低熱収縮性のエポキシガラス織物積層材の機械的特性

中西 一能, 岡本 欣司, 北村 章純

新興化学工業㈱ 福井市二宮 2-7-1

(1997年3月21日受理)

Mechanical Properties of Low Thermal Contraction Woven Glass Epoxy Laminates for Cryogenic Use

Kazuyosi NAKANISI, Kinji OKAMOTO and Syojuun KITAMURA

Shinco Chemical Industrial Co., Ltd., 2-7-1, Ninomiya, Fukui 910

(Received March 21, 1997)

Synopsis :

High-glass-content glass fiber-reinforced plastics (GFRPs) have been developed, a commercially available GFRP with a 72 vol% woven E-glass content and another with 74 vol%. The thermal contraction in the laminated direction down to liquid nitrogen temperature was 0.27 and 0.25%, respectively. Compressive modulus at room temperature was 23.6 and 24.8 GPa, respectively. When the glass content of GFRP made of commercially available glass cloth and produced by hot pressing was increased to more than 75 vol%, thermal contraction and Young's modulus were not improved.

Keywords : thermal contraction, compressive modulus, high-glass-content, glass cloth epoxy laminate, cryogenic temperature

1. はじめに

超電導発電機, 核融合装置などの極低温下で運転される超電導マグネットの電氣的, 熱的絶縁材料や構造支持材料として, 高ガラス含有の GFRP が使用されている¹⁾。これらの構造物は通常は常温下で組み立てられ, 極低温まで冷却されて運転されることから, 組立後の静荷重および強磁場による導体の動き・歪みを防止する機械的な高強度と, 冷却しても弛みの生じない低熱収縮の支持物で固定することが重要である²⁾。機械的な高剛性が必要である GFRP として, ガラス織物積層材が使われ³⁾, ガラス繊維の配向方向ではガラス繊維の低収縮性が支配的であるが, 積層方向(ガラスクロス面に対し垂直方向)では, マトリックス樹脂の影響が大きく現れるため, ガラス含有率を高くする方法が試みられている⁴⁾。ここでは, さらに高性能を追求するため可及的に高ガラス含有の織物積層材の製作を検討し, 特性の測定を行った。その結果充分実

用に足る GFRP を工業的にも開発することができたので報告する。

2. 構成の検討

2.1 設 計

超電導マグネットに使われるガラス織物積層材に要求される代表特性として¹⁾, 常温から極低温に降下させたときの積層方向の熱収縮率と圧縮弾性率を工業化されている G-11 と対比で Table 1 に掲げた。熱収縮率は超電導マグネットに使われる金属(ステンレス鋼, 銅)のレベルまで低減させることが必要であり G-11 に較べると熱収縮率は 1/2 以下にすることが目標値となる。一方圧縮弾性率については強磁場での構造支持材料としての役割から約 2 倍に向上させることに目標値を設定した。

極低温用途で使われる G-11CR は G-11 タイプと同じエポキシ樹脂を芳香族アミン硬化剤で硬化したガラス織物積層材で⁵⁾, 体積ガラス繊維含有率が G-11 の

Table 1 Characteristics of composites needed for large superconducting magnets and those of commercially available composites.

	Characteristics for large superconducting magnet		G-11*
Thermal contraction (293→77 K)	Below	0.3%	0.6-0.7 (%)
Compressive modulus in laminated direction at room temperature	Higher than	20 GPa	11-13 (GPa)

* Commercially available.

50% (以後 50 vol% と記す) に対し、G-11CR は 52.5 vol% とされ若干ガラス量が多くなっている。

G-11CR と同じエポキシ樹脂系で目標値を達成するのに必要なガラス繊維含有率を検討した。

2.1.1 圧縮弾性率

簡便的にガラス繊維を一方向配向と考えると、積層方向の弾性率は、Nielsen の修正した Halpin-Tsai 式で得られる⁶⁾。

$$\frac{E_T}{E_r} = \frac{1 + ABV_f}{1 - B\phi V_f} \quad (1)$$

ここに E_T : 複合材料の厚さ方向の弾性率, E_r : マトリックス樹脂の弾性率, V_f : ガラス繊維の体積分率, A : 定数で 0.5。

$$B = \frac{E_f/E_r - 1}{E_f/E_r + A}$$

$$\phi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) V_f$$

E_f : ガラス繊維の弾性率, ϕ_m : ガラス繊維の最大充填分率。

ガラス繊維の断面を真円とし、六方充填とすると $\phi_m = 0.906$ となり (1) 式を V_f で整理し、 E_T を要求される 20 GPa, $E_r = 3.5$ GPa, $E_f = 73$ GPa を代入すると $V_f = 0.75$ が得られた。すなわち厚さ方向の弾性率を 20 GPa まで向上させるには 75 vol% のガラス含有率の材料を開発する必要があることを意味する。通常の複合材料の V_f は約 50 vol% であることを考えると開発には困難が予想される。Table 1 の G-11 の $V_f = 0.5$ を (1) 式に代入すると算出される E_T は 8.5 GPa となるが、実測の E_T は 11~13 GPa で計算値より高くなっており、ガラス繊維を一方向配向と同等に扱えないことが推定される。このことは、G-11 系エポキシ樹脂配合系を使用した場合、 V_f を 75 vol% まで向上させなくても、目標とする圧縮弾性率 20 GPa が得られる可能性があることを示している。しかしながら、一応の目標値を 75 vol% に置くことにし、熱収縮率は複合則で表せるとすると

$$\int_{77}^{293} \alpha_c dt = \{ V_f \alpha_f + (1 - V_f) \alpha_r \} \Delta T \quad (2)$$

