研 究

エポキシの極低温疲労特性及びその低温照射効果

上 田 真 三・西 嶋 茂 宏・岡 田 東 一

大阪大学工学部原子力工学教室 大阪府吹田市山田上

(1981年1月9日受理)

Low Temperature Fatigue Property and Irradiation Effect
on the Fatigue Behaviors of Epoxy

Shinzoh UETA, Shigehiro NISHIJIMA and Toichi OKADA

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering,
Osaka Univ., Yamadakami, Suita, Osaka

(Received January 9, 1981)

Synopsis:

Fatigue properties of a commercial epoxy have been studied at RT, LNT and LHeT. The low temperature reactor irradiation effects have also been studied at LHeT. Repeated flexural stress with frequency of 2Hz was applied to the samples cured into cylindrical shapes of 4.0 mm diameter and 30 mm length. The samples were in contact with the coolant of liquid helium or liquid nitrogen during the fatigue experiments. Reactor irradiation was performed in Low Temperature Loop of Kyoto University Research Reactor with the fast neutron fluence of about $2.5 \times 10^{16} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ and γ doses of $2.8 \times 10^8 \text{ rad}$.

Normally the design parameters at cryogenic temperatures are apt to be based on the data at RT because the temperature decrease brings higher mechanical strength. However the fatigue strength of this epoxy at LHeT was about a half of that at LNT and was as low as that at RT data. For this reason the fatigue data at LHeT where superconducting magnets are used should be accumulated exactly.

On this experimental result, a similar tendency of the fatigue properties between at LNT and at LHeT was observed in the stress-number of cycles curves represented by normalized stress on ordinate against fatigue life on abscissa with logarithmic scale. It suggests the possibility of the substitution with fatigue data at LNT for that at LHeT.

Low temperature irradiation brought on the epoxy used in this study the decrease of fatigue strength and the increase of scattering of fatigue strength. These results indicate that careful design should be performed in practical use of these organic materials to fusion reactor.

1. 序 論

超電導マグネットは、現在ますます使用分野が広が
りつつあり、なかでも磁場閉じ込め型核融合炉の磁場
発生装置としては不可欠である。この種の装置は核融
合が実用に向けて大型化し、あるいはパルス運転され

る様になるとより複雑な応力下で運転される事になる
だろう。

* 本研究の一部は京都大学原子炉実験所 共 同 利 用
No. 55132, 及び文部省科学研究費 No. 504533に
よってなされたものである。

一般に機械的性質を決定するパラメータの1つに疲労特性がある。これは機械や構造物の使用中に生ずる破壊と関連が深く¹⁾、特にパルスマグネットでは一定周期の強制的応力サイクルで運転されるため、この疲労の効果が顕著である事が予想される。例えば原研の概念設計を参考にすると、その設計ではポロイダルマグネットが約400秒に1回の割合で励磁されている²⁾。そのためこの装置の構成要素は1年間に数万回、将来の融合炉の一生と考えられる20~30年間では 10^6 オーダーの繰り返し応力を受ける事になる。

設計因子としての疲労強度は得られたものの多くが低温における性質の向上を示していたため、従来は室温での試験結果を低温の場合に適用する事で満足されていた^{3,4)}。しかし有機構造材等においては引張りや曲げの試験で、温度低下が必ずしも強度の増加を意味していない結果が報告されている⁵⁾。このため極低温における材料試験結果のデータ蓄積が必要であるが、残念ながら現在の所、超電導マグネットの使用される液体ヘリウム温度付近での疲労試験のデータは少く^{6,7)}、特に原子炉環境である照射の効果について論じた報告は皆無である。

通常有機絶縁材に関しては、機械的クラックの導入

が電気絶縁材の致命的な劣化をもたらすとされている⁸⁾。それ故本研究の目的は、機械的性質、特にクラックの挙動に関係の深い疲労破壊の重要性に着目し、材料の液体ヘリウム温度における疲労特性のデータを集積し、その温度依存性によるスケーリング則、及び照射効果について検討する事である。

