

JAERI-M  
89-203

易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究—III  
—高性能化した耐放射線性FRPの機械特性—

1989年12月

宇田川 昂・貴家 恒男・瀬口 忠男・野島 敏幸\*  
川上 和夫\*・大塚 正人\*・津久井啓太郎\*・山本 泰\*  
園田 克己\*・富田 晴彦\*

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。  
入手の問合わせは、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、お申しこしてください。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, 1989

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 日立高速印刷株式会社

易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究－Ⅲ  
－高性能化した耐放射線性FRPの機械特性－

日本原子力研究所高崎研究所開発部

宇田川 昂・貴家 恒男・瀬口 忠男・野島 敏幸\*

川上 和夫\*・大塚 正人\*・津久井啓太郎\*・山本 泰\*

園田 克己\*・富田 晴彦\*

(1989年11月9日受理)

室温で電子線照射したガラス繊維強化プラスチック (GFRP) の機械特性試験を行ない、耐放射線性を評価した。機械特性は室温と低温の三点曲げ強度、層間せん断強度 (ILSS) ならびに室温の疲労強度を測定した。

試験に供したGFRPは成形加工性が良く、かつ、室温で耐放射線性に優れている3種類のエポキシ樹脂系マトリックスを用いて試作した。これらのGFRPの低温曲げ強度は、硬化条件を最適化することによって、室温の約2倍の強度を示した。耐放射線性の最も良好なGFRPは、4,4'-ジアミノジフェニルメタンで硬化したテトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンをマトリックスとした材料であり、90MGy照射したGFRPの77Kでの曲げ強度は1000MPa、123KでのILSSは約70MPaを示し、未照射時のそれぞれの強度を保持していた。また、照射後の4.2Kにおける曲げ強度は、77Kで測定した値と同じ値を示すことが確認された。

GFRPの耐放射線性に対するシランカップリング剤の種類と濃度の影響は、曲げ強度にほとんど効果を与えなかったが、劣化挙動は異なることが確かめられた。また、疲労試験では放射線劣化がより顕著に認められ、室温の静的曲げ強度において認められない程度の線量でも劣化を観測することができた。

Studies on Radiation Resistance of Fiber Reinforced Plastic  
Composites featured by Easiness of Manufacturing- III  
-Mechanical Properties of High Radiation Resistant FRP-

Akira UDAGAWA, Tsuneo SASUGA, Tadao SEGUCHI, Toshiyuki NOJIMA\*  
Kazuo KAWAKAMI\*, Masato OHTSUKA\*, Keitarou TSUKUI\*  
Yasushi YAMAMOTO\*, Katsumi SONODA\* and Haruhiko TOMITA\*

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

(Received November 9, 1989)

Mechanical properties of glass fiber-reinforced plastics(GFRP) irradiated at room temperature with electron beams were studied in order to characterize the radiation resistance. Mechanical properties were tested by flexural strength and interlaminar shear strength(ILSS) at room and low temperature, and flexural fatigue strength at room temperature.

The GFRP used in the present study were manufactured trial with three kinds of epoxy matrices having excellent radiation resistance at room temperature and easiness of manufacturing. These composites prepared in selected curing condition were equipped with high flexural strength at low temperature, about two times at room temperature.

GFRP composed of 4,4'-tetraglycidyl diamino diphenyl methane cured with 4,4'-diamino diphenyl methane showed the highest radiation resistance : the strength after irradiation up to 90 MGy were kept the initial value, that is, flexural strength of 1000 MPa at 77 K and ILSS of 70 MPa at 123 K. It was also confirmed that the flexural strength measured at 4.2 K were well agreed with the values tested at 77 K.

---

\* Mitsubishi Electric Corporation

On the effects of fiber-matrix bonding materials by using different kinds and/or amount of silane coupling agents, the pronounced difference were found in the degradation behavior but did not affect to the flexural strength of the GFRP. Flexural fatigue behavior showed rather well radiation degradation comparing with three point bending strength at room temperature.

Keywords : FRP, Epoxy Matrix, Mechanical Property at 77 K, Radiation Resistance, Silane Coupling Agent

## 目 次

1. 序論 .....	1
2. 実験 .....	1
2.1 試料の調製 .....	1
2.2 機械特性試験および試験片破壊面のSEMによる観察 .....	2
2.3 電子線照射 .....	2
3. 結果と考察 .....	3
3.1 未照射FRP試料の曲げ強度特性 .....	3
3.2 GFRPと用いたマトリックス樹脂の耐放射線性における関係 .....	3
3.3 ガラスクロスに対するシランカップリング剤の付着量および種類の影響 .....	4
3.4 CFRP-1の耐放射線性 .....	5
4. まとめ .....	6
謝辞 .....	7
引用文献 .....	7

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	1
2.1 Preparation of Samples .....	1
2.2 Mechanical Tests and Observation of the Fracture Surfaces by Electron Microscopy .....	2
2.3 Irradiation of Electron Beam .....	2
3. Results and Discussion .....	3
3.1 Flexural strength of FRP before Irradiation .....	3
3.2 Relation of Radiation Resistance between GFRP and Matrix Resin ...	3
3.3 Effects of Different Kinds and/or Amount of Silane Coupling Agents .....	4
3.4 Radiation Resistance of CFRP-1 .....	5
4. Conclusions .....	6
Acknowledgements .....	7
References .....	7

## 1. 序 論

耐放射線性繊維強化プラスチック（FRP）は、人工衛星や宇宙ステーションなどの宇宙構造材料として、また、原子力施設や核融合炉の絶縁材料として要求されている。この分野で使用されるFRPは高温や極低温で、かつ高応力の状態において高エネルギーイオン、中性子あるいはX線などの放射線にさらされる。したがって、これらの環境の下でFRPの物性変化を十分に評価しておくことが極めて重要である。核融合炉の超電導マグネット用絶縁材には、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）が使用されるが、この耐放射線性は液体ヘリウム温度の極低温下で50MGyの高速中性子とガンマ線に耐える必要がある。この目標に適するFRPの開発を目的として、FRPの放射線劣化試験、ならびに耐放射線化の研究を行ってきた。すでに種々のFRPを試作し、ガンマ線あるいは電子線照射を行い、引張り、圧縮、曲げおよび層間せん断試験等の各機械特性試験により、FRPの耐放射線性をマトリックス樹脂の放射線安定性との関係で評価する研究<sup>1)</sup>と、室温で耐放射線性に優れた材料の低温（77 Kまたは123 K）における機械特性試験や動的粘弾性挙動、曲げ破壊面の走査電子顕微鏡（SEM）による観察結果などによりFRPの放射線劣化機構の研究<sup>2)</sup>を進めてきた。これら一連の研究により、耐放射線性FRP素材の選択に必要なデータがほぼ得られたので、それに基づいて初期（未照射時）特性を改善したFRPを調製した。本報告は、その耐放射線性を室温、77 Kおよび一部は4.2 Kの極低温で機械特性を試験するとともに、実際のFRPの使用状況を考慮して疲労試験を行ない、核融合炉の超電導磁石用絶縁材料としての評価について述べる。

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」として実施した第3期（昭和62年～63年度）の成果をまとめたものである。

## 2. 実 験

### 2.1 試料の調製

GFRPは朱子織りのEガラスクロスを基材に、エポキシ樹脂をマトリックスとする厚さ約2mmの積層板を調製し、試料として用いた。GFRP-1のマトリックス樹脂は、ジグリシジルエーテル オブ ビスフェノールF（DGEBF）、GFRP-3はテトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（TGDDM）を用い、いずれも4,4'-ジアミノジフェニルメタン（DDM）で硬化させた。GFRP-4にはジグリシジルエーテル オブ ビスフェノールA（DGEBA）変成のBTレジンを用いた。比較のために、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）を厚さ約2mmの積層板として調製した。CFRP-1のマトリックスはGFRP-1と同一である。この基材は、高弾性率炭素繊維トレカM40の平織りクロスである。また、GFRP-1はa, bお



## 1. 序 論

耐放射線性繊維強化プラスチック（FRP）は、人工衛星や宇宙ステーションなどの宇宙構造材料として、また、原子力施設や核融合炉の絶縁材料として要求されている。この分野で使用されるFRPは高温や極低温で、かつ高応力の状態において高エネルギーイオン、中性子あるいはX線などの放射線にさらされる。したがって、これらの環境の下でFRPの物性変化を十分に評価しておくことが極めて重要である。核融合炉の超電導マグネット用絶縁材には、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）が使用されるが、この耐放射線性は液体ヘリウム温度の極低温下で50MGyの高速中性子とガンマ線に耐える必要がある。この目標に適するFRPの開発を目的として、FRPの放射線劣化試験、ならびに耐放射線化の研究を行ってきた。すでに種々のFRPを試作し、ガンマ線あるいは電子線照射を行い、引張り、圧縮、曲げおよび層間せん断試験等の各機械特性試験により、FRPの耐放射線性をマトリックス樹脂の放射線安定性との関係で評価する研究<sup>1)</sup>と、室温で耐放射線性に優れた材料の低温（77 Kまたは123 K）における機械特性試験や動的粘弾性挙動、曲げ破壊面の走査電子顕微鏡（SEM）による観察結果などによりFRPの放射線劣化機構の研究<sup>2)</sup>を進めてきた。これら一連の研究により、耐放射線性FRP素材の選択に必要なデータがほぼ得られたので、それに基づいて初期（未照射時）特性を改善したFRPを調製した。本報告は、その耐放射線性を室温、77 Kおよび一部は4.2 Kの極低温で機械特性を試験するとともに、実際のFRPの使用状況を考慮して疲労試験を行ない、核融合炉の超電導磁石用絶縁材料としての評価について述べる。

