSP試験装置について、治具形状や試験方法が駒崎らと同じであったことから、式(4-3)を用いて引張強度の推定を行った。SP試験結果に基づき式(4-1)、(4-3)から推定した0.2%耐力と引張強さをTakazakiら⁶⁾の引張試験の結果に対してプロットしたものを図4-18に示す。600°Cの引張強さを幾分過大評価してはいるものの、アルゴンガス雰囲気中のみならず水素ガス雰囲気中の引張強度特性も比較的良好に予測できている。

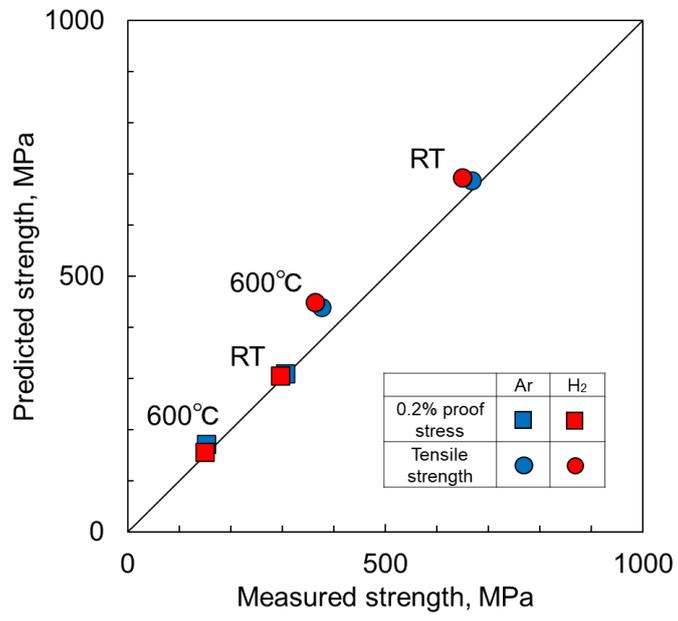


図4-18. 0.2%耐力および引張強さの引張試験結果と推定結果の比較

4.5.3 スモールパンチクリープ変形・破壊特性

SPクリープ試験で得られた変位-時間曲線と変位速度-時間曲線を図4-19に示す。破断時間は水素ガス雰囲気の方がアルゴンガス雰囲気中にくらべて短くなった。585 Nの変位-時間曲線（図中▲印）では、アルゴンガス雰囲気中にくらべ、水素ガス雰囲気中の変位がわずかに大きくなっている。さらに、変位速度が試験時間とともに減少する遷移域におけるクリープ変形速度は水素ガス雰囲気中のほうがわずかに大きいことがわかる。

試験後に観察された試験片外観のSEM像を図4-20に示す。いずれの荷重条件においても巨視的な破断形態に及ぼす雰囲気の影響は観察されず、破壊はボールと試験片が接触する円周に沿って生じていた。試験片破面の様子を示したものが図2-21である。試験荷重の低下に伴い粒界上でのき裂発生が顕著となり、破壊がよりぜい性的になっていた。

水素ガス雰囲気中とアルゴンガス雰囲気中で得られたSPクリープ破断時間を試験荷重に対してプロットしたものを図4-22に示す。比較のため、両雰囲気中で得られたボイラ用12Crフェライト系耐熱鋼の結果（図中▲△印）¹⁴⁾も併せてプロットしている。いずれの供試材もデータ数は限られているものの、水素ガス雰囲気中のほうがアルゴンガス雰囲気中にくらべクリープ破断時間が幾分短くなっている。また、SUS304の破断時間は荷重低下とともに両雰囲気中の差異は減少する傾向にある。両鋼の水素によるクリープ破断時間の減少の程度に顕著な違いは認められない。

試験荷重に対して最小変位速度をプロットしたものが図4-23である。参考のため、同図には600°CのSP試験結果（“試験荷重と最小変位速度の関係”に代わり“押し込み速度と最大荷重の関係”）も併せてプロットしてある。SPクリープ試験では、水素ガス雰囲気中のほうがアルゴンガス雰囲気中にくらべ変形速度がわずかに増加している。クリープ破断延性に及ぼす水素ガス雰囲気の影響を検討するため、試験後の試験片板厚から式(4-4)を用いて相当破壊ひずみを求めた。

$$\varepsilon_{cf} = \ln\left(\frac{t_0}{t}\right) \quad (4-4)$$

ここで、 t_0 は初期板厚（0.5 mm）、 t は試験後の板厚で8箇所での平均値である。求めた相当破壊ひずみを試験荷重に対してプロットしたものを図4-24に示す。参考のため、同図にも12Cr鋼の結果¹⁴⁾を示している。相当破壊ひずみは試験荷重の低下とともに減少する傾向にあるが、ひずみの値はアルゴンガス雰囲気中にくらべ水素ガス雰囲気中のほうがわずかに大きい。室温における延性が水素によって低下する現象が水素ぜい化としてよく知られているが、高温では反対に水素によって延性が増加したことになる。

これらの、水素ガス雰囲気中でクリープ変形速度が増加（クリープ破断時間が

減少)するとともに破断延性が増加するという結果は、Takazaki ら⁶⁾の報告内容と同様な現象である。図4-23に示す破断時間と最小変位速度の関係からわかるように、SUS304鋼と12Cr鋼で傾きが幾分異なるものの、両鋼種とも明瞭な雰囲気の影響は認められず、それぞれ雰囲気に依存しない単一の関係で整理される。得られた結果は、Takazaki らが提案しているクリープ変形助長に関するメカニズムを裏付けている可能性があるが、上述したSPクリープ変形・破壊特性の変化の機序を明らかにするにはさらに空孔濃度や拡散係数算出などに関する詳細な検討が必要である。

鋼中における水素の存在状態を明らかにすることもクリープ変形助長のメカニズム解明には不可欠であり、昇温脱離分析法(TDA)^{15),16)}による水素放出特性の調査を行っている。これまでに得られている結果が図4-25であり、水素およびアルゴンガス雰囲気中のSPクリープ破断試験片に対して昇温速度100°C/hで水素昇温脱離分析を実施した結果(試験片温度-水素放出速度曲線)である。500°Cあるいは600°C近傍以上の高温側における急激な水素放出速度の増加は試験片を封入している石英管の外から侵入した水素によるものであると思われる。水素ガス雰囲気中の破断試験片(図中◆▲●印)においては、アルゴンガス雰囲気中の試験片(図中◇印)には存在しない水素放出のピークが350°C付近にみられる。しかし、このようなピークは無負荷で高温水素ガス雰囲気中に暴露したサンプルにおいても観察され、SPクリープ変形・破壊特性とどのように関係しているのかについては現時点では不明である。

