

JAERI-M

85-220

易加工性・耐放射線性纖維強化プラスチックの研究 - I

- 電子線による室温での積層複合材の劣化挙動 -

1986年1月

宇田川 昂・萩原 幸・河西 俊一
貴家 恒男・江草 茂則・橋本 修^{*}
山本 泰^{*}・園田 克己^{*}・小野 利夫^{*}
長田大三郎^{*}・富田 晴彦^{*}・武久 正昭

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura,
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1986

編集兼発行　日本原子力研究所
印　　刷　　株高野高速印刷

易加工性・耐放射線性纖維強化プラスチックの研究—I
—電子線による室温での積層複合材の劣化挙動—

日本原子力研究所高崎研究所開発部
宇田川昂・萩原幸・河西俊一
貴家恒男・江原茂則・橋本修*
山本泰*・園田克己*・小野利夫*
長田大三郎*・富田晴彦*・武久正昭

(1985年12月27日受理)

種々の機械特性とその破壊面の電子顕微鏡による観察から、現行の方法で加工した数種の纖維強化プラスチック(FRP)について、照射後の劣化挙動を調べた。

ビスフェノールタイプのエポキシを母材とするFRPは、劣化が速かった。これは、母材の耐放射線性が低いことによる。それはまた、エポキシの硬化剤によっても異なり、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)よりジアミノジフェニルメタン(DDM)の方が耐放射線性の良いものが得られる。さらに、基材としてガラス纖維よりカーボン纖維の方が、FRPの機械特性劣化に明らかな影響を与える線量が大きい。すなわち、ガラス纖維を基材に用いて、ビスフェノール型樹脂をDDSで硬化したFRPの劣化開始線量は約10MGyであり、同じくDDMで硬化した場合は約30MGy、また、DDMで硬化した場合でカーボン纖維が基材であれば約60MGyとなる。電子顕微鏡による破壊面の観察によれば、カーボン纖維を用いた場合耐放射線性が良い理由は、纖維～樹脂界面の接着が放射線に安定なためである。

BTレジン系の樹脂を母材とするGFRPは、少なくとも60MGyの線量までは照射の影響はほとんど認められなかった。3点曲げ強度は、100MGyの線量でも影響されない。これは、母材と界面の耐放射線性が共に高いことによる。

種々の機械特性試験のなかで、せん断強度が放射線劣化を最も敏感に反映した。

* 三菱電機株式会社

Studies on Radiation Resistance of Fiber Reinforced Plastic
Composites featured by Easiness of Manufacturing-I
Degradation Behavior under Electron Irradiation
at Room Temperature

Akira UDAGAWA, Miyuki HAGIWARA, Shunichi KAWANISHI
Tsuneo SASUGA, Shigenori EGUSA, Osamu HASHIMOTO*
Yasushi YAMAMOTO*, Katsumi SONODA*, Toshio ONO*
Daizaburo NAGATA*, Haruhiko TOMITA* and Masaaki TAKEHISA

Department of Development,

Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received December 27, 1985)

Degradation behavior of fiber reinforced plastic(FRP) composite materials manufactured by conventional lamination technology was studied by measuring various mechanical properties after irradiation and observing fracture surfaces by scanning electron microscopy. When bisphenol-A type epoxy was used as matrix material, the laminated composites degraded rapidly. This fact was ascribed to poor radiation resistance of the matrix resin. The radiation resistance varied depending on types of hardeners. Diaminodiphenyl-methane(DDM) gave radiation resistance higher than diamino-diphenylsulfone(DDS). The dose that produced an incipient decrease in mechanical properties(threshold dose) was larger in case of carbon fiber reinforcement than glass fiber reinforcement. For example, the threshold dose was about 10 MGy in case of glass fiber reinforcement with epoxy matrix

*Mitsubishi Electric Corporation

hardened by DDS, and about 30 MGy when hardened by DDM. While, it increased to about 60 MGy with the latter matrix when carbon fiber is used. From the results of scanning electron microscopic observation of fractured surfaces, the superior radiation resistance in case of carbon fiber reinforcement was found due to its stable bonding interface between fiber and matrix.

When BT(bismaleimide-triazine) resin was used as matrix for glass fiber reinforcement, little influence of irradiation was observed in various mechanical properties at least up to 60 MGy, and three point flexural strength showed no change even up to 100 MGy. This stability was ascribed to the stability of both the matrix resin and the bonding interface.

Interlaminar shear strength reflects radiation effects on FRP with highest sensitivity among various mechanical properties tested in this work.

keywords: FRP, Radiation Resistance, Degradation Behavior, Mechanical Properties, Epoxy Resin, BT Resin, Carbon Fiber, Glass Fiber, Scanning Electron Microscopy, Bonding Interface, Electron Irradiation

目 次

1. 序論	1
2. 実験	2
2.1 複合材料の選択と試料の作成	2
2.2 機械特性試験および試験破壊面の電子顕微鏡による観察	2
2.3 照射の方法	2
2.3.1 線源および照射条件	2
2.3.2 試料の配列の仕方	3
2.3.3 照射試料温度の制御	3
3. 結果と考察	8
3.1 機械特性試験	8
3.1.1 圧縮弾性率および圧縮強度	8
3.1.2 引張強度	8
3.1.3 曲げ弾性率および曲げ強度	8
3.1.4 せん断強度	8
3.1.5 母材樹脂の曲げ試験	9
3.2 電子顕微鏡による劣化状態の観察	9
3.2.1 未照射 F R P の曲げ破壊面	9
3.2.2 放射線劣化後の曲げ破壊面	10
4. まとめ	25
謝辞	26
引用文献	26

Contents

1. Introduction -----	1
2. Experimental -----	2
2.1 Material Selection and Preparation of Composites -----	2
2.2 Test Procedure of Mechanical Properties and Observa- tion of the Fracture Surfaces by SEM -----	2
2.3 Irradiation -----	2
2.3.1 Source and Conditions -----	2
2.3.2 Specimen Arrangement for Irradiation -----	3
2.3.3 Temperature Control during Irradiation -----	3
3. Result and Discussion -----	8
3.1 Mechanical Test -----	8
3.1.1 Compressive Modulus and Strength -----	8
3.1.2 Tensile Strength -----	8
3.1.3 Flexural Modulus and Strength -----	8
3.1.4 Interlaminar Shear Strength -----	8
3.1.5 Flexural Test of Matrix Resins -----	9
3.2 SEM Analysis of the Failure Edge of Flexural Specimens -----	9
3.2.1 Non-irradiated Specimens -----	9
3.2.2 Irradiated Specimens -----	10
4. Conclusions -----	25
Acknowledgements -----	26
References -----	26

1. 序論

複合材料は素材の組み合わせが豊富であることから、目的に応じた材料の設計ができる特徴を有している。繊維強化プラスチック（F R P）の素材のひとつであるプラスチック（高分子材料）には、比重が小さく軽いこと、低温脆性がないこと、および電気絶縁性が良く、熱伝導度が金属の $1/10$ ～ $1/100$ とはるかに小さいことなどの特性がある。一方、強化用の無機繊維には、金属に匹敵する強度と剛性がある。F R Pが軽量でしかも高強度であることを最大の特徴としているのは、このような素材の組み合わせによるものであり、すでに航空機や人工衛星材料としても採用され、今後の需要の拡大が期待されている。他方、原子力の分野においても、例えば核融合炉の開発に関連して、高性能F R Pの開発が望まれている。トカマク炉のような磁気核融合炉では、強い磁場を発生できる磁石は不可欠であり、超電導磁石を用いるのが最適の方法とされている。F R Pの用途としては絶縁材、ボイドフィリング、さらに磁石容器のような構造材としての利用が検討されている。

宇宙空間や核融合炉での利用を考えるとき、放射線に対する安定性の評価がひとつの重要な検討課題となる。これは素材のひとつである高分子材料が、一般に無機材料のそれと比べて、放射線に対して必ずしも安定でないことによる。もうひとつの課題は、材料開発の実際において、加工性と性能を適当にバランスさせることが重要となる。本研究はこれらの課題を念頭に置き、F R Pの放射線安定性を各種機械的特性により評価し、さらに考察を加えたものである。したがって、本報告においては、複合材料としては従来から実績のあるもの、および、極低温用、宇宙用として将来有望と考えられるものを数種選んだ。これらについて、高分子の化学構造とF R Pの放射線安定性の関係を明らかにするとともに、各試料の放射線劣化機構について考察する。

なお、本研究報告は、日本原子力研究所と三菱電機株式会社との共同研究、「易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究」（昭和59年度）の成果をまとめたものである。

2. 実験

2.1 複合材料の選択と試料の作成

実験に用いたFRPの組成をTable 1に示す。Table 1においてGFRP-1およびBTレジン系のGFRP-3, 4は、それぞれG-11グレード、H種耐熱グレードの絶縁材料として実績があり、特に、後者は耐放射線性も期待できる。¹⁾ジアミノジフェニルメタン(DDM)硬化型ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂は、無溶剤型液状ワニスとして種々の成形法が適用可能な樹脂系として選択し、これらはGFRP-2, CFRP-1およびCFRP-2として評価した。また、触媒硬化型ノボラックエポキシ樹脂とケブラー繊維の組み合わせも宇宙用などに実績のあるものであり、KFRP-1として評価した。これらのFRPは、いずれも良好な成形作業性を持つものであるが、成形に際してDDM系においては無溶剤型ワニスを用いて作成したプリプレグを、その他の系においては溶剤型ワニスを用いて作成したプリプレグを積層し、通常のホットプレス法で作成した。また、Spaulding社のG-11CRは、極低温用GFRPとして比較評価した。

2.2 機械特性試験および試験破壊面の電子顕微鏡による観察

機械特性試験の種類と方法の概要をTable 2に示す。機械特性試験の測定は、インストロン型引張試験機を用いて行い、破断強度と弾性率を求めた。測定条件は室温雰囲気下で行い、同一試料について5回測定し、その平均値を特性値とした。

3点曲げ試験後の破壊片は、基材繊維と樹脂との接着状態および樹脂の劣化状態を調べるため、その破断面をSEM像で観察した。SEM像の観察はJXA-733型XMAを用い、曲げ破壊した破断面をていねいに切り取り、これを銀ペーストで試料台(真鍮製、 $10\phi \times 10\text{mm}$)に固定し、さらにその表面に金を蒸着して観察用の試料とした。