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」として実施した第3期（昭和62年～63年度）の成果をまとめたものである。

## 2. 実 験

### 2.1 試料の調製

GFRPは朱子織りのEガラスクロスを基材に、エポキシ樹脂をマトリックスとする厚さ約2mmの積層板を調製し、試料として用いた。GFRP-1のマトリックス樹脂は、ジグリシジルエーテル オブ ビスフェノールF（DGEBF）、GFRP-3はテトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（TGDDM）を用い、いずれも4,4'-ジアミノジフェニルメタン（DDM）で硬化させた。GFRP-4にはジグリシジルエーテル オブ ビスフェノールA（DGEBA）変成のBTレジンを用いた。比較のために、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）を厚さ約2mmの積層板として調製した。CFRP-1のマトリックスはGFRP-1と同一である。この基材は、高弾性率炭素繊維トレカM40の平織りクロスである。また、GFRP-1はa, bお

よびcの3種類に別けて調製し、GFRP-1aとGFRP-1bではガラスクロスに対するシランカップリング剤(KBM-573)の付着量を変え、GFRP-1cはシランカップリング剤の種類をX-12-573に変えた。表1に実験で用いた試料の種類とその組成および硬化条件、ならびに基材繊維の充填率(Vf)をまとめて示す。また、図1には表1で略記した樹脂の化学名とその分子式およびガラスクロスの表面処理に用いたシランカップリング剤の分子式を示す。

## 2.2 機械特性試験および試験片破壊面のSEMによる観察

層間せん断試験(ILSS)および三点曲げ試験は、インストロン型引張試験機を用い、前報<sup>2)</sup>に準じて行なった。ここでは測定法の要点だけを記す。ILSSはショートビーム法により厚さ2mm、幅10mmの試験片に対して、支持点間距離10mm(支持点R1.5, 負荷点R5)、クロスヘッド変位速度1mm/minで行なった。三点曲げ試験は厚さ2mm、幅6.4mmの試験片に対し、支持点間距離50mm(支持点, 負荷点ともR5)、クロスヘッド変位速度5mm/minで行なった。測定温度は室温のほか、液体窒素気流中(123K)、液体窒素中(77K)および液体ヘリウム中(4.2K)で試料をそれぞれの温度に冷却した状態で測定を行なった。

GFRP-4およびCFRP-1については、室温下で電気油圧式疲労試験機(容量±2tonf, MTS社製)を用いて疲労挙動を調べた。試験方法は厚さ2mm、幅12.8mmの試験片に対し、支持点間距離を50mmとした荷重制御の三点曲げ負荷(支持点R2, 負荷点R5)とし、応力比 $R(=\Sigma \min / \Sigma \max)=0.1$ の片振りとした。繰り返し速度fは、GFRP-4では1.5Hz( $\Sigma \max > 35 \text{ kgf/mm}^2$ の場合は1.0Hz)、CFRP-1では2.0Hz( $\Sigma \max > 40 \text{ kgf/mm}^2$ の場合は1.5Hz)とし、試験片が破断するまで荷重を繰り返し負荷した。なお、繰り返し数の最大は $10^6$ 回とした。また、疲労試験の結果と比較するため、本疲労試験と同一の試験片、試験機、治具を用いて、クロスヘッド変位速度約5mm/minで静的曲げ試験を行なった。

FRPの繊維と樹脂の接着状態を調べるために、前報<sup>2)</sup>に準じて、イオンコーティングで金蒸着を施した試料により破壊面の構造・状態をSEM(日本電子製JXA-733型)で観察した。

## 2.3 電子線照射

既報<sup>1)</sup>に準じて、電子線照射を行なった。電子線加速器は、最大定格3MeV、25mAのダイナミトロンを用い、空气中、室温で線量率5kGy/sで照射した。1サイクルの照射は30MGyとし、最大120MGyまでとした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 未照射FRP試料の曲げ強度特性

未照射FRPの室温および77Kにおける曲げ強度を図2に示す。GFRP-1a, 1b, 1cおよびGFRP-3は、強度を大きくするためにVfを出来る限り高め、57%に調製した。従って、それぞれの試料の室温での強度は約700MPaを示す。この強度は、前報<sup>2)</sup>の結果と比較しても妥当な値である。特に、前報<sup>2)</sup>で用いたVfが57%のGFRP-3の強度は、Vfが40%に相当する500MPa程度の曲げ強度しかなかったのに対して著しく改善されている。FRPは放射線照射により、その機械特性が線量と共に次第に低下するが、その主な原因はマトリックス樹脂の劣化と、繊維とマトリックスを接合する界面の劣化であることが知られている。これらの劣化は、Vfを高くして強度を上げて、基本的には影響を受けないが、放射線劣化後の強度の絶対値を比較する際には、初期強度の向上が重要な要件となる。しかし、Vfを高くしても、強度の増大が見られない場合がある。これは成形加工時の硬化条件によるものと考えられている。硬化条件が適切で、架橋密度が高い場合には、GFRPの77Kの曲げ強度は室温の約2倍に近い値を示すことが観測されている<sup>3,4)</sup>。図2に示したGFRP試料は、77Kと室温での強度比が1.5~2倍であることから、比較的良好な硬化が達成されているものと考えられる。

CFRP-1の曲げ強度は、77Kの方が室温より小さい。この場合、弾性率も小さくなっていること、および炭素繊維が負の膨張係数を有することから、室温から77Kまで冷却される過程で、試料になんらかの欠陥を生ずることを示唆しているものと思われる。この点に関しては、3.4で詳しく述べる。

#### 3.2 GFRPと用いたマトリックス樹脂の耐放射線性における関係

マトリックスとして用いた樹脂の、室温および77Kにおける曲げ強度と吸収線量の関係を図3に示す。室温の初期強度は100~150MPaであるのに対し、77Kではその1.5~2倍となり、GFRPの場合と非常に良く似た関係を示した。耐放射線性は室温、低温共にTGDDM(DDM)系エポキシ樹脂が最も優れており、次いでDGEB A変性BTレジン、そしてDGEB F(DDM)の順であった。特に、TGDDM(DDM)系エポキシ樹脂の耐放射線性は極めて優れており、他の樹脂が線量の増大と共に強度が低下を示すのに対して、室温における強度は線量と共に大きくなる。また、低温では90MGy以上で低下するものの、120MGyでも約100MPaを保持している。一方、DGEB F(DDM)系エポキシ樹脂およびDGEB A変性BTレジンでは、線量の増大に伴い低温で強度の低下が著しくなる。90MGy以上照射したこれらの試料の強度を測定するとき、77Kまで冷却する際にクラックが発生する音が観測できた。また、これらの試料は急冷する際に、しばしば破壊する現象が認められた。以上のことから、DGEB F(DDM)とDGEB A変性BTレジンでは、90MGyの照射で樹脂の脆化が激しくなっ

いることがわかる。

図4は、これらの樹脂をマトリックスとする各GFRPの室温および77Kにおける曲げ強度と吸収線量との関係を示す。ここでGFRP-1a, 1b, 1cの結果は、いずれも誤差範囲で一致していた。このため、GFRP-1bの結果で代表した。GFRPの劣化挙動は、マトリックスとして用いた樹脂の放射線劣化をやや緩慢な形であるが、よく反映している。特に、GFRP-4では線量依存性が樹脂単体の場合に比べて、著しく劣化が緩慢になっている。TGDDM(DDM)系マトリックスのGFRP-3は室温、77Kのいずれにおいても吸収線量の増大に対する曲げ強度の低下が少なく、耐放射線性に優れた結果を示している。一方、室温で耐放射線性が高く現われるGFRP-1は77Kにおける強度低下が激しく、ほぼ77Kの樹脂単体の場合に等しい劣化挙動を示した。

図5は、測定温度の違いによる曲げ強度の吸収線量依存性を、GFRP-4を用いて調べた結果である。図中には、77Kの曲げ弾性率および室温の結果を併せて示した。77Kと4.2Kで測定した曲げ強度は、各線量でそれぞれ良く一致している。この結果は、77Kの強度特性を調べることにより、4.2Kの強度特性をほぼ同等と見なすことができることを示唆している。

図6は、GFRP-4の照射劣化を室温における曲げ疲労試験で調べた測定結果である。破壊応力は応力の繰り返し数(Nf)全域にわたって未照射試料より照射試料の方が小さくなっている。また、照射、未照射に関わらず破壊繰り返し数の増加に伴う応力の減少の割合が、後述するCFRP-1に対して、かなり大きい。これらの現象は、GFRPとCFRPの間で繊維と樹脂の界面における接合のメカニズムが本質的に異なっていることを示唆するものである。これは、GFRPの界面の接着強度がCFRPより繰り返し応力に対して弱いためと考えられる。表2は、疲労試験に条件を合わせて取得した静的曲げ強度を用いて、疲労強度との間で比較した結果を示す。120MGy照射した試料の未照射試料に対する強度比から、静的曲げ強度より曲げ疲労強度の方が劣化を顕著に示すことが分かる。

