超電導巻線用エポキシ GFRP の熱・機械特性

宇佐美三郎, 鈴木 隆之, 江島 英博*, 浅野 克彦*

(株)日立製作所機械研究所 日立市幸町 3-1-1

* (株)日立製作所日立工場 日立市幸町 3-1-1

(1999 年 2 月 4 日受理)

Thermo-mechanical Properties of Epoxy GFRPs Used in Superconducting Magnet Windings

Saburo USAMI, Takayuki SUZUKI, Hidehiro EJIMA* and Katsuhiko ASANO*

Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai, Hitachi 317-8511

* Hitachi Works, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai, Hitachi 317-8511

(Received February 4, 1999)

Synopsis:

A tightly constructed, rigid structure of the conductor winding and GFRP spacers in the coil case are essential elements for a superconducting magnet that is to operate at cryogenic temperature and sustain large magnetic forces. However, the contact pressures on the conductor, spacers and coil case imposed during the fabrication process may be greatly reduced by relaxation at room temperature and thermal contraction in the GFRP spacers during the cool-down process. We therefore studied 61 kinds of commercial and test GFRPs and established a basis for suitable GFRP spacer material to be used in superconducting magnet windings. Glass transition temperature, T_g , of the impregnating resin plays an important role in the transverse creep deformation of GFRPs. GFRP spacers with T_g above 423 K can maintain 80% of the initial pressure in a winding for two years at room temperature. This result was obtained by utilizing the transverse creep moduli of GFRPs at different temperatures and the time-temperature superposition procedure. Transverse thermal contraction from 293 to 4 K decreases uniformly in all GFRPs as the resin weight content, R_c , decreases. Also, contraction is smaller than that of the 304 stainless steel used for the coil case when R_c is less than 15%. As a result, pressure decrease in the winding can be prevented during cool-down. The elastic modulus in the transverse direction of a GFRP is calculated by dividing the elastic modulus of the impregnating resin by R_c . Fractures of the GFRPs at low temperatures are primarily in shear mode under four-point bending, in-plane compression, transverse compression, or interlaminar shear loading. Moreover, the transverse-compressive fatigue limit of plain-woven GFRP at low temperature depends on the maximum compressive stress of the cyclic loading under high mean-compressive stress and the stress range under low mean-compressive stress.

Keywords: GFRP, superconducting magnet winding, stress relaxation, thermal contraction, impregnating resin

1. はじめに

核融合装置, 加速器, SMES 等の浸漬冷却大形超電導磁石は, コイル容器内に絶縁スペーサを介して導体を巻線し, 高面圧を与えて組み立てられる。巻線部に締結面圧を造り込む方法には, 導体に張力を加えつつ巻線する方法, 導体とコイル容器間にコッタを押し

込む方法, 巻線を加圧しつつコイル容器に蓋を溶接する方法などがある。これら超電導巻線は, 4 K において各部が強固に締結されて全体が剛体として挙動するようにしないと, 電磁力による部材応力が高くなって塑性変形を生じたり, すべりによる発熱によって導体がクエンチ (超電導破壊)^{1,2)}して機能喪失に至ることがある。この点が, 大形超電導磁石で克服すべき構造

上の課題である。

ここで、負荷による接線力が締結による摩擦力を上回る場合について試算してみる。銅比1.0のNbTi導体が機械的擾乱によって、大気圧液体ヘリウム温度4 Kから磁場中臨界温度の例えば6.5 Kに昇温させられる場合、その間の熱量³⁾は9 kJ/m³である。すべり発熱がすべて導体の昇温に用いられるとすると、導体高さ3 mm、摩擦係数0.3の場合には、クエンチを生じるのに必要なすべり量は、面圧100 MPaの場合に1 μ m、面圧10 MPaの場合に10 μ mと得られ、これらは制御することができないわずかな値である。したがって、負荷による巻線部のすべりは、高面圧締結によって完全に阻止せねばならない。

一方、絶縁スペーサ材に用いられるエポキシGFRPは、室温でクリープ変形し、冷却時に積層方向に大きく収縮する性質を有する。そのため、コイルバック積層構造体に組み立て時に与えられた面圧は、室温保管中に緩和し、さらに4 Kまでの冷却によって低下する。したがって、磁石の設計にあたっては、GFRPのこのような特性を正確に反映して、巻線条件を設定するとともに、運転時の電磁力繰返しに対する強度を確保する必要がある。

樹脂のクリープ変形に対しては、温度-時間の換算手法が提案されるなど種々検討されている⁴⁾。筆者ら⁵⁾も、種々に異なる化学構造のエポキシ樹脂一般において、それらの低温クリープ挙動には各樹脂のガラス転移温度と試験温度との差が支配因子であることを明らかにした。しかし、GFRPに関しては、繊維面内の変形や強度は多く研究されているが、ここで対象とする積層方向のクリープ変形⁶⁾や疲労強度⁷⁾を検討した例は少ない。また、GFRP積層方向の冷却収縮を抑制するため、高密度化する努力がなされている^{8~13)}が、定量化の点でまだ不十分である。

本研究では、市販および試作したGFRP 61種について各種の熱・機械特性試験を実施し、超電導巻線に好適なGFRPの仕様を求める。さらに、その実験値を、提案されている関係式^{14,15)}とも比較して、GFRPの一般的な性質を明らかにする。

2. 供試 GFRP および実験方法

試験に供したGFRPは、スペーサ用の加圧成形材47種、コイル容器内面の胴張絶縁を対象としたオートクレーブ成形材12種およびハンドレイアップ成形材2種、の合計61種である。それらのうち、加圧成

Fig. 1 Cross sectional SEM photographs of high-density GFRPs (R_c : resin weight content, V_f : fiber volume content). (a) $R_c=30\%$ ($V_f=52\%$). (b) $R_c=15\%$ ($V_f=72\%$).