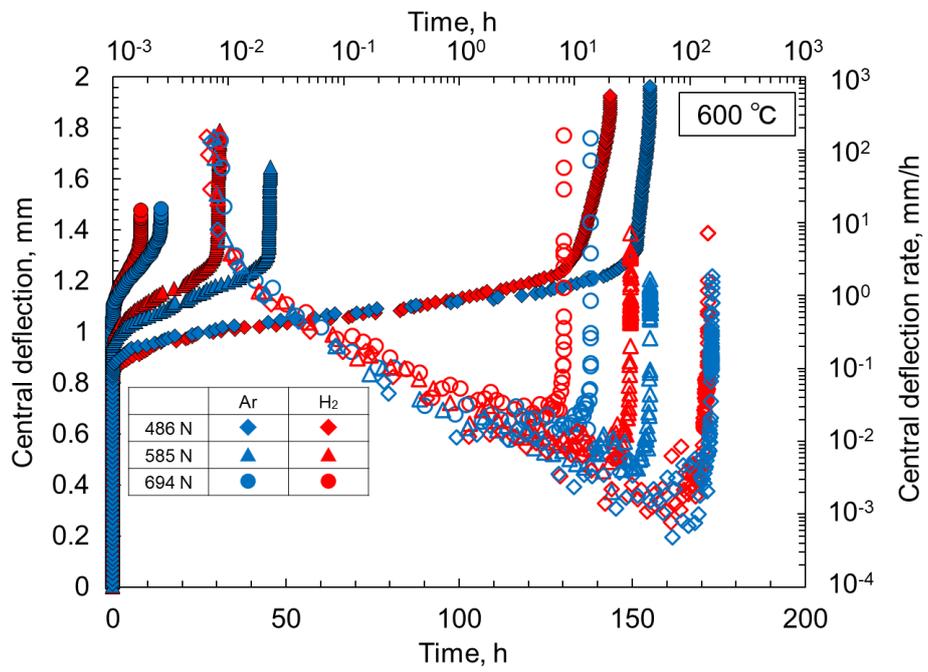


図4-19. SPクリープ試験曲線

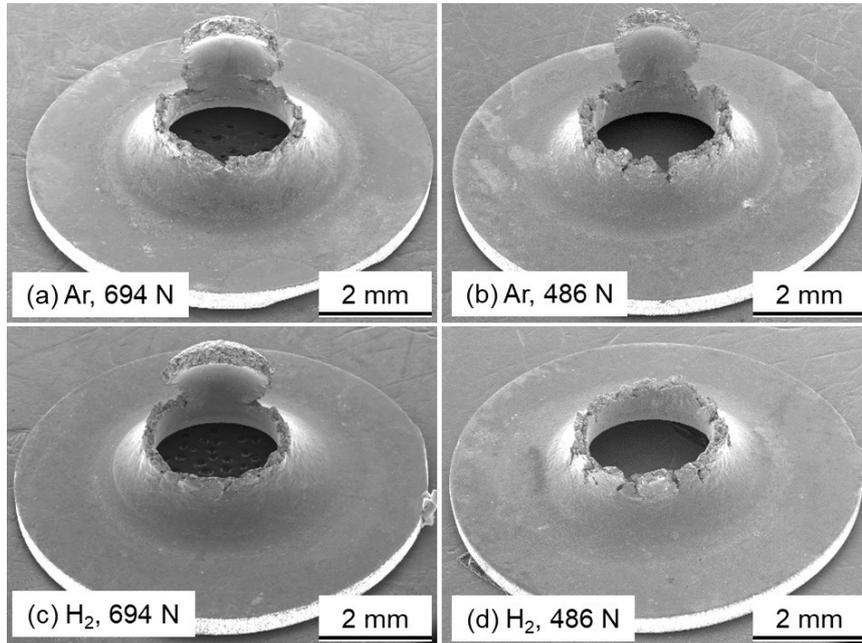


図4-20. SPクリープ試験後の試験片外観のSEM像

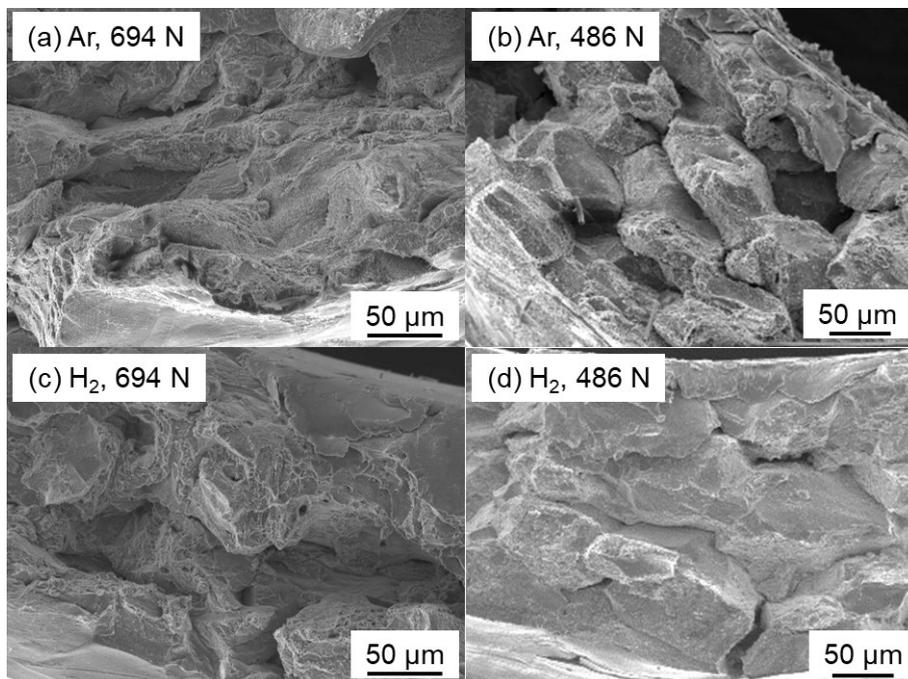


図4-21. SPクリープ試験後の試験片破面のSEM像

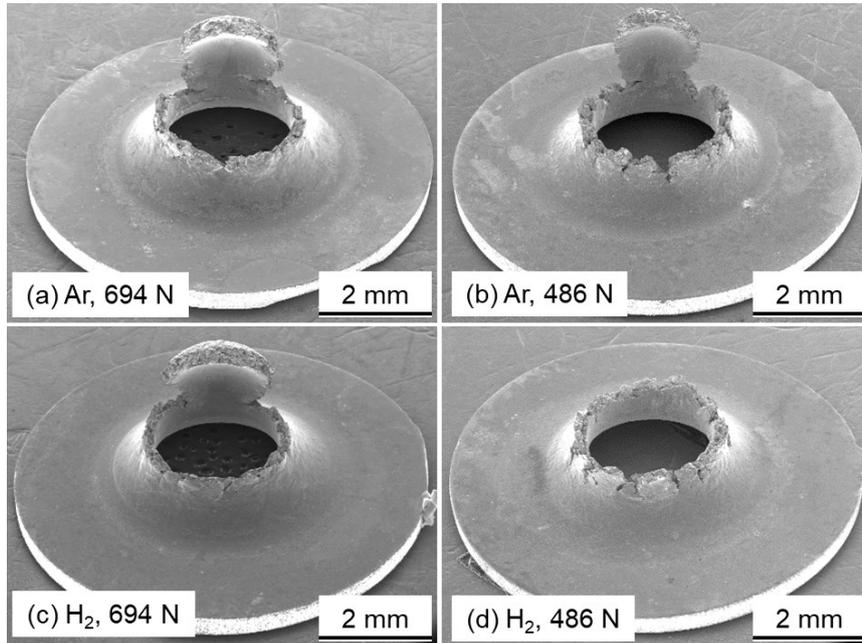


図4-20. SPクリープ試験後の試験片外観のSEM像

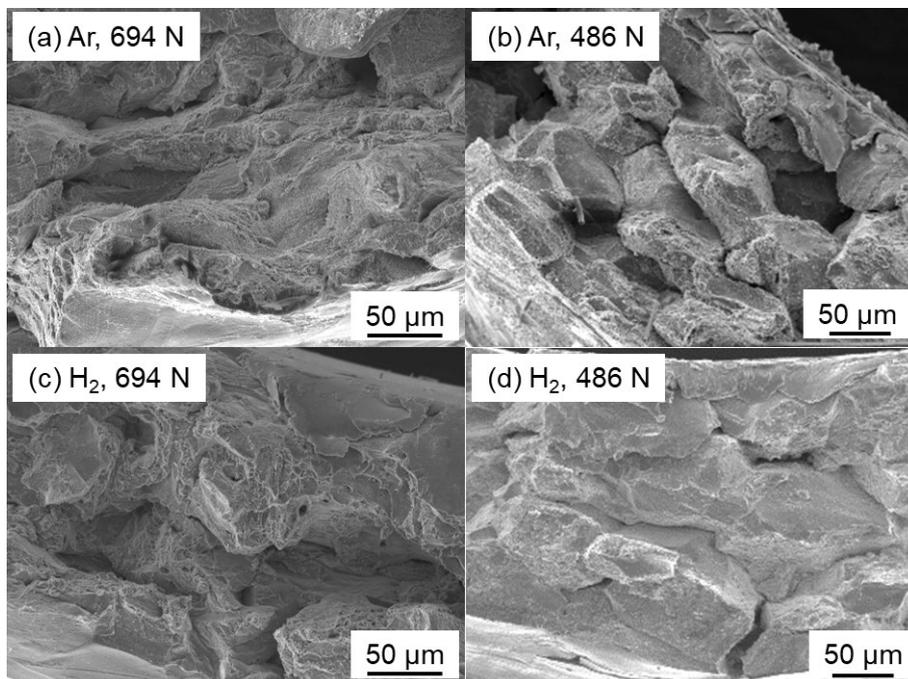


図4-21. SPクリープ試験後の試験片破面のSEM像

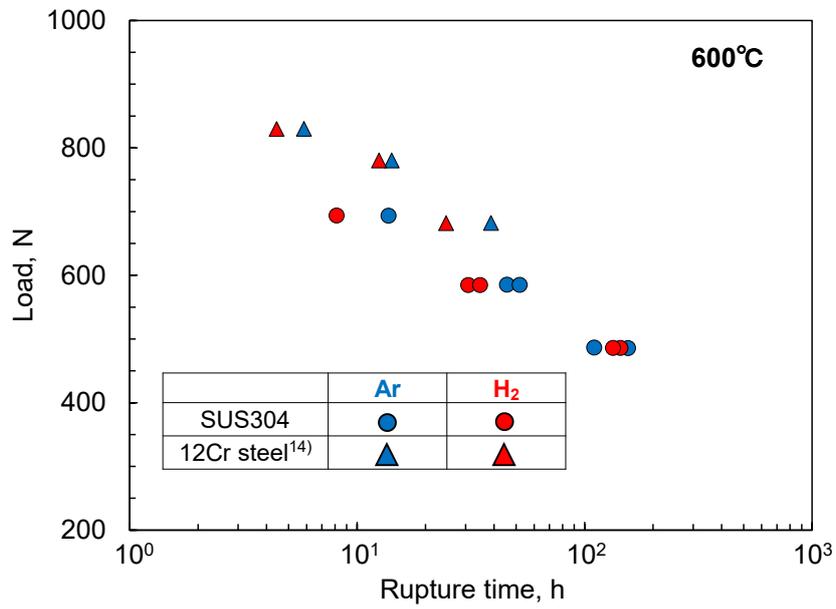


図4-22. SPクリープ破断試験結果

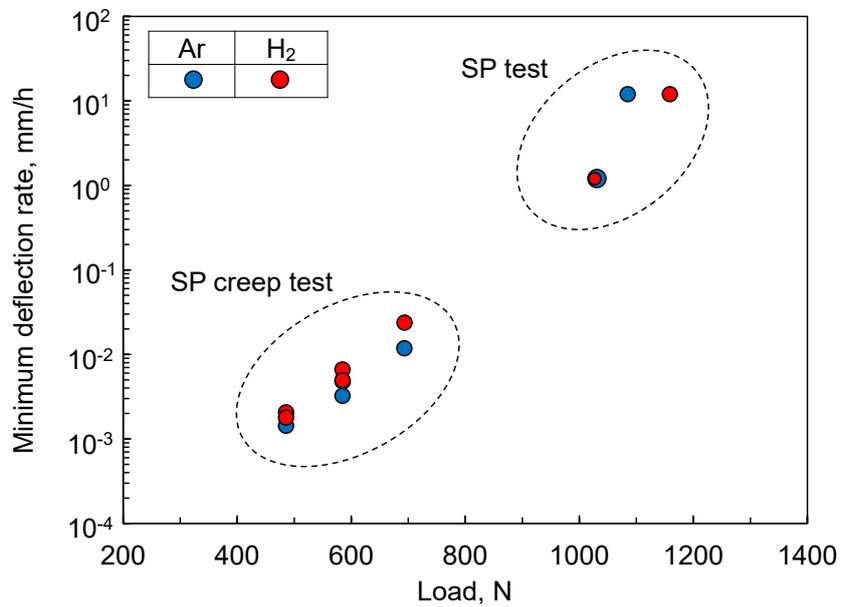


図4-23. 試験荷重と最小変位速度の関係

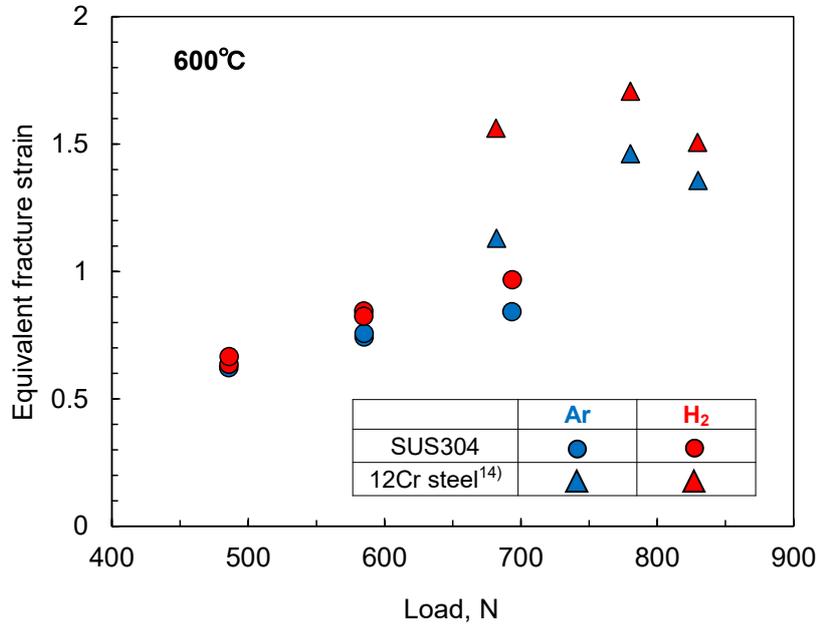


図4-24. 試験荷重と相当破壊ひずみの関係

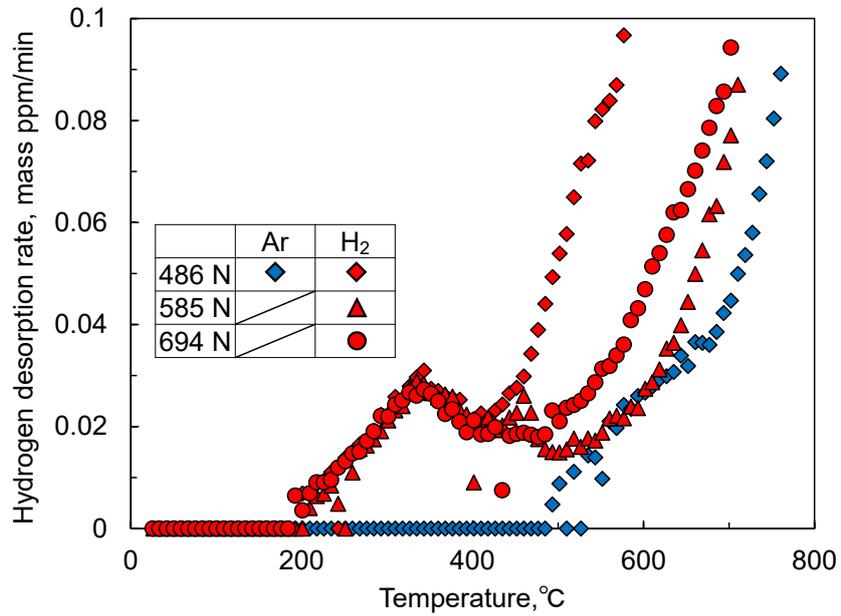


図4-25. SPクリープ破断試験片の水素昇温脱離分析結果

4.5.4 クリープ強度特性評価

SPクリープ試験は力学パラメータや計測量、応力・ひずみ状態が標準の単軸クリープ試験とは異なるため、両試験結果を直接比較することはできない。両者を比較するための方法として、両試験の破断時間が一致する際のSPクリープ荷重 (F) と単軸クリープ応力 (σ) の比である荷重/応力換算係数 (F/σ 値) を用いる方法がある。例えば、SPクリープ試験における最小変位速度到達時の変位 (u_{\min}) に基づいた荷重/応力換算が欧州において推奨されている¹⁷⁾。この方法は、種々の鉄鋼材料で得られた $F/\sigma-u_{\min}$ 関係を定式化した式(4-5)より F/σ 値を推定する方法である。

$$\frac{F}{\sigma} = 1.9162 u_{\min}^{0.6579} \quad (4-5)$$

F/σ は、図4-26¹⁸⁾に模式的に示すように、SPクリープ試験の破断時のLarson-Millerパラメータ値と同じになる応力 σ (図中 σ_1, σ_2) を単軸クリープ破断データの近似線より決定し、SPクリープ荷重 F (図中 F_1, F_2) との比 ($F_1/\sigma_1, F_2/\sigma_2$) として求めたものである。式(4-5)の係数は、式(4-6)のように下部ダイ穴半径 R 、ボール半径 r 、試験片板厚 t_0 に依存することが報告されており¹⁹⁾、本研究で用いた試験治具等の寸法を代入すると式(4-7)のようになる。

$$\frac{F}{\sigma} = 2.79776 (R^{-0.2} r^{1.2} t_0)^{0.67015} u_{\min}^{0.6579} \quad (4-6)$$

$$\frac{F}{\sigma} = 1.8428 u_{\min}^{0.6579} \quad (4-7)$$

式(4-7)を用いて推定した F/σ 値に加えて、実験的に求めた F/σ 値を試験荷重に対してプロットしたものを図4-27に示す。図4-27からわかるように、いずれの F/σ 値も、アルゴン雰囲気中および水素雰囲気中ともに荷重の低下に伴い減少している。一方、式(4-7)より算出した F/σ 値には試験環境の影響がほとんど認められないのに対して、実験的に求めた F/σ 値は両環境で大きく異なり、水素雰囲気中のほうはアルゴン雰囲気中に比べると常に大きな値となっている。また、アルゴン雰囲気中の結果 (図中◇○印) をみると、694 Nでは異なる方法で求めた2つの F/σ 値は良く一致しているが、486 Nの低荷重側では実験的に求めた F/σ 値 (図中◇印) のほうが式(4-7)より算出した F/σ 値 (図中○印) より小さくなっている。一方、水素雰囲気中 (図中◆●印) では、実験的に求めた F/σ 値 (図中◆印) のほうが式(4-7)より算出した F/σ 値 (図中●印) より0.2程度常に大きな値となっている。荷重/応力換算係数は破断延性と密接に関係しており、高延性な材料あるいは試験条件ほど F/σ 値は大きくなることが報告されている。そのため、荷重の増加とともに F/σ 値が大きくなり、また水素雰囲気中のほうがアルゴン雰囲気中に

比べ常に F/σ 値が大きいのは、破断延性が増すことと対応していると考えられる。もっとも、実験的に求めた F/σ 値と式(4-7)より算出した F/σ 値が一致しない理由については現時点ではわかっていない。

式(4-7)を用いてSP荷重 F を応力 σ に変換した後のSPクリープ破断試験結果を図4-28(a)に示す。また水素ガス雰囲気中およびアルゴンガス雰囲気中で実験的に求めた F/σ 値と試験荷重の関係を直線近似し、それぞれ式(4-8)および式(4-9)を得た。

$$\frac{F}{\sigma} = 0.00108 F + 1.53981 \quad (4-8)$$

$$\frac{F}{\sigma} = 0.00175 F + 0.92889 \quad (4-9)$$

両式をマスターカーブとして用い各SPクリープ荷重 F に対応する等価応力 σ を求め、水素雰囲気中およびアルゴン雰囲気中でのSPクリープ破断時間を等価応力 σ に対してプロットしたものを図4-28(b)に示す。図4-28には、水素ガス雰囲気中(図中■⁶⁾印)とアルゴンガス雰囲気中(図中□⁶⁾、△²⁰⁾印)の単軸クリープ破断試験結果も併せてプロットしている。図4-28(a)では、アルゴンガス雰囲気中におけるSPクリープ破断データは、もっとも低応力のデータが幾分低寿命側に位置してはいるものの、単軸クリープ破断データと比較的良く一致している。しかし、水素ガス雰囲気中におけるSPクリープ破断データは単軸クリープ破断データに比べ全体的に高応力側あるいは長寿命側に位置しており、水素ガス雰囲気中における両試験結果の一致性は必ずしも良好ではない。一方、図4-28(b)では、当然のことながら水素雰囲気中およびアルゴン雰囲気中ともに両破断試験データが比較的よく一致していることがわかる。