図7には、123Kで測定したILSSの吸収線量依存性を示す。GFRP-3とGFRP-4の初期の強度が曲げ強度と逆転しているが、各GFRP試料の劣化挙動は、曲げ強度の吸収線量依存性と同じ傾向を示している。

### 3.3 ガラスクロスに対するシランカップリング剤の付着量および種類の影響

本報告で用いたGFRPの強化基材となるガラスクロスの表面処理は、図1で示した芳香系アミノシランによるカップリング処理を行なった。GFRP-1aおよびGFRP-1bは、それぞれガラスクロスに対するシランカップリング剤(KBM-573)の付着量が異なる試料であり、その耐放射線性の違いを評価するために調製した。それぞれの試料について、77Kで測定した曲げ強度の吸収線量依存性を図8に示す。曲げ強度と初期の勾配から求めた弾性率から見ると、両者の耐放射線性はほぼ同一と見ることが出来る。しかし、その荷重-変位曲線にはGFRP-1aとGFRP-1bの間で明らかな相違がある。GFRP-1aを例に、放射線劣化に伴う代表的な荷重-変位曲線を図9に示す。図9において、曲げ応力が増大して頂点に達するまでのエネルギーを破壊の開始エネルギー $U_i$ (kg・mm)とし、減少してほぼ応力が0になるま

で破壊の成長エネルギー  $U_p$  ( $\text{kg} \cdot \text{mm}$ ) として  $U_p/U_i = DI$  (Ductility Index) を求め、この値を吸収線量に対してプロットすることにより、GFRP-1a と GFRP-1b の間で大きな相違ができる。図10にその結果を示す。両者共に30MGy から60MGy の間でDIは急激に増大するが、GFRP-1a の方が60MGy 以上で大きな値をとることが分かる。このように、DI が大きな試料は最大荷重を与えたのち、多分にせん断的な破壊を伴う。すなわち、カップリング剤付着量の大小は繊維と樹脂の接合界面の耐放射線性に明らかな有意差をもたらしている。

図11(a)~(d)は、GFRP-1a およびGFRP-1b の未照射と60MGy の試験片を77Kで測定した曲げ破壊面をSEMで観察した結果である。未照射の試験片は、樹脂の剥離に伴う繊維表面の露出がないことから、いずれも繊維と樹脂の接着状態には欠陥がないものと考えられる。これに対して、60MGy の試験片はGFRP-1b に比べてGFRP-1a の方が繊維の表面で剥離している様子が良く観察できる。さらに、残存する樹脂の表面は剥離した繊維のレプリカを残している。これらの結果は、シランカップリング剤付着量の大きいGFRPの方が、換言すれば照射によるDIの増大が少ないほど接合界面の耐放射線性は優れていることを示すものと考えられる。図12には、X-12-576を0.13%付着したGFRP-1cの77Kにおける曲げ強度およびDIと吸収線量の関係を示す。この結果から、GFRP-1cの耐放射線性はGFRP-1bに同等か、もしくは若干優れていることが分かる。図13は、GFRP-1a およびGFRP-1cの123KにおけるILSSの吸収線量依存性を示す。ILSSにおいても、線量と最大強度の関係からはシランカップリング剤による影響が認められない。

### 3.4 CFRP-1の耐放射線性

図14に、曲げ強度および曲げ弾性率の吸収線量依存性を示す。CFRP-1の場合、強度および弾性率は、いずれも77Kの方が室温より小さい。そのため、77Kにおける未照射FRPの強度は約400MPaと低くなり、同じマトリックス樹脂のGFRP-1が放射線劣化した時の強度、すなわち、70~80MGy照射した場合に近い値となっている。また、77KのCFRP-1の強度は60MGyから90MGyの間で80MPa程度の僅かな強度低下があるだけで、GFRP-1のような著しい強度低下はない。これらの結果は、測定試料を77Kに冷却する過程でなんらかの欠陥を生じ、未照射の段階で最低の機械特性に到達していることを示唆している。このことは、曲げ弾性率が室温より77Kの結果の方が低くなっていることから伺い知ることができる。図15(a)~(d)は、室温および77Kで測定した試験片の曲げ破壊面をSEMで観察した結果である。未照射および120MGy照射した試料のいずれにも、室温の破壊面からは繊維と樹脂の接着状態に欠陥が観られない。しかしながら、77Kで測定した試料の破壊面は、すでに未照射の段階で樹脂から剥離しており、さらに残存する樹脂の表面には繊維のレプリカを残している状態が観られる。また、この状態は照射により一層激しくなっていることが分かる。このような現象が起きる原因としてはDGEBF (DDM)系エポキシ樹脂硬化物の内部応力が比較的大きいものと推定される<sup>9)</sup>。また、炭素繊維が負の熱膨張係数を持つことも原因のひとつと考えられる。

室温および123Kで測定したILSSの吸収線量依存性を図16に示す。未照射試料の強度は、室温と低温で殆ど変わらない値を示している。室温の強度は、線量の増大に伴って一旦増大し

てから低下し、90MGyまでは未照射試料の強度を保っている。照射による強度の増大は、室温における曲げ強度にも見られるが、ILSSの方が高い線量にまで及んでいる。123Kにおいても、30MGyの照射で未照射試料より僅かに高いILSSを示す。しかし、77Kの曲げ強度が低下する線量60MGyを中心に、曲げ強度より大きな強度低下が見られる。このように60MGy付近で比較的是っきりした強度低下が起こるのは、樹脂の脆化がかなり激しくなるためと考えられる。

室温で測定したCFRP-1の曲げ疲労試験の結果を、図17に示す。応力の繰り返し数が増えるに従って、破壊応力は未照射試料より照射試料の方が小さくなっている。また、すでに3.2において図6で述べたように、繰り返し数の増加に伴う破壊応力の減少の割合は、GFRP-4に比べて小さくなっている。疲労試験に条件を合わせて取得した静的曲げ強度を用いて、疲労強度との間で比較した結果を表3に示す。120MGy照射した試料の未照射試料に対する強度比は、静的には殆ど1.0であるが、10°回疲労強度は約0.85となっている。この結果はGFRPの場合と同様であり、大きな差のある値ではないが、曲げ疲労強度は静的曲げ強度よりも放射線劣化を顕著に示しているものと考えられる。

#### 4. ま と め

耐放射線性に優れた樹脂を用いて、FRPの初期機械特性を改善した試験体を調製し、室温ならびに77Kまたは4.2Kにおける照射後の機械特性値を曲げ強度、ILSSおよび曲げ疲労強度により評価した。また、GFRPにおけるシランカップリング剤付着量と種類の影響についても検討した。その結果、次の結論を得た。

- (1) 調製した試料は、いずれも低温機械特性の良好なものであり、低温(77K)曲げ強度は室温の1.5~2倍の値を示した。
- (2) 吸収線量に対する曲げ強度の測定温度依存性では、77Kと4.2Kで同じ値を示すことが確認された。
- (3) ガラスクロスに対するシランカップリング剤の付着量および種類がGFRPの放射線劣化におよぼす影響は、実験範囲内で曲げ強度に有意差が現われるほど明瞭でなかった。しかしながら、その破壊モードと破壊面のSEM観察では、耐放射線性に対する付着量の影響が明瞭に現われた。
- (4) GFRP-4およびCFRP-1について室温における疲労試験を行なった結果、10°回疲労強度の未照射試料に対する比は、いずれも120MGyで0.85まで低下し、明らかな放射線劣化が認められた。
- (5) 放射線照射したFRPの機械特性は、マトリックス樹脂単体の機械特性と線量の良い関係を良く反映する劣化挙動を示した。しかし、室温で機械特性に優れているDGEBF(DDM)系マトリックスのGFRPは、77Kにおける機械特性において著しく低下しており、測定温度の効果が大きく現われた。これに対し、TGDDM(DDM)マトリックスのGFRPは、照射後も室温および77Kにおける機械特性に優れ、超電導マグネット用絶縁材

てから低下し、90MGyまでは未照射試料の強度を保っている。照射による強度の増大は、室温における曲げ強度にも見られるが、I L S Sの方が高い線量にまで及んでいる。123 Kにおいても、30MGyの照射で未照射試料より僅かに高いI L S Sを示す。しかし、77 Kの曲げ強度が低下する線量60MGyを中心に、曲げ強度より大きな強度低下が見られる。このように60MGy付近で比較的是っきりした強度低下が起こるのは、樹脂の脆化がかなり激しくなるためと考えられる。

室温で測定したCFRP-1の曲げ疲労試験の結果を、図17に示す。応力の繰り返し数が増えるに従って、破壊応力は未照射試料より照射試料の方が小さくなっている。また、すでに3.2において図6で述べたように、繰り返し数の増加に伴う破壊応力の減少の割合は、GFRP-4に比べて小さくなっている。疲労試験に条件を合わせて取得した静的曲げ強度を用いて、疲労強度との間で比較した結果を表3に示す。120MGy照射した試料の未照射試料に対する強度比は、静的には殆ど1.0であるが、 $10^6$ 回疲労強度は約0.85となっている。この結果はGFRPの場合と同様であり、大きな差のある値ではないが、曲げ疲労強度は静的曲げ強度よりも放射線劣化を顕著に示しているものと考えられる。