2.3 照射の方法

2.3.1 線源および照射条件

照射線源は原研高崎研究所に設置されているRadiation Dynamics社製3MeV, 25mAの電子加速器、ダイナミトロン(Dynamitron)IEA-3000-25-2²⁾を用いた。照射条件は、本研究における試験片の寸法と照射中の温度制御を考慮して、すでに須永らが測定したこの加速器の電子流密度分布、および三酢酸セルロース(CTA)線量計による深部線量分布の結果から、次のように決定した。

すなわち、加速電圧2.0MV、全電子線電流2.7mAでビーム窓から3.95cm下の線量率が5KGy/secのほど均一な分布を持つ幅6cm、長さ60cmの範囲に試験片を置き、静止照射法により断続的に積算を重ね、最大吸収線量100MGy(CFRP-2は150MGy)までの照射を大気中で行った。

2.3.2 試料の配列の仕方

すでに2.2でのべたように、試験片の寸法はさまざまであり、その数量も多い。そこで、有効照射面積（幅6 cm ×長さ60 cm）で照射処理能力を高めるため、特に引張り強度など大形の試験片はビーム走査（走査幅60 cm）と45°の方向に試験片の長さ方向を揃えて並べた。本研究ではこれを部分照射と名付けて、試験片の全面を照射した場合（全面照射）とのあいだで機械特性試験の結果に与える影響をあらかじめ比較検討した。部分照射による試験片の配列概念を、Fig.1に示した。Fig.1から分るように、部分照射では機械特性試験を行なう際、試験機のJawでつかむ両端部分が所定の線量よりやゝ低くなる。

2.3.3 照射試料温度の制御

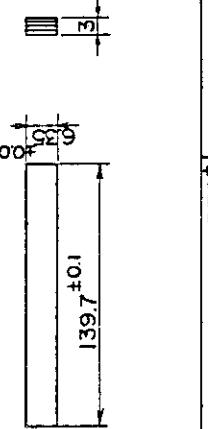
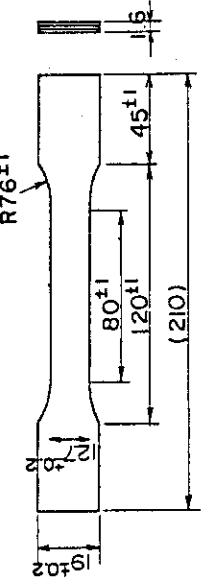
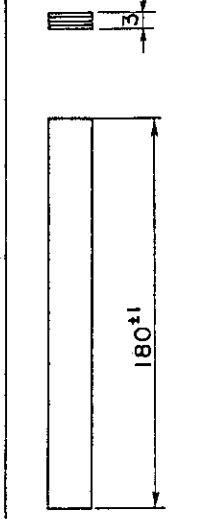
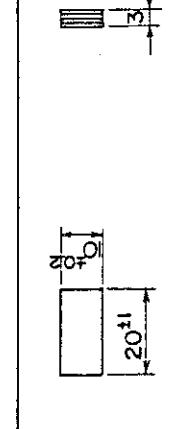
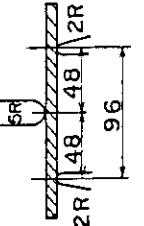
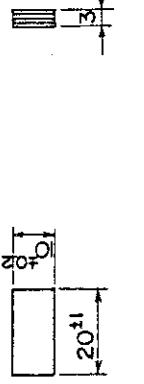
電子線照射では線量率が高くなるにつれて、照射開始と同時に被照射体の温度が急速に上昇する。本研究ではこのような温度上昇を避けるべく、すでに2.3.1にのべたような照射条件をあらかじめ設定した。さらに、照射時の温度を室温に近づけるため試験片は個々に家庭用アルミホイールで被覆し、これを導電性樹脂材料（ドーカイト®）の熱伝導性と照射後の剥離性を利用して強制水冷盤上に接着する方法をとった。この方法により、単に試験片を水冷盤上に置いて照射する場合にくらべ、平衡温度で70°C以上の温度上昇を抑制することができた。Fig.2は、厚さ2 mmのFRP試験片を照射したときの照射時間と温度の関係を示したものである。照射時の試験片の平衡温度は、厚さ1 mmの中心（内）部で約33°C、2 mmの表面で約50°Cであり、照射開始後20～30秒で平衡に達した。

以上のべた照射方法で、実際に水冷盤上に接着して並べた試験片の照射状況をPhoto 1に示した。

Table I Compositions of FRP's irradiated

F R P	Reinforcement	Matrix Resin
GFRP-1	E glass, Satin fabric	BisA-type epoxy resin cured with diaminodiphenylsulfone
GFRP-2	E glass, Satin fabric	BisA-type epoxy resin cured with diaminodiphenylmethane
GFRP-3	E glass, Satin fabric	BT resin
GFRP-4	E glass, Satin fabric	BT resin containing 30% bisA-type epoxy resin
CFRP-1	High modulus CF, Plain fabric	BisA-type epoxy resin cured with diaminodiphenylmethane
CFRP-2	High strength CF, Unidirectional	BisF-type epoxy resin cured with diaminodiphenylmethane
KFRP-1	Kevlar, Plain fabric	Novolac-type epoxy resin cured with a catalyst
Spaulding G-II CR	E glass, Plain fabric	BisA-type epoxy resin cured with diaminodiphenylsulfone

Table 2 Mechanical Tests

Property	Test Method	Specimen Dimension
Compressive properties	<ul style="list-style-type: none"> • ASTM D-3410 ◦ strain gage ◦ crosshead speed 1.2mm/min ◦ steel tabs bonded to the ends of specimens 	
Tensile properties	<ul style="list-style-type: none"> ◦ dumbbell-shaped specimens ◦ rectangular specimens for unidirectional FRP ◦ 1.6' x 15 x 220 ◦ crosshead speed 1mm/min 	
Flexural properties	<ul style="list-style-type: none"> ◦ three-point bend test ◦ span/depth 32/1 ◦ crosshead speed 2mm/min 	
Interlaminar shear strength	<ul style="list-style-type: none"> ◦ short beam method ◦ span/depth 4/1 ◦ crosshead speed 2mm/min 	