図4-29に模式的に示すように、 F/σ 値は荷重を受け持つリング部分の断面積(有効断面積)に相当²¹⁾することから、中断試験などを行い水素ガス雰囲気中のSPクリープ変形過程の詳細を調べていく必要があると考えられる。

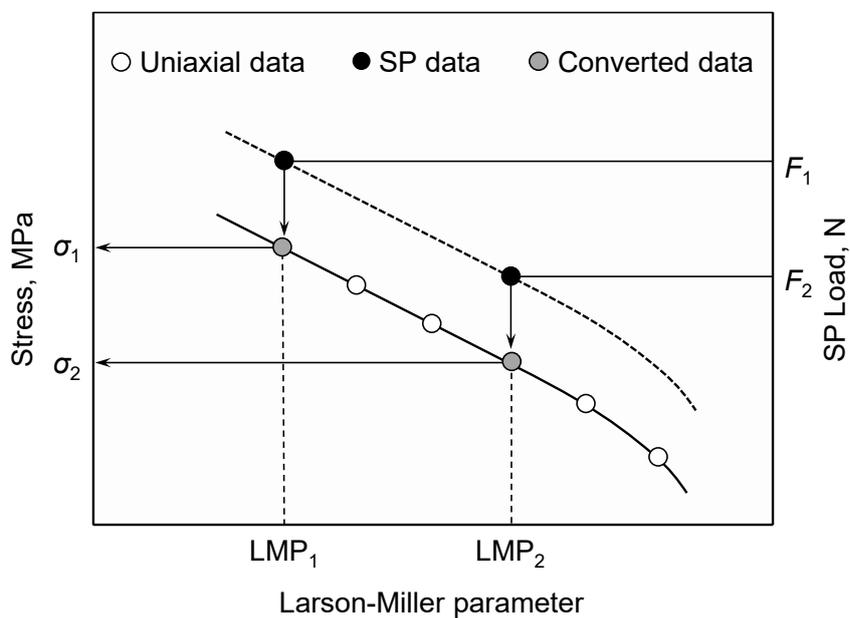


図4-26. 荷重応力換算係数決定の模式図

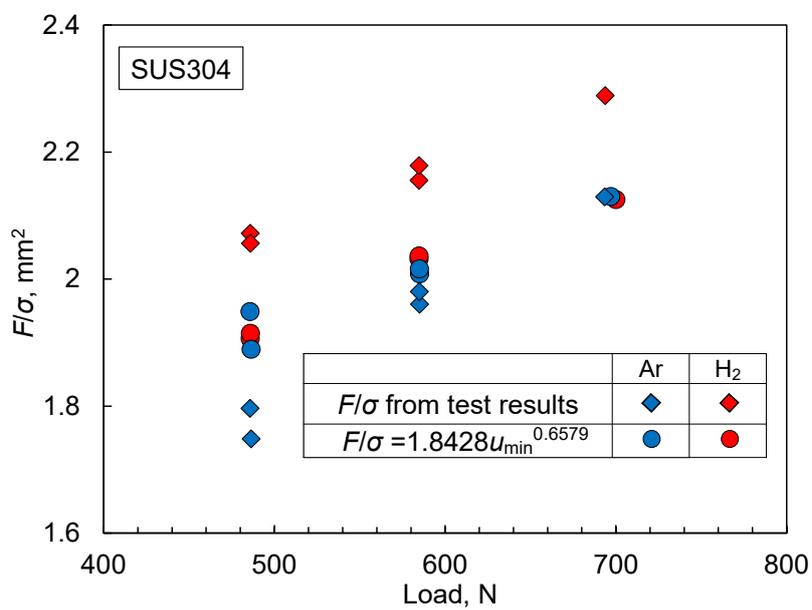


図4-27. 荷重応力換算係数の比較

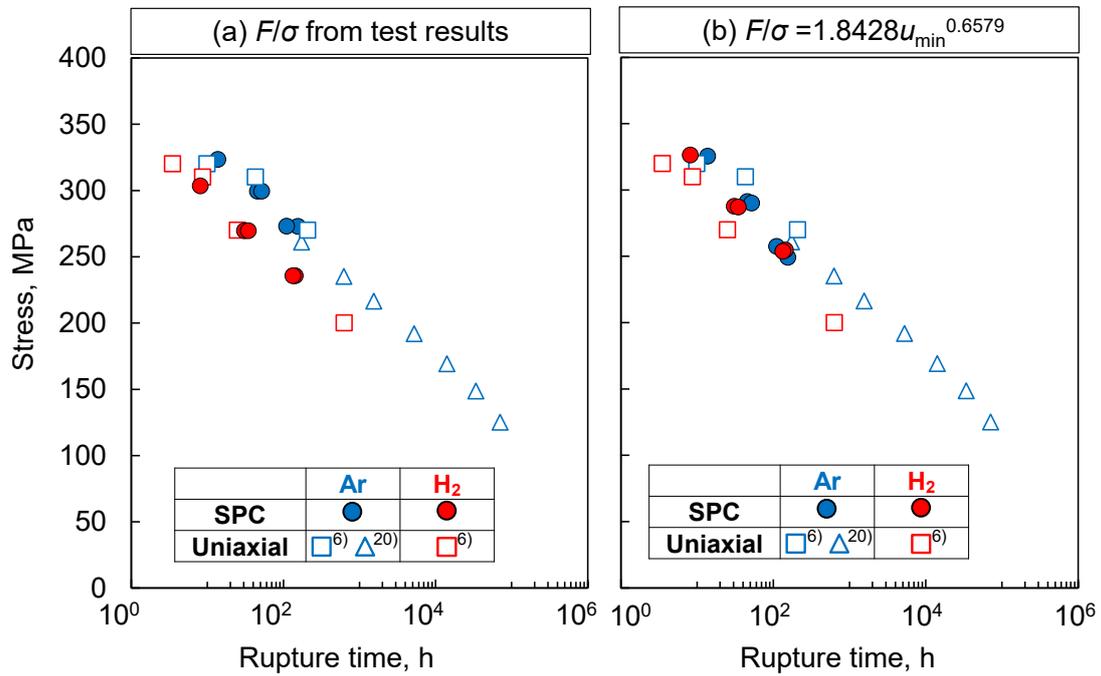


図4-28. SPクリープ試験結果と単軸クリープ試験結果の比較

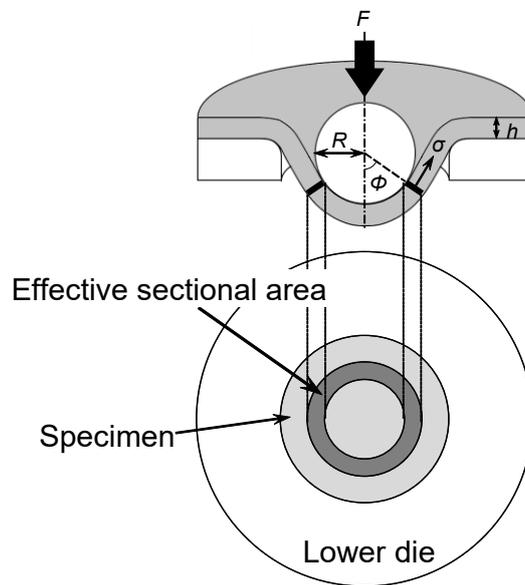


図4-29. 有効断面積の模式図

4.6 まとめ

先進高温水素機器の余寿命評価へのSP試験法の適用性を検討するため、温度600°C、圧力0.98 MPaの高温水素ガス雰囲気中でSP試験が可能な試験装置を新たに設計・製作した。その後、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304を対象に、温度600°C、圧力0.12 MPaにてSP試験とSPクリープ試験を実施し、変形・破壊特性に及ぼす高温水素ガス雰囲気の影響に関する基礎的検討を行った。加えて、同一ロット材で報告されている水素ガス雰囲気中単軸引張およびクリープ試験結果との関係について調査した。得られた知見をまとめて以下に示す。

1. 温度・荷重・変位の校正をすることで、従来通りのSP試験結果が得られた。これらの校正を行うことで新たに製作した本装置を用いたSP試験が可能である。
2. SP試験の結果、室温においてはアルゴンガス雰囲気中に比べ水素ガス雰囲気中のほうが最大荷重とそのときの変位は幾分小さかった。反対に、600°Cでは水素ガス雰囲気中の最大荷重とそのときの変位はアルゴンガス雰囲気中に比べわずかに大きくなった。
3. SP試験の結果に基づいて推定したアルゴンおよび水素ガス雰囲気中の0.2%耐力と引張強さは、引張試験で得られたものと良く一致していた。
4. SPクリープ試験の結果、水素ガス雰囲気中のほうがアルゴンガス雰囲気中に比べ変形が助長されクリープ破断時間が幾分短くなった。また、相当破壊ひずみ（破断延性）は試験荷重の低下とともに減少する傾向にあり、ひずみはアルゴンガス雰囲気中に比べ水素ガス雰囲気中のほうがわずかに高かった。
5. 欧州推奨の方法で算出した F/σ 値には環境の影響がほとんど現れなかったのに対して、実験的に求めた F/σ 値はアルゴン雰囲気中と水素雰囲気中で大きく異なり、前者のほうが大きな値となった。また荷重の増加とともに F/σ 値が大きくなった。これらは、破断延性が増すことと対応していると考えられる。

参考文献

- 1) Hydrogen and Fuel Cell Strategy Council, “New Strategic Roadmap for Hydrogen and Fuel Cells”, (2019) Ministry of Economy Trade and Industry.
- 2) S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa, “Tensile properties of SUS304 stainless steel in high pressure hydrogen at room temperature”, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol. 67, No. 4, pp. 157-160 (2003).
- 3) H. Ishizuka and R. Chiba, “Embrittlement of steel by hydrogen at high temperature and high pressure”, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 56, No. 1, pp. 93-111 (1970).
- 4) K. Yokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo, “Effect of stress on hydrogen attack of commercial pure iron”, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol. 46, No. 10, pp. 1009-1017 (1982).
- 5) J. He, G. Han, S. Fukuyama, K. Yokogawa and A. Kimura, “Effect of hydrogen on dynamic precipitation of carbide in type 304 stainless steel during creep process”, *Acta Materialia*, Vol. 45, No. 8, pp. 3377-3388 (1997).
- 6) D. Takazaki, T. Tsuchiyama, R. Komoda, M. Dadfarnia, B. P. Somerday, P. Sofronis, and M. Kubota, “Effect of hydrogen on creep properties of SUS304 austenitic stainless steel”, *Corrosion*, Vol. 77, No. 3, pp. 256-265 (2021).
- 7) JSMS Committee on High Temperature Strength of Materials, “Standard of micro sample creep testing for remaining life assessment of high temperature components”, (2012) The Society of Materials Science.
- 8) S. Komazaki, “The frontier of technology development in remaining life assessment for high temperature components”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 61, No. 12, pp. 980-986 (2012).
- 9) K. Murakami, S. Komazaki and T. Mitsueda, “Creep remaining-life assessment of 2.25Cr-1Mo steel hot reheat steam piping by small punch test”, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 108, No. 1, pp. 88-96 (2022).
- 10) M. Yaguchi, M. Kanai, K. Kako and S. Yamada, “Development of remaining life assessment method and its application to 9Cr steel pipe in power plants”, *The Thermal and Nuclear Power Generation Convention Collected Works*, Vol. 73, No. 2, pp. 65-71 (2022).
- 11) K. Koide, T. Minami, T. Anraku, A. Iwase and H. Inoue, “Susceptibility of SUS304 steel to hydrogen embrittlement in high-pressure hydrogen gas at 250°C”, *Zairyo-to-Kankyo*, Vol. 63, No. 10, pp. 523-527 (2014).
- 12) T.E. García, C. Rodríguez, F.J. Belzunce and C. Suárez, “Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 582, pp. 708-717 (2014).

- 13) S. Komazaki, K. Obata, M. Yaguchi, M. Kanai, M. Tomobe and A. Kumada, “Creep property assessment of 9Cr steel boiler piping by small punch test”, *Journal of the Society of Materials Science*, Vol. 70, No. 2, pp. 125-132 (2021).
- 14) K. Murakami, S. Komazaki and M. Kubota, “Development of small punch creep testing technique in high-temperature hydrogen gas atmosphere”, *The Proceedings of the Materials and Mechanics Conference*, OS0403 (2022) The Japan Society of Mechanical Engineers.
- 15) J. G. Sezgin, D. Takatori and J. Yamabe, “Anisotropy of cold-worked Type-304 austenitic stainless steel: Focus on the hydrogen diffusivity”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 36, pp. 20516-20528 (2019).
- 16) S. Komazaki, T. Honda, T. Sakamura, K. Sawada, K. Kimura and Y. Kohno, “Change in hydrogen desorption characteristics of Mod.9Cr–1Mo steel due to creep”, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 96, No. 10, pp. 614-619 (2010).
- 17) P. Dymáček, Y. Li, F. Dobeš and P. Stevens, “New approach to determine uniaxial creep properties from small punch creep curves”, *Materials at High Temperatures*, Vol. 36, No. 2, pp. 157-164 (2019).
- 18) T. Fujioka, N. Atsumi, S. Komazaki, T. Kobayashi and I. Nonaka, “Finite element analysis of small punch/small punch creep test specimens of 2.25Cr-1Mo steel performed in the japanese research group”, *Metallurgical Journal*, Vol. 63, pp. 161-173 (2010).
- 19) F. Dobeš, P. Dymáček, S. Komazaki and Y. Li, “Towards the development of a universal formula for conversion of Small Punch data to conventional creep data”, *10th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials*, pp. 370-373 (2019) The Society of Materials Science.
- 20) N. Shinya, J. Kyono, H. Tanaka, M. Murata and S. Yokoi, “Creep rupture properties and creep fracture mechanism maps for type 304 stainless steel”, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 69, No. 14, pp. 1668-1678 (1983).
- 21) S. Komazaki, Y. Ohkawa and M. Yonemura, “Effect of ductility on load/stress conversion coefficient of small punch creep test for Ni-base alloys”, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 102, No. 11, pp. 646-652 (2016).

