

JAERI-M

88-047

易加工性・耐放射線性纖維強化プラスチックの研究-II
—室温および低温における機械特性—

1988年3月

宇田川 昂・江草 茂則・貴家 恒男・瀬口 忠男
小野 利夫・川上 和夫・大塚 正人・山本 泰^{*}
橋本 修・園田 克己・富田 晴彦・田村 直幸

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）で複写による実費領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, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日青工業株式会社

易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究—II
—室温および低温における機械特性—

日本原子力研究所高崎研究所開発部
宇田川 昂・江草 茂則・貴家 恒男
瀬口 忠男・小野 利夫*・川上 和夫*
大塚 正人*・山本 泰*・橋本 修*
園田 克己*・富田 晴彦*・田村 直幸

(1988年2月3日受理)

電子線照射した5種類のガラス繊維強化プラスチック(GFRP)について、室温および123Kまたは77Kで種々の機械的特性の測定を行った。動的粘弾性と走査電子顕微鏡(SEM)によるフラクトグラフィーも、その劣化挙動を明らかにするために測定した。吸収線量60MGy以上では、室温における層間せん断強度(ILSS)においてかなりの減少が観測されたが、三点曲げ強度では100MGyまで変化が現われなかった。これに反して、123Kまたは77Kにおける三点曲げ強度とILSSは吸収線量の増大と共に著しく減少した。そのフラクトグラフィーからは、マトリックス樹脂とガラス繊維のはく離(またはシランカップリング剤の分解)が、低温における強度減少に重要な役割を果たしていることがわかった。これらの事実は、マトリックスー繊維界面の結合が電子線照射後室温では高い強度を保持しているものの、低温においては結合能力が失われてしまうことを示している。

Studies on Radiation Resistance of Fiber Reinforced Plastic
Composites featured by Easiness of Manufacturing-II
- Mechanical Properties at Low Temperature
and at Room Temperature -

Akira UDAGAWA, Sigenori EGUSA, Tsuneo SASUGA
Tadao SEGUCHI, Toshio ONO^{*}, Kazuo KAWAKAMI^{*}
Masato OUTSUKA^{*}, Yasushi YAMAMOTO^{*}, Osamu HASHIMOTO^{*}
Katsumi SONODA^{*}, Haruhiko TOMITA^{*} and Naoyuki TAMURA

Department of Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received February 3, 1988)

Various mechanical properties were examined at room temperature and at 123 or 77K on five kinds of glass fiber reinforced plastics (GFRP) irradiated with electron beams. Dynamic viscoelastic properties and fractography by means of scanning electron microscopy (SEM) were also measured in order to clarify degradation behavior. Considerable decrease in interlaminar shear strength (ILSS) at room temperature was observed above the absorbed dose of 60 MGy, while three-point bending strength showed no change even up to 100 MGy. On the other hand, the three-point bending strength and the ILSS at 123 K or 77 K strikingly decreased with increasing absorbed dose. The fractography reveals that debonding of glass fiber and matrix resin or the degradation of silane coupling agents plays an important role in the strength reduction at low temperature. These findings suggest that the interface between matrix and fiber loses its bondability at low temperature after electron beam irradiation, although high bond strength still remains at room temperature.

Keywords: GFRP, Radiation Resistance, Electron Beam, Low Temperature
Mechanical Test, SEM, Fractography, Dynamic Viscoelastic
Property, Matrix-Fiber Interface, Silane Coupling

* Mitsubishi Electric Corporation

目 次

1. 序 論	1
2. 実 驗	2
2.1 試料の調製	2
2.2 電子線照射	2
2.3 機械特性試験および電子顕微鏡による試験片破壊面の観察	3
3. 結果と考察	4
3.1 室温における曲げ試験	4
3.1.1 マトリックス樹脂	4
3.1.2 G F R P	4
3.2 低温における曲げ試験	5
3.3 室温における層間せん断試験	5
3.4 低温における層間せん断試験	6
3.5 低温における引張試験	6
3.5.1 強化材用ガラスクロスの耐放射線性	6
3.5.2 G F R P	6
3.6 動的粘弾性特性	7
3.7 曲げ破壊面のフラクトグラフィー	8
3.7.1 未照射のG F R P	8
3.7.2 照射後のG F R P	9
4. ま と め	10
謝 辞	10
引用文献	11

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Preparation of Samples	2
2.2 Irradiation of Electron Beam	2
2.3 Mechanical Tests and Observation of the Fracture Surfaces by Electron Microscopy	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Flexural Strength at Room Temperature	4
3.1.1 Matrix Resins	4
3.1.2 GFRP	4
3.2 Flexural Strength at Low Temperature	5
3.3 Interlaminar Shear Strength at Room Temperature	5
3.4 Interlaminar Shear Strength at Low Temperature	6
3.5 Tensile Strength at Low Temperature	6
3.5.1 Radiation Resistance of the Reinforced Fiber Glass Fibrics	6
3.5.2 GFRP	6
3.6 Dynamic Visco Elastic Properties	7
3.7 Fractography of the Failure Edge of Flexural Specimens	8
3.7.1 Non-Irradiated GFRP	8
3.7.2 Irradiated GFRP	9
4. Conclusions	10
Acknowledgements	10
References	11

1. 序論

軽量で優れた構造強度が期待出来る繊維強化プラスチック（FRP）は、近年の加工技術の進歩と素材の性能向上により高い信頼性が築かれ、宇宙・航空や原子力分野で年ごとに応用分野を広げている^{1)～3)}。

人工衛星や宇宙ステーションの大型化・長寿命化が進められる中で、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は構造物用材料としての使用が本格化している⁴⁾。原子力分野では、トカマク炉のような次期核融合炉における超伝導磁石の絶縁材として、高性能ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）の開発が望まれており、このため、FRPの耐環境性の評価が重要な課題となっている。放射線に対する安定性の評価、あるいはそのデータの蓄積は、耐環境性評価の重要な要素のひとつであり、近年この種の研究報告の数も増大している^{5)～10)}。

本報告は、加工性の良い素材を複合化することによって優れた耐放射線性を有する実用的な材料開発に資すべく、前報⁵⁾「易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究—I」に引き続き行なわれた研究成果をまとめたものである。本研究では前報⁵⁾で得た結果に基づいて、新たに耐放射線化を考慮したGFRP、とりわけマトリックス樹脂の種類あるいはその成分が放射線に安定であるものの数種類を選定して加工、調製したものを対象の試料とした。これらについて、マトリックス樹脂とGFRPの放射線安定性の関係を明らかにするため、室温および低温における各種機械特性試験を行ない、放射線劣化の機構を考察した。

なお、本研究は、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—II」（昭和60年～61年度）として実施したものである。

2. 実験

2.1 試料の調製

実験に用いたGFRPの種類と各々の組成を Table 1 に示す。前報⁵⁾ の結果から、マトリックス樹脂についてはビスフェノールA系エポキシ樹脂（DGEBA）よりもビスフェノールF系樹脂（DGEBF）の方が耐放射線性に優れていることが分かっているので、本研究では、DGEBFをマトリックスとした2種類のGFRP（GFRP-1 およびGFRP-2）を用いた。硬化剤はいずれもジアミノジフェニルメタン（DDM）を用いたが、GFRP-2はDDMのほかに、放射線安定性の促進が期待されるジアミノナフタレン（DAN）¹¹⁾を硬化剤成分として添加した。また、耐熱性、耐放射線性が期待される4官能エポキシ樹脂、テトラグリシルジアミノジフェニルメタン（TGDDM）をGFRP-3 およびGFRP-5のマトリックス樹脂として用いた。GFRP-5はジアミノジフェニルスルホン（DDS）を硬化剤に用いたが、これは同種のマトリックス樹脂を用いたGFRPの耐放射線性、あるいは放射線劣化挙動がすでに詳しく報告されている^{9)~10)}ので、これを本研究のなかで比較評価するために三点曲げ試験片に限って加えたものである。GFRP-4は前報⁵⁾で、すでに室温における機械特性が高く評価されているものであり、本報告で扱う材料との間で比較評価するための材料である。

これらのGFRPの強化材用繊維には朱子織のEガラスを使用した。FRPは、この繊維に樹脂を含浸させたプリプレグシートを作製し、これを所要枚数だけ積層して通常のホットプレス法で厚さが約2mmになるように成形した。マトリックスに用いた各々の樹脂を単体で成形した樹脂板は、熱針入温度による最適硬化条件のもとで、常圧下で厚さが2mmになるように作製した。

2.2 電子線照射

試料の照射条件はすべて前報⁵⁾に準ずるもので、電子線照射には原研高崎研に設置されているRadiation dynamics 社製の最大定格3 MeV, 25 mA の電子加速器「ダイナミトロン IEA-3000-25-2」を用いた。線量率は5 kGy/s(加速電圧2.0 MV, 全電子線電流2.7 mA)で、静止照射法により30 MGyごとに断続的に照射を重ね、最大吸収線量120 MGyまでの照射を大気中で行なった。また、試料は全て機械特性試験片の寸法で個々に家庭用アルミホイルに包み、ステンレス製の強制水冷式試料照射台に導電性樹脂材料（ドータイト）で接着固定した状態で照射した。これにより、照射中の試料の温度をほぼ室温近傍に保つことができた。

2.3 機械特性試験および電子顕微鏡による試験片破壊面の観察

各種機械特性試験の方法と、その試験片の形状、寸法をまとめて Table 2 に示した。引張試験、三点曲げ試験および層間せん断試験は、インストロン型引張試験機を用いて行ない、それぞれ破壊強度を求めた。測定時の試料温度は、引張試験と層間せん断試験が室温および 123 K (-150°C)、三点曲げ試験は室温および 77 K (-196°C) で行なった。これらの機械特性試験における各特性値は、いずれも 5 回の試験結果からその平均値を求めた。

動的粘弾性は、米レオメトリックス社製「RDS 7700 Dynamic Mechanical Spectrometer」を用い、矩形ねじり法により、貯蔵せん断弾性率 (G') と損失正接 ($\tan \delta$) を測定した。

FRP のフラクトグラフィーは、三点曲げ測定の終了した試験片の破壊面付近をサンプリングし、これを FRP の積層面に対して直角の方向から走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。SEM 像の観察には日本電子製 JXA-733 型を用い、試料は $10\phi \times 10\text{ mm}$ の真ちゅう製の試料台の上に導電性樹脂 (ドータイト) で固定したのち、イオンコーティングで金蒸着を施した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 室温における曲げ試験

3.1.1 マトリックス樹脂

本研究で用いた各種マトリックス樹脂単体の耐放射線性を評価するため、それぞれの樹脂板について吸収線量と三点曲げ強度の関係を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。ここで、GFRP-4 で用いている BT レジン系の結果は、前報⁵⁾ の結果を転載したものである。

Fig. 1 から TGDDM/DDM 系のエポキシ樹脂は、120 MGy におよぶ大線量の照射を受けても曲げ強度の低下がなく、本研究で用いたマトリックス樹脂のなかで最も高い耐放射線性を示していることが分かる。また、DGEBA/DDM および DGEBA/DDM・DAN 系のエポキシ樹脂では、両者とも 120 MGy で初期強度の約 35 % の強度保持率を示すに留まっている。硬化剤成分として DAN を添加した樹脂系は、これを添加しない樹脂系に耐放射線性を付与する目的で調製した試験的な材料である¹¹⁾。100 MGy までの範囲では、DAN を含む DGEBA 系樹脂の方が明らかに耐放射線性に優れていることがわかる。

3.1.2 GFRP

Fig. 2 ~ 6 は、それぞれ GFRP-1 ~ 5 の三点曲げ強度と吸収線量の関係を示したものである。三点曲げ試験は GFRP-4 を除いて、ガラス繊維の体積含有率 (Vf) が 40 % と 57 % の 2 種類の試料について行なった。GFRP-4 は DGEBA 系エポキシ樹脂 30 % を含む BT レジンがマトリックスであり、これは Vf が 45 % の 1 種類のみ試験し、曲げ弾性率の結果も併せて示してある (Fig. 5)。

