超電導マグネット含浸材（エポキシ樹脂） に対する照射効果の一考察

西 嶋 茂 宏 ・ 岡 田 東 一

大阪大学工学部原子力工学教室 大阪府吹田市字山田上

(1976年12月6日受理)

A Statistical Treatment of LNT Irradiation Effects on Mechanical Properties
of Epoxy Resin for Potting in the Superconducting Magnets

Shigehiro NISHIJIMA and Touichi OKADA

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

(Received Dec. 6, 1976)

Synopsis :

An organic potting material, Epoxy Resin, was exposed to γ -rays at the liquid nitrogen temperature 77K and its mechanical properties such as elastic modulus, breaking stress, and breaking strain, were measured at the same temperature.

The gamma-irradiation exceeding 10^7 R led to small reduction of elastic modulus, which was concluded due to the cleavage of principal chain of polymer. The frequency distribution of the measured values concerning structure-sensitive properties such as breaking stress and/or breaking strain was found not to fit the Gaussian curve after irradiation. This distribution had a tail component in the lower region, which suggested an introduction of "local" weak spots in potting material of the superconducting magnets during operation under irradiation.

1. 緒 言

超電導マグネットには、使用条件によっては電磁力のために線材が動き (Wire Movement), そのため電流劣化現象 (Degradation) が起こる。また励磁する際、励磁を数回～10数回繰り返さなければ設計電流値が達成されないという、いわゆるトレーニング現象が起こる。この原因の一つも Wire Movement であると考えられている¹⁾²⁾。

現在, Wire Movementを抑えるために、超電導マグネットを有機材で含浸したり、ポッティングしたりする方法がとられている。しかし完全に Wire Movementを抑えることができるというわけではなく、含浸材に機械的欠陥が生じると、その箇所に Wire Movementが再び生じ、DegradationやTrainingが起こ

る²⁾。それゆえ、含浸材の機械的欠陥を支配する因子が、Wire Movementを支配すると仮定し、機械的欠陥の支配因子として次のようなものを考えた。

- (i) 弾性係数
- (ii) 破断点応力、破断点ひずみ
- (iii) 熱膨張係数 (膨張係数の差による熱応力)
- (iv) 線材との接着性

さて超電導マグネットの応用は広範囲に及んでいるが、特に核物理への応用、さらには核融合への応用などでは、かなりの放射線を受けるので、マグネットの安全性、安定性に対する放射線の影響を考慮する必要がある。たとえば超電導マグネットが、実用規模の核融合炉で使用された場合、速中性子で 10^{18} n/cm², γ 線で 10^{17} (photons)/cm² (10^8 R) の放射線による照射が考えられ、Streamingや安全係数を考慮すると、

少なくとも速中性子で $10^{20}\text{n}/\text{cm}^2$, γ 線 で $10^{19}\text{r}/\text{cm}^2$ (10^{10}R) の照射を受ける場合を考えておかねばならないだろう³⁾⁴⁾。

マグネットの放射線照射効果については、マグネットの各構成要素に分けた研究が、いくつかなされている⁵⁾⁶⁾。しかし放射線に対して比較的敏感であると思われる有機含浸材に対する照射効果についての研究は非常に少ない。

特に液体ヘリウム温度の照射実験は、多くの試料を検査する必要がある機械的性質の研究においては、非常な困難を伴う。ところが、有機絶縁材料のような物質の種々の性質の温度依存性については、常温と液体窒素温度の変化の結果から、液体ヘリウム温度近くの挙動について、ある程度の予測を立て得る場合がある*。

そこでわれわれは、実用超電導マグネット含浸材について、液体窒素温度で γ 線を照射し、圧縮試験を行ない、この含浸材の低温での機械的性質の変化 (i) (ii) について、統計的に検討したので、その結果を報告する。

2. 試料

試料は実用エポキシ系含浸材 (6861~2) である。この樹脂の主成分はビスフェノールA系の樹脂で、Fig. 1 で示される一般構造式を持ち、エポキシ系樹脂の代表的なものである。n は反応条件によって変化させることができるが、本実験の n は 8~11 程度で、分子量にして平均 3,000~4,000 程度である。(軟化点からの推定) この樹脂を、 150°C で12時間で硬化させ、直径 1 mm 高さ 1.5 mm の円柱状の試料を製作した。なおこの樹脂は、全くの不定形のもので、機械的性質に対する異方性はないと考えてよい。またこの樹脂では、第4級の炭素及び C-O 結合が、放射線に対して不安定であるといわれている⁸⁾。