第5章 微小ディスク試験片を用いた新しい高温疲労特性評価

5.1 はじめに

駒崎ら^{1),2)}は、スモールパンチ (SP : Small Punch) 試験片 (直径8 mm, 板厚0.5 mm) と同等サイズの試験片を用いた新しい疲労試験“スモールバルジ疲労 (SBF : Small Bulge Fatigue) 試験法”を提案した。本試験法は、微小ディスク試験片の両面に油圧で交番圧力を負荷する液圧バルジ式であり、最大圧力16 MPa, 最大周波数10 Hzでの両振り疲労試験が可能である。試験片中心近傍の等二軸ひずみ領域でき裂が発生するように、平面と凹面を有する特徴的な試験片形状をしている。そのため、採取した実機部材の表面をSBF試験片の平面側にすることによって、実構造部材の疲労強度特性評価も可能だと思われる。しかし、圧力媒体が油であるため温度をあまり高く上げることができず、現状のままでは耐熱鋼などの高温疲労強度特性評価には適用できない。また、試験片の片側が凹面形状であるとともに、試験片中心の板厚が0.15 mmと薄いため、どのような材料でも試験片加工が可能とは限らない。

熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は、強度、接着性、成形性に優れ、構造材料としての適用分野がますます拡大している³⁾。例えば、半導体パッケージやパワーモジュール、サーボモータなどの小型電機製品においては、電氣的絶縁や内部部品の保護を目的としてエポキシ樹脂を用いた樹脂モールド構造が広く採用されている⁴⁾。起動・停止に伴う温度変動による熱応力がこれら製品に繰返し作用するため、モールド樹脂や接合界面に対する疲労強度特性評価が極めて重要となる。樹脂モールド構造など評価対象が比較的小さい場合、標準試験法より精度の高い疲労強度特性評価を行おうとすると、微小サンプル試験技術の適用が不可欠となるかもしれない。

このような背景のもと、微小ディスク試験片を用いた高温疲労試験技術を開発し、本試験技術を耐熱材料などの高温疲労強度評価へ展開することを研究目標とした。本章では、最大180°Cで試験可能なエア駆動式の微小ディスク曲げ疲労試験装置を新たに開発し、エポキシ樹脂製試験片を用いて実施した疲労寿命に及ぼす最大圧力やひずみゲージ貼付の影響等について調査を行った。

5.2 試験装置の設計・製作

5.2.1 有限要素解析による試験片板厚の検討

高温仕様を考慮し、圧力媒体は油でなくエア（空気）とした。また、汎用性および加工性の観点から、SP試験片と同様、試験片の直径は8 mmとし、板厚は均一とした。ただし、SBF試験のように上・下部ダイで試験片をクランプすると、図5-1のように試験片端部にひずみが集中してしまう。そのため、試験片中心部付近でひずみが最大となるように、Oリングを用いた円周支持構造とした。エポキシ樹脂を対象とした場合の最適な試験片板厚を有限要素法を用いて検討した。

有限要素解析ソフトとしてAbaqus/Standard (2018)を用い、試験片板厚 t : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mm, 負荷圧力 P : 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 MPaの条件のもと弾性解析を行った。解析モデルの一例を図2に示す。軸対称4節点低減積分要素 (CAX4R) を用い、試験片断面の2分の1を2次元でモデル化した。試験片の材質はエポキシ樹脂として、ヤング率4060.1 MPa, ポアソン比0.37とし、Oリング (ヤング率11.4 MPa, ポアソン比0.48) および治具部 (ヤング率206 GPa, ポアソン比0.3) についても変形体とした。Oリングについては、一般的に使用されているSS規格の中で外径が試験片の直径以下で、内径がもっとも大きなSS-055 (内径5.5 mm, 線径1 mm) を採用した。図5-2に示すように、解析はOリングのつぶし過程 (図5-2 (b)) と試験圧力負荷 (図5-2 (c)) の2つのステップに分けて行った。Oリングのつぶし率が25%となるように治具上部より強制変位を与えた。解析結果の一例として、圧力0.2 MPaの際の試験片の半径方向の主ひずみのコンター図を図5-2 (d)に示す。図5-3は、 $t=0.1, 0.2, 0.4$ mmのときの半径方向 (ε_r) と周方向 (ε_θ) のひずみを試験片中心からの距離に対してプロットしたものである。いずれの板厚においても、負荷圧力が上昇すると試験片中心部のひずみは大きくなる。 $t=0.2, 0.4$ mm (図5-3 (b), (c)) では試験片中心から離れるにつれてひずみは小さくなるが、 $t=0.1$ mm (図5-3 (a)) では挙動が少し異なる。すなわち、試験片中心からの距離が増えるとともに ε_r は単調に低下するのに対して、 ε_r は途中から増加に転じている。 ε_r と ε_θ の大小関係は必ずしも一定ではなく、板厚と負荷圧力によって異なる。試験片中心の ε_r を負荷圧力に対してプロットしたものを図5-4に示す。上述したとおり、いずれの板厚においても、負荷圧力の上昇とともにひずみは大きくなる。特異なひずみ分布 (図5-3 (a)) を示す $t=0.1$ mmを除けば、板厚の減少とともに ε_r も全体的に大きくなっている。山口ら⁵⁾は、応力振幅10~40 MPa程度の条件下でエポキシ樹脂のねじり疲労試験と回転曲げ疲労試験を実施し、当該応力で試験を行えば $N_f=1000$ 程度の低破断繰返し数から疲労限までの試験データが取得できることを報告している。ヤング率を4 GPaとすると当該応力振幅に相当するひずみ振幅は0.25~1%程度になる。図5-4からわかるように、 $t=0.1, 0.2$ mmでは、 ε_r は0.2 MPaにおいても0.4%と比較的高く、低ひずみ条件での試験の実施が難しい。また、 $t=0.4, 0.5$ mmでは、0.8 MPaにおいても ε_r は0.7%, 0.5%とあまり高くはなく、高ひずみ条件で試験を行うことができない $t=0.2, 0.4$ mmのときの ε_r と ε_θ の比 ($\varepsilon_r/\varepsilon_\theta$) を試験片中心から

の距離に対してプロットしたものが図5-5である。 $t = 0.2 \text{ mm}$ (図5-5 (a)) においては圧力条件によって、 ε_r と ε_θ の大小関係が変化するのに対して、 $t = 0.4 \text{ mm}$ (図5-5 (b)) では圧力条件に寄らず常に $\varepsilon_r/\varepsilon_\theta \leq 1$ となっている。 $\varepsilon_r/\varepsilon_\theta = 1$ は等二軸ひずみ状態を意味しており、 $t = 0.4 \text{ mm}$ の場合 (図5-5 (b)) , 試験中心から 0.5 mm 程度までが常に等二軸ひずみ状態となっている。 $0.9 \leq \varepsilon_r/\varepsilon_\theta \leq 1.1$ を等二軸ひずみ領域と定義し、当該領域の直径を負荷圧力に対してプロットしたものが図5-6である。 $t = 0.1, 0.4, 0.5 \text{ mm}$ の場合、等二軸ひずみ領域の圧力依存性はあまり顕著ではなく、 $t = 0.1 \text{ mm}$ のとき等二軸ひずみ領域がもっとも小さくなる。一方、 $t = 0.2, 0.3 \text{ mm}$ における等二軸ひずみ領域は負荷圧力によって変化し、 $t = 0.3 \text{ mm}$ においては圧力上昇とともに徐々に大きくなっている。等二軸ひずみ条件を満足する領域が広い方が好ましいものの、負荷圧力によってその領域が大きく変化してしまうのはあまり望ましくない。

今回の解析結果より、発生するひずみ量と等二軸ひずみ領域の大きさから、 $t = 0.3 \sim 0.4 \text{ mm}$ 程度が適切な試験片板厚だと考えられる。