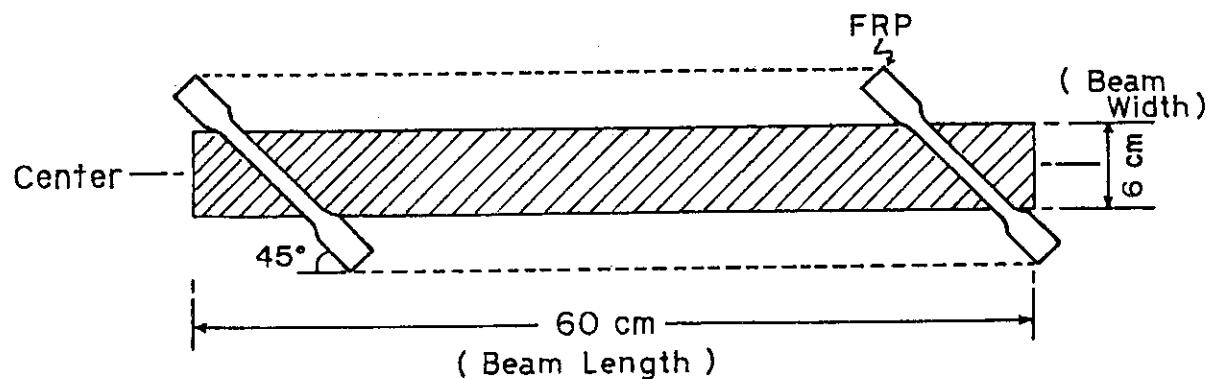


Fig. 1 Illustration of Specimen Arrangement for Irradiation

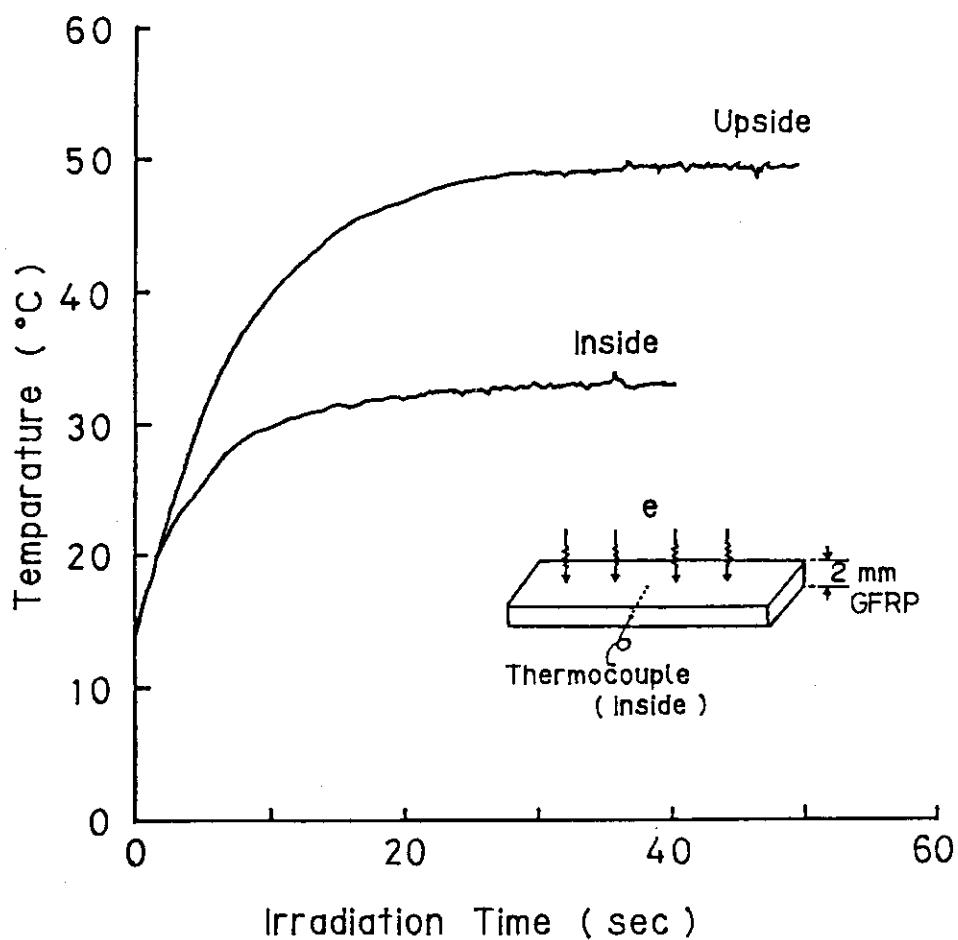


Fig. 2 Temperature of Specimen during Irradiation

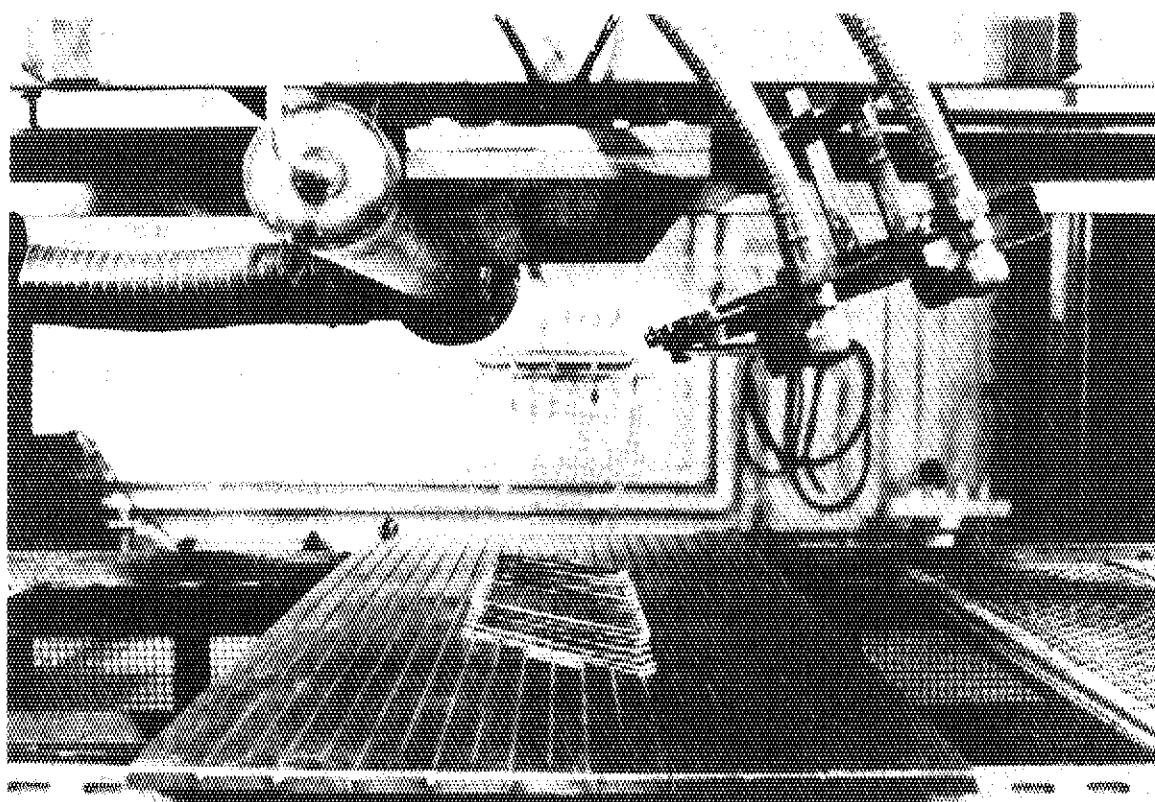


Photo 1 Picture of Electron Beam Irradiation

3. 結 果 と 考 察

3.1 機械特性試験

3.1.1 圧縮弾性率および圧縮強度

圧縮弾性率および圧縮強度の線量依存性を、Fig.3 およびFig.4 に示した。Fig.3 からわかるように、圧縮弾性率については、いずれのFRPも、ほとんどその特性に変化は認められなかった。しかし、150 MGy 付近で CFRP-2 の弾性率の値が低下する傾向を示した。CFRP-2 の弾性率そのものは非常に大きく、次いで、CFRP-1 が大きい。これは、基材に炭素繊維を用いていることによると考えられる。GFRP-1, 2, 3, 4 およびKFRP-1 の圧縮弾性率はほど一定であるが、その値は小さいことがわかった。

圧縮強度はFig.4 に示したように、圧縮弾性率と同様な傾向を示すが、GFRP-3, 4 およびCFRP-1 は線量の増大とともに若干、漸減する。一方、GFRP-1, 2, KFRP-1 およびCFRP-2 は、本報告で検討した線量の範囲で、ほとんど特性の変化は認められなかった。なお、値としては、CFRP-2 が非常に大きく、次いで GFRP-3, 4 そして、CFRP-1, GFRP-1, 2 となり、KFRP-1 は最も小さい。CFRP-2 では圧縮弾性率が 150 MGy 付近で低下したのに対し、圧縮強度の低下は認められなかった。

3.1.2 引張強度

引張強度の線量依存性について、その結果をFig.5 に示す。Fig.5 からわかるように、GFRP-3, 4 はほとんど特性変化が認められず、優れた耐放射線性を示す。また、GFRP-2 は 30 MGy まで安定であり、比較的良好な耐放射線性を示す。一方、GFRP-1, CFRP-1 は線量の増大とともに、引張強度は漸減することがわかった。KFRP-1 については、60 MGy まで低下の傾向が見られるが、その後の線量依存性は一定となることがわかった。

3.1.3 曲げ弾性率および曲げ強度

曲げ強度および曲げ弾性率の線量依存性をそれぞれ、Fig.6 およびFig.7 に示す。これらの結果から、GFRP-3, 4 およびKFRP-1 については 100 MGy まで、CFRP-2 は 150 MGy まで曲げ強度、曲げ弾性率とともに、ほとんど低下の傾向が認められず、耐放射線性として良好な結果を示していることがわかる。その他の試験試料で CFRP-1 は、60 MGy 付近から曲げ強度、曲げ弾性率ともにその値が急激に低下し、いわゆる "Incubation Dose" が認められることがわかった。また、G-11CR は照射開始と同時に曲げ強度、曲げ弾性率が線量の増大に伴い急激に低下し、耐放射線性の最も悪い結果を得た。

3.1.4 せん断強度

せん断強度の線量依存性をFig.8 に示す。この結果から、GFRP-3, 4, CFRP-2 およびKFRP-1 は、せん断強度が低下する傾向はあまり認められず、耐放射線性に優れた結果を示していることがわかる。その他の試験試料で GFRP-1, 2 および CFRP-1 は照射初期の低線量域で一時

強度の増大が見られ、その後 $30 \sim 60 \text{ MGy}$ の線量域からは急激に低下した。

以上、機械特性から見た種々のFRPに対する放射線劣化挙動を述べた。この中で、比較的大形の引張り、曲げ、および圧縮強度の試験試料は、一部のFRPを用いて、すでに2.3.2で述べた全面照射と部分照射法で、その機械特性値を相互に比較した。その結果、いずれも誤差範囲で劣化挙動の傾向も含め、良く一致した。したがって、ここに述べた大形試験片の結果は部分照射法によった。部分照射法が試料の照射処理能率を高める有効な手段であることも実証された。

3.1.5 母材樹脂の曲げ試験

FRPに用いた母材樹脂の種類は、すでに2.1において述べた。こゝでは、FRPの母材として用いた樹脂そのものの耐放射線性の知見を得るために、厚さ約 2 mm 、幅約 6.5 mm の樹脂板で3点曲げ試験を行ない、FRPの放射線劣化挙動との対応を検討した。3点曲げ試験はSpan 50 mm 、Cross-head speed 5 mm/min で測定した。

ビスフェノールAおよび同F型樹脂の未照射および、10ないし 20 MGy の照射試験片は、たわみが大きく、曲げ破断強度の測定はできなかった。しかし、これらの試験片でも 30 MGy 以上のものは硬さを増し、破断時の曲げ強度を測定することができた。また、初期の勾配から求めた曲げ弾性率は、いずれの樹脂も測定できた。これらの結果をTable 3に示した。また、各樹脂の吸収線量と弾性率の関係をFig.9に図示した。

ビスフェノールA型樹脂は吸収線量とともに弾性率が大きくなり、たわみも小さくなっている、約 30 MGy を越すと破断強度を求められるようになるが、同時に強度が減少する傾向を示す。すなわち、線量とともに硬くもろくなる傾向を示すが、硬化剤がDDSよりDDMの方がその傾向はやゝ小さい。CFRP-2で用いた樹脂も同じような傾向を示すが、上述のビスフェノールA型樹脂にくらべてさらにその傾向が小さい。一般に、高分子は放射線劣化が進むにつれて伸びが小さくなる。また、同時に破断強度も小さくなり、このとき弾性率が漸増することが知られている。^{3,4,5)}すなわち上述の結果は、ビスフェノールF型樹脂の方がビスフェノールA型樹脂より耐放射線性にやゝ優れているものと考えられる。また、GFRP-3およびGFRP-4で用いた樹脂は、いずれもBTRレジンを主体とするが、GFRP-4で用いている樹脂はビスフェノールA型樹脂を3割含んでおり、その耐放射線性の低さにやゝひきずられる傾向を示している。ノボラック系のエポキシ樹脂を僅かに含むGFRP-3で用いたBTRレジンは、本研究で用いた母材樹脂のなかで最も耐放射線性に優れていることがわかった。

3.2 電子顕微鏡による劣化状態の観察

曲げ破壊片の破断面付近を積層方向から観察したSEM像をみると、母材樹脂と基材繊維に応力が加えられたのちの両者の接着状態が良く分る。さらに、母材樹脂の放射線劣化に伴う状態も見ることができる。このことから、FRPの健全性を定性的に評価する簡便な方法として、SEM観察が有効である。⁶⁾