形高密度材の断面写真例をFig. 1(a), (b)に示す。Fig. 1(a)は従来多用されてきたNEMA規格G-10CR, G-11CR¹⁶⁾に相当する材料で、樹脂重量比 R_c は30% (繊維体積比 $V_f=52\%$)である。Fig. 1(b)は電子機器多層基板の技術を取り入れて開発された材料で、 R_c は15% ($V_f=72\%$)である。後者の繊維体積率はランダム密集充填の最大値82%に近く、樹脂中のボイドや繊維の損傷は抑制されている。

試験片は、Fig. 2に示すように、厚さ5 mmのGFRP板から種々の方向に採取し、(a) 4点曲げ、(b) 繊維面内圧縮、(c) 繊維積層方向圧縮および(d) ショート・ビーム法層間せん断試験を実施した。層間せん断試験における厚さ中央部の層間せん断強度 τ は、 $\tau=3P_t/(4bh)$ なる関係(P_t :破壊荷重、 b :試験片幅、 h :試験片厚さ)から求めた。また、4 Kまでの冷却による熱ひずみは、(b)の繊維面内圧縮試験片と含浸樹脂について、表裏および積層方向に貼付したひずみゲージの値と熱ひずみが既知のSUS304に貼付したひずみゲージ値との差から計測した。層間せん断試験片を除き、すべての試験片の表裏にはひずみゲージを貼付して、縦弾性係数も測定している。とくに、(c) 繊維積層方向圧縮試験においては、種々の温度において-100 MPaの圧縮負荷を保持してクリープ変形を測定し、さらに、77 Kにおいて、応力比 R ($=\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$)が10と2の圧縮疲労試験を実施した。4 Kでの計測は、液体ヘリウム・クライオスタット中で実施した。4~77 Kの間はクライオスタットにおいて試験部をヘリウム液面よりも上昇させてヒータによって

Fig. 2 Test specimens and loading modes. (a) Four-point bending. (b) In-plane compression. (c) Transverse compression. (d) Interlaminar shear.

液体ヘリウムを気化させ、ガスヘリウム中で試験片が安定温度となった状態で試験した。77 K は液体窒素中、77~293 K の間においては、液体窒素の液滴をファンに吹き付けてそれを強制循環させる恒温槽の中で試験片温度を ± 1 K の精度に制御した。293 K 以上では熱風循環恒温槽中に行った。

3. 実験結果および考察

供試エポキシ GFRP の簡単な仕様と代表的実験値を Table 1, 2 に示す。Table 1 は比較の詳細に検討を実施した高密度材について、Table 2 はその他の材料についてのもので、いずれも成形法別に樹脂重量比

の小さい順に表している。

3.1 積層方向クリープ弾性率

ここでは、導体、コイル容器の弾性追従作用を無視して、保守側の評価となるよう、組み立て後における面圧低下は、FRP がひずみ拘束下においてクリープ変形により応力緩和することによって生じると考える。樹脂の応力緩和挙動は、定ひずみ下における弾性応力が初期値 σ_0 から σ に変化した場合、縦弾性係数を E 、初期弾性ひずみを ϵ_0 、緩和ひずみを ϵ_R とすると、応力緩和弾性率 E_R を用いて、 $E_R = \sigma / (\sigma_0 / E) = E(\epsilon_0 - \epsilon_R) / \epsilon_0$ と表される。一方、一定応力 σ_0 下のクリープ変形挙動は、初期ひずみ ϵ_0 とクリープひずみ ϵ_C から計算されるクリープ弾性率 E_C を用いて、 $E_C = \sigma_0 / (\epsilon_0 + \epsilon_C) = E\epsilon_0 / (\epsilon_0 + \epsilon_C)$ で表される。これらの関係が種々の応力について成り立つことは、弾性域における緩和ひずみ ϵ_R やクリープひずみ ϵ_C が応力の大きさにほぼ比例すること⁴⁾に基づく。面圧変化を表す応力緩和弾性率 E_R の値はクリープ弾性率 E_C とほぼ等しい⁴⁾ことから、ここではクリープ弾性率 E_C と 293 K での弾性率 E_{293} との比 E_C / E_{293} を実験で求めて、各 GFRP を用いた場合の磁石における応力緩和挙動の予測に用いることとした。

繊維積層方向についてのクリープ試験結果の例を、ガラス転移温度 T_g が 395 K、樹脂重量比 R_c が 16.8% の GFRP に、293~363 K の温度範囲で -100 MPa の圧縮負荷を与えた場合について、クリープひずみと試験終了後の除荷状態における回復ひずみの挙動を Fig. 3 に示す。両者とも時間の対数に比例する傾向を示し、樹脂の場合⁵⁾と同様、このクリープ変形は時間硬化が顕著な典型的遷移クリープ変形である。回復ひずみの絶対値は、クリープひずみの 1/2 程度の大きさで漸増し、 10^3 s 程度で飽和する傾向にある。

Fig. 3 の値からクリープ弾性率 E_C を求め、さらに、その値を 293 K での縦弾性係数 E_{293} で除して得られたクリープ弾性率比 E_C / E_{293} の値を Fig. 4(a) に示す。また、図において、293 K 以上の温度におけるデータを時間の対数軸方向に沿って移動させ重ね合わせることによって、293 K の長時間側を予測する温度と時間の換算法⁴⁾を適用し、293 K におけるマスター線図を得た。ここで、本実験は含浸樹脂のガラス転移温度 T_g 以下の温度で行ったものであるから、時間軸方向の移動量は、 T_g 以上の温度を対象とする WLF (William, Landel & Ferry) 法による理論値ではなく、実験値が互いに重なり合うように実験的に求める

Table 1 Selected high-density GFRPs and their properties.