* たとえば、絶縁材料の熱収縮量の大部分は液体窒素温度にまで冷却される際に生じてしまい、さらに液体ヘリウム温度まで冷却しても、その収縮量はわずかである。したがって、液体窒素温度まで冷却しても亀裂を生じない材料は、液体ヘリウム温度まで冷却される過程で亀裂を生じることはほとんどない⁷⁾。

Fig. 1 The structure formula of Bisphenol-A type Epoxy Resin. The value of "n" is estimated from the second transition point to range from 8 to 11 in the sample used here. The quaternary carbon atoms and oxygen linked bonds in the principal chain are said comparatively unstable both against heat and radiation.

一般にエポキシ樹脂は、含浸材として次のような長所を持っている。

- (1) 比較的低粘度 (フェノール樹脂、不飽和ポリエステルなどに比べて) であるため含浸し易い。
- (2) 硬化剤の選択によって、 $5\sim 150^\circ\text{C}$ の任意の温度ですみやかに硬化する。
- (3) 硬化時の収縮が小さいので内部ひずみが少なく、機械的強度が大である。
- (4) 硬化時において、ガスや水などを発生しないので、含浸する際、気泡やクラックが入りにくい。
- (5) 金属などとの密着性がよく、接着に圧力を必要としない。
- (6) 低温物性が良好である。(特に機械的性質)
- (7) 硬化した樹脂は、すぐれた電気絶縁性を示す。

3. 試験方法

試料は液体窒素に浸漬したまま γ 線を照射し、(それゆえ照射中の酸素の悪い影響はない) 圧縮試験を行なった。圧縮速度は $0.2\text{ mm}/\text{min}$ (ひずみ速度: $0.33/\text{min}$) に統一し、応力ひずみ曲線から破断点応力、破断点ひずみを求めた。試験は各々50個の試験片について実施し、度数折れ線を書き、 γ 線照射による度数折れ線の変化によって、照射効果を評価した。

4. 試験結果及び考察

Fig. 2 に常温と液体窒素温度における、未照射試料の代表的な応力-ひずみ線図を示す。常温で圧縮試験を行なったものは、 $\sim 100\%$ のひずみにおいても破断には至らなかった。一方液体窒素温度で試験したものは、降伏点を過ぎた箇所まで破断に至る。また常温圧縮に比べ弾性係数も大きく、降伏応力も高くなっている。ただし、圧縮試験機の硬さは有限かつ応力依存性があり、また試料の粘性流動のため、応力-ひずみ曲線は弾性限度内でも直線とはならず、緩やかなエス字を描くので、降伏点 (または破断点) までの応力-ひずみ

Fig. 2 Typical stress-strain curves obtained at LNT and RT. The maximum gradient of the solid lines is defined as the apparent elastic modulus (shown by the broken line).

Fig. 3 Typical stress-strain curve of the samples showing extreme embrittlement effect by irradiation.

曲線の一次微分が最大となる点の微分係数を、みかけの弾性係数と定義した。(Fig. 2, Fig. 3 参照)

γ 線照射を行なうと、Fig. 3で示されるような、降伏点を示す以前に破断に至るものが若干現われ、線量が増加すると、このような特性を示すものが増加した。これらは破断点応力、破断点ひずみとも未照射試料と比較すると、極端に小さくなっている。Table 1に線量とこの降伏点を示さないものの割合との関係を示した。

Fig. 4に弾性係数の分布の、 γ 線照射による変化を示してある。適合度検定 (有意水準 0.05)によると、

Fig. 4 Frequency polygon of measured values of elastic modulus.