Fig. 2 ~ 6 の結果から、Vf が 40 % の GFRP の曲げ強度は吸収線量 100 MGy まで、いずれも約 500 MPa と一定であるが、Vf が 57 % の試料では DGEBA 系マトリックスの GFRP-1 (Fig. 2) と GFRP-2 (Fig. 3) が、90 MGy 以上の線量で明らかに曲げ強度が低下する傾向を示している。このことは、Vf が大きいほど GFRP の劣化開始線量が低くなることを示しており、換言すれば GFRP の耐放射線性は Vf が大きいほどマトリックス樹脂の耐放射線性を明瞭に反映するものと考えられる。また、GFRP-2 のマトリックス樹脂は GFRP-1 に対して硬化剤成分として DAN を含有している。これは 3.1.1 で述べたようにマトリックス樹脂単体の耐放射線性向上に寄与しているが、FRP の耐放射線性には明瞭な効果が認められていない。GFRP-4 (Vf = 45 %) の未照射時の曲げ強度は約 650 MPa であり、Vf が 40 % の他の GFRP より高い値を示した。これは Vf が高いことによるが、Vf が高いにもかかわらず、前述したように劣化開始線量は 100 MGy 以上であることを考慮すると、GFRP-4 は比較的高い耐放射線性を示していると言える。しかし、120 MGy では他の GFRP と同様に、やや曲げ強度に低下が見られる。GFRP-3 と GFRP-5 は、120 MGy まで未照射試料と変わらない曲げ強度を保持しており、本研究で用いた GFRP の中で最も高い耐放射線性を示している。

荷重一変位曲線の初期勾配から求めた曲げ弾性率は、Fig. 5に示したように GFRP-4が約30 GPa, その他はマトリックスの種類によらず V_f が40%で約20 GPa, および V_f が57%の時は約30 GPa であり、いずれも吸収線量の増大に対してほぼ一定の値を保持していた。

Fig. 7には、それぞれのGFRPについて、 V_f と未照射試料の曲げ強度の関係を示す。また、Fig. 8には、それぞれのGFRPの未照射時の荷重一変位曲線を示す。これらの結果から、GFRP-3とGFRP-5は V_f を高くしても、曲げ強度は他のGFRPに比べて高くなっていることが分かる。これはFig. 8に示したように、破壊モードが異なることに起因すると考えられる。GFRP-1とGFRP-2は最大荷重後、急激に荷重が低下するのに対し、GFRP-3とGFRP-5は荷重が徐々に低下している。すなわち、前者は脆性破壊、後者はせん断破壊の様相を示している。これらの試料の破面を見ても、GFRP-1とGFRP-2は纖維切断が支配的であるのに対し、GFRP-3とGFRP-5では破壊が積層間の樹脂層へ進展していた。

3.2 低温における曲げ試験

未照射のGFRPの低温における曲げ強度は、一般に室温の約2倍に近い値を示すことが分かっている¹⁰⁾。Fig. 9に、77 Kで測定したGFRP-1～GFRP-5の吸収線量に対する曲げ強度の関係を示す。

Fig. 9における未照射時の曲げ強度を、Fig. 2～Fig. 6の室温で測定した値と比較すると、GFRP-3とGFRP-5は低温で2倍より低い値になっている。これらのGFRPは、いずれも4官能のエポキシ樹脂をマトリックスとしているが、これらの樹脂系では3.1.2でも述べたように、未照射GFRPの破壊モードが異なることに起因しているものと考えられる。しかしながら、Fig. 9から分かるように、これらのGFRPは、吸収線量に対する曲げ強度の低下がDGEBA系マトリックスのGFRP-1とGFRP-2に比べて極めて少なく、低温時の耐放射線性は優れていると言える。一方、室温で90～100 MGyの耐放射線性を示したGFRP-1とGFRP-2の低温時の曲げ強度は、30 MGyを超えると急速に低下することが分かる。以上の結果からGFRP-3とGFRP-5は、未照射時の曲げ強度を可能な限り向上させることによって、さらに低温域における大線量照射後の曲げ強度の絶対値も大きくなるものと考えられる。

3.3 室温における層間せん断試験

各GFRPについて、吸収線量と層間せん断強度(ILSS)の関係をFig. 10に示す。いずれの試料も、吸収線量30～60 MGyでILSSはやや増加する傾向を示すが、その後は吸収線量の増大に伴って減少する。DGEBA系マトリックスを用いたGFRP-1と2では、吸収線量60 MGyを超えると明瞭な強度の低下を示すが、GFRP-3とGFRP-4は低下の割合が小さい。この結果は、すでに3.1.2で述べた三点曲げ試験よりも、層間せん断試験の方がマトリックス樹脂、あるいは基材纖維とマトリックス樹脂を接合する界面の放射線劣化を、より敏感に反映しているものと考えられる。また、GFRP-1とGFRP-2は、吸収線量に対する強度の変化がほとんど同一曲線上にあり、硬化剤成分としてDANを含むマトリックス樹脂のGFRPが耐放射線性に優れる傾向は、曲げ強度の場合と同様に見られなかった。

3.4 低温における層間せん断試験

123 Kで測定した ILSS と吸収線量の関係を Fig.11に示す。ILSS も三点曲げ強度と同様に、未照射時の FRP では室温よりも低温の方が高い値を示す。特に、GFRP-1とGFRP-2では大幅に強度が高くなった。GFRP-4も僅かながら室温時の強度より高い値を示したが、4官能エポキシ樹脂をマトリックスとする GFRP-3は、室温で測定した強度とあまり変わらない値を示した。

Fig.11から分かるように、GFRP-1, GFRP-2およびGFRP-4は吸収線量の増大に伴なって、強度が低下した。特に、GFRP-1とGFRP-2の強度低下は著しく、吸収線量 60 MGy で、すでに未照射時強度の 50 %以下にまで低下した。また、両者とも吸収線量に対する強度の変化はほぼ同一曲線になっており、GFRP-2に含まれる DAN の効果は低温でも全く現われていない。一方、GFRP-3は吸収線量 30 MGy で ILSS が増大し、それ以降は線量の増大と共に漸減する。また、その減少の割合は GFRP-1, GFRP-2およびGFRP-4に比べて小さく、GFRP-3の低温における ILSS は室温と同様、優れた耐放射線性を示すことが分かった。

以上の結果は、3.2で述べた 77 Kにおける三点曲げ試験の結果と類似した傾向を示しているが、ILSS の方が GFRP の放射線劣化が、より低線量で現われていることが分かる。

3.5 低温における引張試験

3.5.1 強化材用ガラスクロスの耐放射線性

GFRP の低温における引張強度を測定するに先だち、FRP の強化材に用いたガラスクロスの室温における引張強度と吸収線量との関係を調べた。その結果を Fig.12に示す。本研究では表面処理仕上げの異なる 2 種類の E ガラスクロスを用いており、これらの表面処理仕上げを SV-603 および SV-703 の記号で示した。GFRP-4では SV-603 で、その他の GFRP では SV-703 で表面処理仕上げしたガラスクロスをそれぞれ用いている。

Fig. 12 の結果から、これらのガラスクロスを単体で放射線照射すると、吸収線量 30 ~ 40 MGy で引張強度は未照射試料の約 50 %に低下するが、それ以上照射してもほとんど変わらないことが分かる。また、SV-603 で表面処理したガラスクロスは吸収線量 30 MGy でやや褐色に着色したが、それ以上の線量で色が濃くなることはなく、むしろ薄くなつた。さらに、電子線照射したガラスクロスは表面処理の種類によらず表面が脆くなり、その結果、撚糸の滑りが悪くなるので編み目で糸ずれが起こらず、ハサミで切る際にも未照射時のクロスに比べて極めて容易に切断することができた。このように、照射したガラスクロスの著しい風あいの変化と、比較的低線量のうちからガラスクロスの引張強度が低下することなどから、Fig. 12 に示した強度低下の原因是、表面処理仕上げ剤の放射線劣化に深い関係があるものと考えられる。

3.5.2 GFRP

123 Kにおける引張強度の吸収線量依存性を Fig. 13 に示す。低温における未照射試料の引張強度は、前報⁵⁾において室温で測定した GFRP-4 の結果と比べてみると、室温の約 2 倍近い

値を示すことが分かる。また、GFRP-4 の室温における引張強度は吸収線量に対してほとんど変化しなかったが、低温で測定すると吸収線量の増大とともに漸減し、120 MGy では未照射時の 56 % にまで下がった。しかし、絶対値で比較すれば、120 MGy でも室温測定の未照射時強度を充分保持している。このように、引張試験でも吸収線量に対する強度の低下が観測されるが、これまでに述べた他の機械特性試験に比べて、一般に引張強度の吸収線量に対する変化は少ない。GFRP-1 と GFRP-2 も吸収線量の増大に伴い引張強度は漸減するが、いずれもその低下の割合が極めて少ない。GFRP-3 では、これまでに述べた他の機械特性試験と同様、吸収線量の増大に伴う引張強度の変化はほとんどなく、耐放射線性が良好であることを示している。

以上述べたように、引張試験は GFRP の放射線劣化に対して、本実験の範囲内ではやや鈍感である。しかし、引張試験後の試験片の破断状態からは、明らかに放射線劣化している様子が分かる。未照射の試験片は普通、応力の伝達が一部分に集中して、各層の繊維がほとんど同じ場所で同時に破断して二分されるが、照射した GFRP は Fig. 14 に示すように、ひとつの層で繊維破断が起こるとラミネートした樹脂層へ破壊が進展した。この結果は、マトリックス樹脂、あるいは界面が放射線劣化しているために応力が分散し易くなったものと考えられる。

一方、引張強度が強化用ガラスクロスの強度に依存するところが大きいとすれば、Fig. 13 の結果は Fig. 12 のガラスクロス単体の結果と矛盾している。すなわち、ガラスクロス単体で観測された急激な強度低下は、GFRP に成形されると観測されていない。この理由は、GFRP の場合、繊維と樹脂の間の接着力が大きく、マトリックス樹脂の強度もせん断力を介して 1 本あるいは 1 束の繊維から他の繊維に応力を伝達するのに充分であり、繊維に加わる応力が均等化されるためと考えられる。

3.6 動的粘弾性特性

未照射および電子線照射を行なった GFRP-1, 2, 3, 4 の動的粘弾性の温度依存性をそれぞれ Fig. 15 ~ 18 に示す。いずれの GFRP においても、主分散および副分散が観測される。主分散はマトリックス樹脂のガラス転移によるものであり、低温域の副分散は樹脂の網目鎖における局部的な運動モードによるものである。

照射による粘弾性への影響として、各 GFRP に共通して特徴的なことは、吸収線量 30 MGy の段階で、すでにかなりの変化を示しており、それ以上の照射による変化は少ないとある。GFRP-1 と GFRP-2 のガラス転移温度 (T_g) は、初期値（未照射時）が 150 ~ 160 °C であるのに対して、吸収線量 30 MGy で約 30 °C 低下した後は著しい変化はなく、90 MGy, 120 MGy では逆に若干上昇する傾向を示している。初期の T_g が 250 °C 前後である GFRP-3 と GFRP-4 の場合、30 MGy で T_g が著しく低下するが、その後の照射による T_g の低下は小さく、120 MGy で 60 °C 程度の低下を示す。また、照射による T_g の低下はゴム領域のせん断弾性率の低下を伴っている。ゴム領域の弾性率は橋かけ密度に比例する¹²⁾ ことが知られていることから、この現象は、照射によってマトリックス樹脂の橋かけ鎖が切断されていることを示唆している。

さらに、照射した GFRP では、いずれも $\tan \delta$ の主分散ピークが幅広くなっている。このよ

うに、転移領域が幅広くなるのは、一般には橋かけ点間の分子量の分布によるか、あるいは網目構造に何か他の不均質性が存在することによると考えられる。エポキシ樹脂に適当な低分子量の化合物を加えたとき、逆可塑化が起こり、一連の複雑な変化が起こることが報告されている¹³⁾。すなわち、Tg が下がると共に、副分散のピークが小さくなるために、副分散とガラス転移との中間温度域における弾性率は増大する。これらの現象は、Fig. 15～17 に明らかに認められる。先に述べた主分散のピークが低温側にシフトして幅広くなることとあわせて、GFRP-1, GFRP-2 および GFRP-3 では、マトリックスであるエポキシ樹脂の橋かけ鎖が切断され、分解生成物による逆可塑化現象が起きている可能性が強いと考えられる。

一方、GFRP-4 では、副分散は未照射の時からあまり大きくなり、照射により高温側にシフトするなど、他の GFRP の挙動と異なっているが、主分散の挙動はほぼ同じであることから、BT レジンをマトリックスとする GFRP-4 においても他の GFRP と同様に、照射の初期の段階から橋かけ鎖が切断されていると推定される。