Forming process		Press formed			Autoclave formed	
Glass fabric						
Weave		Cross-ply	Plain	Plain	Plain	Plain
Mass (g/m ²)		305	420	240	215	211
Thickness (mm)		0.22	0.30	0.25	0.18	0.19
Epoxy resin						
Epoxy type		Cyclo-aliphatic	Bisphenol A	Bisphenol A	Novolac	Novolac
Glass transition temperature, T_g (K)		433	453	425	413	415
Resin weight content, R_c (%)		13.2	14.5	15.2	27.8	31.1
Strength (MPa)						
Four-point bending						
293 K	$\theta=0^\circ$	-608	-814	-560	-473	-463
	$\theta=45^\circ$	-237	-222	-216	-195	-166
77 K	$\theta=0^\circ$	-914	-944	-959	-670	-677
	$\theta=45^\circ$	-535	-438	-594	-414	-407
In-plane compression						
293 K	$\theta=0^\circ$	-419	-464	-250	-143	-269
	$\theta=15^\circ$	-278	-373	-273	-170	-202
	$\theta=30^\circ$	-184	-233	-188	-164	-160
	$\theta=45^\circ$	-264	-164	-186	-155	-135
77 K	$\theta=0^\circ$	-612	-707	< -723	-437	-411
	$\theta=15^\circ$	-501	-613	-696	-382	-433
	$\theta=30^\circ$	-452	-473	-547	-361	-432
	$\theta=45^\circ$	-448	-450	-522	-263	-411
Transverse compression						
293 K		-724	-826	-882	-749	-650
77 K		-1,266	-1,052	-1,240	-1,096	-1,012
Interlaminar shear						
293 K		63	69	69	60	58
77 K		100	87	131	68	88
Elastic modulus (GPa)						
Four-point bending						
293 K	$\theta=0^\circ$	41.8	43.3	38.3	32.4	29.1
	$\theta=45^\circ$	30.5	24.7	24.5	18.0	14.5
77 K	$\theta=0^\circ$	48.1	46.6	43.9	36.9	32.9
	$\theta=45^\circ$	38.8	36.4	36.1	26.2	24.0
In-plane compression						
293 K	$\theta=0^\circ$	43.1	40.7	36.6	29.1	25.9
	$\theta=15^\circ$	38.3	35.2	34.5	26.5	21.1
	$\theta=30^\circ$	34.4	29.1	30.7	20.0	17.2
	$\theta=45^\circ$	28.1	27.1	25.6	18.4	15.1
77 K	$\theta=0^\circ$	47.8	44.3	44.8	34.3	31.4
	$\theta=15^\circ$	45.5	42.6	43.8	30.7	26.3
	$\theta=30^\circ$	45.2	40.3	40.4	28.4	25.5
	$\theta=45^\circ$	40.4	37.6	37.1	27.3	22.3
Transverse compression						
293 K		27.6	26.8	23.6	16.6	14.2
77 K		37.2	32.2	30.2	24.4	27.7
Thermal strain from 293 to 4 K ($\times 10^{-6}$)						
In-plane	$\theta=0^\circ$	-1,570	-1,560	-1,600	-2,270	-2,010
	$\theta=15^\circ$	-1,560	-1,630	-1,620	-2,230	-2,080
	$\theta=30^\circ$	-1,500	-1,580	-1,650	-2,240	-2,160
	$\theta=45^\circ$	-1,600	-1,610	-1,660	-2,070	-2,210
Transverse		-2,460	-2,650	-2,690	-5,780	-6,650
E_c/E_{293} at 7×10^7 s		0.76	0.77	0.76	0.71	0.71

Table 2 Other GFRPs tested and their properties.