3.2.1 未照射FRPの曲げ破壊面

未照射GFRP-1の破断面の電子顕微鏡写真をPhoto 2に示した。健全なFRPは、多くの場合こ

を電子顕微鏡で優劣することはやゝ困難であるが、FRPの機械特性試験の結果からはGFRP-3より圧縮強度でやゝ座屈し易い傾向を示し、ILSSではやゝ剪断力が低下し易い傾向を示していることがわかる。

基材にカーボン繊維を用いたCFRP-1とCFRP-2の結果を、それぞれPhoto12およびPhoto13に示した。母材樹脂はPhoto12がビスフェノールA系、Photo13がビスフェノールF系である。ビスフェノールA型樹脂よりもビスフェノールF型樹脂の方がやゝ耐放射線性は高いものの、いずれも樹脂層に無数のvoidが生成し、その放射線劣化の激しさを裏付けている。すなわちこれは、FRPの破壊が繊維の層間にある樹脂中で起る極端な例といえる。voidは母材樹脂の放射線分解に伴うガスの発生と関連して生成すると思われるが、そのプロセスは明らかではない。このような現象は、著者らのこれまでの研究によつても明らかにされており、同一母材を用いたGFRPの場合も約^{7,8)}60MGyから観測される。曲げ試験後、みごとに層間剥離したCFRP試験片の状態をPhoto14に示した。基材がカーボン繊維の場合、一般的にガラス繊維にくらべて樹脂との接着性は優れており、換言すればボイドが生成するほど劣化しても、なお樹脂は繊維に良く接着している。たゞし、3.2.1でのべたようにCFRP-1の未照射時は、例外的に接着が悪い。しかし、理由は明らかでないがPhoto15に示すように、60MGy照射したのちの接着性は向上している。さらに、100MGyで初期の接着状態にもどり、Photo12に示したようにラミネート樹脂にボイドが生成すると同時に、やゝ繊維と樹脂の剥離が観察される。この点、後述するCFRP-2の結果と異なる。CFRP-1の機械特性試験で圧縮強度、曲げ強度、引張強度および剪断強度などに、電子顕微鏡観察の上述の結果が良く対応している。

CFRP-2は一方向材であり、種々の機械特性において補強効果が異なる。母材樹脂の耐放射線性とFRPの機械特性との関連においては、一方向材の方が織布を用いた積層材にくらべて、母材樹脂の劣化に対して鈍感であることが分った。Photo13の結果は、圧縮弾性率にのみ顕著に反映している。

Spaulding社のG-11CRは、本研究で用いたGFRP-1のそれと同様の電子顕微鏡観察結果を与えた。KFRP-1はPhoto16に示したように、モノフィラメント繊維の引き裂きが多く見られ、樹脂とその接着性を考察するに足りる情報は得られなかった。

**Table 3 Flexural Strength and Modulus of
Irradiated Resins Used as Matrix**

Sample Name	Absorbed Dose (MGy)	Flexural Modulus (GPa)	Flexural Strength (MPa)
GF1R	0	3.08	...
	10	3.73	...
	20	3.86	125
	30	4.18	111
GF2R	0	2.80	...
	10	3.43	...
	20	3.61	...
	30	3.75	122
	50	4.43	110
GF3R	0	3.69	128
	10	3.62	136
	30	3.50	130
	50	3.66	135
	90	4.35	147
GF4R	0	3.25	119
	10	3.19	125
	30	3.27	116
	50	3.54	131
	90	4.34	123
CF2R	0	3.79	...
	10	3.48	...
	30	3.62	136
	50	3.82	116
	90	4.11	50