なお、GFRP-1 および GFRP-2 の主分散は照射により低温側に下がるが、線量を上げると上昇する現象が何故起きるかについては詳細な検討を要し、今のところ不明である。

3.7 曲げ破壊面のフラクトグラフィー

3.7.1 未照射のGFRP

繊維とマトリックス樹脂との接着状態を観察する方法としては、一般に引張試験後の繊維の引き抜きの有無を、マトリックス樹脂層に残る引き抜かれた穴から見分けられる。未照射 GFRP の場合、上述の方法を適用し得るが、照射した GFRP ではマトリックス樹脂が劣化するため、マトリックス樹脂層で激しい破壊を伴う。そのため、樹脂層に残る穴の識別がしばしば困難となる。こうした理由に基づき、我々は従来から三点曲げ試験後の破壊面を積層面に対して直角の方向から観察し、界面の接着状態とともに樹脂の劣化状態を観察している。

Fig. 19 は、未照射の GFRP-4 (Vf=45%) を室温で三点曲げ試験した後の代表的な破壊面の SEM 写真である。GFRP-1, GFRP-2, および GFRP-5 で未照射の試料はいずれも、ほぼ同等のフラクトグラフィーを示し、また、Vf による相違はない。Fig. 19 で見られるように、健全な GFRP の破壊面は繊維とマトリックス樹脂の密着状態が良く、また、マトリックス樹脂が破壊して隣接する繊維との間から抜け落ちることもほとんどない。しかしながら、GFRP-3 は Fig. 20 に示すように、繊維と樹脂の界面に隙間が観察された。この場合、繊維はその表面を露呈し、マトリックスにはしばしば図中矢印で示すような繊維のレプリカが残されている。この結果は GFRP-3 の界面の接着状態にやや欠陥があることを示しており、すでに述べた機械特性試験の結果に通ずる原因のひとつと考えられる。

77 K で三点曲げ試験を行なった場合でも、未照射 GFRP のフラクトグラフィーは、後述の Fig. 23 (a) に示すように同様な結果が得られた。

3.7.2 照射後のGFRP

室温における三点曲げ試験の結果から、GFRP の各試料は吸収線量 120 MGy で未照射時の強度を僅かに下回る程度で、高い耐放射線性を示した。GFRP-1 ($V_f = 57\%$) を例に、強度低下の見られた 120 MGy における破壊面の SEM 写真を Fig. 21 に示す。マトリックス樹脂は放射線劣化により機械特性が低下し、破壊時の衝撃で小片となって、纖維間から抜け落ちるため、未照射試料に比べて残存する量が少なくなっている。また、マトリックス樹脂は纖維から剥離して、纖維と樹脂の界面で接着性を失っている。そのため、纖維表面が露呈した状態で観察される。さらに、残存するマトリックス樹脂上には、一部で剥離した纖維のレプリカが観察される。GFRP-2～5 の各試料でも、 V_f に関わらず纖維と樹脂の界面に剥離が観察された。Fig. 22 は 90 MGy 照射した GFRP-1 ($V_f = 40\%$) の破壊面を示す。マトリックス樹脂の劣化状況は 120 MGy の場合と変わらないが、纖維表面に接着して残る樹脂の存在が認められる。この結果はマトリックス樹脂の強さが纖維一樹脂界面の接着強さに比べて弱いか、あるいは同等にあるものと推定される。すなわち、樹脂層で破壊が起こるか、または界面で剥離が起こるかは、マトリックス樹脂の強さと界面の接着強さとの相対的な関係で決まることを示唆している。どちらの現象が起きても外部応力を補強纖維へ伝達する機能を失い、GFRP の機械特性は低下するものと考えられる。

77 K の曲げ破壊面は、30 MGy 以上の GFRP-1～5 の各試料で、纖維と樹脂が接合する界面で、すでに剥離が起っていた。Fig. 23 は GFRP-1 ($V_f = 57\%$) の未照射試料と 30 MGy 照射試料の破壊面の状態を示したものである。照射試料ではガラス纖維の表面からマトリックス樹脂が剥離して、そこには明瞭な隙間を観察することができる。また、マトリックス樹脂に脆化が進んでいる様子はない。このような結果は、Fig. 24 に示したように、吸収線量 30～60 MGy を照射した GFRP-2～5 のいずれの試料においても観察された。以上の結果から、放射線照射した GFRP が 77 K で三点曲げ強度や ILSS に目立つ低下を招く原因是、マトリックス樹脂が劣化する前に纖維と樹脂界面の接着強度が、低温で著しく低下してしまうことによるものと考えられる。

4. ま と め

前報の結果⁵⁾を基にして、耐放射線性に優れていると考えられるエポキシ樹脂系マトリックスを用いて調製したGFRPを室温で電子線照射した後、その機械特性を室温および低温で測定した。また、動的粘弾性試験および三点曲げ試験後のフラクトグラフィーをSEMで観察することにより、劣化の機構を考察した。

その結果、次に記す諸点を明らかにした。

(1) 室温における層間せん断試験は、三点曲げ試験と共にGFRPの放射線劣化を敏感に反映することが、すでに前報⁵⁾で明らかとなっていたが、低温においても、層間せん断強度(ILSS)は劣化を最も敏感に反映した。

(2) 動的粘弾性試験から、マトリックス樹脂の橋かけ鎖の放射線による切断が認められ、これが原因と思われる強度の低下が60 MGyを超える吸収線量で、室温下のILSSに観測された。しかし、室温における三点曲げ強度は吸収線量100 MGyに至る範囲で大きな変化はなく、本研究に用いたGFRPはいずれも高い耐放射線性を示した。

(3) 低温下のILSSと三点曲げ強度は、吸収線量の増加とともに著しく低下した。そのフラクトグラフィーから、30 MGyで基材繊維とマトリックス樹脂を接合している界面で剥離を起こしていることが判明し、低温下では界面を接合する強度が著しく低下しているものと推定される。

(4) 表面処理したガラスクロス基材の引張強度は、30～40 MGyで未照射試料の1/2以下に低下したが、GFRPの引張強度の変化は吸収線量に対して緩慢であった。ガラスクロスの強度低下は、表面処理剤の劣化に起因するものと考えられる。

以上の結果から、GFRPの耐放射線化には耐放射線性の高いマトリックス樹脂を用いることが重要であるが、照射GFRPの機械特性を低温下で維持するためには、界面に高い耐放射線性を与えることも重要であり、今後の研究課題とされる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり電子加速器の長時間運転、ならびに照射に係わる多くの便宜を計っていただいた原研高崎研究所照射施設課の須永博美、上松敬の両氏、および電子顕微鏡観察に協力していただいた技術開発課の伊藤洋氏に感謝する。

4. ま と め

前報の結果⁵⁾を基にして、耐放射線性に優れていると考えられるエポキシ樹脂系マトリックスを用いて調製したGFRPを室温で電子線照射した後、その機械特性を室温および低温で測定した。また、動的粘弾性試験および三点曲げ試験後のフラクトグラフィーをSEMで観察することにより、劣化の機構を考察した。

その結果、次に記す諸点を明らかにした。

(1) 室温における層間せん断試験は、三点曲げ試験と共にGFRPの放射線劣化を敏感に反映することが、すでに前報⁵⁾で明らかとなっていたが、低温においても、層間せん断強度(ILSS)は劣化を最も敏感に反映した。

(2) 動的粘弾性試験から、マトリックス樹脂の橋かけ鎖の放射線による切断が認められ、これが原因と思われる強度の低下が60 MGyを超える吸収線量で、室温下のILSSに観測された。しかし、室温における三点曲げ強度は吸収線量100 MGyに至る範囲で大きな変化はなく、本研究に用いたGFRPはいずれも高い耐放射線性を示した。

(3) 低温下のILSSと三点曲げ強度は、吸収線量の増加とともに著しく低下した。そのフラクトグラフィーから、30 MGyで基材繊維とマトリックス樹脂を接合している界面で剥離を起こしていることが判明し、低温下では界面を接合する強度が著しく低下しているものと推定される。

(4) 表面処理したガラスクロス基材の引張強度は、30～40 MGyで未照射試料の1/2以下に低下したが、GFRPの引張強度の変化は吸収線量に対して緩慢であった。ガラスクロスの強度低下は、表面処理剤の劣化に起因するものと考えられる。

以上の結果から、GFRPの耐放射線化には耐放射線性の高いマトリックス樹脂を用いることが重要であるが、照射GFRPの機械特性を低温下で維持するためには、界面に高い耐放射線性を与えることも重要であり、今後の研究課題とされる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり電子加速器の長時間運転、ならびに照射に係わる多くの便宜を計っていただいた原研高崎研究所照射施設課の須永博美、上松敬の両氏、および電子顕微鏡観察に協力していただいた技術開発課の伊藤洋氏に感謝する。

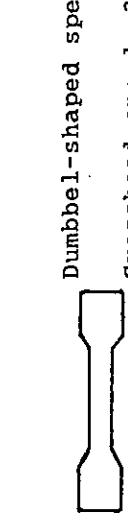
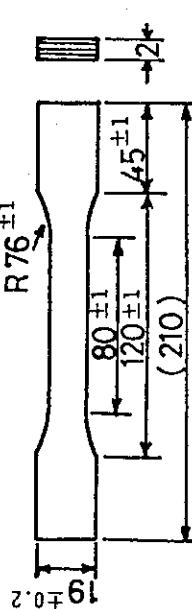
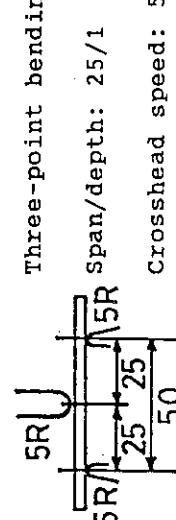
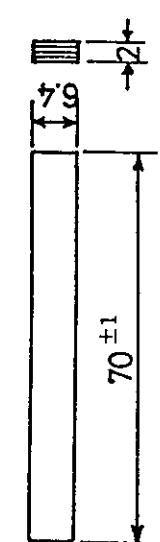
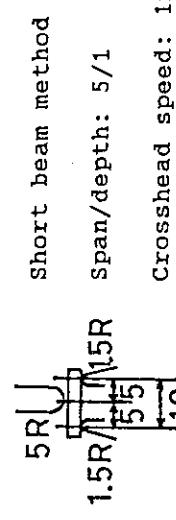
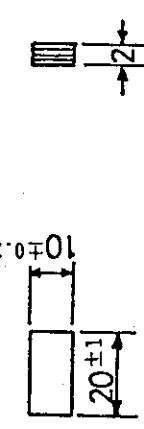
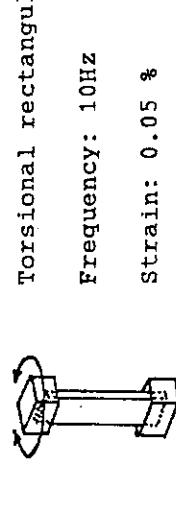
引用文 献

- 1) 松田滋, 戸袋邦朗, 山中敏郎: プラスチックス, 31(3), 24 (1980).
- 2) 可知博: 材料工学, 2(3), 162 (1984).
- 3) 山岡仁史, 田川精一: 日本原子力学会誌, 26(9), 739 (1984).
- 4) 三好一雄: 工業材料, 34(10), 62 (1986).
- 5) 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, 富田春彦, 武久正昭: JAERI-M, 85-220 (1986), 「易加工性・耐放射線性纖維強化プラスチックの研究—I」.
- 6) 宇田川昂, 貴家恒男, 伊藤洋, 萩原幸: 高分子論文集, 44(8), 631 (1987).
- 7) A. Udagawa, S. Kawanishi, S. Egusa and M. Hagiwara: J. Mater. Sci. Lett., 3, 68 (1984).
- 8) M. Hagiwara, A. Udagawa, S. Kawanishi, S. Egusa and M. Takeda: J. Nucl. Mater., 133 & 134, 810 (1985).
- 9) N. Takeda, S. Kawanishi, A. Udagawa and M. Hagiwara: J. Mater. Sci., 20, 3003 (1985).
- 10) S. Egusa and M. Hagiwara: Cryogenics, 26, 417 (1986).
- 11) 河西俊一, 宇田川昂, 萩原幸: JAERI-M, 87-185 (1987), 「エポキシ樹脂の発光挙動と耐放射線性」.
- 12) L. E. Nielsen: J. Macromol. Sci., C 3, 69 (1969).
- 13) N. Hata and R. Yamaguchi: J. Appl. Polym. Sci., 17, 2173 (1973).