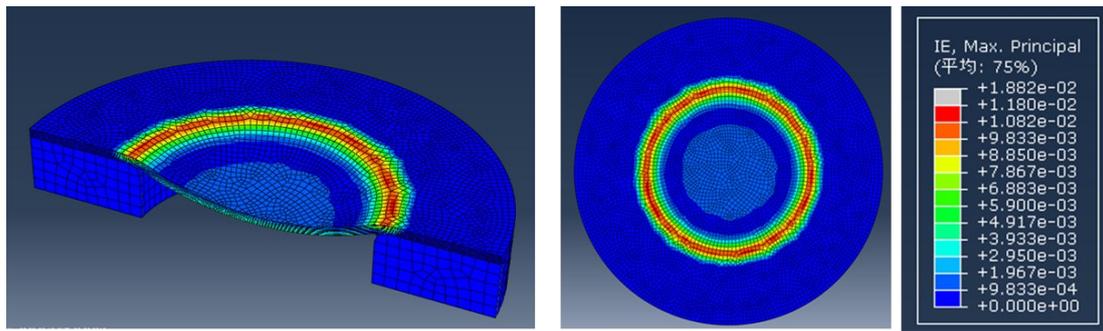


図5-1. SP試験片の主ひずみ分布

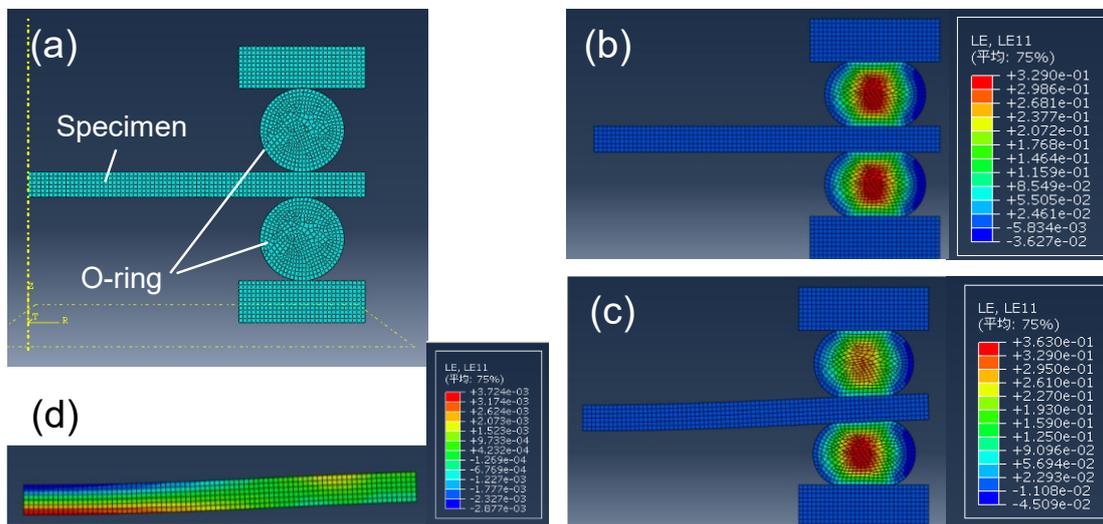


図5-2. 有限要素解析モデルと主ひずみ分布

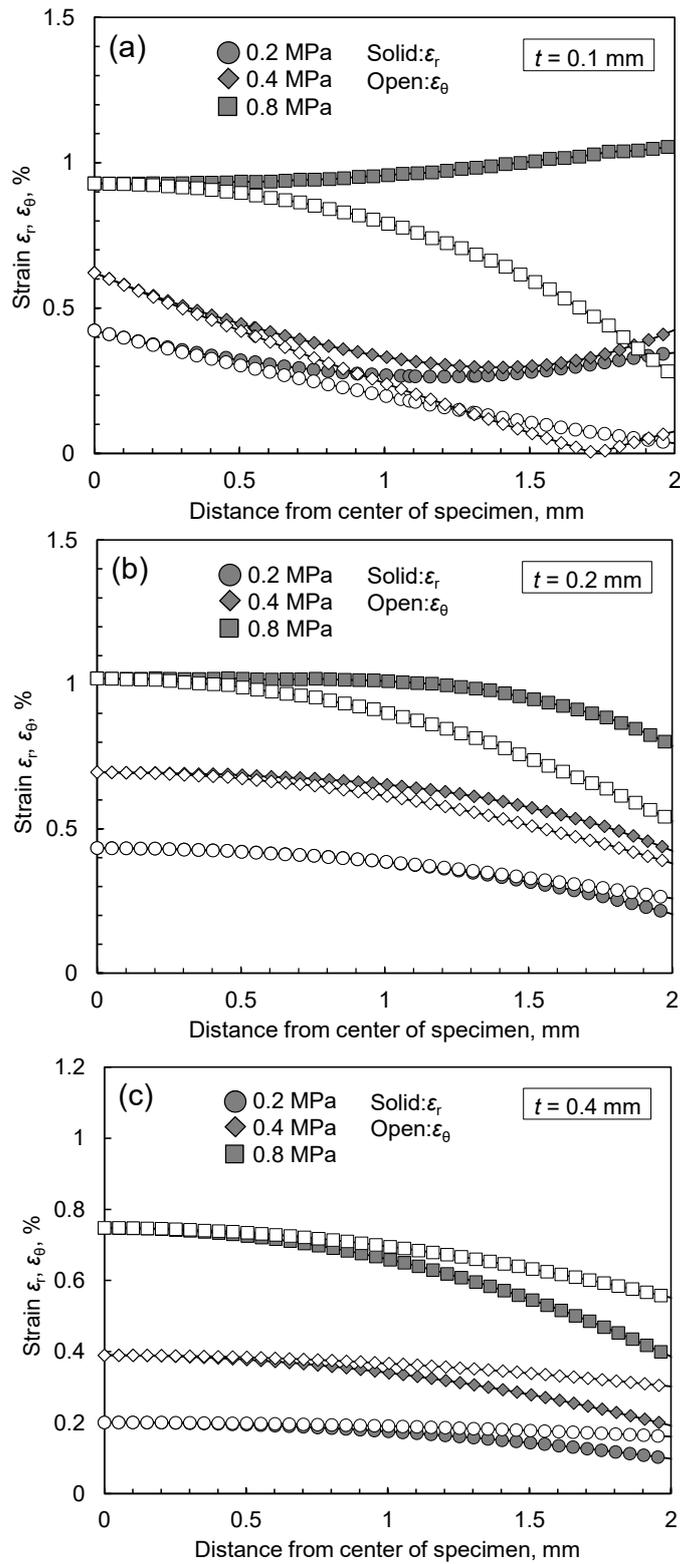


図5-3. 試験片半径方向の主ひずみ分布

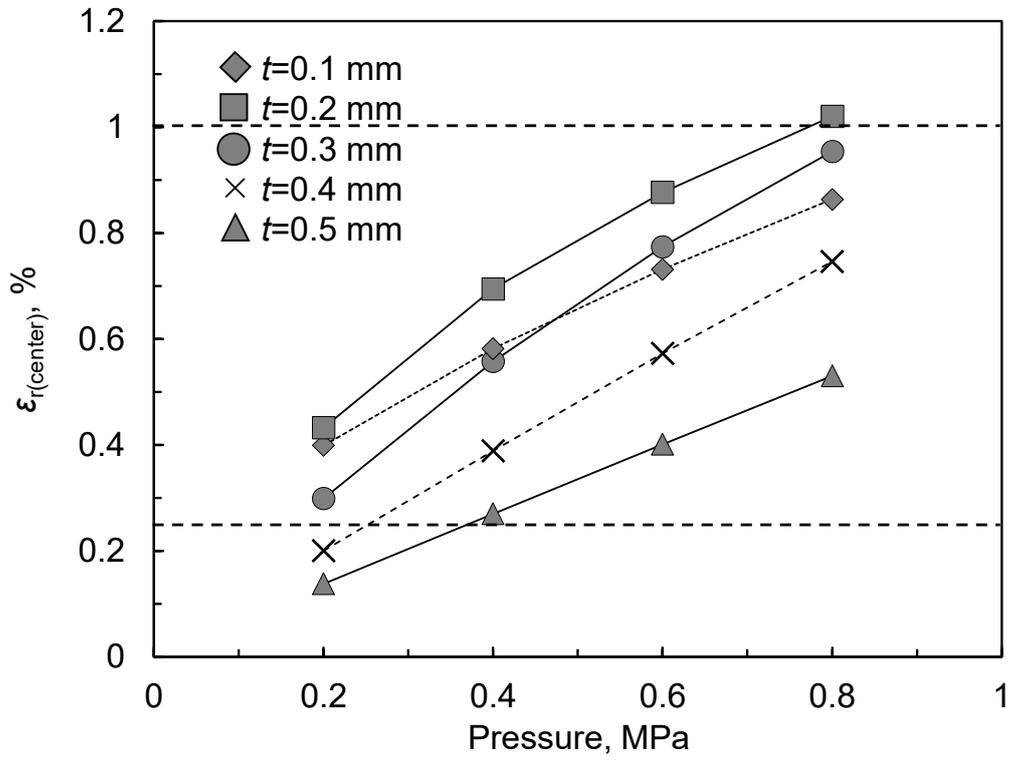


図5-4. 圧力と試験片の厚さが試験片中心のひずみに及ぼす影響

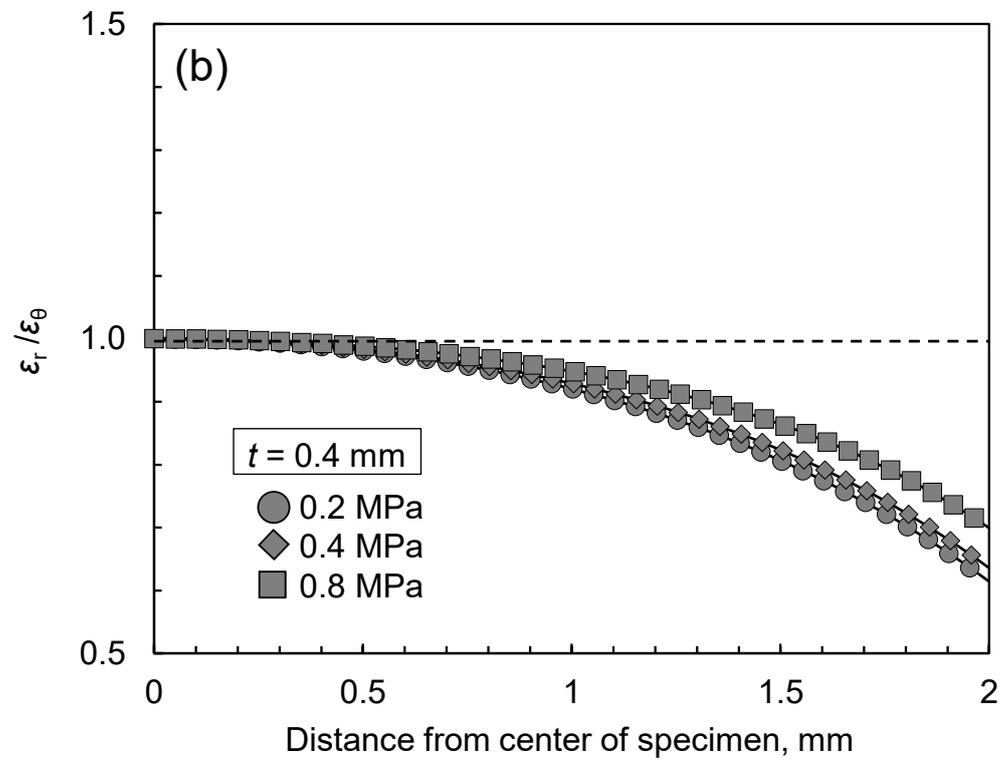
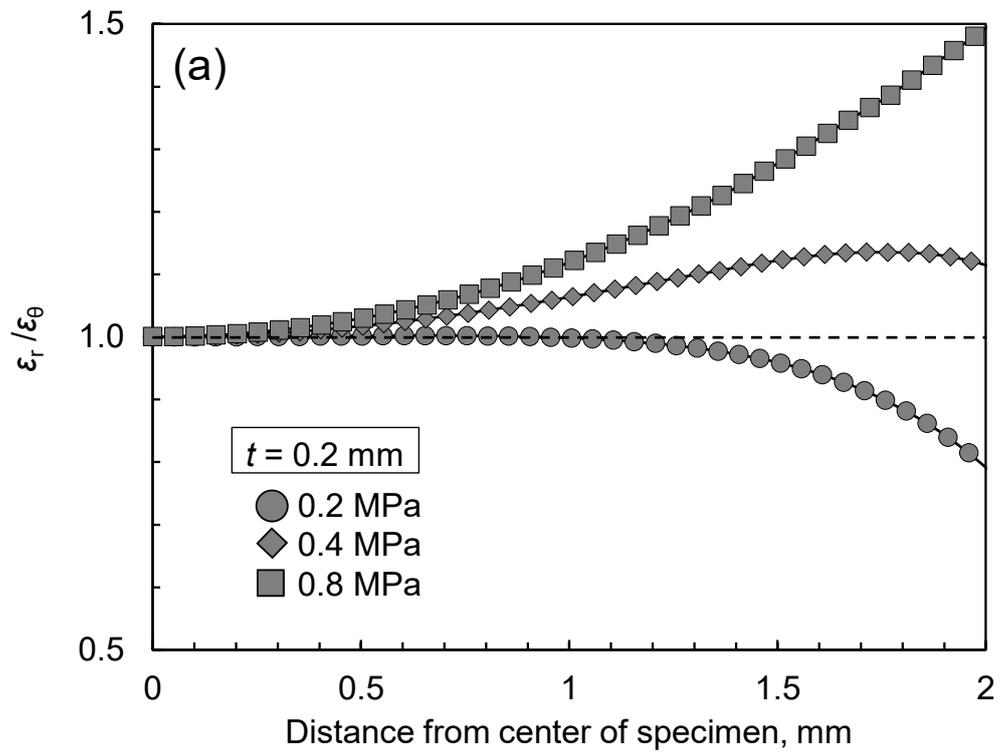


図5-5. 試験片半径方向の主ひずみ比分布

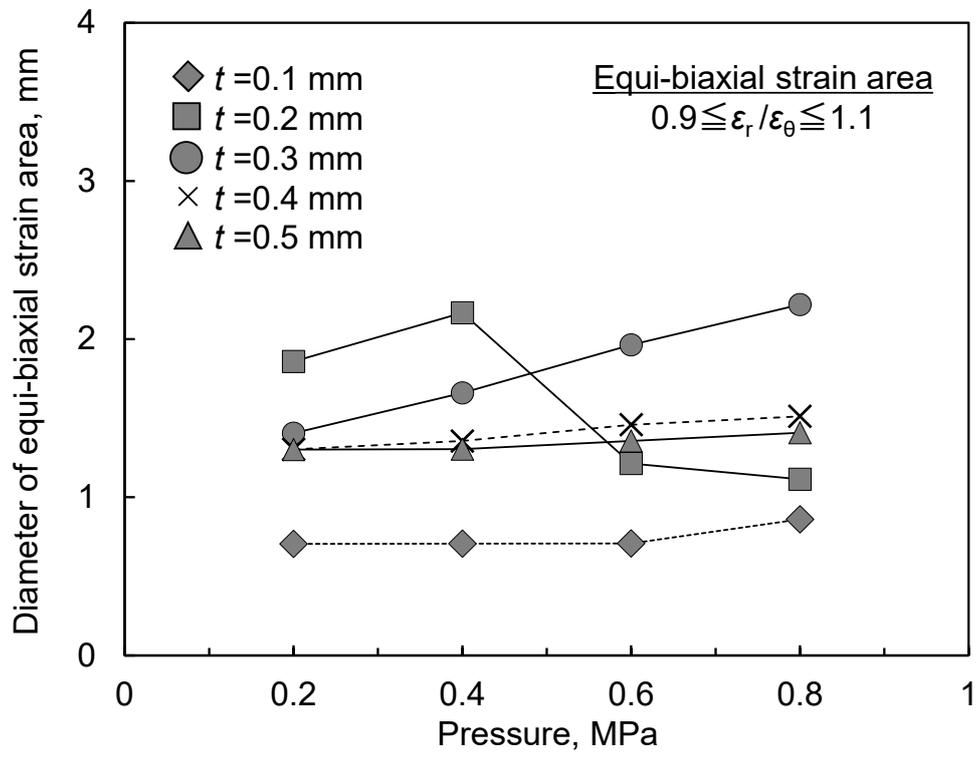


図5-6. 等二軸ひずみ領域の直径に対する圧力と試験片の厚さの影響

5.2.2 微小ディスク曲げ疲労試験機の開発

試作した試験容器の外観写真と内部構造に加え、微小ディスク試験片のOリング支持の様子を図5-7に示す。試験片の上下のみならず、試験片の側面（周囲）にもOリングを設置し試験片の水平方向のずれを防止している。熱電対は治具に開けた穴に挿入し、試験片近傍の温度を測定できる。試験片下側の空気圧室にはダミーゲージを置くためのスペースを確保し、ひずみゲージのリード線を取り出すためのコネクタを取り付けた。さらに、試験片上側の空気圧室には観察窓を設置しており、試験片表面のその場観察が可能である。また、両空気圧室の側面には圧力計が設置されており、両室の圧力を常時計測している。さらに、試験容器周辺にカートリッジヒータを装着し、空気圧室内の試験片を最大180°Cまで加熱できるようになっている。装置システム図に加え、試験容器周辺と試験装置全体の外観写真を図5-8に示す。エアーは、コンプレッサー (①)、エアーレギュレータ (②)、ソレノイドバルブ (③)、再生熱交換器 (④)、配管ヒータ (⑤)、ソレノイドバルブ (③) を順に通過した後、カートリッジヒータ (⑦) で昇温された試験容器 (⑥) に送り込まれる。両空気圧室に接続しているソレノイドバルブ (③) の開閉を制御盤 (⑧) でコントロールすることによって、試験片両面に所定の交番圧力を負荷することができる。現状では、最大試験圧力0.75 MPa、最大周波数4 Hzでの試験が可能である。室温における予備実験には、エポキシ樹脂で作製した直径8 mm、板厚0.3 mmの微小ディスク試験片を用いた。ひずみゲージは試験片の下面に接着剤を用いて貼付した (図5-9)。最大圧力0.6 MPa、周波数2 Hzの試験条件下で測定された上側空気圧室の圧力と試験片下面のひずみを示したものが図5-10である。2, 4, 6サイクル目は後述するデジタル画像相関 (DIC: Digital Image Correlation) 法によるひずみ測定のためデータが取得できていない。そのため、同図には1, 3, 5サイクル目の結果のみを表示している。減圧時のひずみが加圧時のひずみに比べ幾分小さくなっているものの、ゲージ出力が圧力変化に追従しているのが確認できる。