Forming process	T_g of resin (K)	R_c (%)	Elastic modulus (GPa)				Thermal strain from 263 to 4 K ($\times 10^{-6}$)		E_c/E_{293} at 7×10^7 s
			In-plane		Transverse		In-plane	Transverse	
			293 K	77 K	293 K	77 K			
Press formed	403	13.1	42.3	—	20.7	—	-1,730	-3,280	0.63
	453	14.0	40.7	—	18.1	—	-1,680	-3,800	0.76
	403	14.1	45.5	—	24.9	—	-1,720	-3,180	0.64
	413	14.5	—	—	23.2	32.5	-1,680	-3,290	0.71
	446	14.5	42.9	—	25.8	—	-1,830	-3,130	0.83
	453	14.7	49.0	—	20.1	—	-1,680	-3,160	0.77
	433	15.1	34.4	—	—	—	-1,590	-3,680	—
	415	15.1	—	—	24.4	32.6	—	-3,410	0.73
	425	15.2	42.1	—	21.1	—	-1,640	-3,080	0.76
	433	15.2	—	—	27.2	—	—	-2,600	0.82
	425	15.2	—	—	23.2	31.9	-1,620	-3,380	0.87
	433	15.2	—	—	23.8	31.8	-1,740	-3,600	0.67
	425	15.3	42.8	—	23.3	—	-1,500	-3,210	0.80
	425	15.4	—	—	—	—	-1,520	-4,400	—
	415	15.5	48.6	—	24.4	—	-1,660	-3,350	0.74
	453	15.5	35.2	—	32.0	—	-1,580	-2,920	0.77
	453	15.7	37.9	—	17.2	—	-1,640	-3,180	0.69
	403	16.0	—	—	22.1	—	-1,700	-3,430	0.63
	403	16.0	—	—	21.1	—	-1,730	-3,440	0.68
	453	16.1	37.1	—	—	—	-1,950	-3,570	0.62
	440	16.2	37.5	—	—	—	-1,560	-3,200	—
	425	16.7	43.2	—	21.6	—	-1,630	-3,360	0.80
	395	16.8	—	—	20.7	—	—	-3,600	0.51
	425	16.9	37.6	—	20.2	—	-1,700	-3,380	0.76
	443	17.0	—	—	21.1	—	-1,180	-3,820	—
	425	17.7	42.5	—	20.4	—	-1,520	-3,740	0.85
	443	18.0	—	—	20.0	—	-1,870	-4,340	0.88
	425	18.2	—	—	19.3	28.5	-1,800	-3,800	0.79
	453	18.4	41.1	—	22.2	—	-1,630	-3,320	0.81
	425	18.9	38.7	—	17.7	—	-1,590	-4,070	0.83
	443	20.0	—	—	19.7	—	-2,040	-4,380	—
	423	20.8	38.6	—	14.8	—	-1,360	-4,800	0.58
	395	21.4	—	—	16.1	—	-2,870	-4,840	0.48
	395	22.4	—	—	11.5	—	-2,070	-6,040	0.55
	425	30.1	—	—	—	—	-1,950	-6,150	—
	425	30.9	—	—	—	—	-2,380	-6,150	—
	443	32.0	16.5	28.6	8.2	20.9	-1,950	-5,600	—
	—	36.7	—	—	10.3	—	-2,940	-8,700	—
	—	37.1	17.0	—	—	—	-2,100	-7,300	—
z-fiber stitching	438	18.5	34.4	—	23.6	—	-1,780	-3,220	0.64
	398	22.0	—	—	16.2	21.4	-2,050	-4,900	0.58
	398	23.3	—	—	17.7	23.3	-2,460	-4,500	0.75
3-D fabric	359	24.2	36.0	—	15.8	—	-2,050	-4,960	—
	400	33.2	28.0	28.0	14.0	—	-1,550	-3,880	—
Autoclave formed	415	27.5	—	—	—	—	-2,090	-5,550	0.76
	413	28.1	26.5	—	13.3	—	-2,000	-6,120	0.71
	403	28.7	25.2	—	13.8	—	-2,240	-6,480	0.70
	415	30.0	26.4	—	13.9	21.9	-1,950	-6,180	0.71
	413	30.8	31.5	—	11.6	—	-2,240	-6,510	0.72
	433	30.9	27.1	—	13.2	—	-2,290	-6,390	0.77
	403	31.4	22.1	—	13.2	—	-2,350	-7,110	0.64
	413	31.5	—	—	13.2	—	-2,220	-7,320	0.68
	413	32.1	24.6	—	11.5	—	-2,070	-7,580	0.71
	398	33.1	—	—	11.5	—	-2,270	-7,320	0.71
Hand laid-up formed	353	55.7	11.2	—	7.1	12.5	-5,500	-12,800	—
	353	63.6	—	—	7.4	10.9	-4,500	-12,600	—

Fig. 3 Creep and recovery strains under transverse compression in a GFRP ($T_g = 395\text{ K}$, $R_c = 16.8\%$).

Nielsen⁴⁾および宮野⁹⁾が用いている手法を採用している。このマスター線図における2年 ($7 \times 10^7\text{ s}$) 後の値を293 Kでの2年後の面圧保持率とすると、その値は0.51と得られる。この材料と同一のガラス繊維基材を用い、 T_g がより高い433 Kの含浸樹脂で作製したGFRPについて、同様に試験した結果をFig. 4(b)に示す。この材料では2年後の面圧保持率は0.82と推定される。

以上の方法で、種々のGFRPについて求めた2年後293 K面圧保持率 (E_c/E_{293}) $7 \times 10^7\text{ s}$ の値を、含浸樹脂のガラス転移温度 T_g との関係でFig. 5に示す。図には一方向強化ロッド荷重支持体とその含浸樹脂の結果¹⁷⁾もあわせて示すが、すべての材料において、両者には良い相関が存在する。この結果から、 T_g を423 K以上とすれば、2年後においても約80%の面圧保持が可能であると考えられる。

3.2 熱収縮ひずみ

Fig. 6には、超電導磁石を構成する代表的材料について、293 Kを基準に4 Kまでの温度範囲で測定した熱ひずみの値を示す。樹脂重量比 R_c が15%、30%のいずれのGFRPも、繊維面内の熱収縮ひずみはSUS304やコイルよりも小さい。しかし、面圧によって弾性変形する積層方向の293 → 4 K間の熱ひずみは、 R_c が30%のものではSUS304やコイル材の約2倍である。一方、 R_c が15%のものではそれらよりも小さく、冷却によって締結面圧が低下することは避けられ、面圧が若干増大することも考えられる。

Fig. 7には、 R_c が約30%以下である5種の高密度GFRPにおける、293 → 4 K間の熱ひずみ値を各方向

Fig. 4 Normalized transverse creep moduli, E_c/E_{293} , of GFRPs impregnated with resins of different glass transition temperatures, T_g . (a) $T_g = 395\text{ K}$. (b) $T_g = 433\text{ K}$.