#### 4. ま と め

耐放射線性に優れた樹脂を用いて、FRPの初期機械特性を改善した試験体を調製し、室温ならびに77 Kまたは4.2 Kにおける照射後の機械特性値を曲げ強度、I L S Sおよび曲げ疲労強度により評価した。また、GFRPにおけるシランカップリング剤付着量と種類の影響についても検討した。その結果、次の結論を得た。

- (1) 調製した試料は、いずれも低温機械特性の良好なものであり、低温(77 K)曲げ強度は室温の1.5～2倍の値を示した。
- (2) 吸収線量に対する曲げ強度の測定温度依存性では、77 Kと4.2 Kで同じ値を示すことが確認された。
- (3) ガラスクロスに対するシランカップリング剤の付着量および種類がGFRPの放射線劣化におよぼす影響は、実験範囲内で曲げ強度に有意差が現われるほど明瞭でなかった。しかしながら、その破壊モードと破壊面のSEM観察では、耐放射線性に対する付着量の影響が明瞭に現われた。
- (4) GFRP-4およびCFRP-1について室温における疲労試験を行なった結果、 $10^6$ 回疲労強度の未照射試料に対する比は、いずれも120MGyで0.85まで低下し、明らかな放射線劣化が認められた。
- (5) 放射線照射したFRPの機械特性は、マトリックス樹脂単体の機械特性と線量の良い関係を良く反映する劣化挙動を示した。しかし、室温で機械特性に優れているDGEBF(DDM)系マトリックスのGFRPは、77 Kにおける機械特性において著しく低下しており、測定温度の効果が大きく現われた。これに対し、TGDDM(DDM)マトリックスのGFRPは、照射後も室温および77 Kにおける機械特性に優れ、超電導マグネット用絶縁材

として十分な耐放射線性（50MGyの照射で1000MPa以上の強度）を有することが判った。

本研究では、成形・加工工程が比較的容易なFRPを対称にして放射線劣化のメカニズムを考察すると同時に、極低温下にも機械特性の優れた耐放射線性FRPであるための調製条件を検討した。この結果、充分満足な性能を持つFRPを見出すに至った。しかしながら、室温で優れた耐放射線性を持つFRPであっても、極低温下の機械特性に劣る場合もあった。低温物性を具備するためには調製したFRPの残留応力、とりわけマトリックス樹脂硬化物の網目構造と内部応力の関係について今後さらに検討する必要があると思われる。

## 謝 辞

4.2 Kの曲げ強度測定でお世話になった、当所技術開発課の江草茂則博士に謝意を表する。

## 引 用 文 献

- 1) 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・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究-I」
- 2) 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, 富田春彦, 田村直幸: JAERI-M, 88-047 (1988), 「易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究-II」
- 3) S. Egusa and M. Hagiwara: Cryogenics, 26, 417 (1986).
- 4) S. Egusa, T. Seguchi, K. Sugiuchi: J. Mater. Sci. Lett., 7, 973 (1988).
- 5) 越智光一, 永井孝一良, 新保正樹: 日本接着協会誌, 23, 346 (1987).



として十分な耐放射線性（50MGyの照射で1000MPa以上の強度）を有することが判った。

本研究では、成形・加工工程が比較的容易なFRPを対称にして放射線劣化のメカニズムを考察すると同時に、極低温下にも機械特性の優れた耐放射線性FRPであるための調製条件を検討した。この結果、充分満足な性能を持つFRPを見出すに至った。しかしながら、室温で優れた耐放射線性を持つFRPであっても、極低温下の機械特性に劣る場合もあった。低温物性を具備するためには調製したFRPの残留応力、とりわけマトリックス樹脂硬化物の網目構造と内部応力の関係について今後さらに検討する必要があると思われる。

## 謝 辞

4.2 Kの曲げ強度測定でお世話になった、当所技術開発課の江草茂則博士に謝意を表する。

## 引 用 文 献

- 1) 宇田川昂, 萩原幸, 河西俊一, 貫家恒男, 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・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究-I」
- 2) 宇田川昂, 江草茂則, 貫家恒男, 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, 富田春彦, 田村直幸: JAERI-M, 88-047 (1988), 「易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究-II」
- 3) S. Egusa and M. Hagiwara: Cryogenics, 26, 417 (1986).
- 4) S. Egusa, T. Seguchi, K. Sugiuchi: J. Mater. Sci. Lett., 7, 973 (1988).
- 5) 越智光一, 永井孝一良, 新保正樹: 日本接着協会誌, 23, 346 (1987).

として十分な耐放射線性（50MGyの照射で1000MPa以上の強度）を有することが判った。

本研究では、成形・加工工程が比較的容易なFRPを対称にして放射線劣化のメカニズムを考察すると同時に、極低温下にも機械特性の優れた耐放射線性FRPであるための調製条件を検討した。この結果、充分満足な性能を持つFRPを見出すに至った。しかしながら、室温で優れた耐放射線性を持つFRPであっても、極低温下の機械特性に劣る場合もあった。低温物性を具備するためには調製したFRPの残留応力、とりわけマトリックス樹脂硬化物の網目構造と内部応力の関係について今後さらに検討する必要があると思われる。

## 謝 辞

4.2 Kの曲げ強度測定でお世話になった、当所技術開発課の江草茂則博士に謝意を表する。

## 引 用 文 献

- 1) 宇田川昂, 萩原幸, 河西俊一, 貫家恒男, 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・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究-I」
- 2) 宇田川昂, 江草茂則, 貫家恒男, 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, 富田春彦, 田村直幸: JAERI-M, 88-047 (1988), 「易加工性・耐放射線性繊維強化プラスチックの研究-II」
- 3) S. Egusa and M. Hagiwara: Cryogenics, 26, 417 (1986).
- 4) S. Egusa, T. Seguchi, K. Sugiuchi: J. Mater. Sci. Lett., 7, 973 (1988).
- 5) 越智光一, 永井孝一良, 新保正樹: 日本接着協会誌, 23, 346 (1987).

Table 1 Materials investigated

Sample	Composition		Curing condition	VF (%)
	Reinforcement	Resin(phr)		
GFRP-1a	E glass, satin fabric(ECC181) Silane coupling: KBM-573, 0.05wt%	DGEBF/DDM (100/29)	120°CX2Hr +150°CX16Hr	57
GFRP-1b	E glass, satin fabric(ECC181) Silane coupling: KBM-573, 0.4wt%	DGEBF/DDM (100/29)	120°CX2Hr +150°CX16Hr	57
GFRP-1c	E glass, satin fabric(ECC181) Silane coupling: X-12-576, 0.13wt%	DGEBF/DDM (100/29)	120°CX2Hr +150°CX16Hr	57
GFRP-3	E glass, satin fabric(ECC181) Silane coupling: KBM-573, 0.13wt%	TGDDM/DDM (100/40)	120°CX2Hr +150°CX2Hr +170°CX16Hr	57
GFRP-4	E glass, satin fabric(ECC181) Silane coupling: X-12-575	BT resin/DGEBA (70/30)	130°CX50min +170°CX90min +200°CX12Hr	45
CFRP-1	Carbon plane fabric(R8112) Torayca M40	DGEBF/DDM (100/29)	120°CX2Hr +150°CX16Hr	61

DGEBF: Diglycidyl ether of bisphenol F(Ep807), DGEBA:  
Diglycidyl ether of bisphenol A(Ep828), TGDDM: Tetraglycidil  
diaminodiphenyl methane(MY720), DDM: Diamino diphenyl  
methane(HT972), BT resin: Bismaleimide-triazine

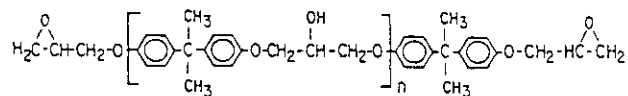
Table 2 Summary of flexural fatigue tests for GFRP-4

Number of cycles	Fatigue strength(MPa)		Ratio of irradiated materials to the unirradiation
	Unirradiation	Irradiated up to 120MGy	
Static	538.4	524.7	0.97
10 <sup>3</sup>	426.6	380.5	0.89
10 <sup>4</sup>	338.3	289.3	0.86
10 <sup>5</sup>	250.1	212.8	0.85
10 <sup>6</sup>	186.3	156.9	0.85

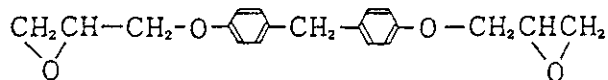
Table 3 Summary of flexural fatigue tests for CFRP-1

Number of cycles	Fatigue strength(MPa)		Ratio of irradiated materials to the unirradiation
	Unirradiation	Irradiated up to 120MGy	
Static	546.2	556.0	1.02
10 <sup>3</sup>	441.3	431.5	0.98
10 <sup>4</sup>	421.7	390.3	0.93
10 <sup>5</sup>	397.2	350.1	0.88
10 <sup>6</sup>	372.7	310.9	0.83