ここで、 α_c : 複合材の積層方向の熱膨張係数, α_f, α_r はガラス繊維およびエポキシ樹脂硬化物の熱膨張係数。

低温領域まで熱膨張が直線で変化すると仮定し、 α_f, α_r をそれぞれ $5 \times 10^{-6}/K$ (文献値⁷⁾), $3.8 \times 10^{-5}/K$ (実測値) を代入すると V_f が 73 vol% で目標の 0.3% 以下が達成できることがわかった。圧縮弾性率、熱収縮両者を満足させるためには約 75 vol% の材料の開発が必要であると推測された。

Fig.1 Dependence of thermal contraction on resin content (323→123 K).

2.2 実際の問題

ガラス繊維の場合、ガラス繊維の剛性ゆえに繊維束が重なって交叉する織り目の部分で空隙が生じ、織物を積み重ねても、空隙部分を減少させることは困難であるため、この空隙を埋めるマトリックス樹脂が必要となり最大充填率 (0.906) からずれを生じることになる。また積層材の製作工程で、加熱加圧下でエポキシ樹脂を硬化させるため、あまり樹脂量を低減するとガラス繊維同士の摩擦や座屈切断が生じる。エポキシ樹脂量を変化させて熱収縮量を確認項目として測定するとともに、SEM 写真でガラス繊維の状態を観察することにした。

3. 製作の検討

本実験に供したガラス繊維はEガラスを素材とし単繊維の呼び径 G (平均 $9\mu\text{m}$) を用いた平織リクロスで呼称厚さ 0.24mm 目付重量 $240\text{g}/\text{m}^2$ で見掛け密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ であった。エポキシ樹脂は G-11CR 同等のビスフェノール系エポキシと芳香族系硬化剤で有機溶剤に溶解したものを、ガラス繊維に含浸乾燥させたのち、所定枚数を積み重ね加熱加圧下で成形を行った。エポキシ樹脂配合体の硬化物は T_g (ガラス転移温度): 425K 、常温付近の熱膨張係数は $3.8 \times 10^{-5}/\text{K}$ であり樹脂含有量はガラス繊維に含浸するエポキシ樹

Fig. 2 Microstructure of high-glass-content epoxy laminate. (Resin weight content: 13.4%)

Fig. 3 Temperature dependence of thermal strain of SL-ER11.

Table 2 Specification of GFRP laminate.

	SL-ER11	SL-EB (Normal grade)
Reinforcement	Plain woven glass cloth	Plain woven glass cloth
Matrix	G-11 type	G-11 type
Resin weight content (%)	15.2	30.9
Glass content (vol%)	72.5	51.4
Glass transition temperature of matrix (K)	425	426

脂配合溶液の濃度を変更し調整した。

実験で得られた樹脂重量比と熱収縮の関係を Fig. 1 に示す(評価方法: TMA 法による)。熱収縮量を目標の 0.3% 以下にするためには実験の測定範囲 (323→123 K) では 0.28% 以下に相当し Fig. 1 より約 0.17 以下の樹脂重量比にすることが必要と判断できた。樹脂重量比 0.17 は体積ガラス繊維含有率 V_f 69.8 vol% に相当し設計値の 73 vol% より低い値で達成できる見通しを得た。熱収縮量が設計値より低い V_f で達成されることは、後述する Fig. 3 に示す熱歪量を温度に対しプロットして実測値で 200 K 付近から低温側で勾配が漸次小さくなっており、設計では全温度領域で一定と仮定したことによる差と考えられる。しかし、樹脂重量比の極端な低下はガラス繊維の損傷の他に積層体中に空隙を発生させることが予測されるので、断面 SEM 写真で調べた結果、樹脂重量比 0.14 以下 (Fig.

2) では空隙発生がはいる傾向が強まり、樹脂重量比が 0.14~0.15 付近に限界があることがわかった。

以上の実験結果より Table 2 に示す構成で成形品の作製を行った。ガラスクロスはシラン処理を施したタイプであり、汎用品である。Fig. 3 は厚さ 5 mm と 60 mm の積層成形品の熱ひずみをプロットしたものである。積層方向の熱歪は厚さ 5 mm と 60 mm で差は見られなかった。断面 SEM 写真を Fig. 4 に示す。これらより空隙等がなく樹脂とガラス繊維が一体化していることが確認でき、熱収縮 0.27% の材料を開発することができたと判断した。圧縮弾性率についても 23.6 GPa と目標の 20 GPa 以上が達成でき、従来品 11.7 GPa の約 2 倍と大幅な改善となった。この成形品については一般 G-11 タイプの SL-EB に対し、SL-ER11 の品名とした。Table 3 に成形された積層材の諸特性を示す。ここで、Table 3 および後述の Table 4 に載せている熱収縮率は校正用に熔融石英を用い、共和電業製ひずみゲージ (KFL-5-C1-16) で評価したものである。