2. 実験及び結果

2.1 試料

試料として、現在小型超電導マグネットの絶縁材または含浸材として用いられているエポキシ樹脂(6861-1)を用いた。主剤はビスフェノールA(6861-2)、硬化剤はTi系のアミン錯化合物(8879-2)、さらに少量のフェニルグリシジルエーテルを可撓性付与剤として含んでいる。

硬化条件は、150°Cで12時間であり、その後室温まで自然降温した。試料は直径4.0mm、長さ30mmの円柱状に成形され、硬化後試験時まで乾燥状態のまま5°Cで約1ヶ月のコンディショニングを行った。

2.2 照射

試料は京都大学研究用原子炉の低温照射装置にて照射された。照射時間は約28時間、照射中の試料温度は

(B)

Fig. 1 (A) Apparatus for cryogenic temperatures and (B) configuration of sample in this flexural test.

27 K以下、照射量は以下の如く概算された。

速中性子 ($E_n > 1.0 \text{ MeV}$) $\cdots 2.5 \times 10^{16} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$

熱中性子 $\cdots 2.0 \times 10^{17} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$

γ 線 $\cdots 2.8 \times 10^8 \text{ rad}$

照射後、試料を直ちに液体窒素中に取り出して保存し、試験に際してはそのまま温度を上げる事なく液体ヘリウム温度まで冷却した。

2.3 静的曲げ試験

疲労試験に先立つ基礎データを得るため、静的曲げ試験を行った。Fig. 1(A)の装置を用い、(B)の応力状態であった。20 mmのスパンと丁度その中央に当るポンチとからなる三点曲げである。応力を加えるためにテンシロン型万能試験機 (UTM-1) を用いた。

Fig. 2はこの三点曲げによる液体窒素温度での破断強度の変形速度依存性のグラフである。比較的遅い変形速度では破断強度はほぼ一定で、荷重値としては約39 kgであったが、変形速度10 mm/min付近で急激な低下がみられる。またそれ以上の変形速度では速度の上昇するのに従って強度が徐々に低下している。この破断強度の急激な低下はすでに報告されており、高分子材料の応力緩和機構のもたらす応力緩和時間と変形速度の相関として説明されている⁹⁾。この結果をもとに、比較的遅い変形速度、2 mm/minにおける曲げ試験を“静的曲げ試験”とした。

Fig. 2 Deformation rate dependence of breaking load at LNT.

Fig. 3は、室温 (RT)、液体窒素温度 (LNT)、液体ヘリウム温度 (LHeT) での未照射試料、及び液体ヘリウム温度での照射試料 (LHeT-irrad.) の静的曲げ試験の変形量—荷重線図である。RT では試料は降伏点を示し、直後に破断した。LHeT, LNT では降伏点

Fig. 3 Typical load—displacement curves obtained with deformation rate of 2 mm/min.

を示さず、また温度の低下と共に弾性率が大きくなっている。しかし破断強度は温度が低い程増加するのではなく、LNT で最大である。そして同じ LHeT でも照射により破断点における荷重は22 kg から12 kg へ、変形量は0.75 mm から0.58 mm へと減少し、弾性率は約70%に低下している。これは原子炉照射により高分子主鎖の切断が主に起ったためであると考えられる^{10, 11)}。この結果をもとに、静的破断荷重は図中に示してある様に RT; 22 kg, LNT; 39 kg, LHeT; 22 kg, LHeT-irrad.; 12 kg とした。

2.4 疲労試験

試験に際し自作の疲労試験機を用いた。応力波形は Fig. 4であり、応力周波数2 Hz の片振りの三点曲げを用いた。静的曲げ試験と同じく、Fig. 1(A)の装置を使用し、(B)の様に試料に応力を加えた。波形は正確な正弦波を描いていないが、その最大値をもって応力振幅

Fig. 4 Shape of the load cycles in fatigue test.