DGEBA: Diglycidyl ether of bisphenol A

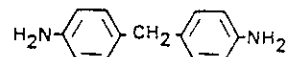


DGEBF: Diglycidyl ether of bisphenol F

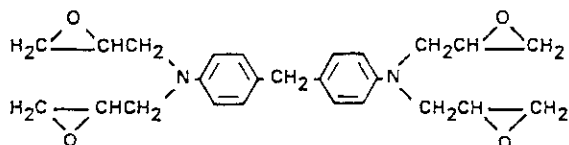


DDM: Diamino

diphenyl methane



TGDDM: Tetraglycidyl diaminodiphenyl methane



BT resin: Bismaleimide/triazine

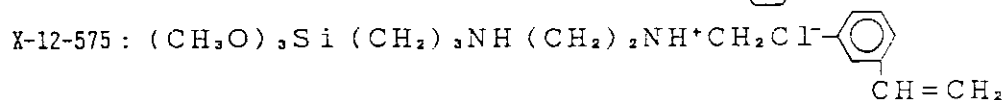
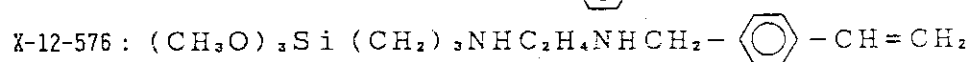
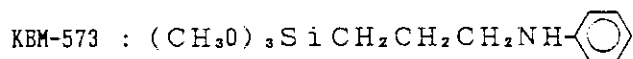
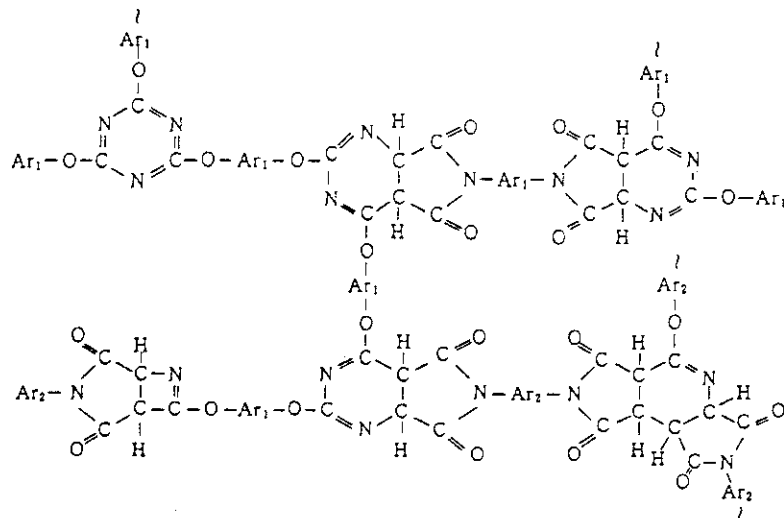


Fig. 1 Idealized molecular structures of the resin and hardners.

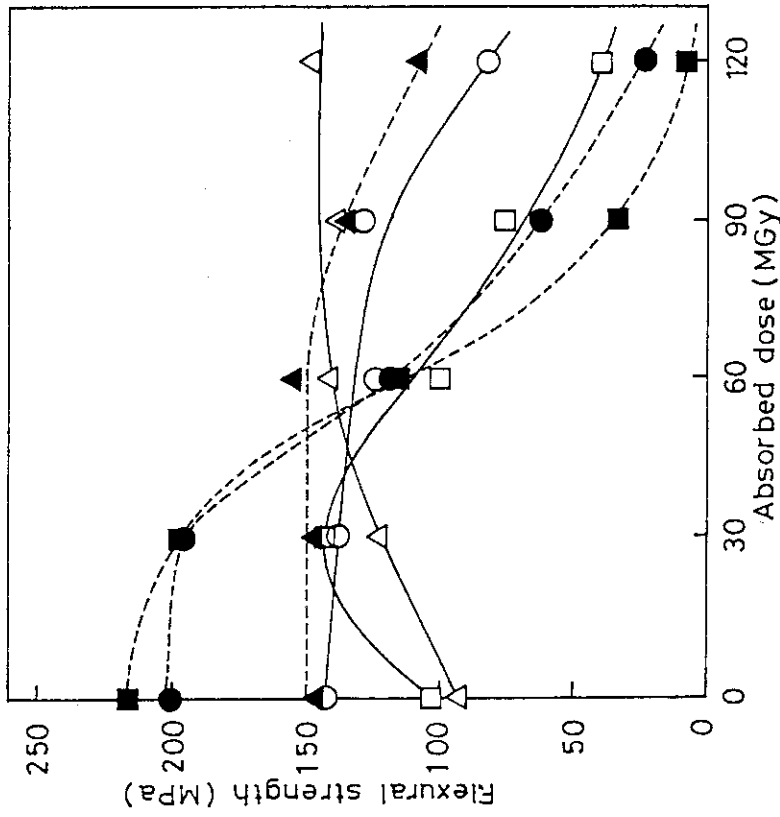


Fig. 3 Flexural strength vs. absorbed dose for matrix resin materials of GFRP-1 ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ), GFRP-3( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) and GFRP-4( $\circ$ ,  $\bullet$ ). The solid and broken curves show the data at room temperature and 77 K, respectively.

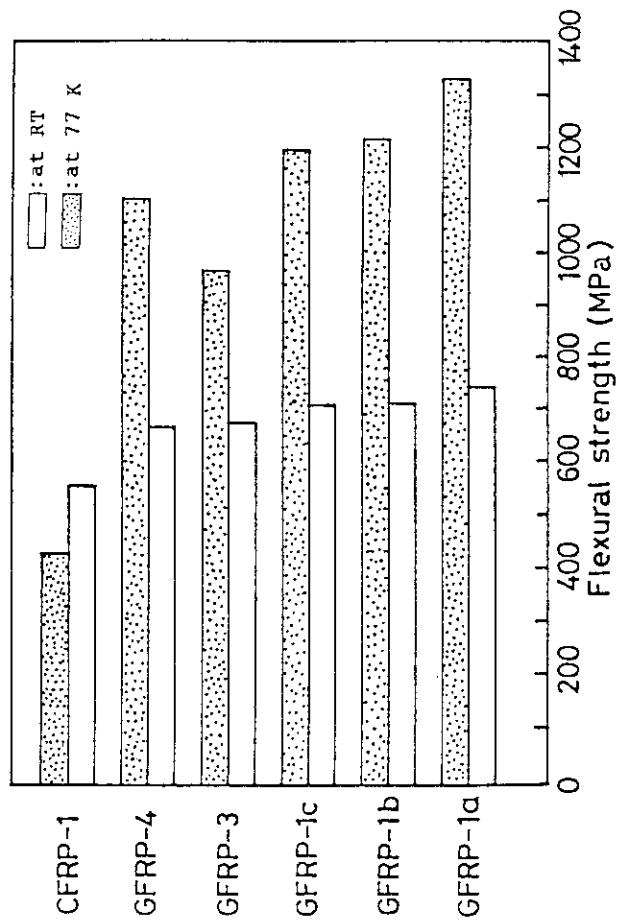


Fig. 2 Flexural strength at 77 K and room temperature for composite materials investigated.

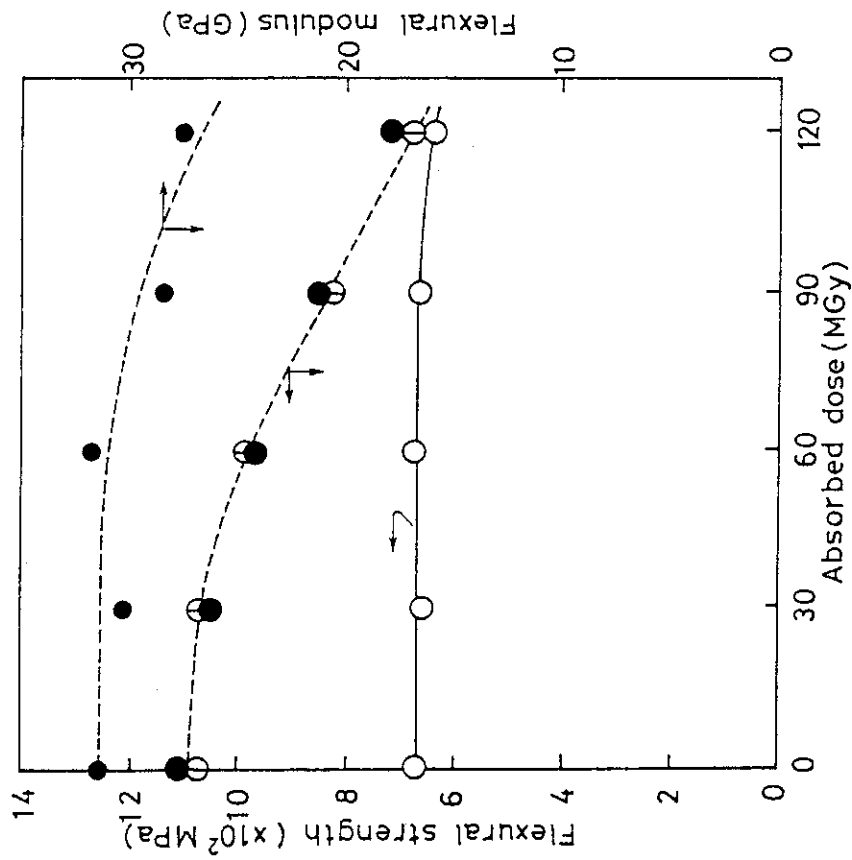


Fig. 5 Effect of temperatures on three-point bending test. ○ : at RT, ● : at 77 K, ⊙ : at 4.2 K. Data are shown for composite material of GFRP-4.