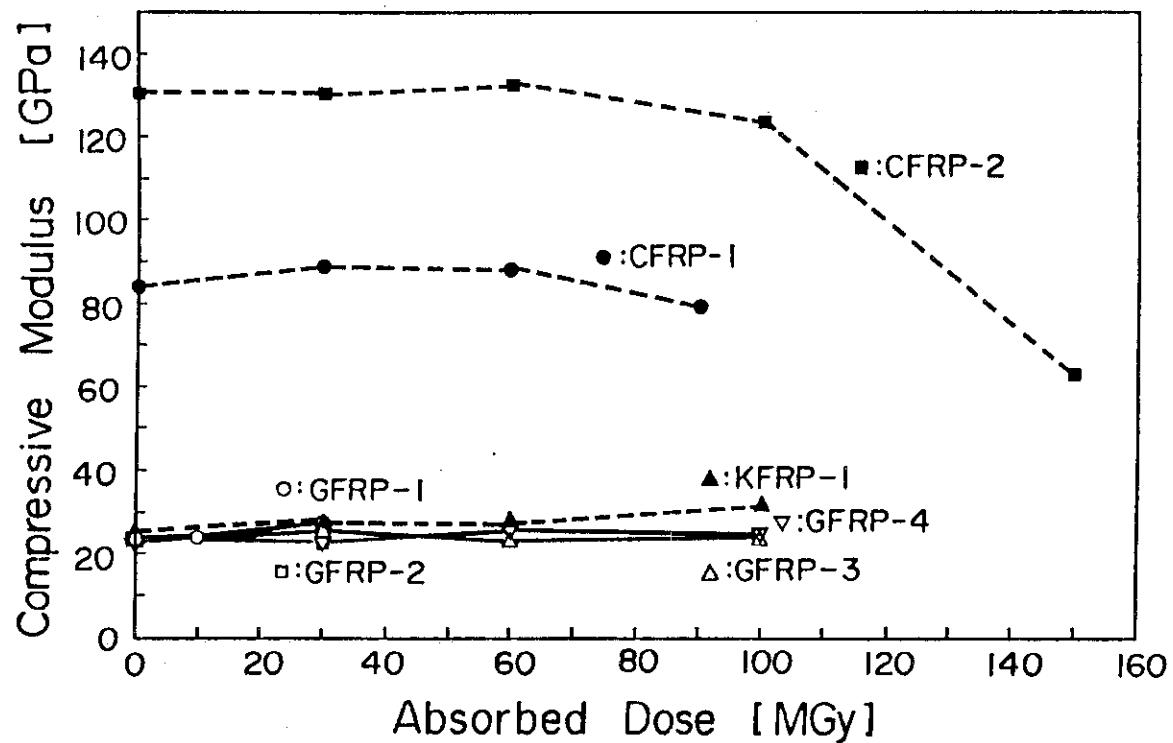


Fig. 3 Compressive Modulus as a Function of Dose

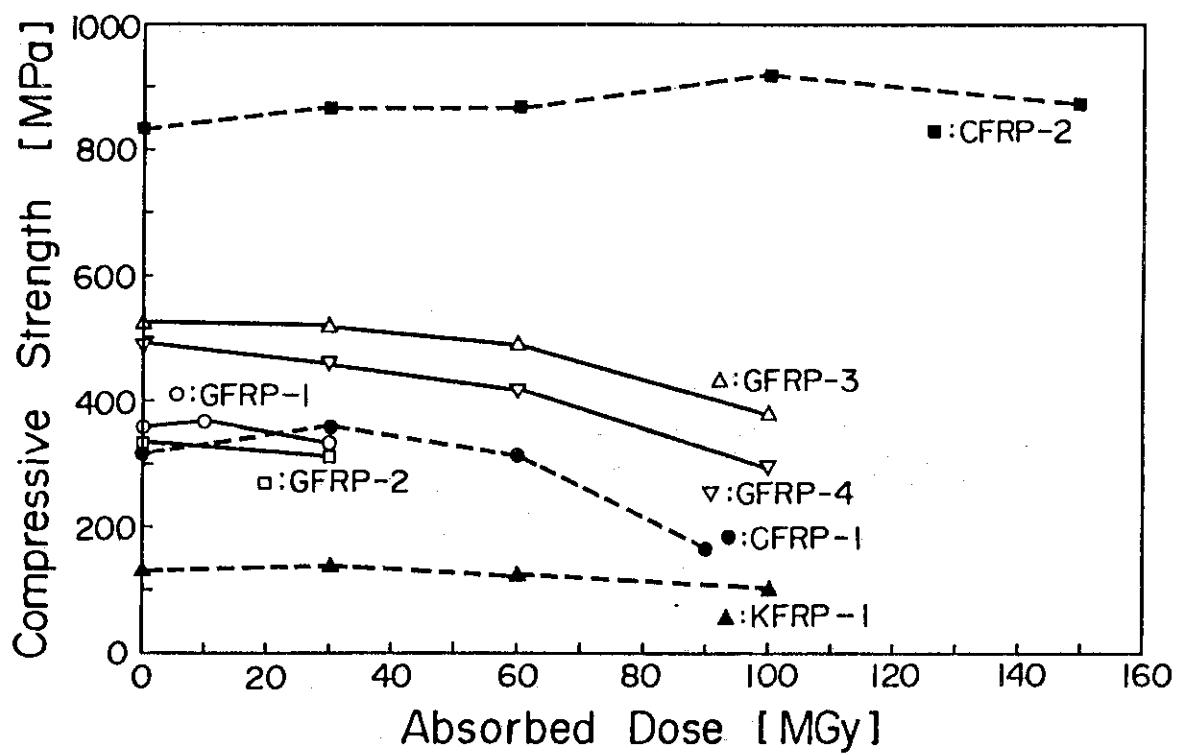


Fig. 4 Compressive Strength as a Function of Dose

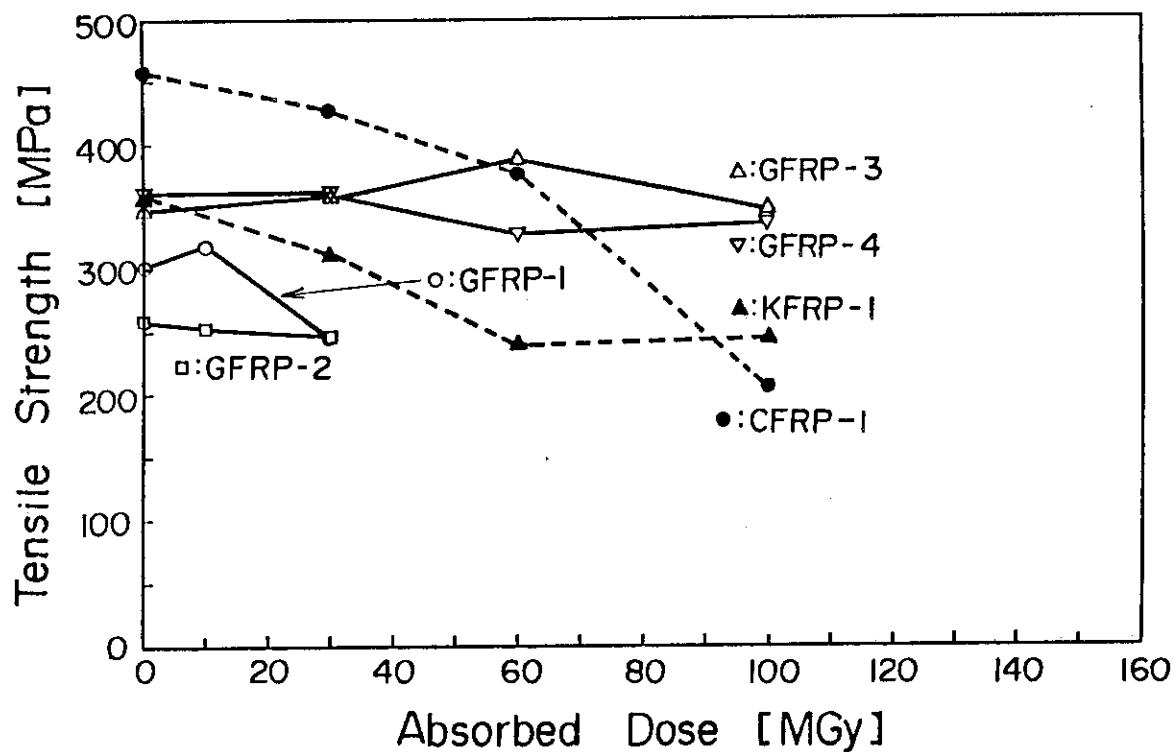


Fig. 5 Tensile Strength as a Function of Dose

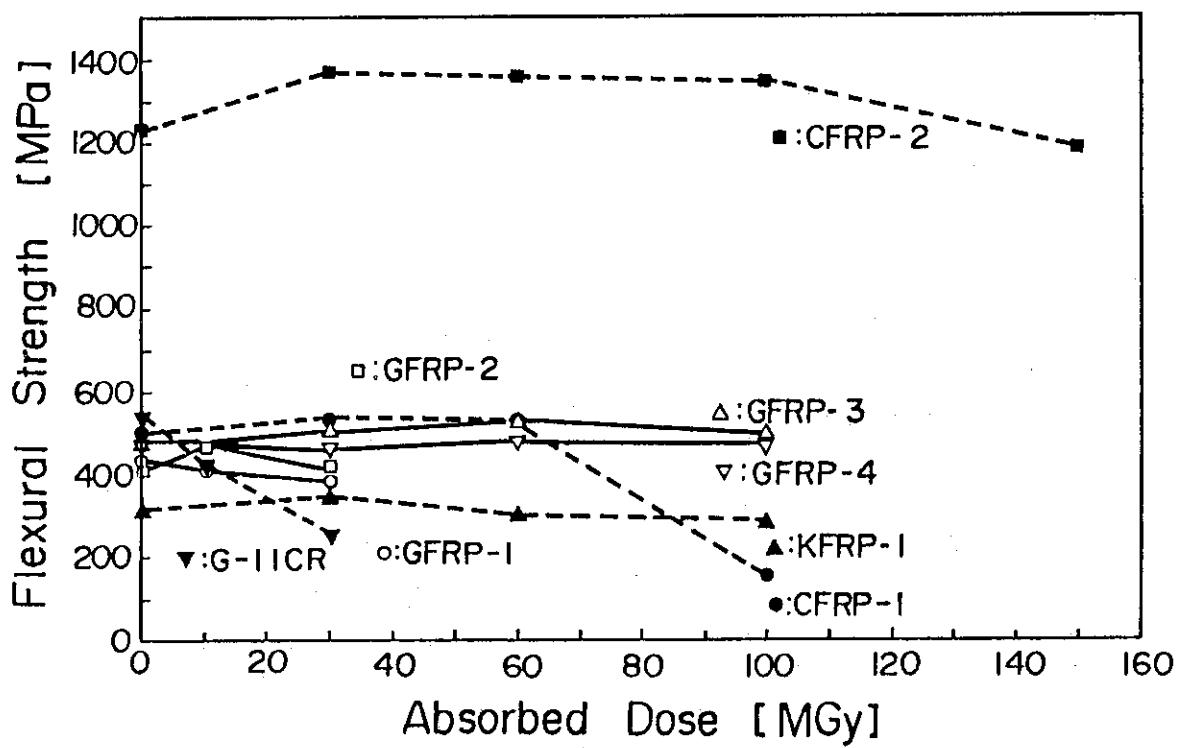


Fig. 6 Flexural Strength as a Function of Dose

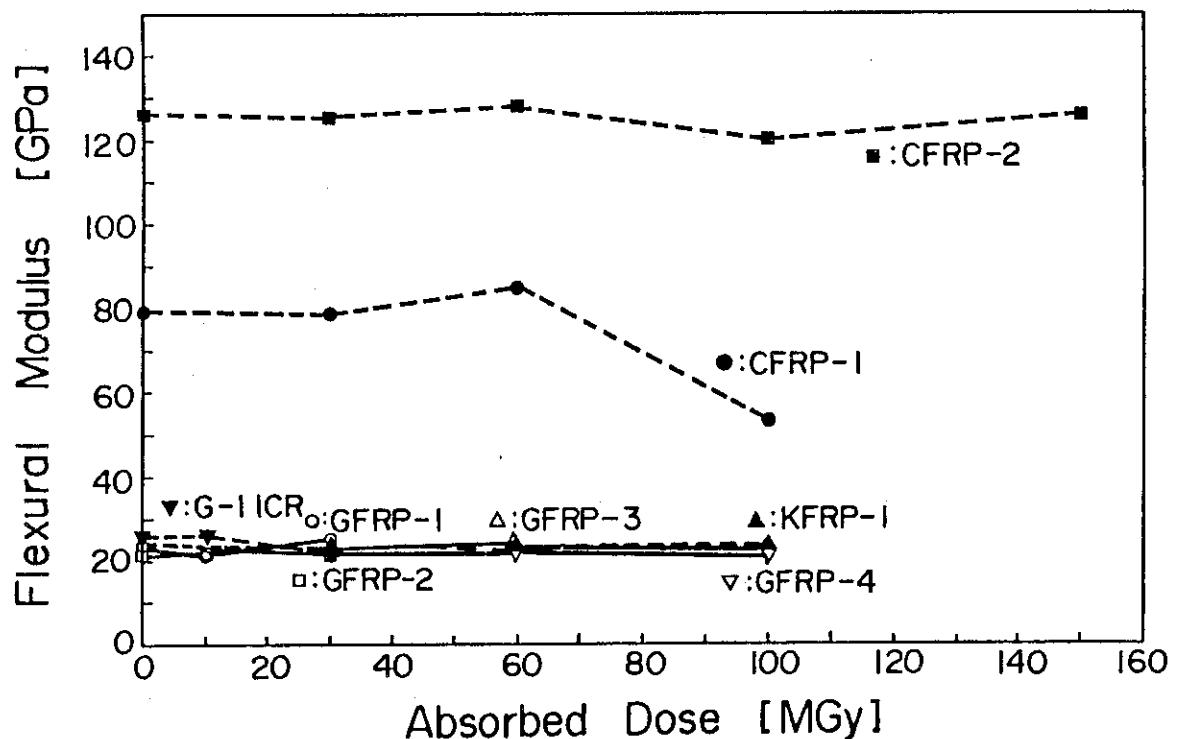


Fig. 7 Flexural Modulus as a Function of Dose

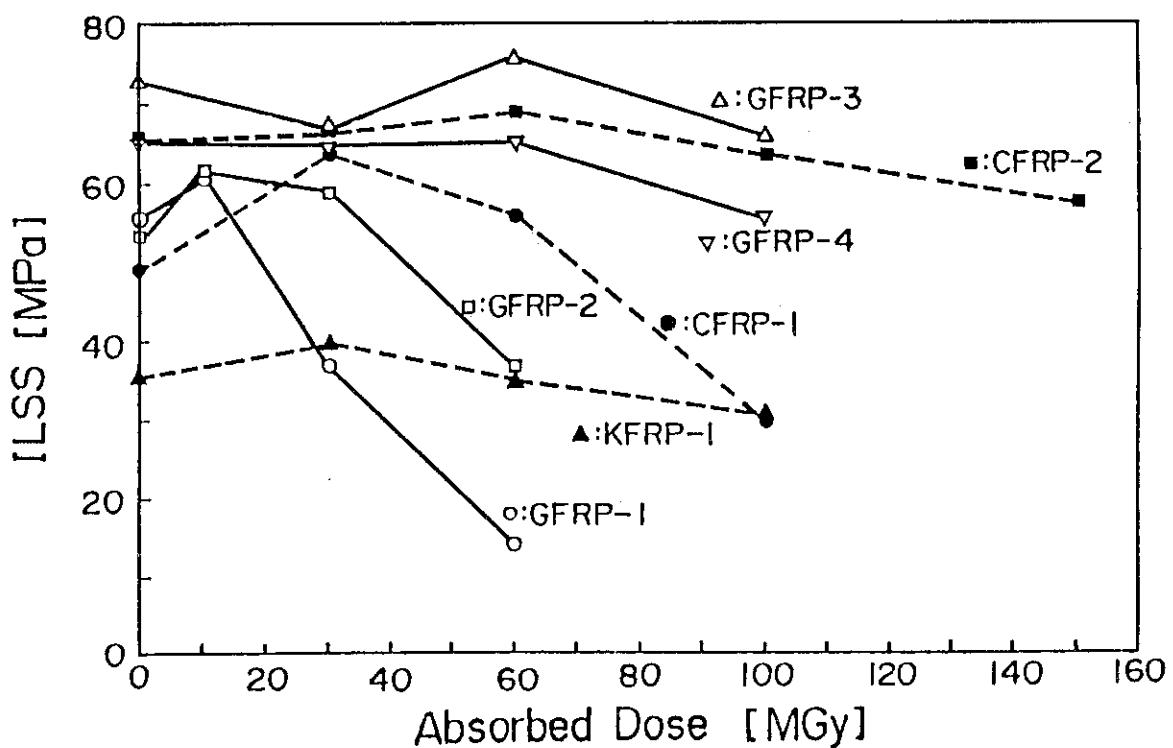


Fig. 8 Interlaminar Shear Strength as a Function of Dose

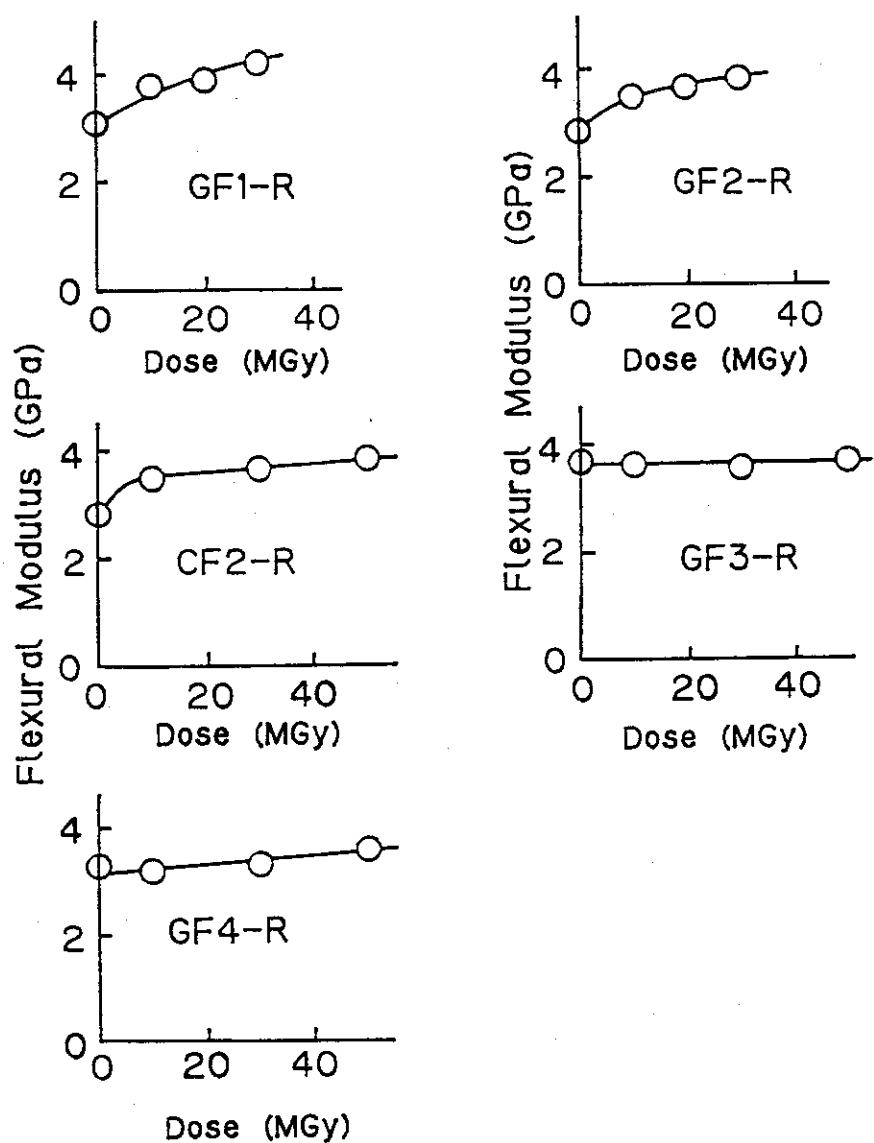


Fig. 9 Flexural Modulus of Resins as a Function of Dose

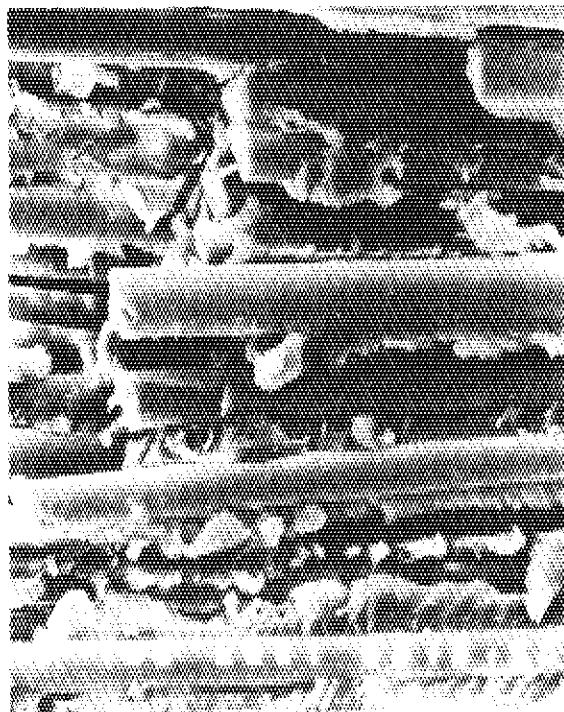