Table 1 Compositions of the FRP's irradiated

FRP	Reinforcement	Matrix resin	Fiber volume fraction (%)
GFRP-1	E glass, Satin fabric ECC-181(SV-703)	BisF-type epoxy resin cured with diaminodiphenylmethane (DGEBF/DDM)	40, 57
GFRP-2	E glass, Satin fabric ECC-181(SV-703)	BisF-type epoxy resin cured with diaminodiphenylmethane, diaminonaphthalene (DGEBF/DDM, DAN)	40, 57
GFRP-3	E glass, Satin fabric ECC-181(SV-703)	Tetraglycidyl diaminodiphenylmethane cured with diamino-diphenylmethane (TGDDM/DDM)	40, 57
GFRP-4	E glass, Satin fabric ECC-181(SV-603)	BT rein containing 30% of bisA-type epoxy resin (DGEBA)	45
GFRP-5	E glass, Satin fabric ECC-181(SV-703)	Tetraglycidyl diaminodiphenylmethane cured with diamino-diphenylsulphone (TGDDM/DDS)	40, 57

Table 2 Mechanical tests

property	Test method	Specimen dimension
Tensile strength	Dumbbell-shaped specimens  Crosshead speed: 3mm/min	 R $76^{\pm 1}$ 2.6 80 ± 1 120 ± 1 45 ± 1 (210) 2.2
Flexural strength	Three-point bending test  5R 5R/5R span/depth: 25/1 Crosshead speed: 5mm/min	 70 ± 1 2.2
Interlaminar shear strength	Short beam method  5R 1.5R/1.5R span/depth: 5/1 Crosshead speed: 1mm/min	 20 ± 1 2.2
Dynamic viscoelastic properties	Torsional rectangular Frequency: 10Hz Strain: 0.05 %	 65 2.2

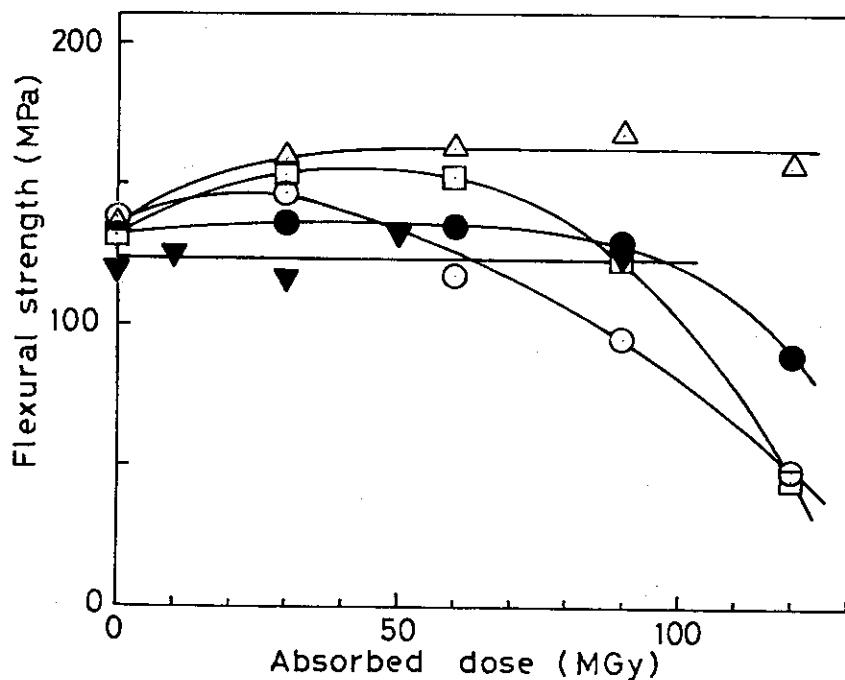


Fig. 1 Flexural strength at room temperature versus absorbed dose for matrix resins. ○,DGEBF/DDM; □,DGEBF/DDM with DAN; △,TGDDM/DDM; ▽,BT resin containing 30% of DGEBA; ●,TGDDM/DDS

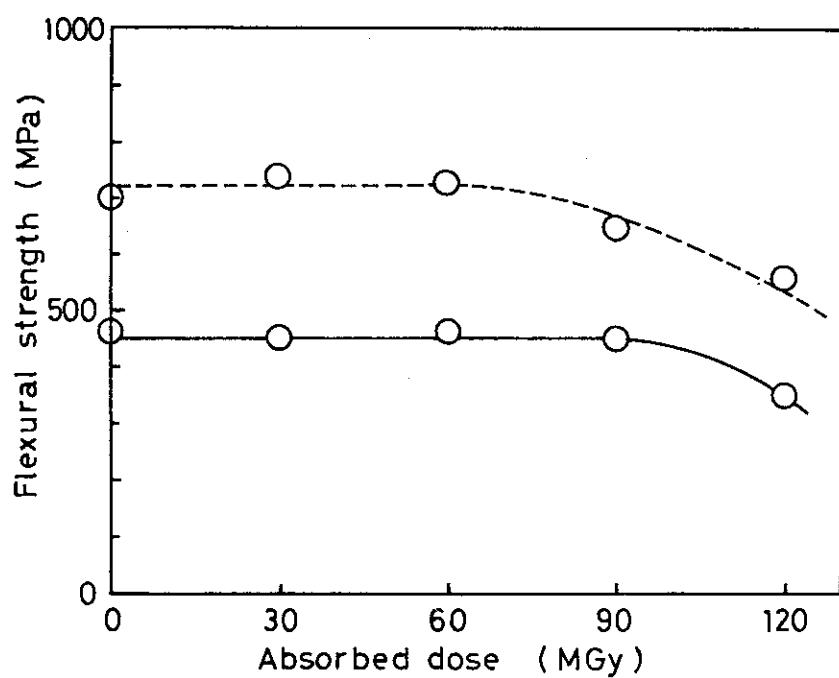


Fig. 2 Flexural strength at room temperature versus absorbed dose for GFRP-1. The solid and broken curves are the data for 40% and 57% of the fiber volume fraction, respectively.

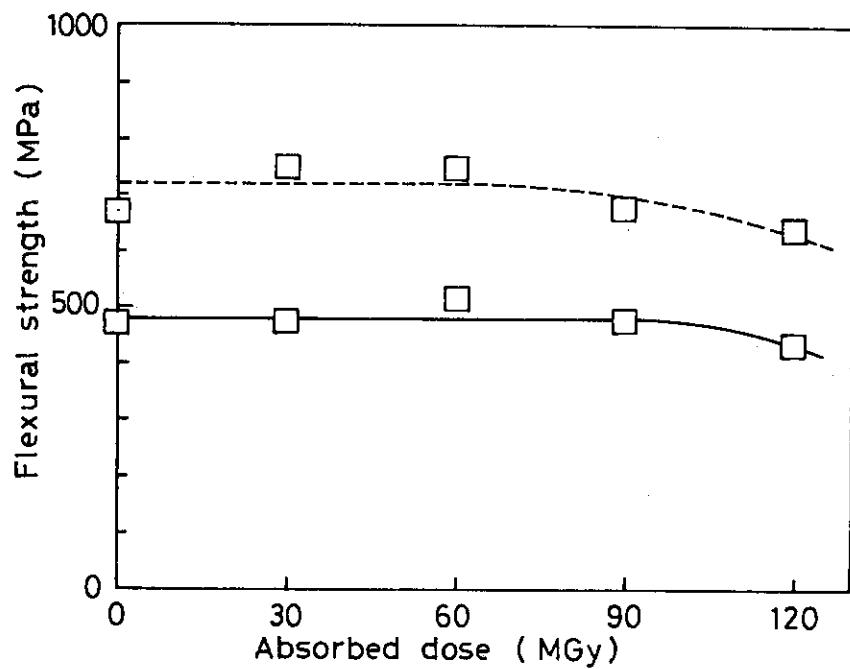


Fig. 3 Flexural strength at room temperature versus absorbed dose for GFRP-2. The solid and broken curves as in Fig. 2.

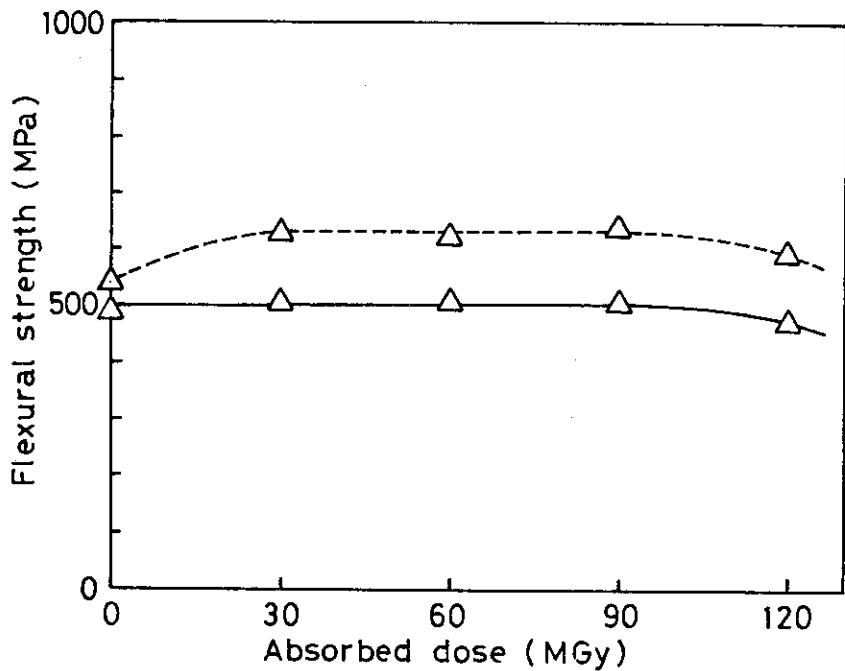


Fig. 4 Flexural strength at room temperature versus absorbed dose for GFRP-3. The solid and broken curves as in Fig. 2.

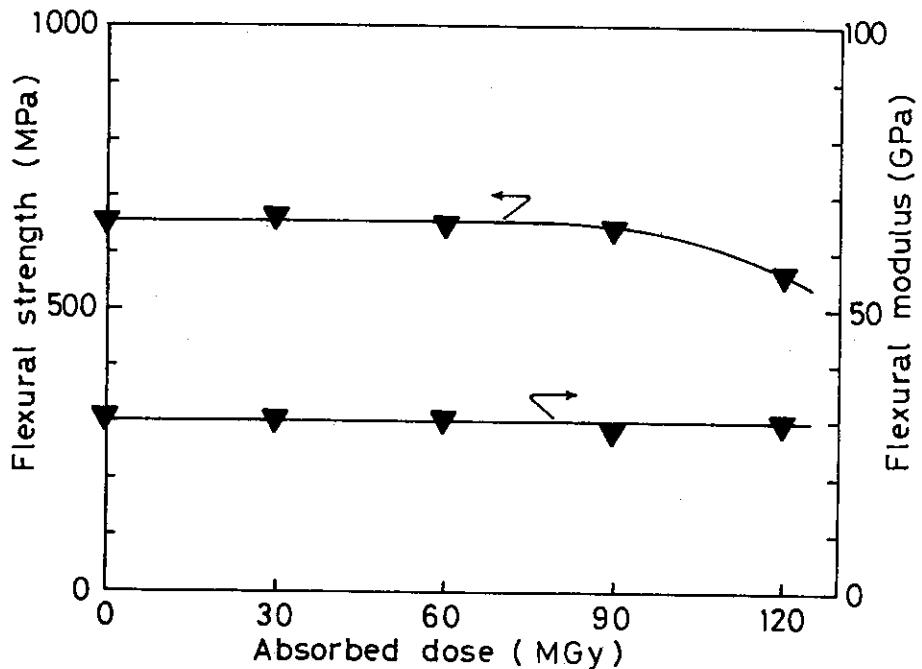


Fig. 5 Flexural strength and modulus at room temperature versus absorbed dose for GFRP-4.