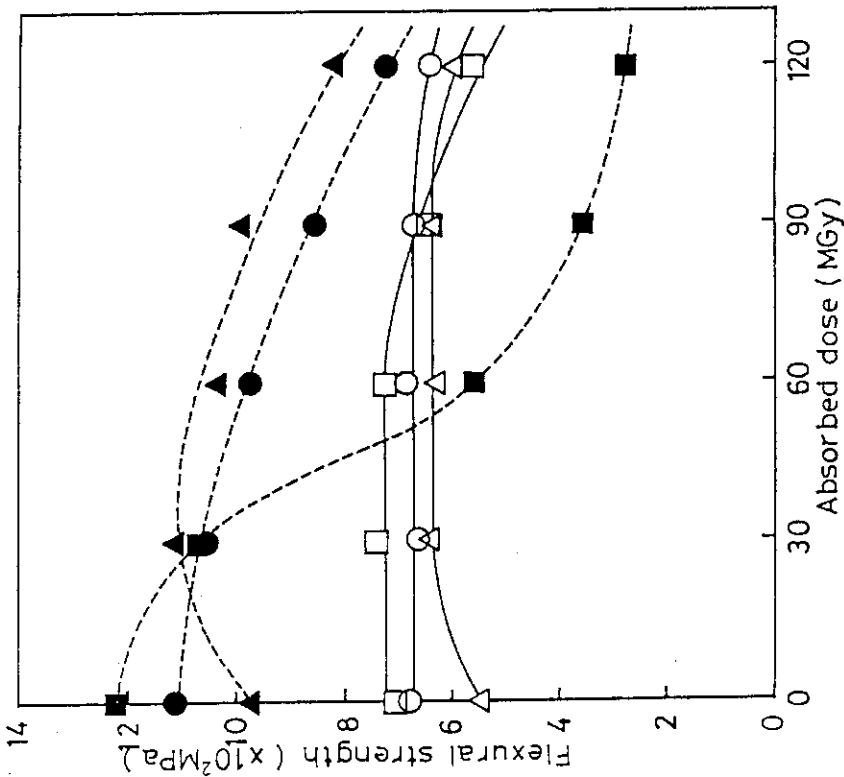


Fig. 4 Flexural strength vs. absorbed dose for GFRP-1(□, ■), GFRP-3(△, ▲) and GFRP-4(○, ●). The solid and broken curves as in Fig. 3.

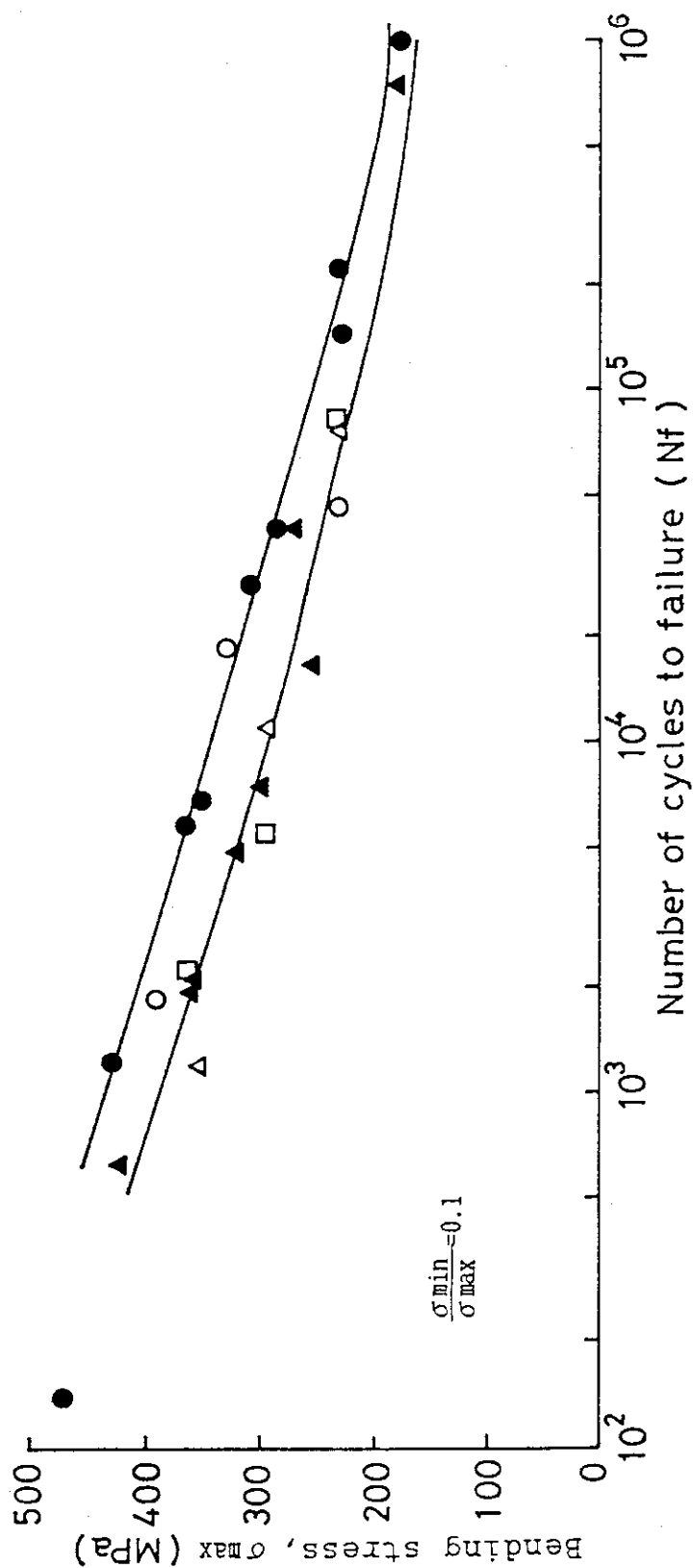


Fig. 6 S-N curves at room temperature for GFRP-4 before and after irradiation.

● : before irradiation, ○ : 30 MGy, □ : 60 MGy, △ : 90 MGy,  
 ▲ : 120 MGy.



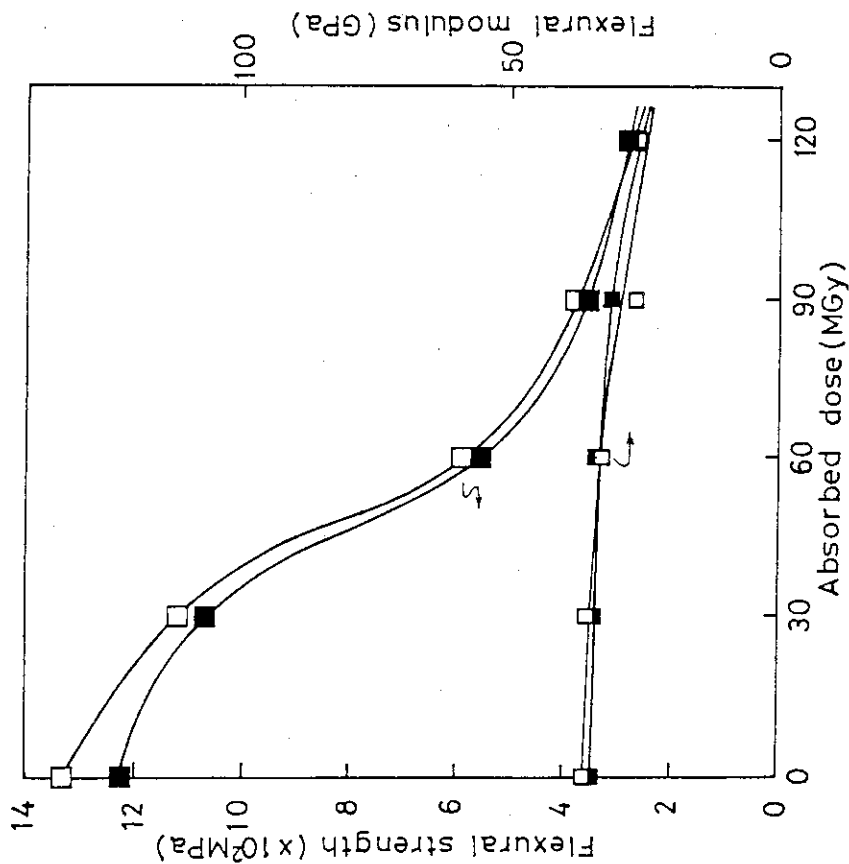


Fig. 8 Flexural strength and modulus at 77 K vs. absorbed dose for GFRP-1a(□) and GFRP-1b(■).