Photo 2 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen of Non-irradiated Composite(GFRP-1)

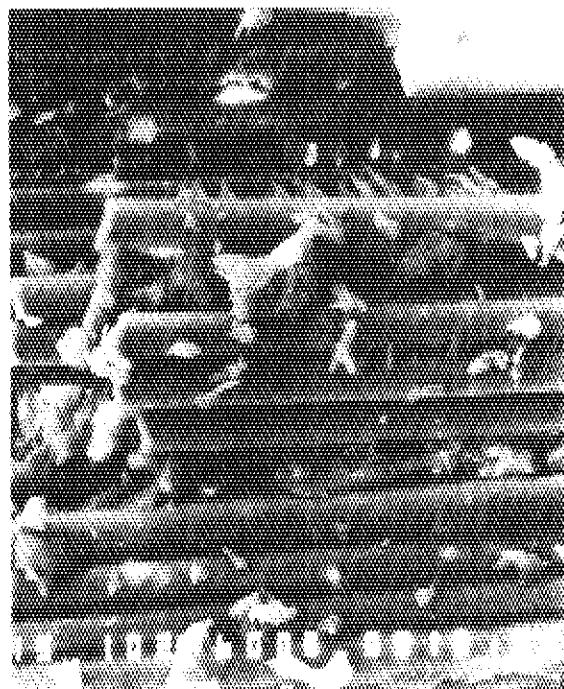


Photo 3 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen of Non-irradiated Composite(GFRP-3)

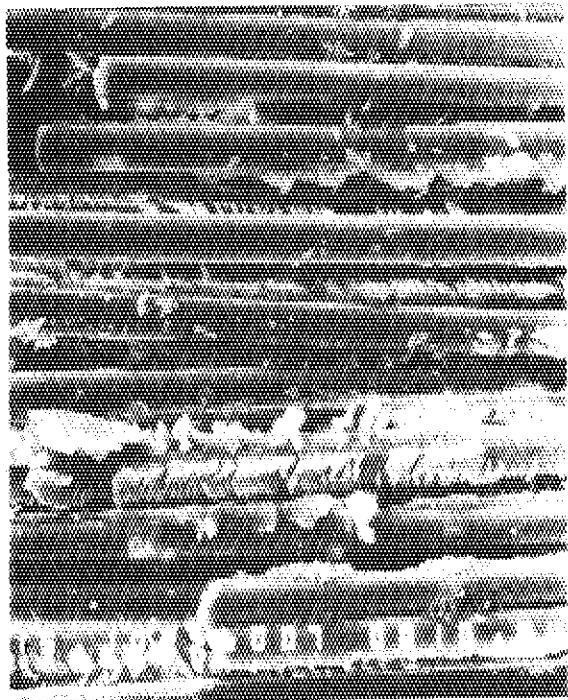


Photo 4 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen of Non-irradiated Composite(GFRP-4)

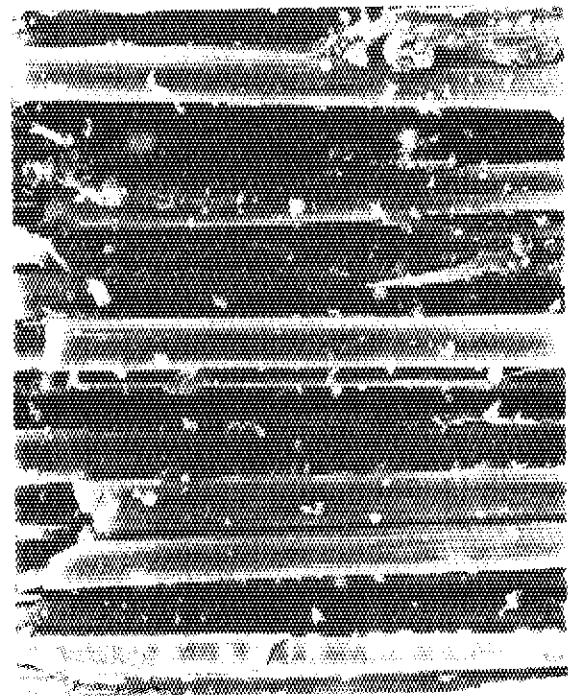


Photo 5 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen of Non-irradiated Composite(CFRP-2)

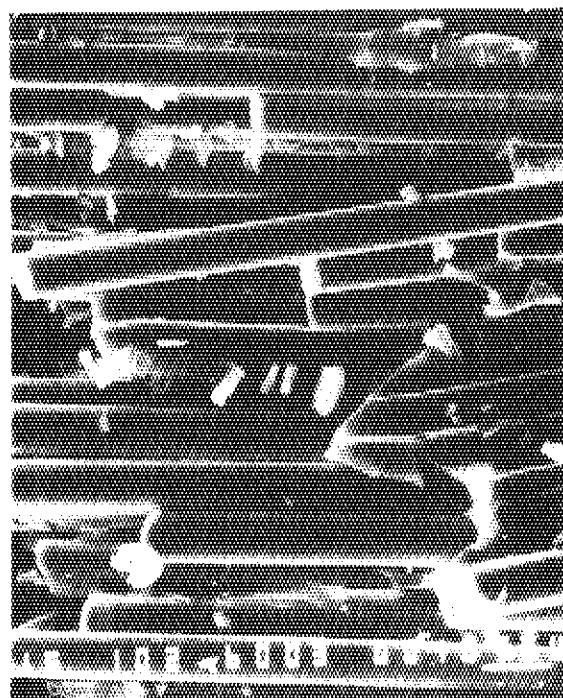


Photo 6 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen of Non-irradiated Composite(GFRP-2)