加えて、ひずみゲージ以外のひずみ測定の可能性を検討するため、DIC法の適用を試みた。変形を追跡するためのランダム模様を施した試験片上面を、観察窓を通してCCDカメラ (最大解像度1624×1224 pixel, 画素密度80×80 pixel/mm²) 2台で観察した。画像の記録は、両空気圧室にそれぞれ圧力を負荷した際に試験を一時停止することによって行った。市販のソフトウェアVic-3D (Correlated solution社製) を用いて3次元的な変位分布を同定し、同定された変位場からひずみ分布を算出した。

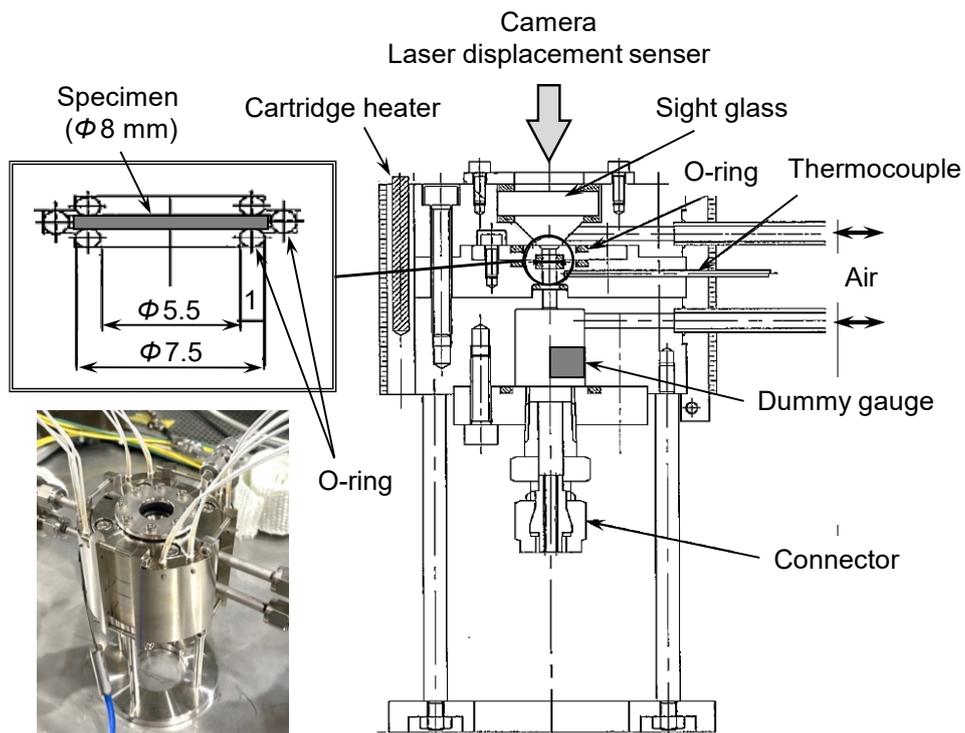


図5-7. 試験容器の外観と内部

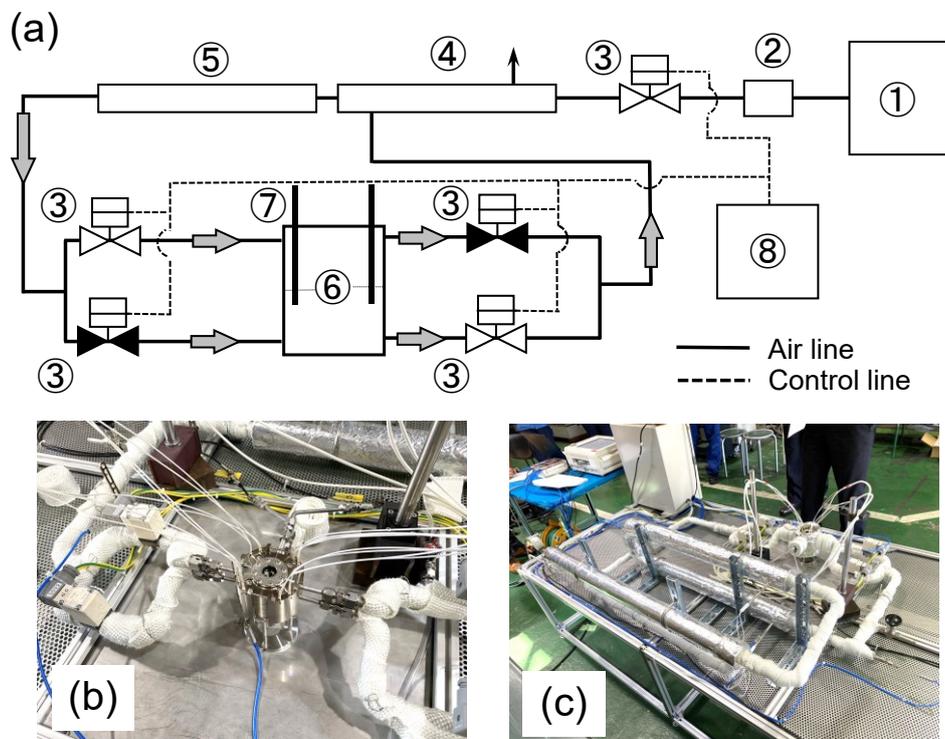


図5-8. 試験装置全体の外観

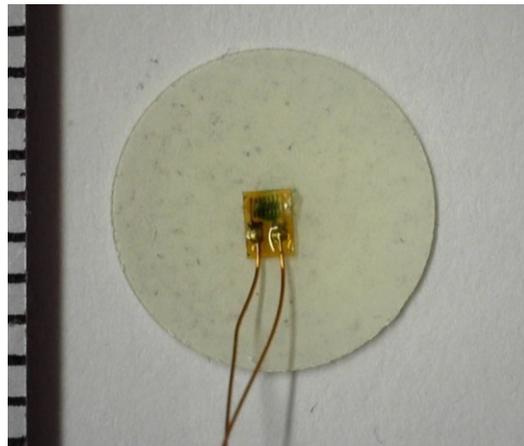


図5-9. ひずみゲージを貼付した試験片

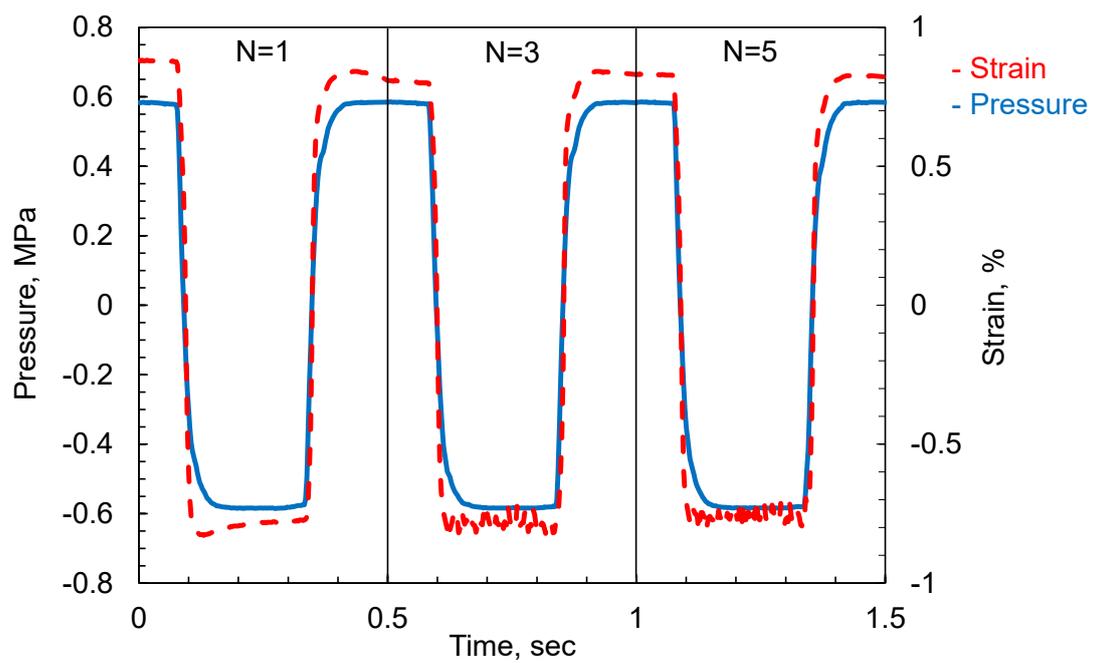


図5-10. 圧力とひずみの変化

5.3 供試材および実験方法

供試材のエポキシ樹脂にはStruers社のEPOFIXを使用した。主剤および硬化剤はそれぞれビスフェノールAジグリシジルエーテル (DGEBA) とトリエチレンテトラアミン (TETA) であり、アミン系のエポキシ樹脂である。主剤と硬化剤を重量比25 : 3で混合攪拌し、内径8 mm のパイプに注いだ。注型後真空脱泡し、24 hの室温静置後パイプから取り出した。注型後のサンプルから直径8 mm, 板厚0.6 mmの微小ディスク試験片を、低速精密切断機を用いてスライスした。その後、#1200, #2400の順序で湿式研磨し、最終的には0.3 μm アルミナバフ研磨によって最終的な板厚を 0.3 ± 0.003 mmとなるように調整した。試験圧力は最大圧力0.35, 0.4, 0.6, 0.7, 0.75 MPaの5水準とし、周波数2 Hz, 室温, 大気中にて試験を行った。加えて、試験温度100, 180 $^{\circ}\text{C}$ の条件でも試験を行った。その際、最大圧力は0.4 MPa, 周波数2Hzで実施した。また、一部の試験片に対しては、エポキシ樹脂系接着剤を用いてひずみゲージ (東京測器製超小型ゲージEFLK-02-11) を貼付し、ひずみを測定しながら試験を実施した。

5.4 実験結果および考察

5.4.1 微小ディスク曲げ疲労試験

試験圧力 0.35, 0.4, 0.6, 0.7 MPaの条件下で測定された圧力を繰返し数に対してプロットしたものが図5-11である。試験片が破壊すると圧力は急激に減少し、もはや試験続行は不可能となった。同図からわかるように、いずれの場合も試験初期は圧力が安定していたが、試験末期になると圧力が徐々に低下する様子が確認された。このような現象はき裂の発生・成長等と関係しているように思われる。ここで0.4 MPaにて、試験片表面にてき裂が確認された地点で途中止め (3896 cycle) をし、試験片表面を確認した(図5-12(a))。その後、試験停止まで実施し試験片表面を観察した結果を図5-12(b)に表す。観察結果より、試験片中心部を通過するき裂が発生したのち、き裂が円周に進展し一部が脱落することがわかる。本研究では、圧力が設定値から10%低下した繰返し数を疲労寿命(破断繰返し数)と定義した。

試験温度RT, 100°C, 180°Cの条件下で試験を行った試験後の試験片外観を図5-13に示す。RTでは試験片中心を通る十文字上のき裂が確認されたことに対し、100°Cでは、試験片中心を通る一文字状のき裂と若干の変形がみられ、180°Cでは、試験片中心を貫通するような破壊が見られた。これらのことから、試験温度の上昇につれ、より延性的な破壊形態がみられることがわかる。破断サイクル数はそれぞれ、11194 cycles, 18 cycles, 180°Cでの試験は試験負荷直後に破断しており、試験温度が上昇するにつれ破断サイクル数が減少した。なお、今回用いたエポキシ樹脂は後硬化処理を行っていないことからガラス転位温度が低いことからこのような顕著な破断サイクル数、破壊形態の違いが確認できたと考えられる。

得られた疲労寿命を試験圧力に対してプロットしたものを図5-14に示す。試験圧力の増加とともに疲労寿命も単調に減少している。また、いずれの圧力においてもすべて試験片中心部を通過するき裂が発生していることが確認された。

試験圧力0.7 MPaでの試験後にSEMを用いて試験片断面を観察した。得られたSEM像を図5-15に示す。図5-15(a)より試験片中心部から側面に向かってき裂が進展していることが確認できる。また、試験片中心を拡大した図5-15(b)では他の試験方法⁶⁾で行われたエポキシ樹脂の疲労破壊にも見られるき裂の起点と思われる箇所がみられ、その周辺には平滑領域と思われる領域が確認できた。加えて、図5-15(c)にはストライゼーションと思われる縞模様が確認されたことから、試験片の両面からき裂が発生していると思われる。これらのことから試験片中心よりき裂が発生し進展していると考えられる。