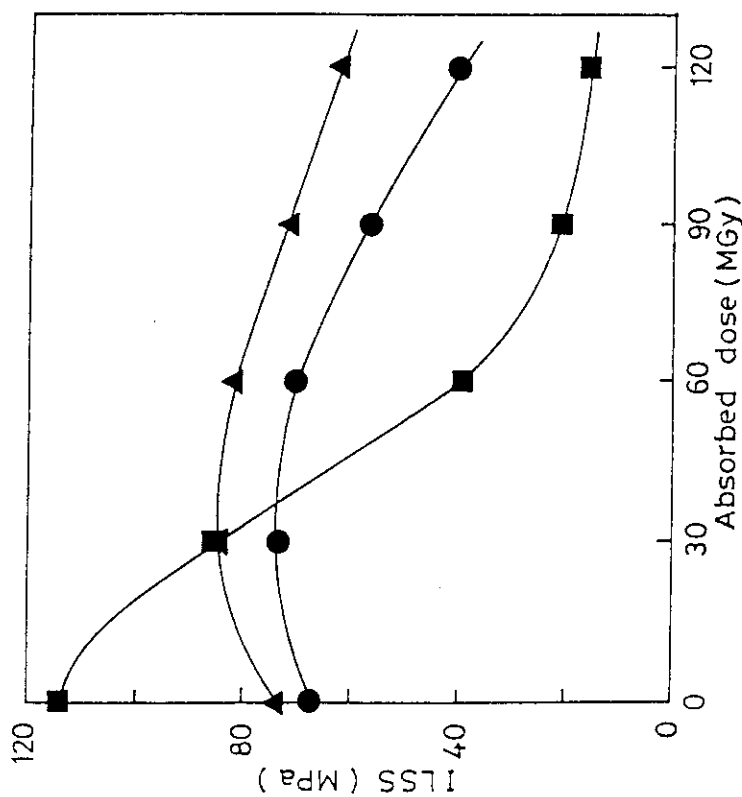


Fig. 7 Interlaminar shear strength at 123 K vs. absorbed dose for GFRP-1b(■), GFRP-3(▲) and GFRP-4(●).

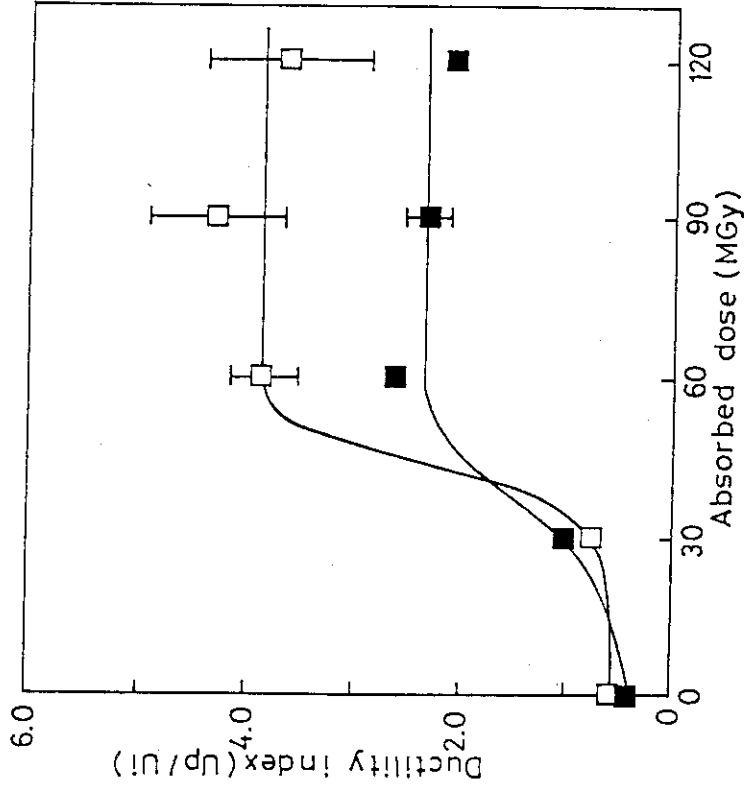


Fig. 10 Ductility index(Up/Ui) at 77 K vs. absorbed dose for GFRP-1a(□) and GFRP-1b(■).

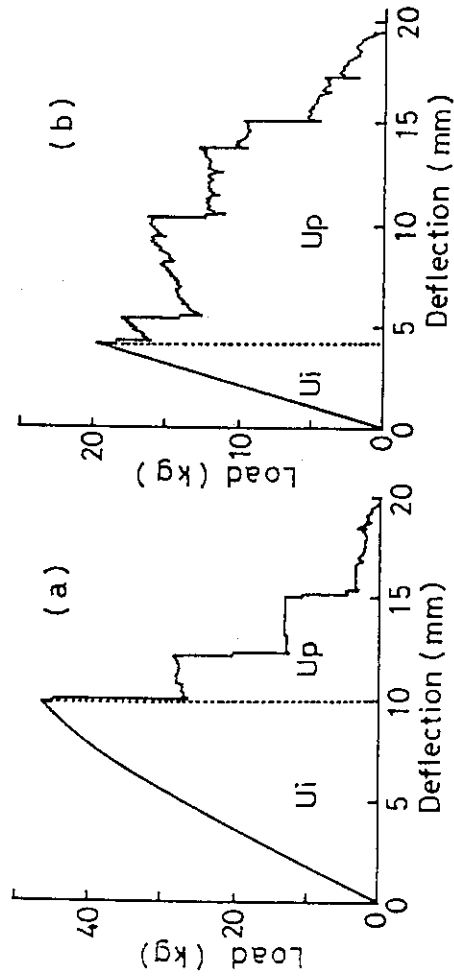


Fig. 9 Typical load-deflection curves for composite material before(a) and after irradiation up to 60 MGy(b) as an example of GFRP-1a. Ui: initiation energy(kg·mm), Up: Propagation energy(kg·mm).

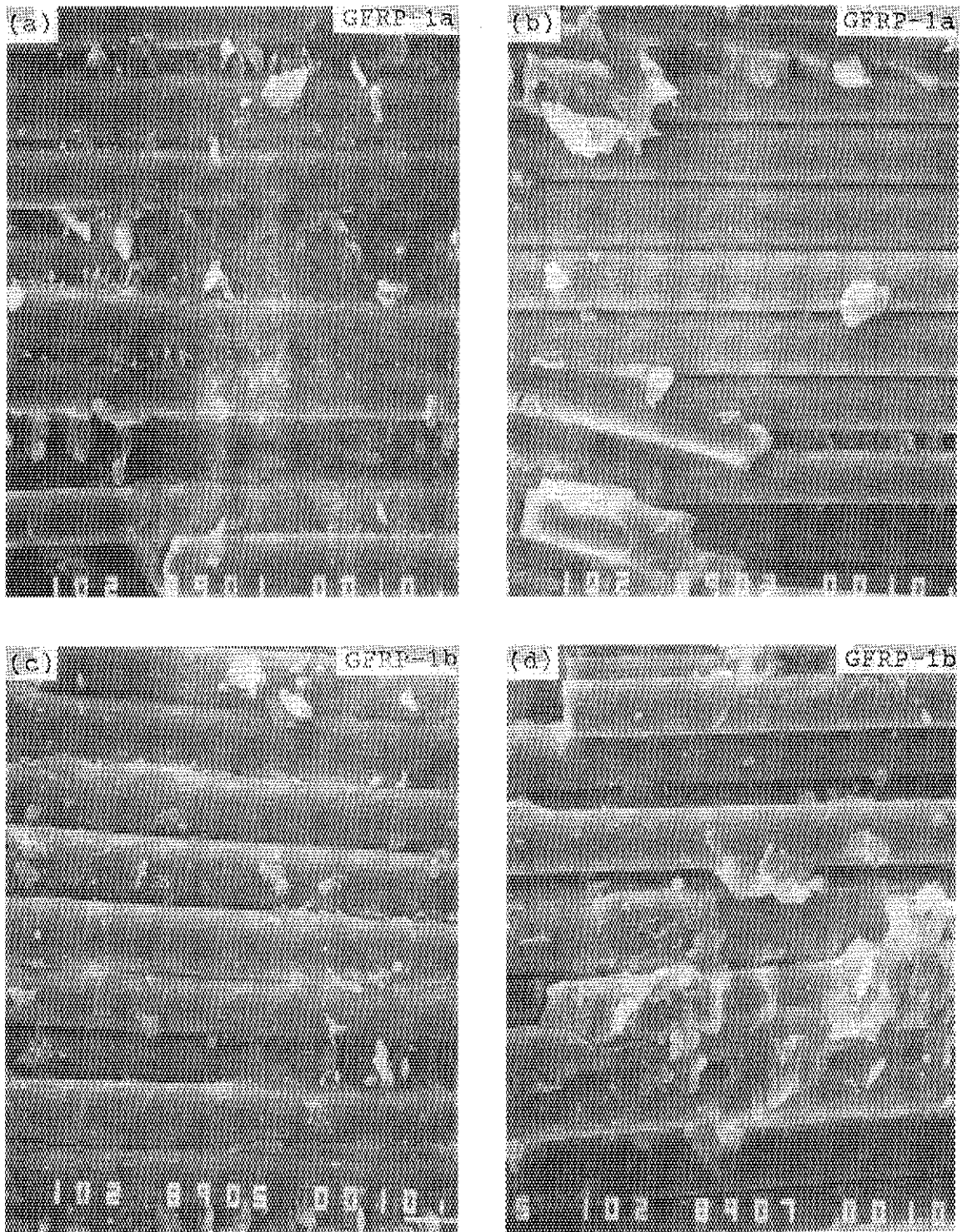


Fig. 11 Failure at 77 K of GFRP-1a and GFRP-1b. (a),(c):before irradiation showing good fiber-matrix interface;(b),(d): after irradiation up to 60 MGy showing different amount of resin and fiber slipping.