Fig. 5 Relationship between glass-transition temperature of impregnated resin and normalized transverse creep modulus of GFRPs after 2 years' ($7 \times 10^7\text{ s}$) loading at 293 K.

について示す。いずれのGFRPも繊維は平織りまたは一方向繊維を90°交互積層したもの ($R_c = 13.2\%$) であるが、繊維による強化効果の小さい45°方向においても熱ひずみ値は繊維方向の0°方向と大差ない。

Fig. 6 Thermal strains of typical materials in superconducting coil windings.

Fig. 7 Thermal strains in different directions in GFRPs from 293 to 4 K (R_c : resin weight content).

これは、いずれの GFRP も比較的繊維密度が高く、繊維による樹脂熱ひずみの拘束作用が全方向に作用していることを意味している。なお、繊維面内、積層方向いずれの熱ひずみ値も R_c の大きさに依存して、各々の GFRP 間ではその順序となっている。

種々の GFRP について求めた 293 → 4 K 間の熱ひずみ値と樹脂重量比 R_c との関係、繊維面内 $\theta=0^\circ$

(a) In-plane, $\theta=0^\circ$

(b) Transverse direction

Fig. 8 Relationship between resin weight content and thermal strain from 293 to 4 K in GFRPs. (a) In-plane, $\theta=0^\circ$. (b) Transverse direction.

と繊維積層方向についてそれぞれ Fig. 8(a), (b)に示す。GFRP の成形法は、含浸プレス成形、オートクレーブ内ガス加圧成形、ハンドレイアップ成形と異なる方法を含んでいるが、それらによる差は見られず、熱ひずみ値は R_c と良い相関を有している。なお、 z 糸を厚さ方向にスティッチしたり 3 次元織物として積層方向にも繊維を含有させたものは、積層方向の熱ひずみを減少させる効果はほとんど発揮していない。また、弾性率も後出 Fig. 12 に示すように向上せず、層

間せん断強度は他のものの1/2に低下した。これらは、加圧成形時に α 糸が座屈させられるためと考えられる。図から、 R_c を15%程度以下とすれば、積層方向の293→4K間熱ひずみ値をSUS304やSUS316の値 $-2,900 \times 10^{-6}$ よりも小さくできることが理解される。

繊維に用いたEガラスの293→4K間熱ひずみ値は -600×10^{-6} であることも参考に、繊維面内および繊維積層方向の値 $\varepsilon_{T,P}$, $\varepsilon_{T,T}$ は図の実験点を直線近似して下記のように表される。

$$\varepsilon_{T,P} = -0.006R_c - 0.0006 \quad (1)$$

$$\varepsilon_{T,T} = -0.020R_c - 0.0006 \quad (2)$$

Schapery¹⁸⁾は一軸配向繊維複合材料の線膨張係数を検討しており、それからTsaiら¹⁵⁾は一方向繊維の積層方向熱ひずみ $\varepsilon_{T,T}$ を次式のように得ている。

$$\varepsilon_{T,T} = (1 + \nu_r)\varepsilon_r V_r + (1 + \nu_f)\varepsilon_f V_f - (\nu_r V_r + \nu_f V_f)\varepsilon_{T,L} \quad (3)$$

ここに、 ν_r , ν_f ; ε_r , ε_f ; V_r , V_f は、それぞれ樹脂と繊維のポアソン比; 熱ひずみ; 体積分率である。 $\varepsilon_{T,L}$ は一軸配向繊維複合材の繊維方向熱ひずみで、次式で表される。

$$\varepsilon_{T,L} = (\varepsilon_r E_r V_r + \varepsilon_f E_f V_f) / (E_r V_r + E_f V_f) \quad (4)$$

E_r , E_f は樹脂と繊維の縦弾性係数である。また、樹脂と繊維の密度をそれぞれ ρ_r , ρ_f とすると、樹脂重量比 R_c は繊維体積比 V_f と次の関係がある。

$$R_c = \rho_r(1 - V_f) / [\rho_f V_f + \rho_r(1 - V_f)] \quad (5)$$

エポキシGFRPにおいては、 $\rho_r = 1,200 \text{ kg/m}^3$, $\rho_f = 2,600 \text{ kg/m}^3$ で、 $\nu_r = 0.35$, $\nu_f = 0.20$ である。樹脂の縦弾性係数 E_r には、293Kと4Kにおける典型的な値⁹⁾である3.5 GPaと7.5 GPaの平均値5.5 GPaを用い、ガラス繊維の値 E_f には72.5 GPaを用いる。ガラス繊維の293→4K間熱ひずみ値 ε_f は前述のように -600×10^{-6} である。含浸樹脂の熱ひずみを測定した結果をFig. 9に示す。高密度加圧成形材に用いた2種の樹脂では熱ひずみ値を他の樹脂よりも小さくしてある。この測定値から、上式における樹脂の293→4K間熱ひずみ値 ε_r には $-9,000 \times 10^{-6}$ を用いることとした。

上式(3)~(5)による計算値をFig. 8(b)中に破線で示す。上式は一方向繊維についてのものであるが、本

Fig. 9 Thermal strains in the impregnating resins of GFRPs.