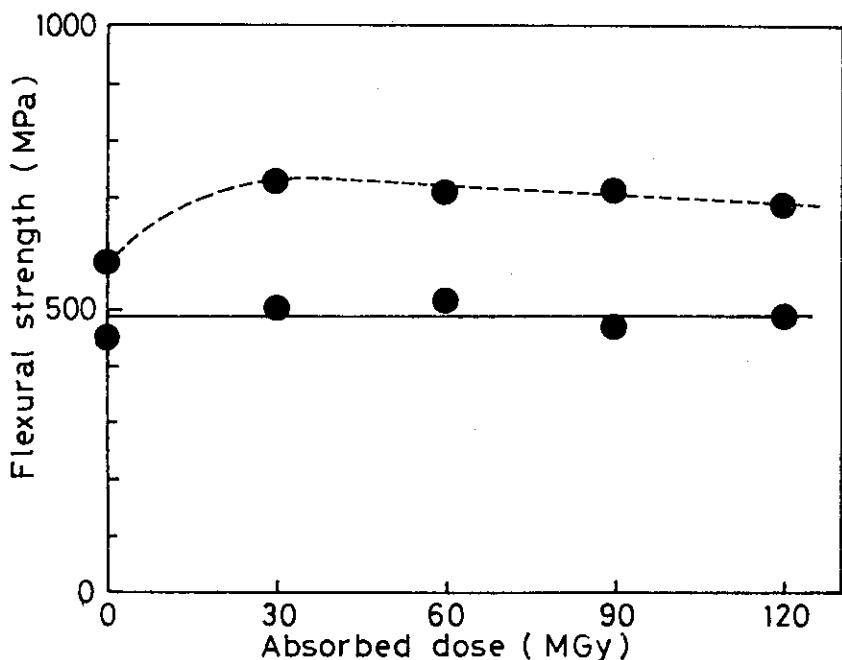


Fig. 6 Flexural strength at room temperature versus absorbed dose for GFRP-5. The solid and broken curves as in Fig. 2.

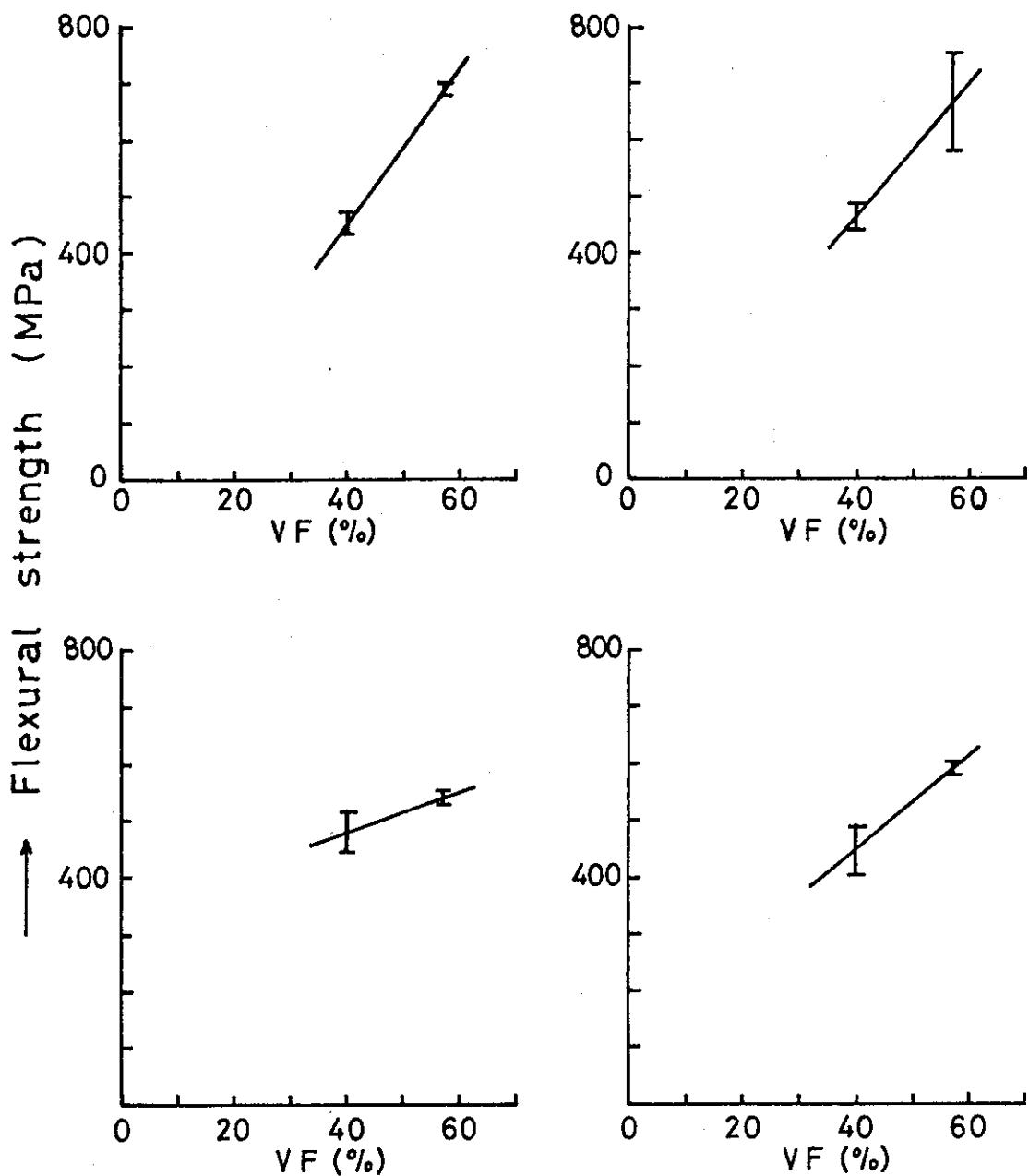


Fig. 7 Relations between flexural strength and fiber volume fraction of various non-irradiated GFRPs. Flexural strength values are shown with the error bar.

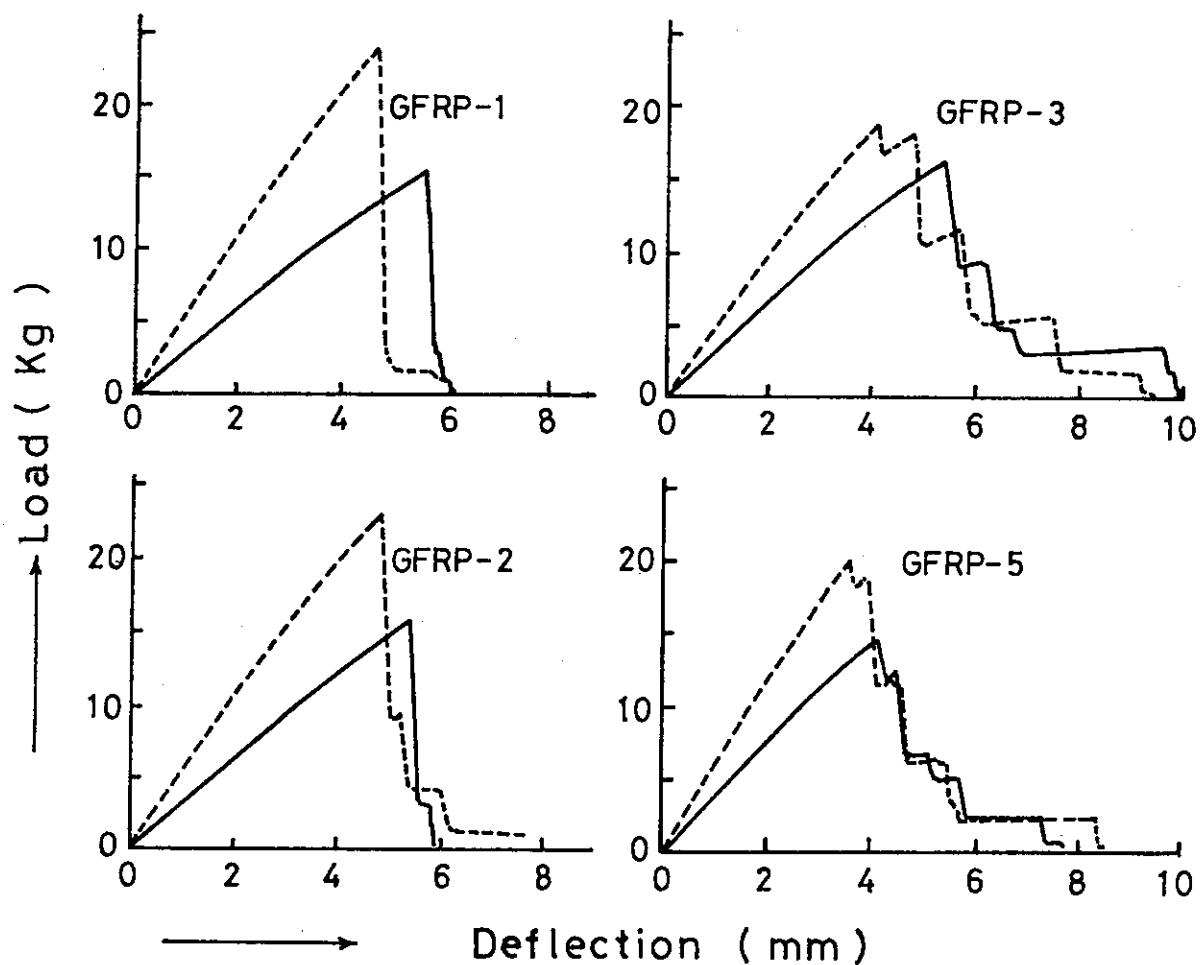


Fig. 8 Typical load-deflection curves of various GFRPs. The solid and broken curves as in Fig. 2.

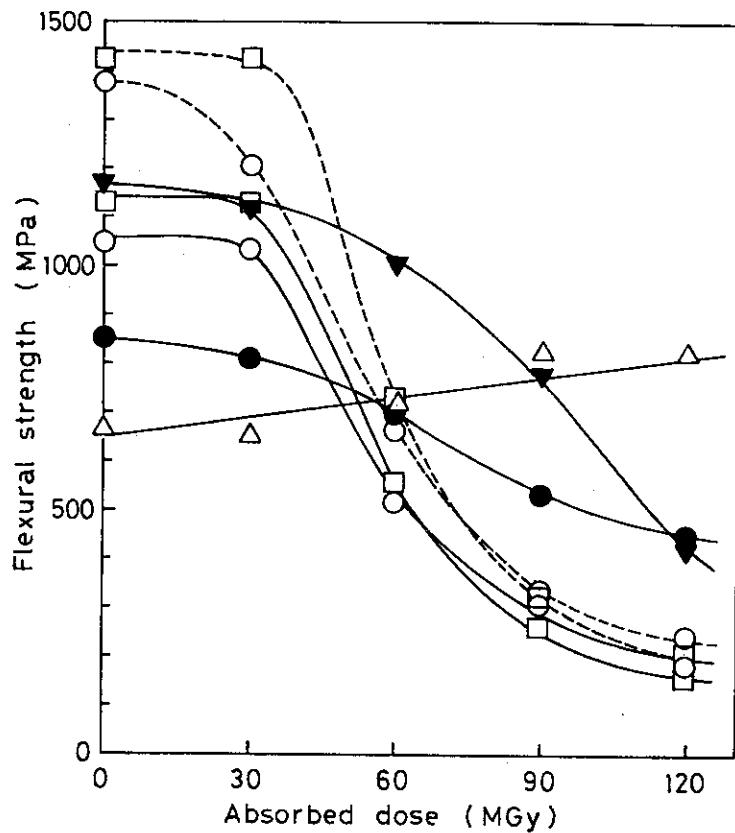


Fig. 9 Flexural strength at 77 K versus absorbed dose for the GFRP-1(○), GFRP-2(□), GFRP-3(△), GFRP-4(▼) and GFRP-5(●). The broken curves are the data for GFRP-1(○) and GFRP-2(□) of 57(vf)%.