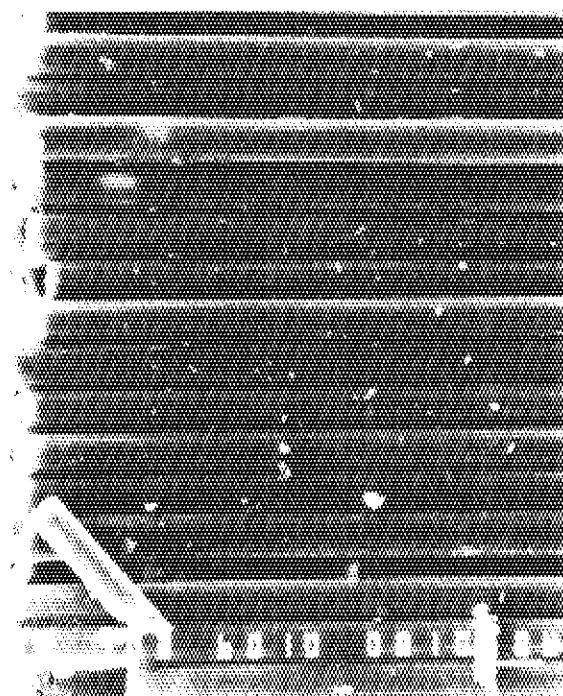


Photo 7 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen of Non-irradiated Composite(CFRP-1)

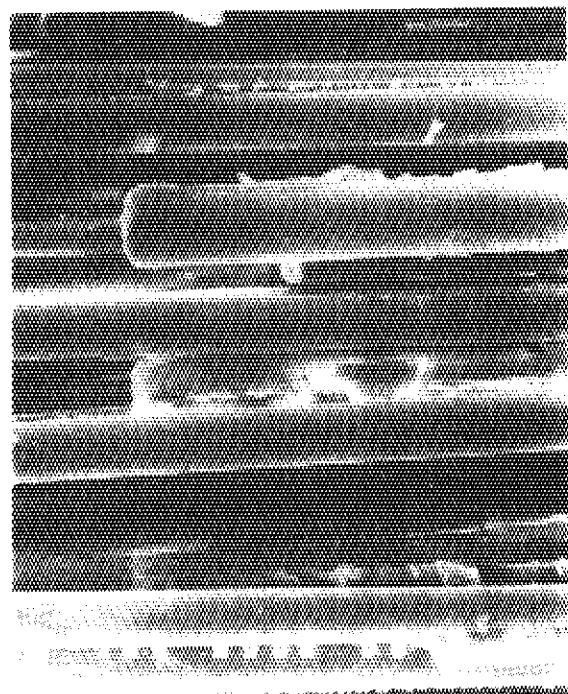


Photo 8 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen after the Irradiation of 30 MGy(GFRP-1)

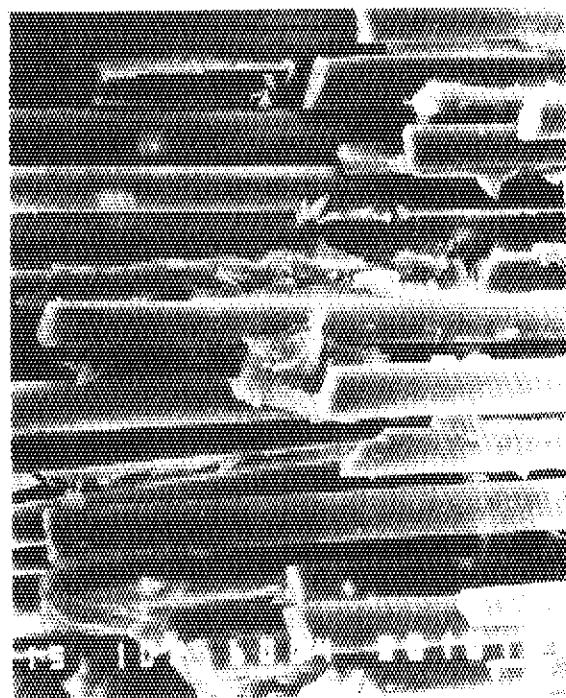


Photo 9 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen after the Irradiation of 30 MGy(GFRP-2)

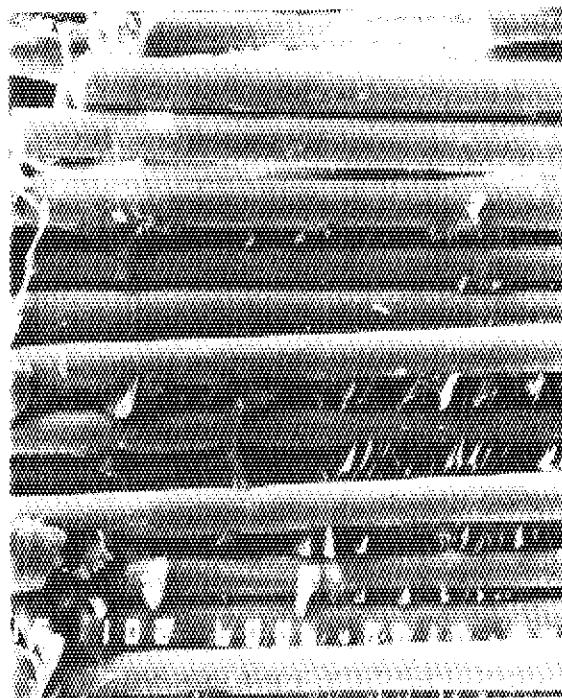


Photo 10 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen after the Irradiation of 100 MGy(GFRP-3)

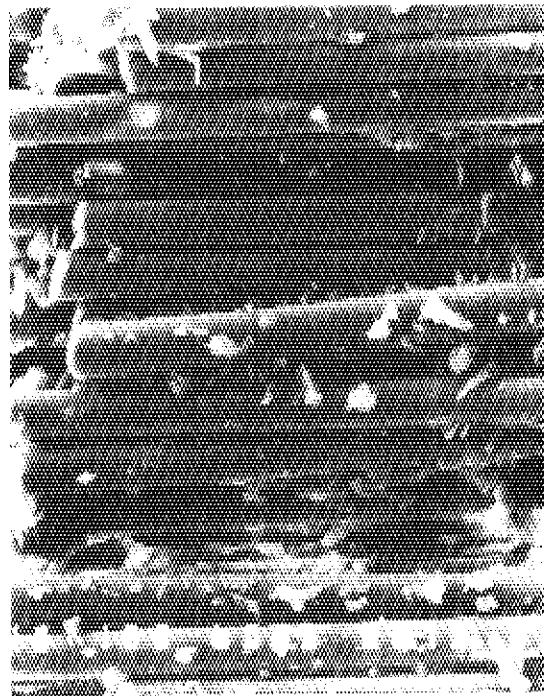


Photo 11 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen after the Irradiation of 100 MGy(GFRP-4).

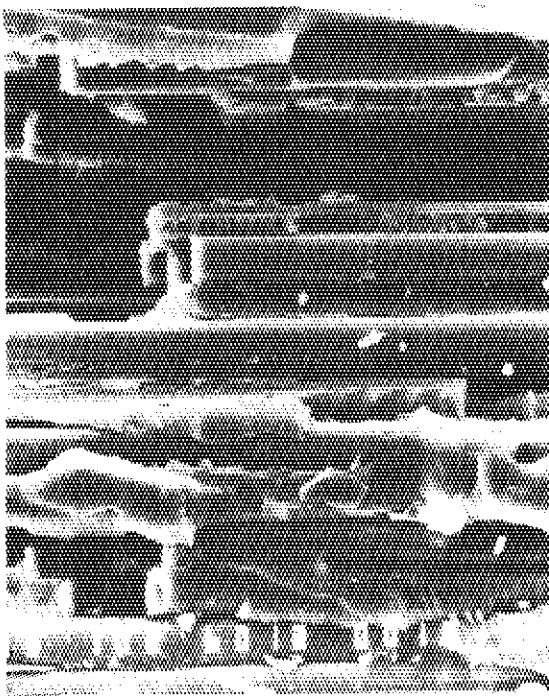


Photo 12 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen after the Irradiation of 100 MGy(CFRP-1)

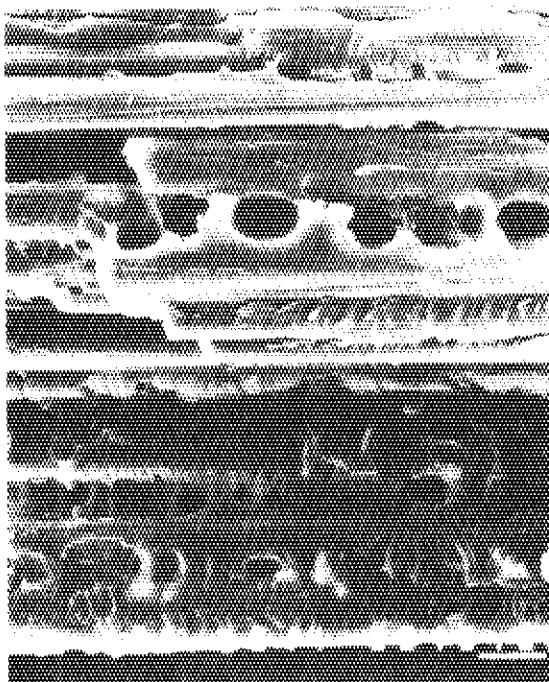


Photo 13 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen after the Irradiation of 150 MGy(CFRP-2)