4. さらなる改善

ガラス繊維積層材のマトリックス樹脂量を低減することにより、当初設計した圧縮弾性率 20 GPa 以上、および熱収縮率 (297→77 K) 0.3% 以下は達成できたが、マトリックス樹脂量を低減させる上で主に検討したのは成形条件でガラス繊維への樹脂の含浸塗工時にいかに空隙を残さないかであり、また加熱加圧下で成形するときに、ガラス繊維を損傷させず、空隙を発

Fig. 4 SEM micrograph of SL-ER11.

Table 3 Properties of high-glass-content epoxy laminate.

		SL-ER11	SL-EB (Normal grade)
Laminated direction			
Thermal contraction (293→77 K)	(%)	0.27	0.66
Compressive strength (MPa)	RT	706	610
	LNT	974	
Compressive modulus (GPa)	RT	23.6	11.7
Flexural strength (MPa)	RT	706	649
	heat-cycle*	662	
Fiber direction			
Thermal contraction (293→77 K)	(%)	0.16	0.22
Tensile strength (MPa)	RT	466	415
	LNT	956	
Bonding strength (KN)	RT	10.2	9.8
	LNT	16.2	
heat-cycle	RT	10.9	
Interlaminar shear strength (MPa)	RT	72	56
	heat-cycle	69	

* heat cycle: in LNT 20 min+80℃ oven 30 min 10 cycle.
RT: room temperature, LNT: liquid nitrogen temperature.

生させないかを実験的に詰めたものであった。さらにガラス含有率を大きくし熱収縮量を低減できるかの実験を行った。改善点はガラス織物の直交する横糸繊維束（1束当たりのガラス繊維は約800本）と縦糸繊維束（1束当たりのガラス繊維は約400本）の重なり具合をより平坦にするために、横糸繊維系を呼び径E

Table 4 Properties of high-glass-content epoxy laminate.

		SL-ER11	SL-ER12
Resin weight content	(%)	15.2	13.8
Glass content	(vol%)	72.5	74.7
Laminated direction			
Thermal contraction (%)	(293→77 K)	0.27	0.25
Compressive strength (MPa)	RT	706	795
	LNT	974	1,242
Compressive modulus (GPa)	RT	23.6	24.8

RT: room temperature.
LNT: liquid nitrogen temperature.

(平均7μm)としたものを用いた。織物組成は平織りクロスで、呼称厚さ0.18mm目付重量240g/m²で見掛け密度は1.3g/cm³であった。エポキシ樹脂は前述のG-11CR相当のビスフェノールエポキシ-芳香族アミン硬化配合系を用いた。エポキシ樹脂の塗工および加熱加圧成形は前述と同じ工法で、実験で得られた積層材(SL-ER12)の代表的な特性値をTable4に示した。この実験ではV_fが74.7vol%に達したが気泡等の空隙は見られず(断面SEM写真をFig.5に示す)、熱収縮率は0.25%とさらに低減でき、圧縮強度も大きく向上できたが、圧縮弾性率は若干大きくなった程度にとどまった。またV_fが75vol%では気泡が存在し、熱収縮率も圧縮弾性率も向上しなかった。

5. 結 論

エポキシ織物積層材の積層方向の圧縮弾性率は一軸配向のGFRPの実験式から算出したV_fより低い値で、すなわちV_f=0.725で23.6GPaが得られた。熱収縮率(297→77K)はV_f=0.725で0.27%が得られた。さらにガラス織物の改善、すなわち横糸繊維束のガラスフィラメント径を従来の平均9μmから平均7μmとし、横糸繊維束と縦糸繊維束の重なり具合を

Fig. 5 SEM micrograph of SL-ER12.

改善したものでは、 $V_f=0.747$ が可能でそのものの熱収縮率 (297→77 K) はさらに低減し 0.25% となり積層方向の圧縮強度も大きく向上したが圧縮弾性率は 24.8 GPa と若干向上したにすぎなかった。

最後に低温の熱収縮率を測定いただいた日立製作所機械研究所の方々と、本稿をまとめるに当たり貴重なコメントをいただきました大阪大学産業科学研究所西嶋茂宏氏に深重の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 塚崎雄一ら：低温工学 **30** (1995) 188
- 2) 小方丈成ら：1995年度春季低温工学・超電導学会予稿集 (1995) 287
- 3) 真田和昭ら：低温工学 **31** (1996) 540
- 4) Y. Iwasaki, S. Nishijima, J. Yasuda, T. Hirokawa and T. Okada: Adv. Cryog. Eng. (Mater.) **36** (1990) 969
- 5) 加藤輝雄：低温工学 **30** (1995) 510
- 6) L. E. Nielsen (小野木重治訳)：高分子と複合材料の力学的性質，化学同人，京都 (1986) 279
- 7) 村山 宏：FRP 成形加工技術，工業調査会，東京 (1986) 318