とした。

Fig. 5は、RT, LNT, LHeT での疲労試験の結果である。この結果は、個々のデータポイントを近似する図中の実直線に従って2つの領域に分けて考えられる。まず第一の領域は直線が斜めの部分である。この直線は、応力振幅を S 、疲労寿命を N とした場合の

$$S = A - M \log N \tag{1}$$

の関数形によって近似したもので、 S が N に対し対数的に変化すると仮定している。(1)式は、いくつかの提唱されている疲労特性の近似式のうちの1つであり、 A と M は定数である¹²⁾。第二の領域は実線が水平な部分で疲労限度の存在を表わしている。疲労挙動について把握しておかねばならない応力繰返し数の上限は、その材料の使用される目的によって異なり、ここでは序論でも述べた概念の設計を参考にして 10^6 回を採用した。この時 10^6 回の疲労を受けた後にも破断しなかった試料は、肉眼による検査では試験前の試料と比べ、クラック等、何等の変化も認められなかった。

Fig. 5 Stress-number of cycles curves for bisphenol-A epoxy resin (6861-1).

Table 1 は疲労特性を決定する(1)式のパラメーター A , M , と疲労限度の荷重値、及び S と N の関連性の程度を数量的に示す相関係数の値である。相関係数について検定を行った所、有意水準 0.5% 以内でデータと(1)式との相関が認められた。これはデータの指数回帰が可能であり、(1)式が近似式として適当であることを示している。 A の値は1回の応力を受けた時、試料が破断する荷重値に相当し、静的破断荷重とは一致していない。これは装置が数100 mm/min のかなり高速の変形速度で運転されるために起る先に述べた破断強度の変形速度依存性のためである (Fig. 2参照)。 M の値は応力振幅の変化が、破壊に至るまでの応力繰返し数に及ぼす応力振幅の変化の割合である。疲労特性と温

Table 1 Fatigue parameters at different temperatures

Temperature	$S = A - M \log N$			Fatigue limit
	A	M	Correlation coefficient	
LHeT	(kg) 18.4	1.60	-0.97	(kg) 11.9
LNT	32.8	3.14	-0.87	22.8
RT	16.3	2.06	-0.80	5.9

度変化との関連は見えてくる事ができなかったが、Fig. 5から静的破断荷重の大きい場合、疲労強度も大きくなっている事がわかる。

ここで破壊までの繰返し荷重の代りに次式で定義される規格化応力 (疲労強度比) を用いる。

規格化応力 = $\frac{\text{破壊までの繰返し荷重}}{\text{静的破断荷重}}$

Fig. 6 は規格化応力を用いて疲労特性を表現し直したものである。この場合も (1) 式は近似式として適用され、その際の諸値を Table 2 に示す。この時、LHeT, LNT の低温での試験結果は RT のそれに比べて明らかな相似性を示している。 A の値は LHeT と LNT ではほぼ一致しており、 M の値は温度低下に従って減少している。規格化応力を用いた時の疲労特性は LHeT

Fig. 6 Normalized stress-number of cycles curves: (Normalized stress, %) = (repeated load, kg)/(static breaking load, kg) × 100.

Table 2 Fatigue parameters based on normalized stress

Temperature	$S = A - M \log N$			Fatigue limit
	A	M	Correlation coefficient	
LHeT	(%) 83.7	7.27	-0.97	(%) 54
LNT	84.1	8.05	-0.87	58
RT	73.9	9.36	-0.80	27

と LNT ではほぼ等しいことから、各温度での静的破断荷重値を正確に測定し、その比を LNT での破壊までの繰返し応力に掛け合わせれば LHeT での疲労特性がわかるわけである。LHeT での材料試験は LNT の場合に比べ多くの困難を伴うため、この事実が確かめられた場合、疲労試験は遙かに迅速かつ安価に行い得るだろう。

Fig. 7 Stress-number of cycles curves of samples before and after irradiation.