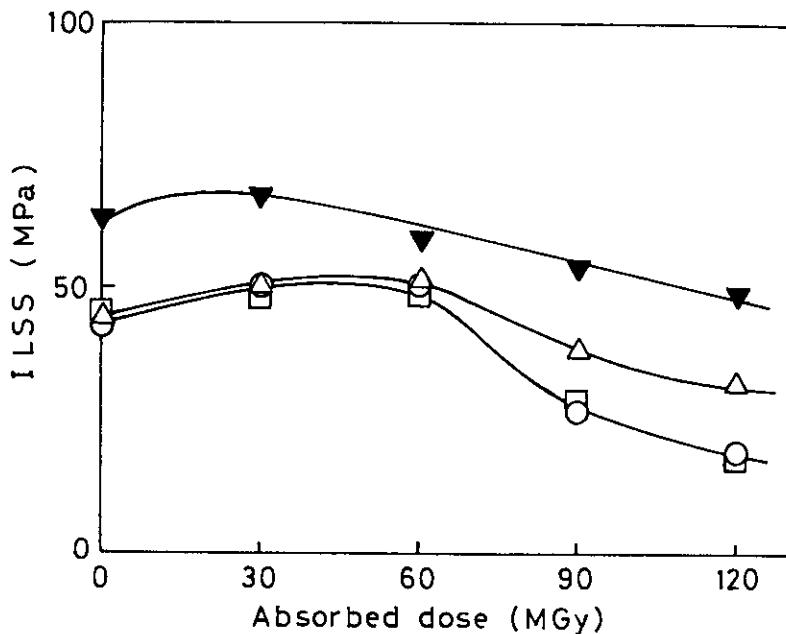


Fig. 10 Interlaminar shear strength at room temperature versus absorbed dose for the GFRP-1(○), GFRP-2(□), GFRP-3(△) and GFRP-4(▼).

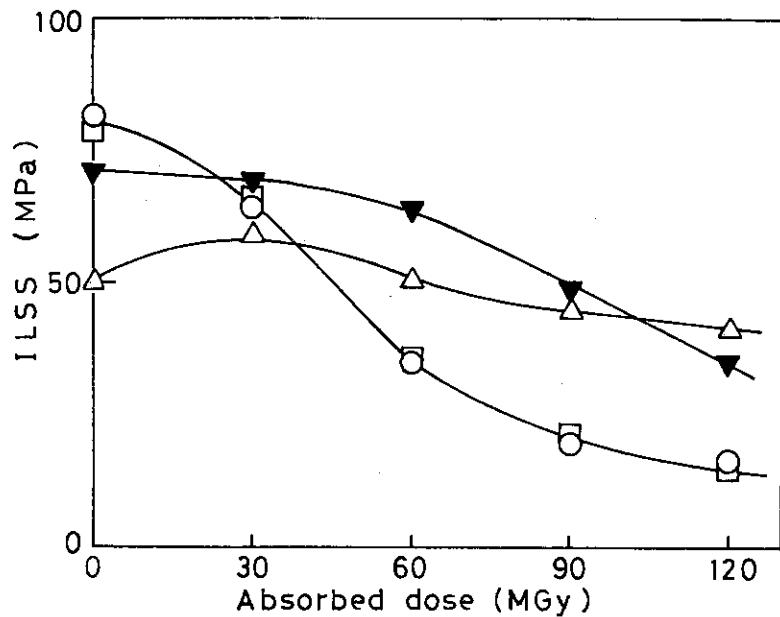


Fig. 11 Interlaminar shear strength at 123 K versus absorbed dose for the GFRP-1(○), GFRP-2(□), GFRP-3(△) and GFRP-4(▼).

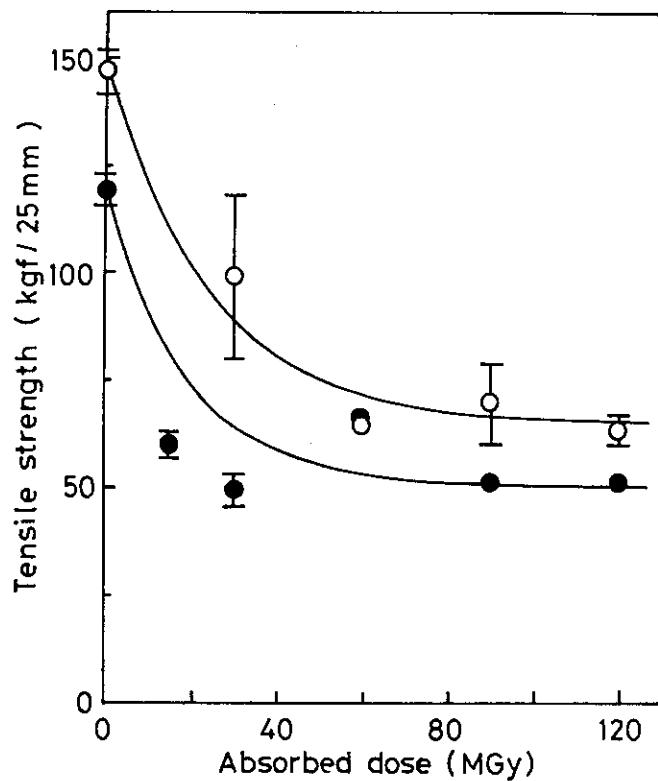


Fig. 12 Tensile strength versus absorbed dose for the E-glass fiber reinforcements.

○,ECC-181(SV-603); ●,ECC-181(SV-703)

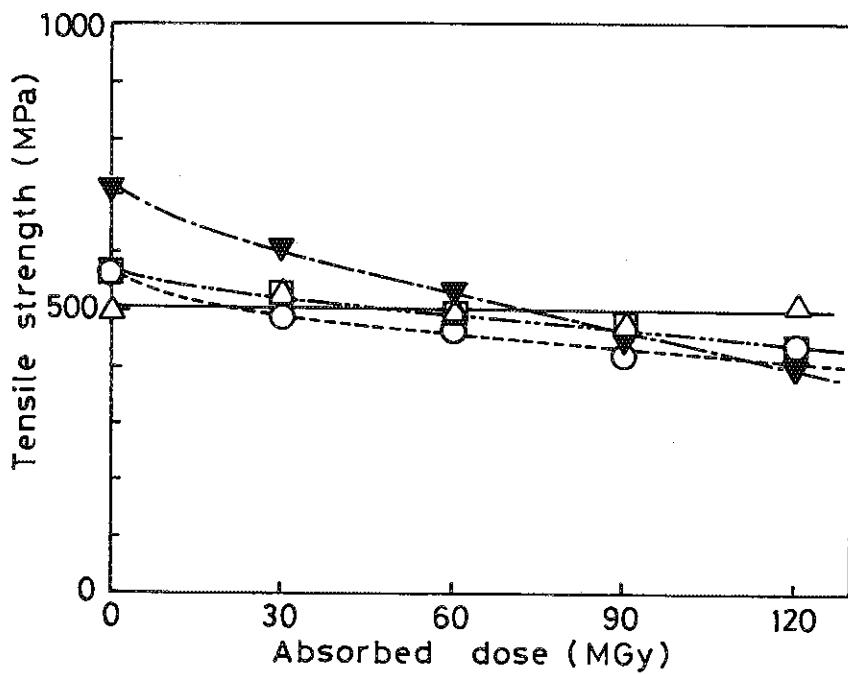


Fig. 13 Tensile strength at 123 K versus absorbed dose for the GFRP-1(\circ), GFRP-2(\square), GFRP-3(Δ) and GFRP-4(∇).

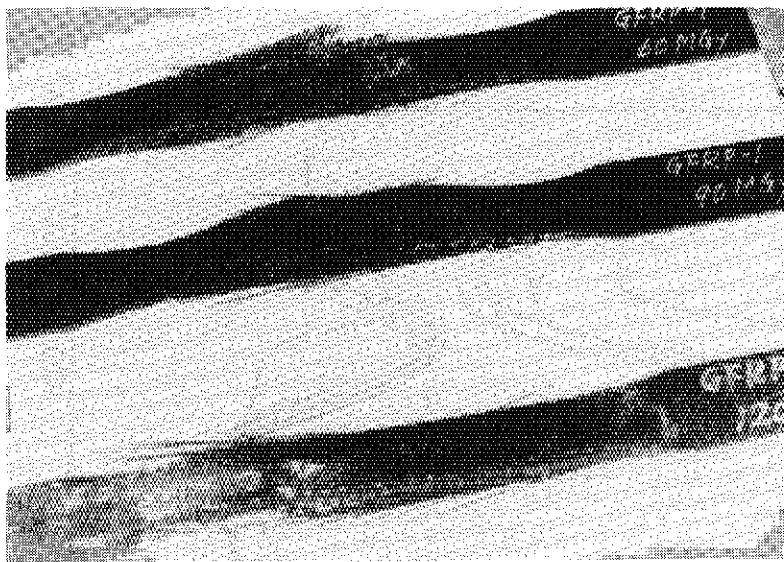


Fig. 14 Picture of delaminated test pieces after the irradiation and tensile testing.