実験の平織り積層材についての実験結果と全体的には良く一致している。ハンドレイアップ材の実測熱ひずみが計算値よりも大きいのは、計算に用いた樹脂の293→4K間熱ひずみ値が $-9,000 \times 10^{-6}$ であったのに対し、本ハンドレイアップ材に用いた樹脂のそれは、Fig. 9に示すように、 $-11,500 \times 10^{-6}$ と約30%大きいためである。樹脂重量比 R_c が20%程度以下のGFRPにおいては、比較的個体差が大きく、式(2)および式(3)の値よりも熱ひずみが小さい場合が多い。これは、繊維を織ることによって繊維が若干積層方向に向き、それが積層方向の熱ひずみを抑制する作用をし、それに基材の微視構造が影響しているためと考えられる。

3.3 縦弾性係数

代表的GFRPについて、各々1つの積層方向圧縮試験片を用い、温度を変えて-100 MPaの負荷を数回繰り返す、積層方向縦弾性係数の温度依存性を計測した。得られた結果をFig. 10に示す。図にはコイルモールド樹脂の結果もあわせて示す。繊維積層方向の縦弾性係数は、樹脂重量比 R_c が55%と多いハンドレイアップ材に比して、オートクレーブ中ガス加圧成形によって R_c を32%に減少させた材料は2倍に上昇し、 R_c を15%としたスペーサでは3倍となってい

Fig. 10 Relationship between temperature, T , and transverse elastic modulus, E_T , of GFRPs.

る。温度の低下とともに縦弾性係数は上昇するが、77 KではいずれのGFRPにおいても293 Kの値の約1.5倍となっている。図には R_c が30%のGFRPについて繊維面内の縦弾性係数もあわせて示すが、低温における値とその変化は、 R_c が約15%のものにおける積層方向のそれらと同程度である。

各種GFRPについて293 Kと77 Kで求めた縦弾性係数の値を、樹脂重量比 R_c との関係で、繊維面内についてFig. 11(a), (b), 繊維積層方向についてFig. 12(a), (b)に示す。Fig. 11に示す繊維面内の縦弾性係数は、Fig. 7に示した熱ひずみの場合と異なり、繊維となす角度 θ による差が大きい。

Fig. 12に示す積層方向の縦弾性係数は樹脂重量比 R_c の影響を顕著に受け、 $R_c \rightarrow 0$ では293 K, 77 Kいずれにおいてもガラスの値72.5 GPa, $R_c \rightarrow 100\%$ では含浸樹脂の293 Kと77 Kにおける一般的な値である3.5 GPaと6.5 GPaにそれぞれ漸近している。図中に実線で示すのは、下記の実験式で、縦弾性係数 E_T は、ほぼ E_r に比例し R_c と反比例する関係にある。

$$E_T \cdot R_c = E_r \quad (6)$$

ここに、 E_r はその温度における含浸樹脂の縦弾性係

Fig. 11 Relationship between resin weight content, R_c , and in-plane elastic modulus, E_p , of GFRPs. (a) 293 K. (b) 77 K.

数で、上述のように、293 Kでは3.5 GPa, 77 Kでは6.5 GPaである。Fig. 11, 12において、プレス、オートクレーブ、ハンドレイアップの成形法は R_c を

Fig. 12 Relationship between resin weight content, R_c , and transverse elastic modulus, E_T , of GFRPs. (a) 293 K. (b) 77 K.

通してのみ影響している。

一軸配向繊維複合材料の積層方向縦弾性係数 E_T について、Nielsen¹⁴⁾は Halpin¹⁹⁾の式をもとに下記の関係を導いている。

$$E_T = E_r(1 + ABV_f)/(1 - B\phi V_f) \quad (7)$$

ただし、 $A=0.5$ 、 $B=(E_f/E_r-1)/(E_f/E_r+A)$ であり、 $\phi=1+\{(1-V_m)/V_m^2\}V_f$ である。 V_m は繊維の最大充填分率で、ここではランダム密集充填の値0.82を用いた。式(7)の計算結果を Fig. 12(a), (b)中に破線で示す。式(7)は一軸配向繊維についてのものであるが、式(6)の実験式と同程度に実験結果を良く表している。また、2次元平面内に繊維がランダム配向した場合の面内弾性係数 E_{2D} について次の簡便式が提示されている²⁰⁾。

$$E_{2D} = 3E_L/8 + 5E_T/8 \quad (8)$$

ここに、 E_L 、 E_T は一軸配向繊維複合材料について求めた積層方向、繊維方向の縦弾性係数で、積層方向は式(7)、繊維方向については次式で表される。

$$E_L = E_r V_r + E_f V_f \quad (9)$$

式(8)の計算結果は、Fig. 11(a), (b)中に破線で示すように、各方向についての実験値の中間にあり、縦弾性係数の繊維面内における平均値を良く表している。