2・5 低温照射効果

LHeT における照射、未照射試料の疲労特性を比較したものが Fig. 7 である。この結果を(1)式によって近似すると、未照射試料の場合 Table 1 より

$$S = 18.4 - 1.60 \log N$$

となる。その時の相関係数は -0.97 であり、きわめて高い近似性を示している。同様に(1)式を照射試料に適用すると

$$S = 7.39 - 0.16 \log N$$

となり、この場合の相関係数は -0.13 でほとんど相関がみられない。この様に結果がばらつく、というのは照射による高分子の主鎖の切断や架橋などの効果が試料全体にわたり一様でない事を示している。そのため前もって個々のデータを予測する事は困難な仕事であると考えられる¹⁰⁾。

M の値は照射により 1.60 から 0.16 に一桁減少しており、言い換えれば応力振幅の小さい変化により、破壊までの応力繰返し数が大きく変化する事になる。このため照射試料の疲労特性は未照射試料よりもさらに詳細に調べられるべきであり、今後のデータの蓄積の重要性を示している。

3. 結 論

実用エポキシとして最も普及しているビスフェノール A 系エポキシ樹脂を極低温で疲労試験した結果、以

下の事が分った。

- 1) このエポキシ樹脂の曲げ試験において、破断強度には変形速度依存性がある。このため疲労試験で1回の荷重負荷で破断する強度は静的破断強度と一致しない。この割合は LHeT と LNT ではほぼ等しいが、RT では若干低い値を示す。
- 2) 温度の低下は必ずしも材料の強度の向上を意味しない。このエポキシでは LNT での静的破断荷重は LHeT のそれよりも大きくなっており、また疲労強度も同様である。
- 3) 疲労特性の表現の際、破壊までの繰返し応力のかわりに規格化応力を用いると LHeT と LNT での試験結果は RT でのそれに比べ良く一致している。このことから LHeT での試験結果を LNT のそれから予測し得る可能性がみとれる。

また原子炉で低温照射された試料については次の結論が導かれた。

- 4) $S = A - M \log N$ の関数形による近似の際の相関係数は未照射試料の -0.97 から照射試料の -0.13 へ大きく減少する。これは低温照射によって試料の強度のばらつきが増した事を示している。
- 5) 照射試料の疲労特性は未照射試料の場合と比べ著しく変化する。疲労強度は半分近くに減少し、応力振幅の少しの変化に対し破壊までの応力繰返し数が大きく変る事から、照射試料の疲労特性を詳細に調べる事が重要視される。

最後に、原子炉照射に際し御協力頂いた京大原子炉実験所の吉田博行、中川益夫、跡部紘三、岡田守民の諸氏、並びに関係装置の運転に携った方々に感謝いたします。また液体ヘリウムの供給に御尽力下さった阪大低温センターの山本純也、辻豊、脇坂義美、牧山博美の諸氏に感謝の意を表します。さらに試料を提供して頂いた菱電化成株式会社及び中村立春氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 川田雄一、他編：「材料試験」共立出版（1975）
- 2) 原研、核融合研究部、炉設計研究室：JAERI-M 7200（1977）
- 3) 中沢 一、小林英男訳：「金属疲労の基礎」養賢堂（1975）
- 4) R.D. McCammon, H.M. Rosenberg: Proc. Roy. Soc., A242（1957）203

- 5) B. Fallou: MT-5 Roma (1975) 644
- 6) R.L. Tobler, D.T. Read: J. Comp. Mat., 10 (1976) 32
- 7) E.L. Stone, L.O. El-Marazki, W.C. Young: *Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperature*, ed. A.F. Clark, et al., Plenum Press N.Y. (1979) 283
- 8) D.C. Phillips: AERE-R-8923 (1978)
- 9) S. Nishijima, T. Okada: Cryogenics 20 No. 2 (1980) 86
- 10) S. Nishijima, T. Okada: MT-6 (1977) 1059
- 11) S. Takamura, T. Kato: *Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperature*, ed. A.F. Clark, et al., Plenum Press N.Y. (1979) 155
- 12) 横堀武夫: 「材料強度論」 技報堂 (1955)
- 13) S. Nishijima, S. Ueta, T. Okada: ICMC CERN Topical Conference August 4-5 (1980)