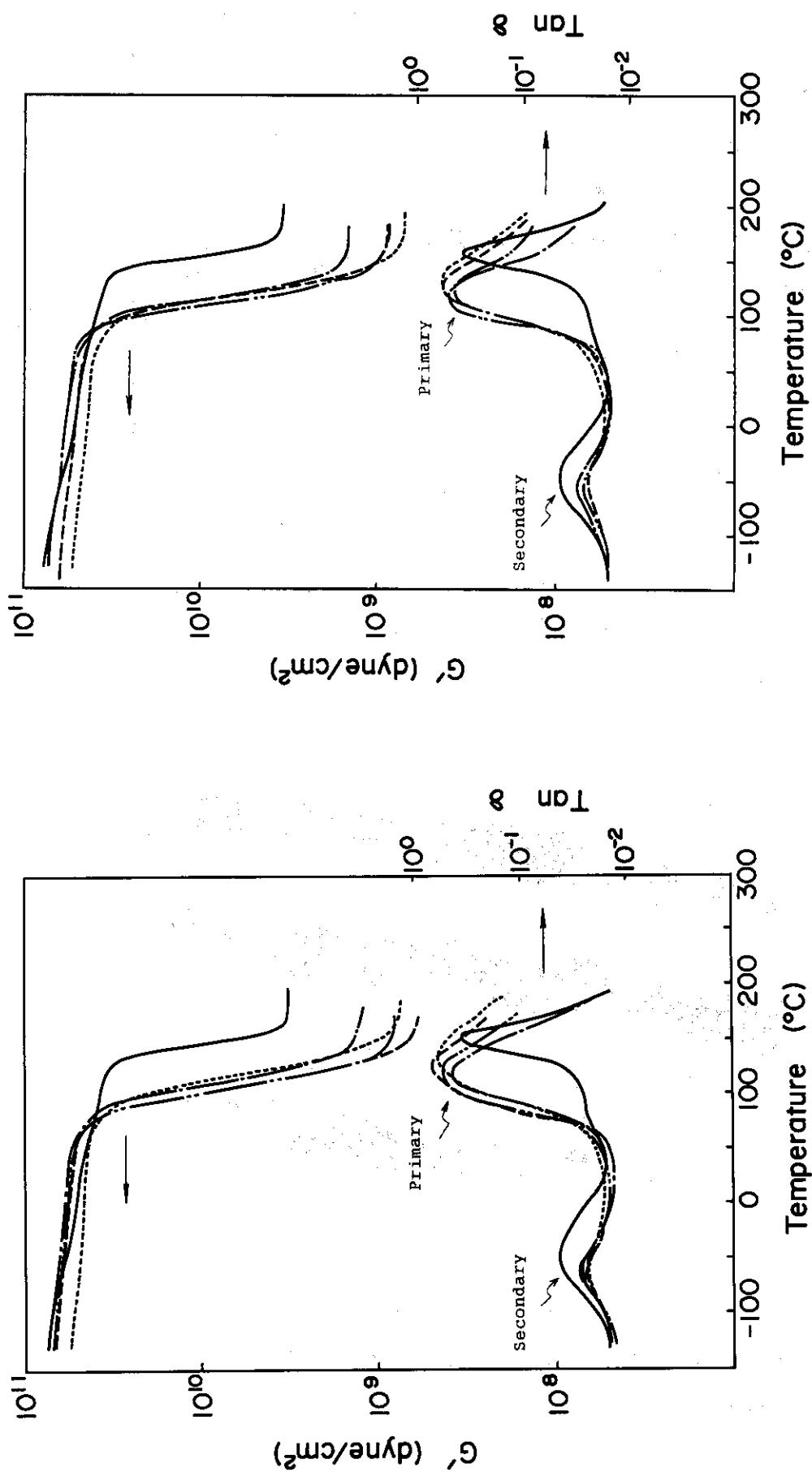
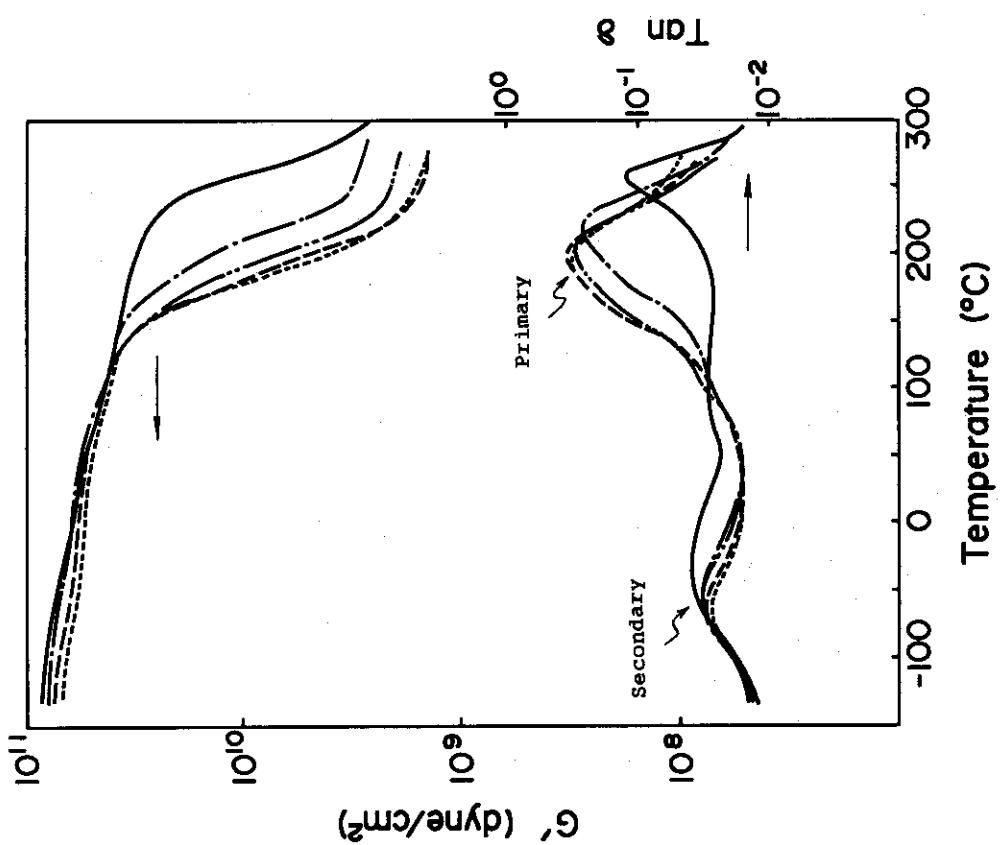
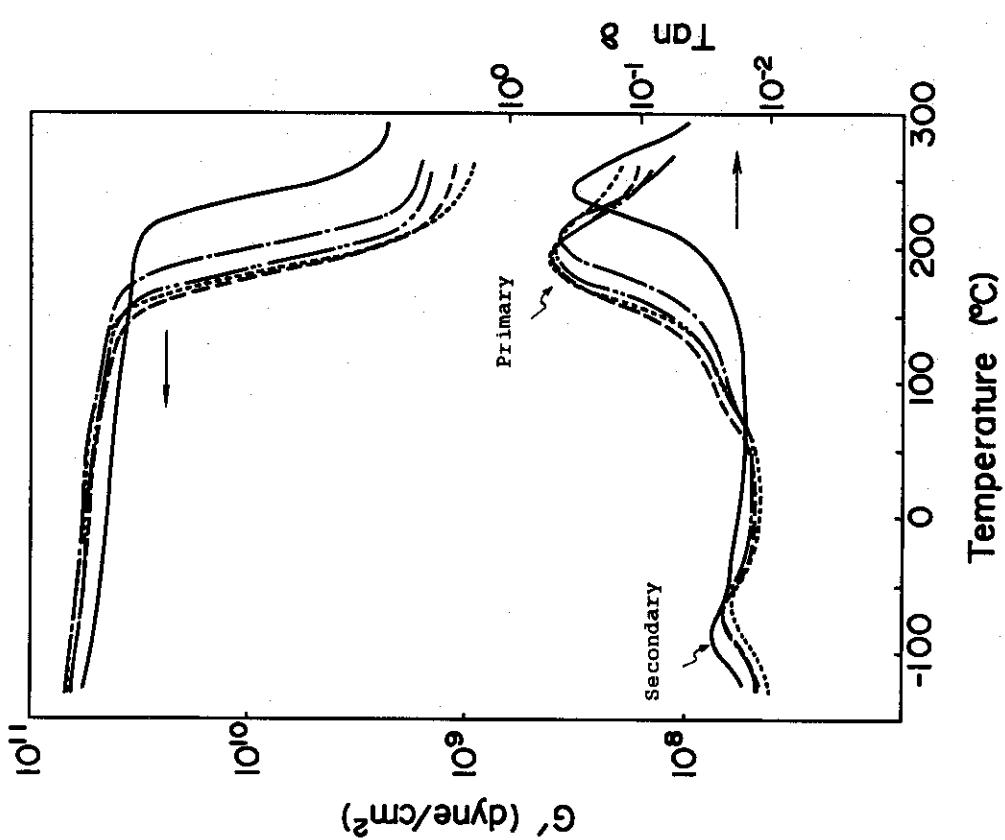


Fig. 15 Viscoelastic properties of non-irradiated and irradiated GFRP-1. —, Non-irradiated; - - -, 30 MGy; - - - - , 60 MGy; - - - - - , 90 MGy; - - - - - - , 120 MGy

Fig. 16 Viscoelastic properties of non-irradiated and irradiated GFRP-2. The solid and broken curves as in Fig. 15.



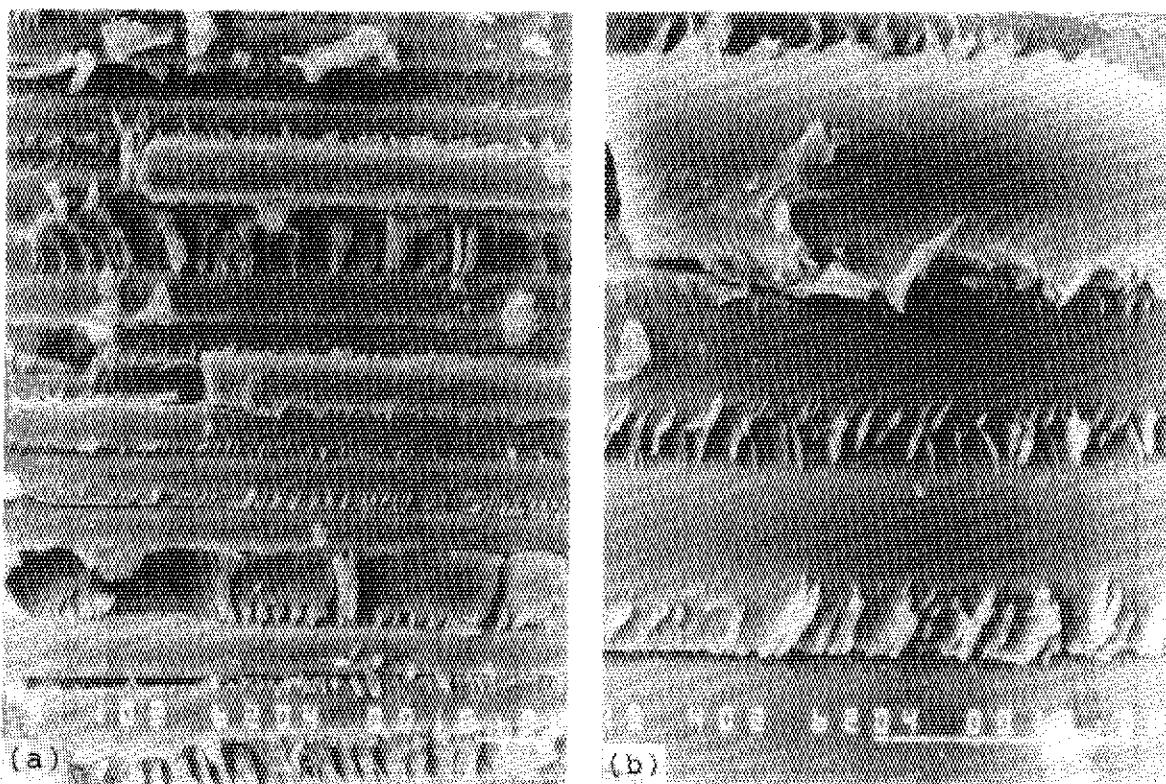


Fig. 19 Typical scanning electron fractographic features of non-irradiated GFRP taken from GFRP-4 as example. (b), a magnified view of picture (a).

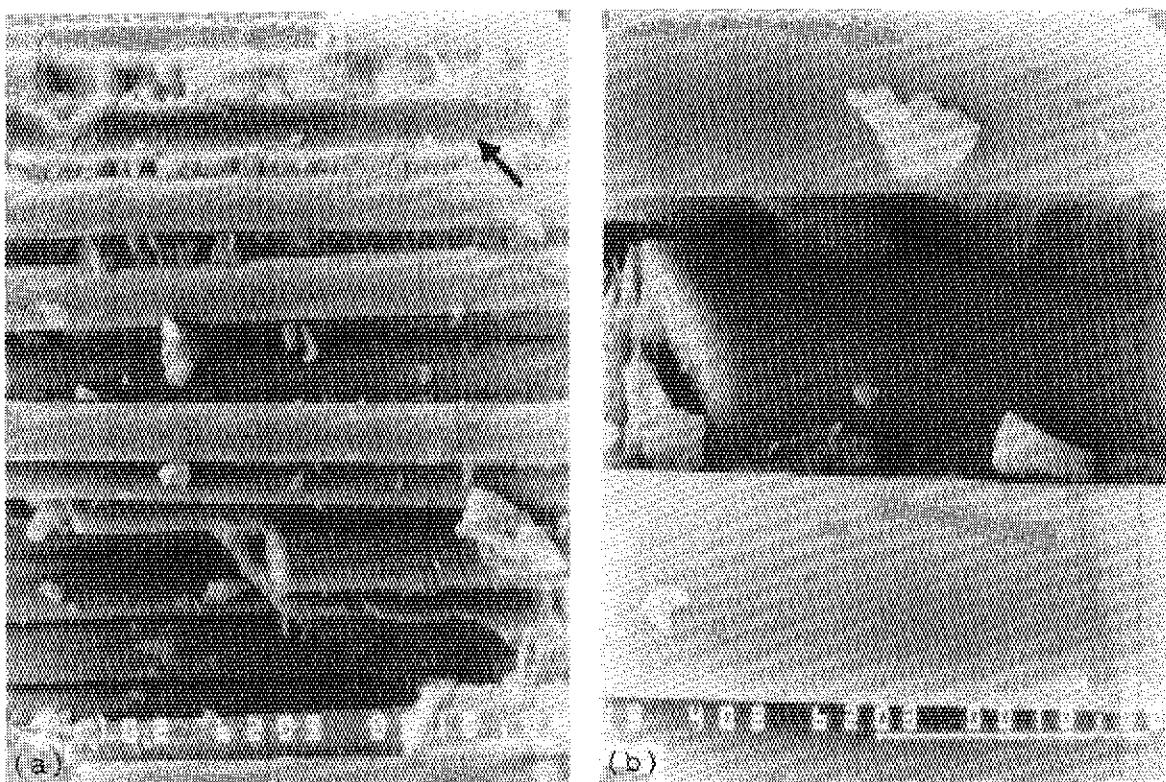


Fig. 20 Scanning electron fractographs of non-irradiated GFRP-3(40Vf%) fractured at room temperature by bending test. (b), a magnified view of picture (a).