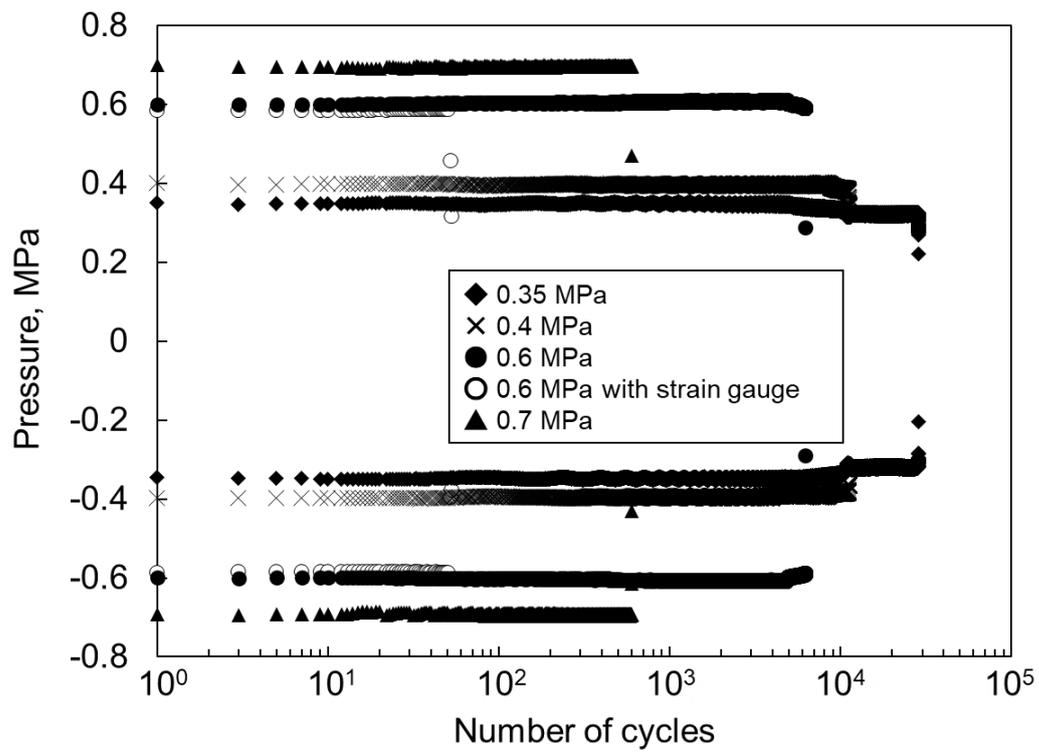


図5-11. 試験圧力とサイクル数

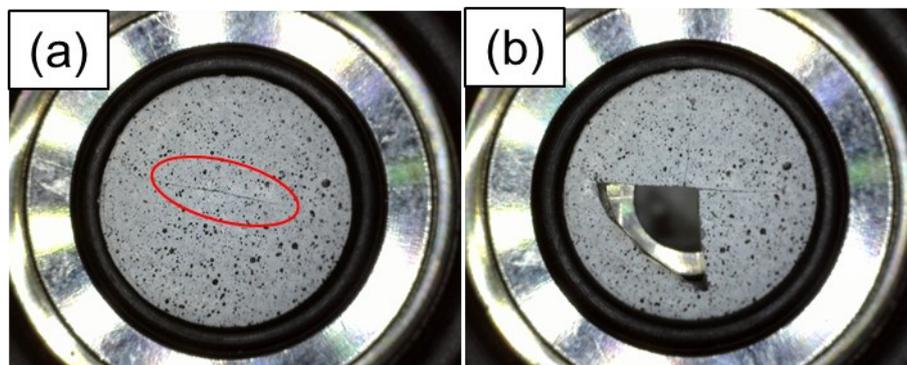


図5-12. 試験片表面の外観

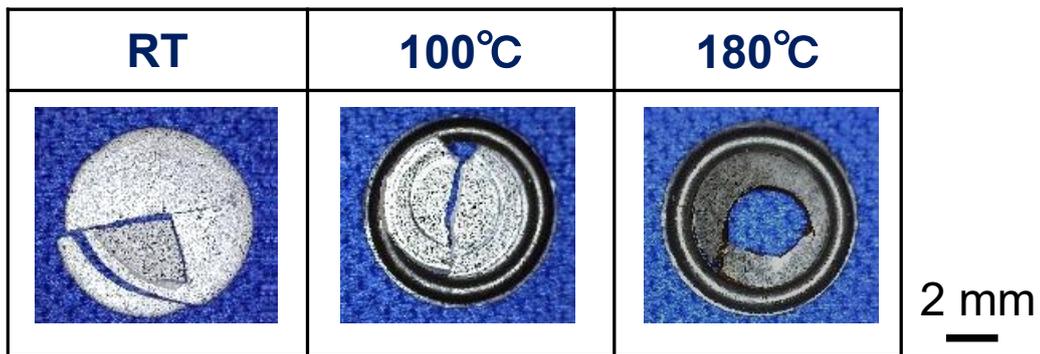


図5-13. 試験温度の異なる試験後の試験片外観

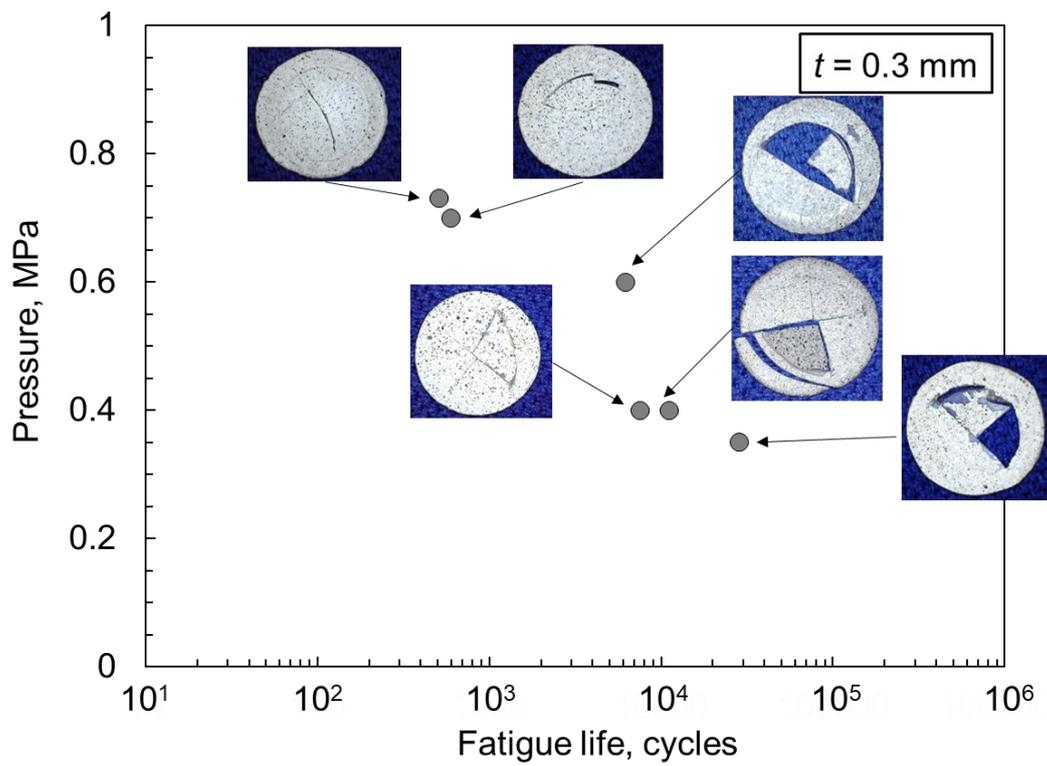


図5-14. 試験条件と破断サイクル数の関係

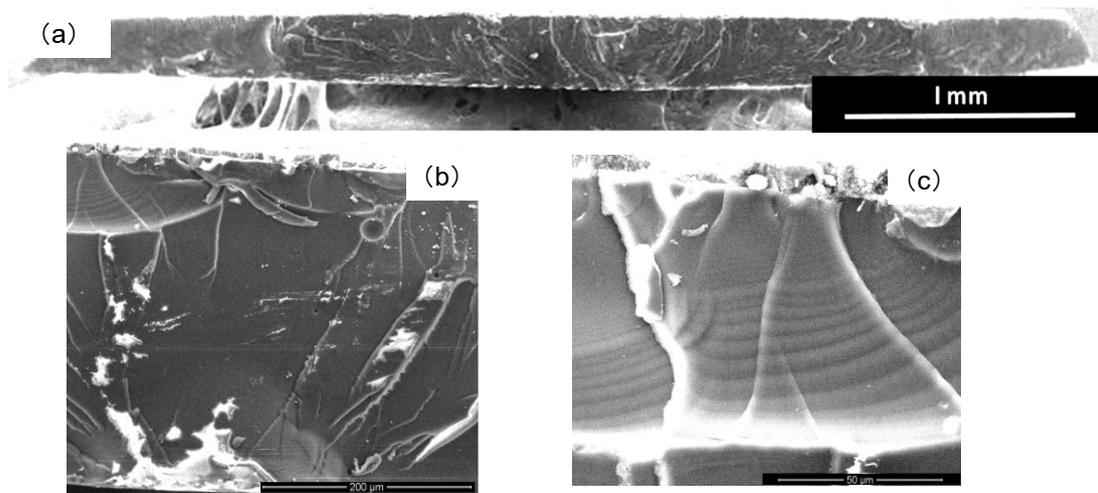


図5-15. 試験後試験片断面のSEM像

5.4.2 ひずみ測定および疲労強度評価

標準の疲労試験結果と比較するためには疲労寿命をひずみで整理する必要があることから、本研究ではひずみゲージによるひずみ測定を試みた。0.6MPaで測定されたひずみゲージを貼付した試験とひずみゲージ無しでの試験結果を、圧力を繰返し数に対してプロットし図5-16に示す。ひずみゲージを貼付しない場合の疲労寿命が6197サイクルであったのに対して、ひずみゲージを貼付することによって疲労寿命が53サイクルとおよそ1/100程度にまで大きく減少した。それぞれの試験後の試験片外観を示したものが図5-17である。DIC法によるひずみ分布のその場測定も併せて実施したため、試験片表面には変形を追跡するためのランダム模様を施してある。ひずみゲージを貼付しない場合（図5-17(a)）、他の試験条件と同様に、中心部で試験片を二分割するようにき裂が発生・進展した後、クランプ部近傍に沿って円周上に破壊が生じていた。他方、ひずみゲージを貼付した試験片では、試験片中央部が欠落するような破壊形態となっており（図5-17(b)）、ひずみゲージ周辺が破壊の起点となっているようにみえた。これはひずみゲージの接着部が応力集中源になっているなどの可能性が考えられるが、試験片が0.3mmと薄く、ひずみゲージのベースや接着剤も同じ樹脂系材料であることから、ひずみゲージ貼付は試験片の変形特性にも大きく影響しているものと推察される。この結果から、ひずみゲージを用いたひずみの測定は好ましくなく、他の方法を用いる必要がある。

そこでひずみゲージを用いないひずみ測定としてDIC解析を試みた。今回用いたエポキシ樹脂とは異なるエポキシ樹脂を供試材に用いて試験圧力0.45 MPa、周波数2 Hz、室温にてひずみゲージを貼付し試験を行った。その結果をひずみゲージから出力されたひずみの値とDIC解析結果で得られた主ひずみ ε_{yy} をサイクル数に対してプロットし図5-18に示す。若干DIC解析結果で得られた値が低くなっているが概ね両測定方法ともに同程度のひずみの値が得られた。この結果から、DIC解析を用いたひずみの測定は有用であると考えられる。

今回の試験は多軸試験であることから、ひずみの値は相当ひずみを用いることが妥当であると考えられる。試験圧力0.4 MPaの2サイクル目、101サイクル目、1001サイクル目のDIC解析コンター図を一例として図5-19に示す（負荷方向は紙面手前）。z軸の変位分布は、いずれのサイクル数においても試験片中央でもっとも高くなっており、これは試験片中心で変形が最も大きくなっていることが反映された結果である。

一方、ひずみ分布においては、z方向の変位が最も高く、最も変形が生じていると思われる試験片中心部にて、最も低い値となった。理由については不明であり得られた結果が正しい可能性もあるが、キャリブレーションの精度の向上やサブセット領域をより小さくするなどの改善することでより精度の良い解析を行い解析精度を改善する必要があると考えられる。