3.4 静的強度

Fig. 13には、平織り GFRP ($R_c=30\%$ 、 $T_g=425$ K)について各種の強度試験を行った結果を示す。最も強度が高いのは積層方向の圧縮強度であり、繊維面内では引張りよりも圧縮の方が強度は低い。これは、繊維面内圧縮によって微視的に繊維の屈曲が生じるためであり、このため、高温では面外曲げ強度が引張り強度よりも低くなっている。Fig. 14には、Fig. 2に示した試験法に対応して、高密度 GFRP の 77 K 強度試験後における破壊試験片の側面写真を示す。(a)に示す4点曲げの場合では圧縮側表面下で剥離破壊、(b)の繊維面内圧縮では巨視せん断から層間剥離へ移行、(c)の積層圧縮では(ii)に示す疲労損傷状態において明らかなように、微視層間せん断から巨視的せん断破壊へ移行、(d)の層間せん断試験では、左側内部においてせん断応力の高い板厚中央に2個の層間剥離が生じており、いずれの破壊においてもせん断による層間剥離モードが支配的である。

強度試験結果の例を $R_c=15.2\%$ 、 $T_g=425$ K の

Fig. 13 Comparison of strengths under different loading of GFRP with $R_c=30\%$ and $T_g=425$ K.

レス成形材について Fig. 15 に示す。4 点曲げと繊維面内圧縮を比較すると、縦弾性係数の値は採取方向 θ 、試験温度によらず両者は良く一致している。しかし、強度値は、繊維と 45° 方向では両者は近い値であるが、繊維方向 ($\theta=0^\circ$) では繊維面内圧縮の方が 4 点曲げよりもばらつきが大きく低い値で、 45° 方向の値に近い。4 点曲げでは、板厚方向の応力勾配のため、繊維の微視座屈が生じにくく、繊維方向の強度が面内圧縮に比して高くなったと考えられる。

積層方向圧縮における縦弾性係数は繊維面内 $\theta=45^\circ$ 方向の値に近いが、このモードでは繊維座屈が生じにくいいため、積層方向圧縮強度は繊維面内 $\theta=45^\circ$ 方向に比して高い値となり、293 K では約 4 倍、77 K では約 2.5 倍となっている。最も強度値が低いのは層間せん断強度で、 $\theta=45^\circ$ 方向の繊維面内圧縮強度に比して、293 K では約 $1/3$ 、77 K では約 $1/4$ である。

胴張絶縁はコイル容器の SUS304 にオートクレーブ加圧によって含浸樹脂で自己接着して使用されるが、両者の冷却収縮差のため界面に熱応力が発生し、それがせん断強度に影響する²¹⁾ことが考えられる。そこで、両者の接着面を板厚中央部とした試験片について、ショート・ビーム層間せん断試験を、SUS304 を上側（負荷応力は熱応力と逆方向）および下側（同方向）とした場合について行った。その結果、293 K で

Fig. 14 Photographs of specimens after testing at 77 K. (a) Four-point bending. (b) In-plane compression. (c) Transverse compression. (d) Interlaminar shear.

Fig. 15 Strengths under different loading of a press-formed GFRP with $R_c=15.2\%$ and $T_g=425$ K.

Fig. 16 Relationship between resin weight content, R_c , and strengths under different loading of GFRPs. (a) 293 K. (b) 77 K.

は両者の強度に差はなく平均 52 MPa で、GFRP 内層間剝離強度の 58 MPa に近い値であった。77 K においては前者が平均 96 MPa、後者が 82 MPa で後者の方が 14 MPa 低く、予想どおりであるが、その差は GFRP に発生する圧縮熱応力 30 MPa に比して小さい。これは、熱応力によって試験片の界面端部には高いせん断応力が発生するが、試験片内部の界面では低下し、せん断応力が圧縮熱応力よりも低くなるためである。また、これら強度の平均値 89 MPa は FRP 内の層間剝離強度 88 MPa と大差ない。

Table 1 に示す高密度 GFRP についての強度試験結果を樹脂重量比 R_c との関係で Fig. 16(a), (b) に示す。繊維補強効果の小さい、層間せん断や積層方向圧縮における強度値は R_c による差は少なく、その効果が大きい、 $\theta=0^\circ$ 方向の 4 点曲げと繊維面内圧縮では R_c の減少による強度増大が顕著である。

3.5 積層方向圧縮疲労強度

Table 1 に示した高密度材について、77 K において、Fig. 2(c) の積層方向圧縮負荷を応力比 $R (= \sigma_{\min}/\sigma_{\max})$: ここに $\sigma_{\min}$ は下限応力すなわち最大圧縮応力、 $\sigma_{\max}$ は上限応力) が 10 と 2 ($\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$ は 0.1 と 0.5) で繰り返した。低温の脆性状態では疲労破壊の前兆は

明確ではなく、破壊繰返し数直前においても剛性低下は少ない。疲労損傷の例を Fig. 14(c)-(ii) に示した。疲労試験結果を、(下限応力)/(静破壊応力)の無次元値と破壊繰返し数の関係で Fig. 17(a), (b) に示す。このように表すと、一方向繊維を 90° 交互積層したものを除き、4 種の GFRP の結果はほぼ同様の結果となっている。一方向繊維積層材において負荷の繰返しによる強度低下が大きいのは、繊維が織られていないため、繊維と樹脂の界面に繰返し応力が集中して劣化しやすく、繊維の局部座屈が早期に生じるのが原因と考えられる。Fig. 17(c) には、 10^6 回強度を下限応力 $\sigma_{\min}$ と応力全振幅 $\Delta\sigma$ の関係で示す。応力比 R が 2 以下の高圧縮平均応力下では下限応力 (最大圧縮応力) $\sigma_{\min}$ 支配型で、応力比 R が 2 以上の片振り圧縮に近い状態では応力全振幅 $\Delta\sigma$ 支配型を呈している。