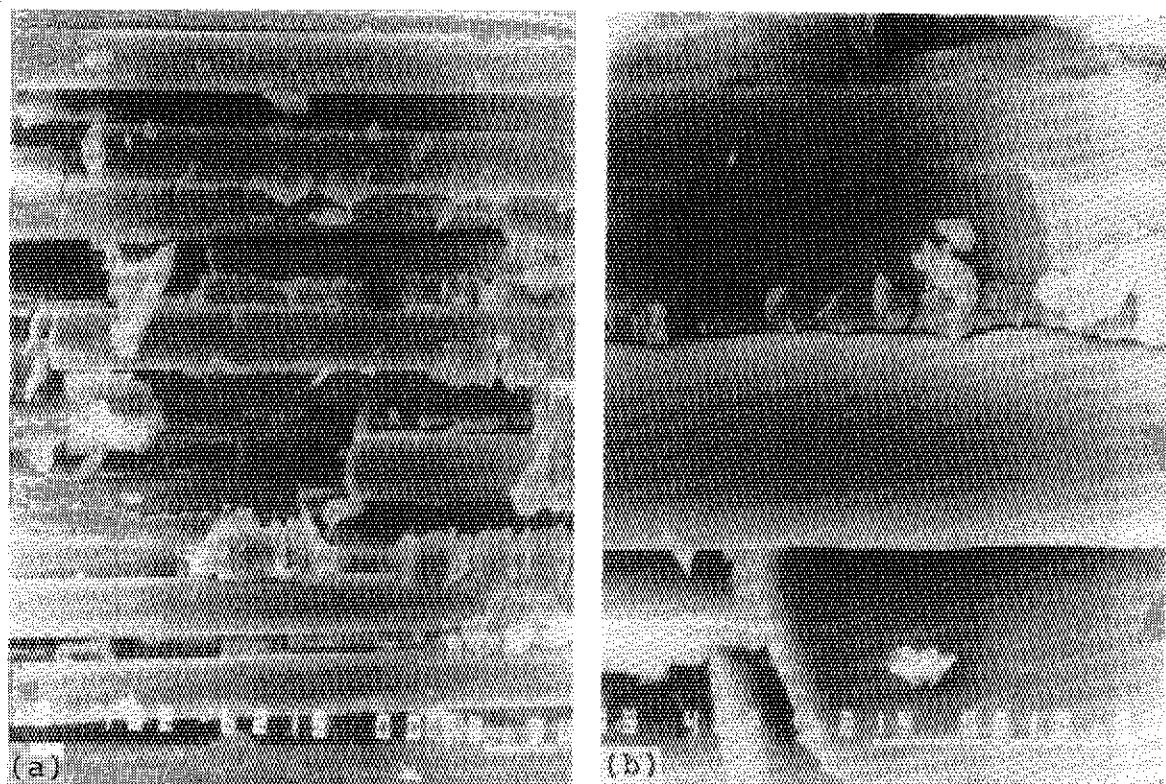


Fig. 21 Scanning electron fractographs of 120 MGy-irradiated GFRP-1(57Vf%) fractured at room temperature by bending test. (b), a magnified view of picture (a).

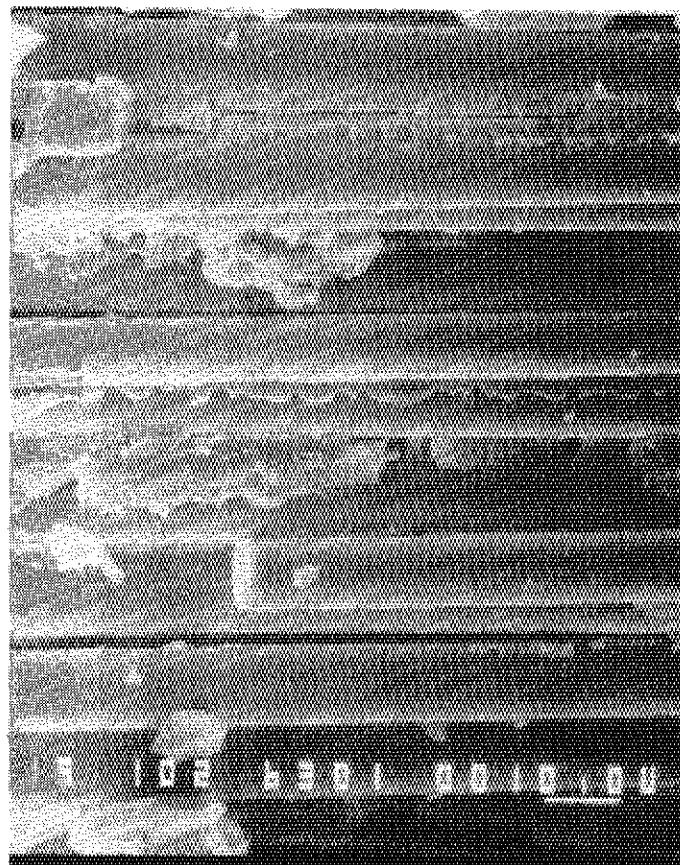


Fig. 22 Scanning electron fractograph of 90 MGy-irradiated GFRP-1(Vf=40%) fractured at room temperature by bending test.

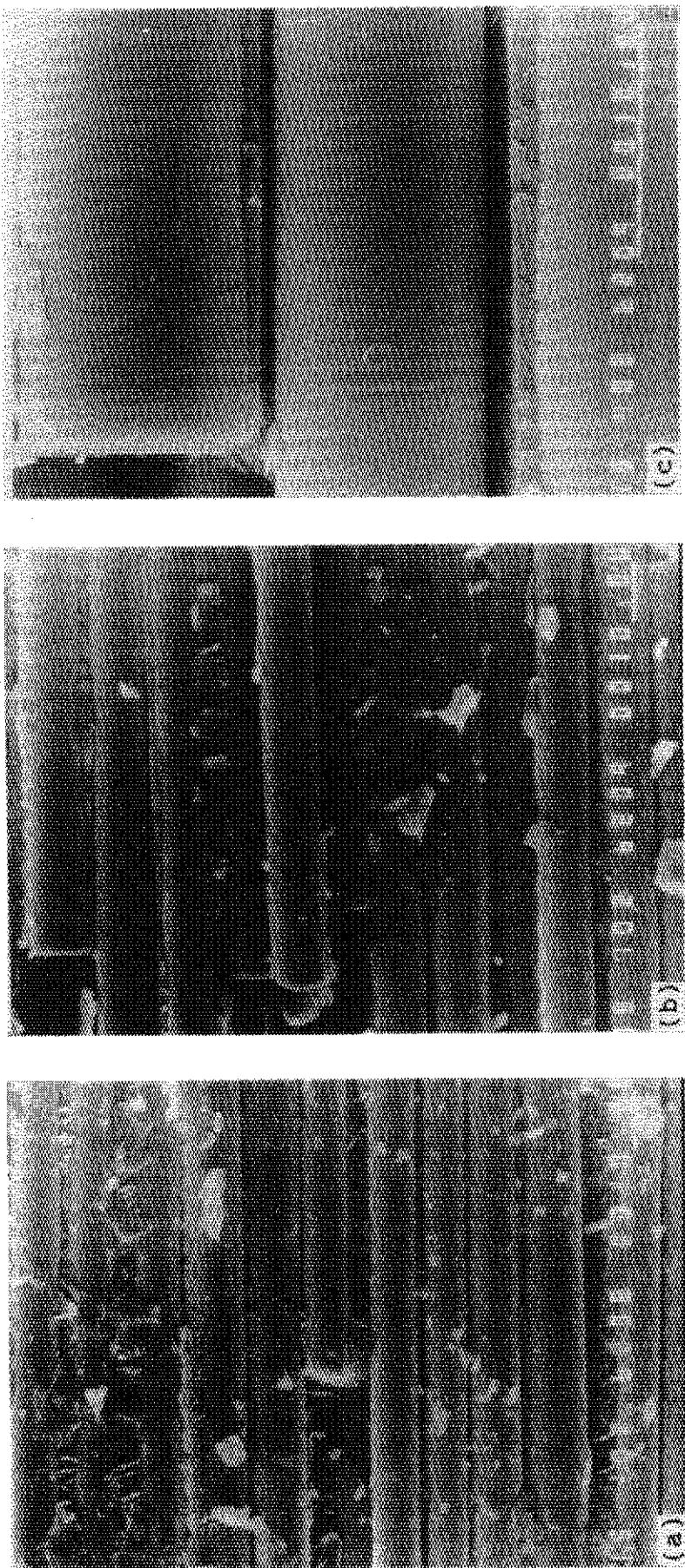


Fig. 23 Scanning electron fractographs of GFRP-1(57VF%) fractured at 77 K by bending test. (a), non-irradiated; (b), 30 MGy-irradiated; (c), a magnified view of picture (b).

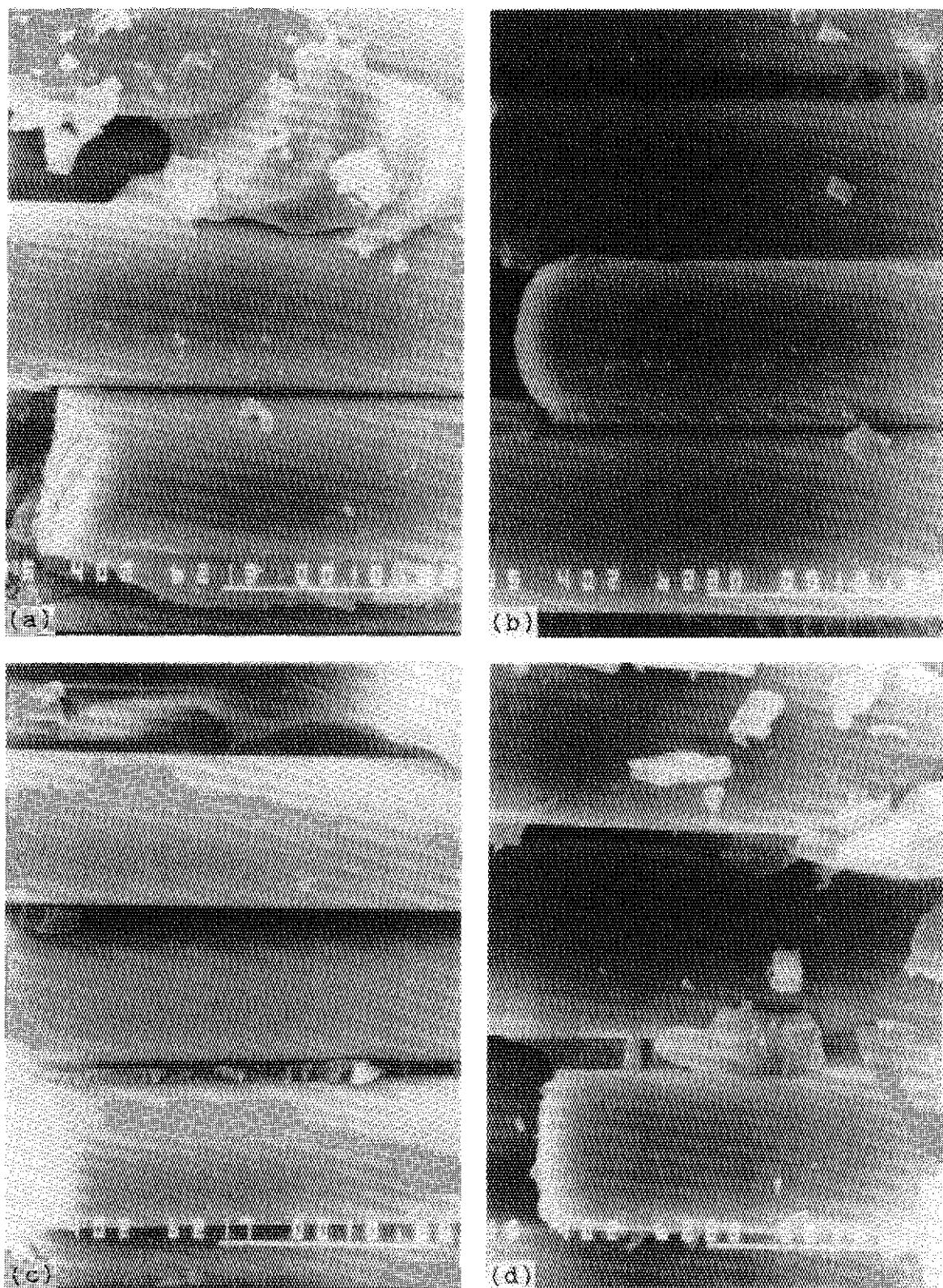


Fig. 24 Scanning electron fractographs of various GFRPs fractured at 77 K by bending test. (a), 30 MGy-irradiated GFRP-2(57Vf%); (b), 60 MGy-irradiated GFRP-3(40Vf%); (c), 60 MGy-irradiated GFRP-4(40Vf%); (d), 60 MGy-irradiated GFRP-5(40Vf%)