どの分布もガウス分布とみなすことができる。そして線量が増加するにつれて、分布は弾性係数の小さい方へ移動しているといえる。(Welch の検定)

この2つの照射挙動を考え合わせると、一次結合及び主鎖の切断が起こっていると推定できる。

一般に高分子材料は、長鎖状分子より成り、それらが所々で一次結合の橋かけをしており、他の所では、ファンデルワールス結合のごとき二次結合で結ばれた網状構造をしている。高分子材料の粘弾性は、主にこの二次結合の応力緩和に負うところが多いが、弾性的挙動は一次結合及び主鎖の弾性率に負うところが多い。また限界応力も一次結合や主鎖の強度によって支配される。こういう高分子に放射線が照射された場合、まず考えられるのは、架橋あるいは分子崩壊である。架

Fig. 5 Frequency polygon of measured values of breaking stress. The distribution of measured values of the irradiated samples up to $9.6 \times 10^7 R$ has a tail component which shows a deviation from the Gaussian curve.

Fig. 6 Frequency polygon of measured values of breaking strain. The distribution of measured values of the irradiated samples up to $9.6 \times 10^7 \text{R}$ has a tail component which shows a deviation from the Gaussian curve.

橋型高分子の機械的強度は照射によって増加し、崩壊型高分子のそれは減少するといわれている⁹⁾¹⁰⁾。

従って、線量の増加に伴うみかけの弾性係数の低下と、Fig. 3 のごとき限界応力の劣化を示すものの増加を考え合わせると、主鎖切断が進行していると考えるのが妥当であろう。

Fig. 5 に破断点応力の度数折れ線を、Fig. 6 に破断点ひずみの度数折れ線を示す。適合度検定（有意水準 0.05）によると、破断点応力、破断点ひずみの分布とも照射線量 0R、 $9.6 \times 10^6 \text{R}$ の場合はガウス分布をしているといえるが、 $9.6 \times 10^7 \text{R}$ の場合はもはやガウス分布をしているとはいえない。ガウス分布で近似できる照射量 0R と $9.6 \times 10^6 \text{R}$ の分布を比較する。破断点応力の 2 つの分布には変化は認められない。一方、破断点ひずみの分布では、 $9.6 \times 10^6 \text{R}$ の照射を受けたものの分布は未照射の分布より破断点ひずみの小さい方へ移動している。（Welch の検定）さらに、 $9.6 \times 10^7 \text{R}$ の分布をみると、破断点応力、破断点ひずみとも Mode（最頻値）は $9.6 \times 10^6 \text{R}$ の分布と一致しているが、低い領域に Fig. 3 で示されるような応力-ひずみ曲線を持ち極端な脆化を示すもののため、分布に「裾の成分」が現われ、ガウス分布では近似できない。それゆえ平均値が Mode（最頻値）とかけ離れた値になっている。（Table

1 参照）以上のことから、この樹脂は照射脆化を起すと結論できる。

また、各分布の Mode を比較してみると、その変化は小さい。それゆえ、少数の試験片による検査では、結果が Mode 付近に偏り、「裾の成分」である極端な脆化を示すものを見落とし、変化を過少評価する恐れがある。これは、ある物理量の測定値の分布は、平均値のまわりにガウス分布をするという統計的仮定が、破綻をきたすためである。

弾性係数の小さい樹脂は、低温でのじん性に富むということが報告されている¹¹⁾。しかし照射による弾性係数の低下が、じん性の増加につながるわけではなく、破断点ひずみの低下のため、逆にじん性は低下している。それゆえ、照射による弾性係数の変化はじん性に対してあまり重要でなく、破断点応力、破断点ひずみが大きく影響を与えているといえる。

実際のマグネットに使用された場合、低温であるので、ある箇所に異常部分が発生すると応力集中を起こし、その結果局部的エネルギーの集中を起こし、これが限界値に達した後は、自由エネルギーを減少しながらどんどん成長し全体へ至るという低温脆性を示す¹¹⁾。それゆえ、 10^8R 程度以上の照射を受けると、極端に脆化した箇所が応力集中の核となり、電磁力と熱応力のため局部的な含浸材の破断（または亀裂）が生ずる。そこではもはや Wire Movement を抑えることができず、（ $\sim 10 \mu$ 程度の Wire Movement で電流劣化が起こるといわれている。）その結果、Degradation や Training を再び起こすことになるであろう。

Table 1 Radiation induced change in various parameters concerning mechanical behaviors of Epoxy Resin.