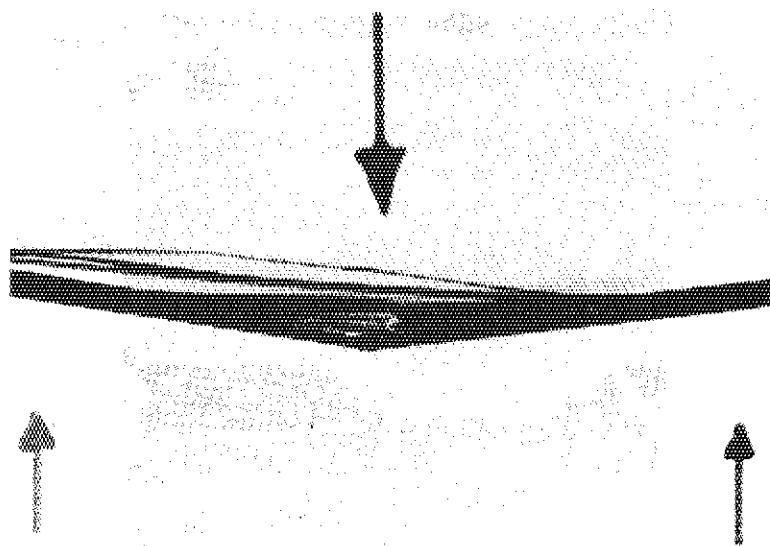


Photo 14 Picture of Flexural Specimen after Irradiation
of 100 MGy and Testing(CFRP-1)

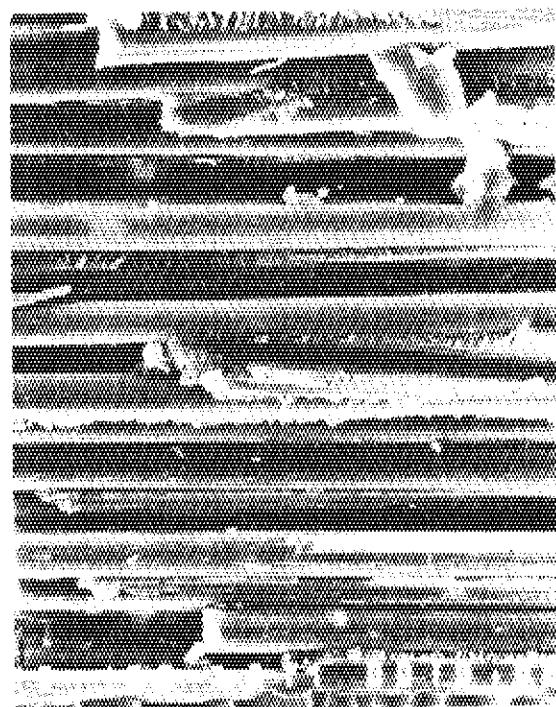


Photo 15 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural
Specimen after the Irradiation of 60 MGy(CFRP-
1)

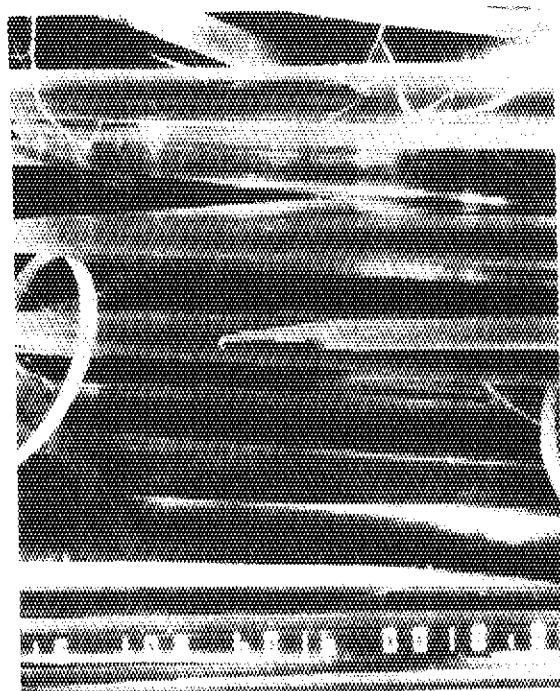


Photo 16 SEM Photograph of the Failure Edge of Flexural Specimen after the Irradiation of 100 MGy(KFRP-1)

4. まとめ

電子線で室温照射したガラス、カーボンおよびケブラー繊維を基材とする従来から実績のあるFRP、あるいは極低温用、宇宙用として将来有望と考えられるFRPの機械特性試験、および曲げ破壊面の電子顕微鏡観察を行うことにより、FRPの放射線安定性とその劣化機構について検討した。これらの研究から、先づ機械的特性の結果を試験材料別にまとめると、

GFRP-1：どの特性も10MGyから低下傾向を示し、特に引張強度およびせん断強度の低下が著しい。

GFRP-2：どの特性も30MGyから低下傾向を示し、せん断強度の低下が著しい。

GFRP-3：どの特性も60MGyから低下傾向を示すが、耐放射線性は良好である。

GFRP-4：どの特性も60MGyから低下傾向を示すが、耐放射線性は良好である。しかし、GFRP-3とは異なった傾向を示す。

CFRP-1：どの特性も30MGyから低下傾向を示し、60MGy付近で明らかに低下する。また、GFRP-2と母材樹脂が同一であることを考慮して特性を比較すれば、GFRPよりも耐放射線性は良好である。

CFRP-2：どの特性も100MGyから低下傾向を示すが、かなり耐放射線性が良い。これは、積層方向が一方向であることによる可能性が考えられる。

KFRP-1：低線量域で引張強度の低下が認められること以外を除けば、あまり特性の変化は観測されない。また、どの特性値も全体的に他の材料と比較して、低い値を示す。

G-11CR：曲げ試験しか検討していないが、低線量域から曲げ強度の低下が著しい。

また、圧縮、引張り、曲げ、せん断の機械特性試験のうち、せん断特性が最も放射線劣化に対して敏感であった。

以上の機械特性試験の結果に加えて、電子顕微鏡による界面の観察と母材樹脂の分子構造および耐放射線性などを考慮して本研究の結論を述べれば、

- (1) ビスフェノール系の樹脂は放射線安定性が悪く、これを母材とするFRPの耐放射線性は最も低い。この中で、母材としてはビスフェノールA型樹脂よりもビスフェノールF型樹脂の方が、また、硬化剤としてはDDSよりDDMを用いる方がそれぞれ僅ながら放射線に安定である。
- (2) ガラス繊維に対しカーボン繊維の方が繊維と樹脂の接着性に優れており、母材としてビスフェノール系の樹脂を用いたFRPでもCFRPの方がGFRPよりも耐放射線性に優れている。
- (3) CFRPの一方向材では、その機械特性が母材の放射線安定性に鈍感であり、時にビスフェノール系樹脂の母材でも繊維と樹脂の接着系に損傷がない限り、FRPとしての耐放射線性は高い。
- (4) BTレジン系の樹脂は放射線安定性が高く、これを母材とするGFRPは繊維と樹脂の接着系の放射線安定性の良さも伴って、その耐放射線性は最も高い。
- (5) KFRPの放射線劣化に伴う確かな界面の情報は得られなかったが、機械特性の変化は、基材繊維の放射線劣化に起因するところが大きいと考えられる。

以上の結果から、FRPの耐放射線化に必要ないくつかの情報を得た。また、本研究で用いたFRPの母材は、数あるエポキシ樹脂の中でもほんの一部である。今後、加工性と接着性を考慮した素材を上手に組み合わせるために、本研究の結果が役立つことを確信する。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、電子加速器の長時間運転のほか照射に係わる多くの便宜を計って下さった原研高崎研究所照射施設課の須永博美氏と上松敬氏、および電子顕微鏡観察に御協力下さった同所技術開発課の伊藤洋氏に深く感謝する。

引 用 文 献

- 1) 園田克己, 林 修, 田中誉郎, 平林昭司, 天川正士, 矢作吉之助: 電気学会誌, 59-A49, 395 (1984).
- 2) 須永博美, 水橋 清, 四本圭一, 田村直幸: JAERI-M, 82-142, "高崎研2号加速器(3MeV, 25mA電子加速器)の概要と電子線出力特性"。
- 3) 伊藤政幸, 日馬康雄, 八木敏明, 岡田漱平, 吉川正人, 吉田健三: 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-83-122, 65 (1983).
- 4) 貴家恒男, 萩原 幸: 高分子論文集, 42, 283 (1985).
- 5) T. Sasuga, M. Hagiwara: Polymer, 26, 501 (1985).
- 6) A. Udagawa, S. Kawanishi, S. Egusa and M. Hagiwara: J. Mater. Sci. Lett. 3, 68 (1984).
- 7) 宇田川 昂, 河西俊一, 萩原 幸: 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-84-130, 19 (1984).
- 8) M. Hagiwara, A. Udagawa, S. Kawanishi, S. Egusa and M. Takeda: J. Nucl. Mater. 133&134, 810 (1985).

謝 詞

本研究を進めるにあたり、電子加速器の長時間運転のほか照射に係わる多くの便宜を計って下さった原研高崎研究所照射施設課の須永博美氏と上松敬氏、および電子顕微鏡観察に御協力下さった同所技術開発課の伊藤洋氏に深く感謝する。

引 用 文 献

- 1) 園田克己, 林 修, 田中誉郎, 平林昭司, 天川正士, 矢作吉之助: 電気学会誌, 59-A 49, 395 (1984).
- 2) 須永博美, 水橋 清, 四本圭一, 田中隆一, 田村直幸: JAERI-M, 82-142, "高崎研2号加速器(3MeV, 25mA 電子加速器)の概要と電子線出力特性"。
- 3) 伊藤政幸, 日馬康雄, 八木敏明, 岡田澈平, 吉川正人, 吉田健三: 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-83-122, 65 (1983).
- 4) 貴家恒男, 萩原 幸: 高分子論文集, 42, 283 (1985).
- 5) T. Sasuga, M. Hagiwara: Polymer, 26, 501 (1985).
- 6) A. Udagawa, S. Kawanishi, S. Egusa and M. Hagiwara: J. Mater. Sci. Lett. 3, 68 (1984).
- 7) 宇田川 昂, 河西俊一, 萩原 幸: 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-84-130, 19 (1984).
- 8) M. Hagiwara, A. Udagawa, S. Kawanishi, S. Egusa and M. Takeda: J. Nucl. Mater. 133&134, 810 (1985).