解析方法にまだ課題があるが今回はz方向の変位が最も高くなる箇所のミーゼスひずみを用いて試験結果の整理を行った。その結果を図5-20に示す。参考のため、文献の値

もプロットしてあるが供試材の違いや試験方法の違いなどがあることから直接比較することはできないが同程度のひずみの値となった。

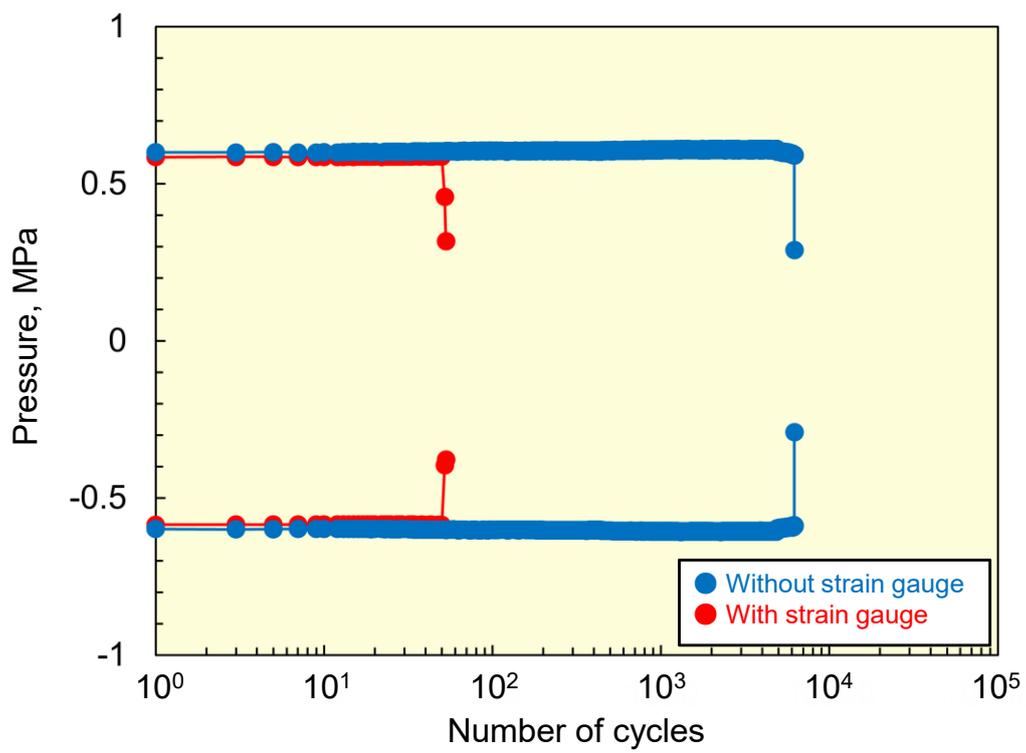


図5-16. 圧力と繰り返し数の関係

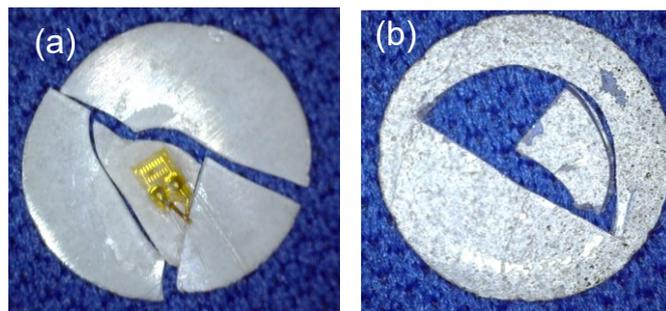


図5-17. 試験後の試験片外観

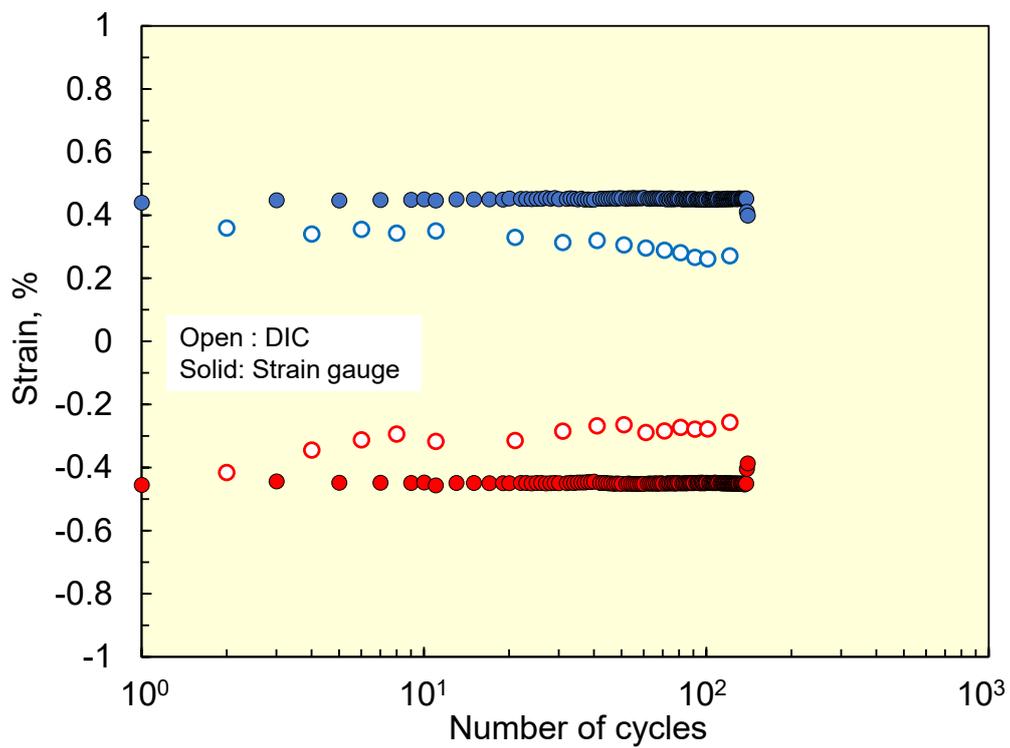


図5-18. ひずみゲージ出力とDIC解析結果の比較

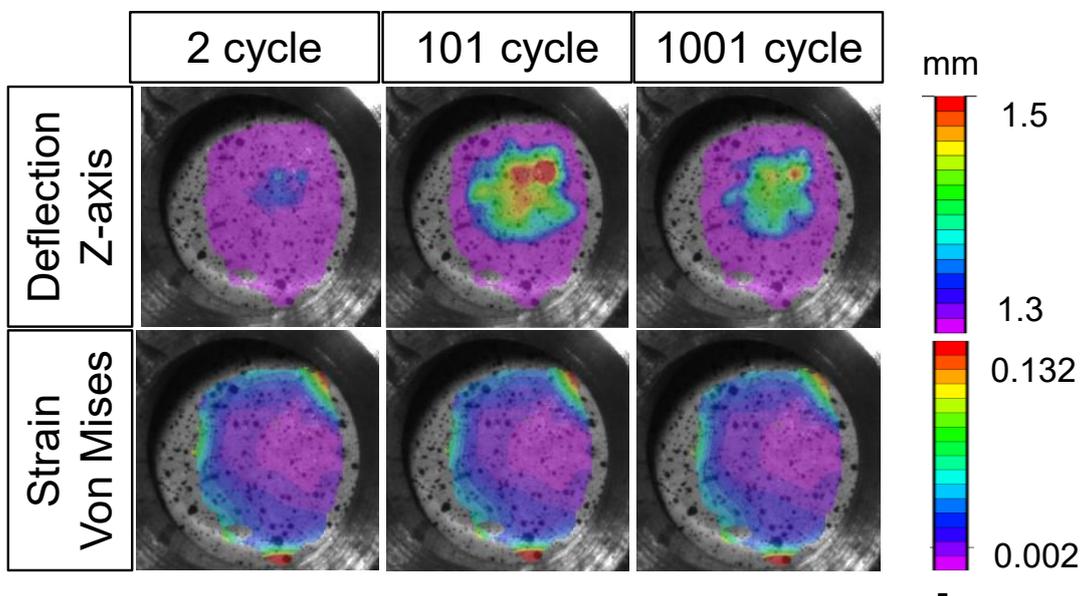


図5-19. DIC解析結果のコンター図

5.5 まとめ

新たに試験装置を開発し、開発した試験装置を用いて微小ディスク曲げ疲労試験を行い、疲労寿命に及ぼす最大圧力やひずみゲージ貼付の影響等についても調べた。得られた知見をまとめて以下に示す。

1. 試験装置開発は、有限要素解析に基づき試験片板厚を 0.3~0.4mm と決定した。
2. Oリングを用いた試験片の円周支持, 空気を圧力媒体とした負荷方法により, 180°C 級微小ディスク曲げ疲労試験が可能な試験装置を開発した。
3. エポキシ樹脂を用いた微小曲げ疲労試験を行った結果, 負荷圧力・試験温度の上昇に伴い, 破断サイクルは減少するという試験結果が得られた。また, 試験温度の上昇に伴いより延性的な破壊形態が確認された。
4. 中断試験や SEM を用いた破面観察結果より, き裂は試験片中央部より発生していると考えられる。一方, ひずみゲージを貼付すると接着剤端部が破壊の起点となり, 疲労寿命が大幅に減少した。このことからひずみゲージを用いたひずみ計測は好ましくないと考えられる。
5. デジタル画像相関 (DIC) 法によって得られたひずみはひずみゲージの結果と比較的一致した。DIC 解析を用いたひずみの測定は有用であると考えられる。

参考文献

- 1) S. Komazaki, R. Jojima, N. Muraoka, S. Nogami, M. Kamaya, C. Hisaka, M. Fujiwara and Akito Nitta, “Development of small bulge fatigue testing technique using small disk-type specimen”, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol.85, No.9, pp.662-669 (2020).
- 2) S. Komazaki, K. Egami, M. Kamaya, C. Hisaka and A. Nitta, “Application of SBF Test to Fatigue Damage Assessment of Type 316 Steel”, *Materials Performance and Characterization*, Vol. 11 Issue 3 (2022).
- 3) H. Kishi and S. Matsuda, “Fatigue of Epoxy Resins”, *Journal of Network Polymer*, Vol.31, Issue 3, pp.125-133 (2010).
- 4) H. Kakiuchi, “Recent Progress in Epoxy Resins”, *Japan Thermosetting Plastic Industry Association*, Vol. 15, Issue 3, pp. 149-173 (1994).
- 5) Y. Yamaguchi, S. Sato, J. Hamamoto, K. Hashimoto and Y. Kohyama, “Torsional Fatigue Properties of Engineering Plastics”, *Journal of the Society of Materials Science*, Vol.36, Issue 401, pp.153-159 (1987).
- 6) J. Chevalier, X.P. Morelle, P.P. Camanho, F. Lani and T. Pardoen, “On a unique fracture micromechanism for highly cross-linked epoxy resins”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.122, pp. 502–519 (2019).

第6章 結論

本研究で得られた知見を下記に記す。

第3章では、エポキシ樹脂の変形・強度・破壊特性評価へのSP試験法の適用性に関する基礎的検討を行った。具体的には、エポキシ樹脂を対象に異なる押込み速度でSP試験を実施し、計測された荷重－変位曲線から降伏強さ、引張強さ、伸びを推定するとともに、試験後の破壊形態を観察し、SP変形・強度・破壊特性に及ぼす負荷速度の影響について調査した。その結果、押込み速度が比較的小さい場合は大きく変形し、一文字状き裂が試験片中央部から発生するのに対して、押込み速度が大きくなると変形を伴わずにクランプ部近傍で円周状に脆性的に破壊することがわかった。また、押込み速度の増加とともに強度レベル（降伏強さ、引張強さ）が上昇し、延性（伸び）が低下した。このような押込み速度増加に伴う変形・強度・破壊特性の変化は高分子材料特有の粘弾性特性を反映した結果であると考えられた。

第4章では、先進高温水素機器の余寿命評価へのSP試験法の適用性を検討するため、温度600℃、圧力0.98 MPaの高温水素ガス雰囲気中でSP試験が可能な試験装置を新たに設計・製作した。その後、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304を対象に、温度600℃、圧力0.12 MPaにてSP試験とSPクリープ試験を実施し、変形・破壊特性に及ぼす高温水素ガス雰囲気の影響に関する基礎的検討を行った。加えて、同一ロット材で報告されている水素ガス雰囲気中単軸引張およびクリープ試験結果との関係について調査した。SP試験の結果、室温においてはアルゴンガス雰囲気中に比べ水素ガス雰囲気中のほうが最大荷重とそのときの変位は幾分小さかった。反対に、600℃では水素ガス雰囲気中の最大荷重とそのときの変位はアルゴンガス雰囲気中に比べわずかに大きくなった。また、SP試験の結果に基づいて推定したアルゴンおよび水素ガス雰囲気中の0.2%耐力と引張強さは、引張試験で得られたものと良く一致していた。SPクリープ試験の結果、水素ガス雰囲気中のほうがアルゴンガス雰囲気中に比べ変形が助長されクリープ破断時間が幾分短くなった。また、相当破壊ひずみ（破断延性）は試験荷重の低下とともに減少する傾向にあり、ひずみはアルゴンガス雰囲気中に比べ水素ガス雰囲気中のほうがわずかに高かった。欧州推奨の方法で算出した F/σ 値には環境の影響がほとんど現れなかったのに対して、実験的に求めた F/σ 値はアルゴン雰囲気中と水素雰囲気中で大きく異なり、前者のほうが大きな値となった。また荷重の増加とともに F/σ 値が大きくなった。これらは、破断延性が増すことと対応していると考えられる。

第5章では、新たに開発した試験装置を開発し、開発した試験装置を用いて微小ディスク曲げ疲労試験を行い、疲労寿命に及ぼす最大圧力やひずみゲージ貼

付の影響等について調査した。有限要素解析に基づき試験片板厚を決定し、Oリングを用いた試験片の円周支持，空気を圧力媒体とした負荷方法により，180℃級微小ディスク曲げ疲労試験が可能な試験装置を開発した。新たに開発した微小ディスク曲げ疲労試験装置において，ひずみゲージの出力が圧力変化に追従するのを改めて確認した。開発した試験装置を用いて実験を行った結果，負荷圧力の増加とともに疲労寿命も単調に減少するという良好な試験結果が得られた。加えて，試験温度の上昇に伴い破断サイクルが減少し，より延性的な破壊形態が確認された。き裂は試験片中心部より発生していると考えられるが，ひずみゲージを貼付すると接着部端部が破壊の起点となってしまいうことが確認された。加えて，ひずみゲージを貼付することにより疲労破壊が早期に生じてしまうことが明らかになった。このことからひずみゲージを用いたひずみ計測は好ましくないと考えられる。デジタル画像相関（DIC）法によって得られたひずみはひずみゲージの結果と比較的一致した。この結果からDIC解析を用いたひずみの測定は有用であると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご指導ご鞭撻を賜りました。心より感謝申し上げます。

まず、研究全体を通じて格別のご指導激励を賜りました指導教官の鹿児島大学 駒崎 慎一 教授に、心より深く感謝の意を表したいと思います。

また、同学科教授 佐藤 紘一 先生、並びに同学科准教授 小金丸 正明 先生には、本論文の作成にあたり、副査として適切なお助言を賜りましたこと、深く感謝申し上げます。

研究のサポート、備品の発注など、様々な業務をこなしてくださった 堀之内 知美 氏、ともに研究に励み、切磋琢磨し合えた駒崎研究室の学生、卒業生に厚く御礼申し上げます。

第3章では、本研究の遂行にあたり、鹿児島大学 理工学研究科 機械工学専攻 鶴菌 昌範 氏には多大のご協力いただきました。ここに誠意の意を示します。

第4章では、本研究の遂行にあたり、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (WPI-I2CNER) 久保田 祐信 教授には試験装置製作にご協力いただき、加えて有益なディスカッションおよびご指導、ご鞭撻を賜りました。深く感謝申し上げます。

第5章では、本研究遂行にあたり、(株)神戸工業試験場 新田 明人 様、並びに日坂 知明 様には、試験装置製作にご協力していただきました。深く感謝申し上げます。加えて、(株)原子力安全システム研究所 釜谷 昌幸 様には技術的なご指導を賜るとともに課題解決に向けた助言を賜りました。深く感謝申し上げます。また、SBF検討会の皆様には有益なディスカッションおよび丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。

最後に学生生活を経済的、精神的に支えてくれた家族に心より感謝の意を示します。