Gamma Dose	0R	$9.6 \times 10^6 \text{R}$	$9.6 \times 10^7 \text{R}$
Fraction of Embrittled Samples	0/50	6/50	17/50
Average Value of Elastic Moduli (kg/mm ²)	211.5	197.4	184.9
Mode of Elastic Moduli (kg/mm ²)	212.0	196.0	188.0
Average Value of Breaking Stress (kg/mm ²)	49.9	49.8	43.5
Mode of Breaking Stress (kg/mm ²)	50.0	50.0	50.0
Average Value of Breaking Strain	0.43	0.38	0.35
Mode of Breaking Strain	0.44	0.39	0.39

Wire Movement を支配すると考えられる含浸材の性質、(i) 弾性係数、(ii) 破断点応力、破断点ひずみ、に及ぼす照射の影響について議論したが、(iii) 熱膨張係数、(iv) 線材との接着性、については放射線の影響は比較的少く、むしろ機械的欠陥(亀裂など)を通して(iii) (iv)へ影響するものと考えられる。

実験は液体窒素温度で行なったが、実際は液体ヘリウム温度付近で使用されるため、いっそうの低温脆性が予想される。それゆえ、照射のための脆化が相乗すると、液体窒素温度の場合よりもクラックが導入されやすくなるものと思われる。

樹脂の機械特性、熱特性、電気特性を改良するのに充てん剤を使用する場合が多い。しかし、含浸材として使用される場合、熱膨張係数のちがいによる内部応力が、(ii) 破断点応力、破断点ひずみに影響を与えることが考えられる。また、熱伝導性を良くするものは、電気絶縁性を犠牲にするし、電気絶縁性を向上させるものは、熱伝導性を悪くするという相反した問題を持っている。さらに、それら複合材における照射効果もまだ明らかにされていない。実用材としては複合材の方が低温物性にすぐれるという報告がある¹²⁾。この方面の研究もさらに進められるべきであろう。

5. 結 言

市販されているエポキシ系樹脂の大部分が主成分として含んでいるビスフェノールA系樹脂に、液体窒素温度で γ 線を照射して圧縮試験を行ない、検討したところ次のことがわかった。

(1) 低温での γ 線照射で、主鎖切断のためと思われる弾性係数の低下が見られた。

(2) 一般に放射線に対して強いといわれるエポキシ系樹脂でも、 $10^7 \sim 10^8$ R 程度の γ 線照射で脆化を起こす。特に、少数ではあるが、降伏点を示さず極端に脆化するものがあられ、線量が増加すると、この数も増加する。そして含浸材として使用された場合、この極端な脆化を示すものが問題になりそうである。

(3) 組織鈍感度である破断点応力、破断点ひずみ

の測定値の分布は、照射線量が増加するとガウス分布で近似できなくなる。一方、組織鈍感度である弾性係数は、線量が増加してもガウス分布はくずれない。それゆえ、弾性係数などの組織鈍感度の測定については、少数試験片による試験でもよいが、組織鈍感度である破断点応力、破断点ひずみなどの測定では、多くの試験片による測定が必要である。

(4) 樹脂の改良を目的とした充てん剤の使用は、違った性質への寄与を充分考慮せねばならない。また複合材としての照射挙動を明らかにする必要がある。

含浸材の放射線照射効果を考える場合、 γ 線照射だけでは不充分なので、現在低温中性子照射実験を計画中である。

終りにあたり、本研究の γ 線照射のために協力していただいた、産業科学研究所の山本保氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) C. Laverick : Cryogenics 5 (1965) 152
- 2) H. Brechna : "Superconducting Magnet Systems" Springer-Berlin (1973)
- 3) G. M. McCracken, S. Blow : CLM-R 120 August (1975)
- 4) J. T. Kriese, D. Steiner : ORNL-TM-4256 (1972)
- 5) H. Ullmaier : Proc. Int. Conc. Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Gatlinburg vol. II (1976) 403
- 6) J. F. Guess, et al : ORNL-TM-5187 (1975)
- 7) 垣内弘, 他 : 「エポキシ樹脂」昭晃堂 (1974)
- 8) 山村昌, 他 : 「超電導ハンドブック」電気学会 (1968)
- 9) O. Sysman, C. D. Bopp : ASTM-STP 208 (1956) 119
- 10) A. Charlesby : "Atomic Radiation and Polymers" Pergamon Press Ltd. England (1960)
- 11) B. Colyer, M. T. Ball, M. P. Campbell : Cryogenics 14 (1974) 281
- 12) G. Hartwing : IEEE Transaction on Magnetics Mag-11 (1975) 536