以上、各種 GFRP の熱・機械特性について、樹脂重量比 R_c とガラス転移温度 T_g を代表パラメータに選び、全般的に成り立つ概略の関係を求めたが、その中における個体差は依然大きい。そのため、ガラス繊維基材や樹脂分子における微視構造と諸特性の関係について今後さらに深く検討することが望まれる。

4. 結 言

超電導巻線が電磁力下で安定に稼動するためには、組み立て時に与えた締結力を保持せねばならないが、絶縁スペーサ等に用いる GFRP の室温クリープと冷却収縮が面圧を低下させてそれを阻害していた。そこで、61 種の市販、試作 GFRP について、それらの室温クリープ変形、冷却収縮量、縦弾性係数および各種強度を明らかにするとともに、好適な材料仕様を求めた。得られた結論は下記のとおりである。

1) GFRP の積層方向圧縮クリープ試験を種々の温度で実施してクリープ弾性率の変化を計測し、さらに時間と温度の換算法を用いて、293 K ひずみ拘束下における 2 年後の面圧保持率を求めた。この面圧保持率は含浸樹脂のガラス転移温度 T_g と良い相関を有し、 T_g を 423 K 以上とすることにより、2 年後にも初期組み立て面圧の約 80% が保持できる。

2) GFRP の積層方向における冷却収縮量は含浸樹脂重量比 R_c に依存し、 R_c を 15% 程度以下とすれば、SUS304 製コイル容器と同等もしくはそれ以下として冷却による面圧低下を防止することができる。

3) GFRP の積層方向弾性係数 E_T は、試験温度における含浸樹脂の縦弾性係数 E_r および R_c と、ほぼ

Fig. 17 Transverse compression fatigue strengths of GFRPs at 77 K. (a) $R=10$. (b) $R=2$. (c) Fatigue strength at 10^6 cycles.

$E_T = E_r / R_c$ の関係がある。また、一方向繊維材の積層方向について得られている、 R_c と縦弾性係数および熱収縮との関係式^{14,15)}も良い近似を与える。

4) GFRP の低温における破壊は、曲げ、繊維面内

圧縮、積層方向圧縮、層間せん断のいずれにおいても、せん断破壊モードが主であり、繊維補強効果の大きい面外曲げと繊維面内圧縮の強度は樹脂量の減少によって大きく増大するが、その効果の小さい積層方向圧縮と層間せん断の強度は樹脂量による差は少ない。また、平織り GFRP の低温における積層方向圧縮疲労強度は、高圧縮平均応力下では下限応力（最大圧縮応力）支配型、片振り圧縮に近い状態では応力振幅支配型である。

参考文献

- 1) Y. Iwasa, M.J. Leupold and J.E.C. Williams : IEEE Trans. Magn. **MAG-13** (1977) 20
- 2) H. Maeda, O. Tsukamoto and Y. Iwasa : Cryogenics **22** (1982) 287
- 3) Y. Iwasa : Case Studies in Superconducting Magnets, Plenum Press, New York (1994) 385
- 4) L.E. Nielsen : Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, New York (1975) 67
- 5) 宇佐美三郎, 江島英博, 鈴木隆之, 浅野克彦 : 低温工学 **34** (1999) 105
- 6) 宮野 靖, 金 光 学, 國 尾 武 : 材料 **28** (1979) 1098
- 7) R.P. Reed, P.E. Fabian and T.S. Bauer-McDaniel : Cryogenics **35** (1995) 685
- 8) G. Hartwig : Cryogenics **28** (1988) 255
- 9) J. Hamelin : Adv. Cryog. Eng. **26** (1980) 295
- 10) K. Kadotani and F. Aki : Cryogenics **23** (1983) 267
- 11) K. Fukushi, M. Nagai, Y. Kamata and K. Kadotani : Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures III, Plenum Press, New York (1986) 187
- 12) S. Nishijima, K. Nojima, K. Asano, A. Nakahira, T. Okada and K. Niihara : Adv. Cryog. Eng. **40** (1994) 1051
- 13) 中西一能, 岡本欣司, 北村章純 : 低温工学 **32** (1997) 324
- 14) L.E. Nielsen : J. Appl. Phys. **41** (1970) 4626
- 15) S.W. Tsai and H.T. Hahn : Introduction to Composite Materials, Technomic Publ., Lancaster, U.S.A. (1980) 377
- 16) M.B. Kasen, G.R. MacDonald, D.H. Beekman, Jr. and R.E. Schramm : Adv. Cryog. Eng. **26** (1980) 235
- 17) 江島英博, 宇佐美三郎, 鈴木史男, 渡邊洋之 : 材料 **46** (1997) 1017
- 18) R.A. Schapery : J. Comp. Mater. **2** (1968) 380
- 19) J.C. Halpin : J. Comp. Mater. **3** (1969) 732
- 20) S.W. Tsai and N.J. Pagano : Composite Materials Workshop, Technomic Publ., Stamford, Conn. (1968) 233
- 21) 西村朝雄, 広瀬 閔, 田中直敬 : 日本機械学会論文集 (A編) **59** (1993) 620