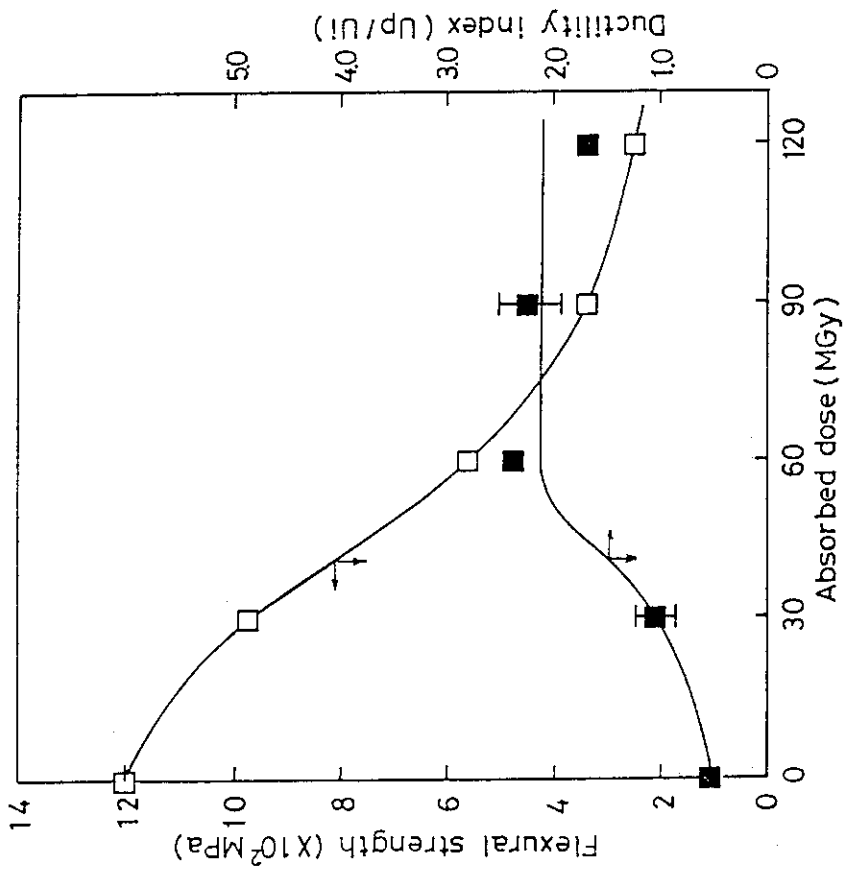


Fig. 12 Flexural strength and ductility index (Up/Ui) vs. absorbed dose for GFRP-1c.

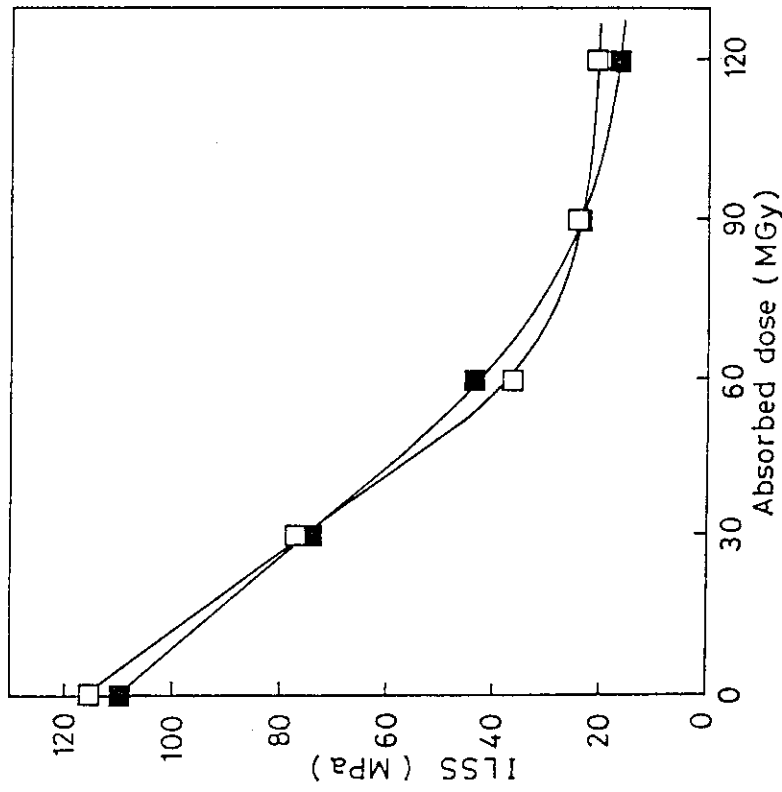


Fig. 13 Interlaminar shear strength vs. absorbed dose for GFRP-1a (□) and GFRP-1c (■).

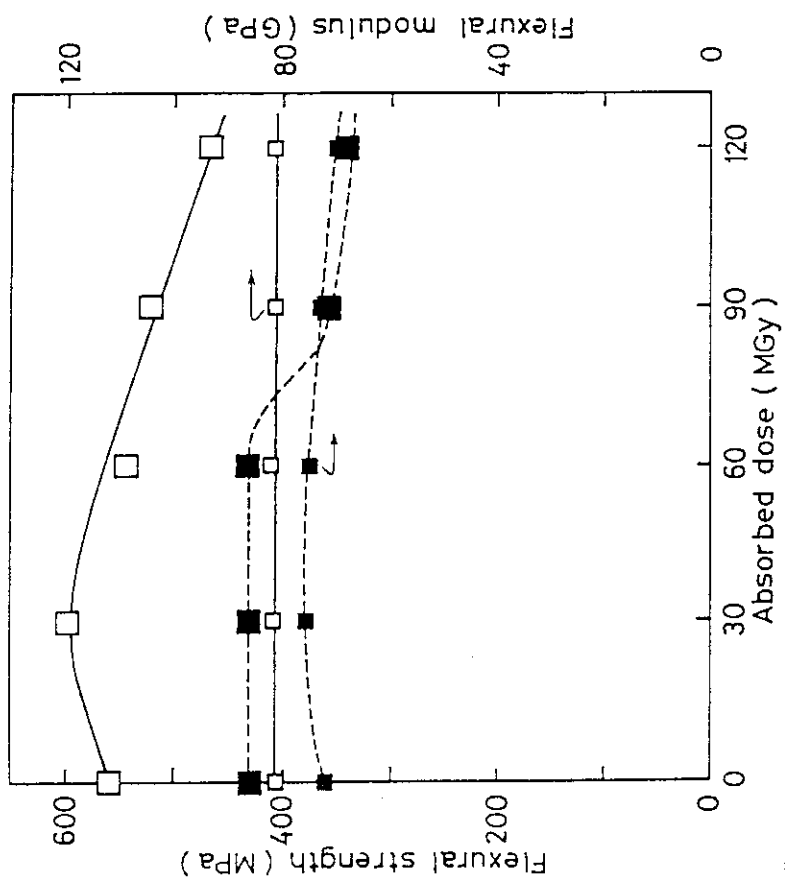


Fig. 14 Flexural strength and modulus vs. absorbed dose for CFRP-1. The solid and broken curves as in Fig. 3.

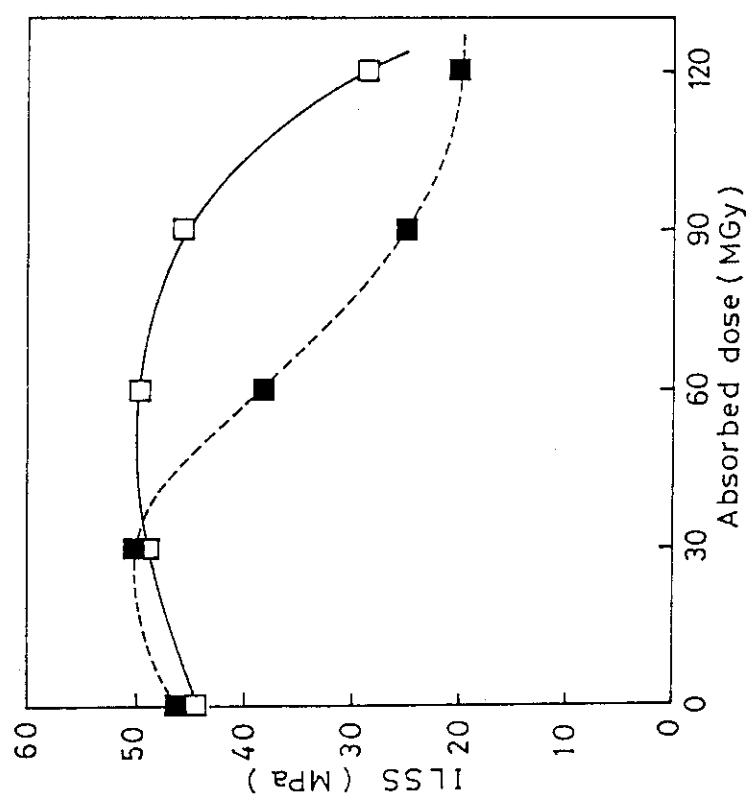


Fig. 16 Interlaminar shear strength at 123 K (■) and room temperature (□) for CFRP-1.

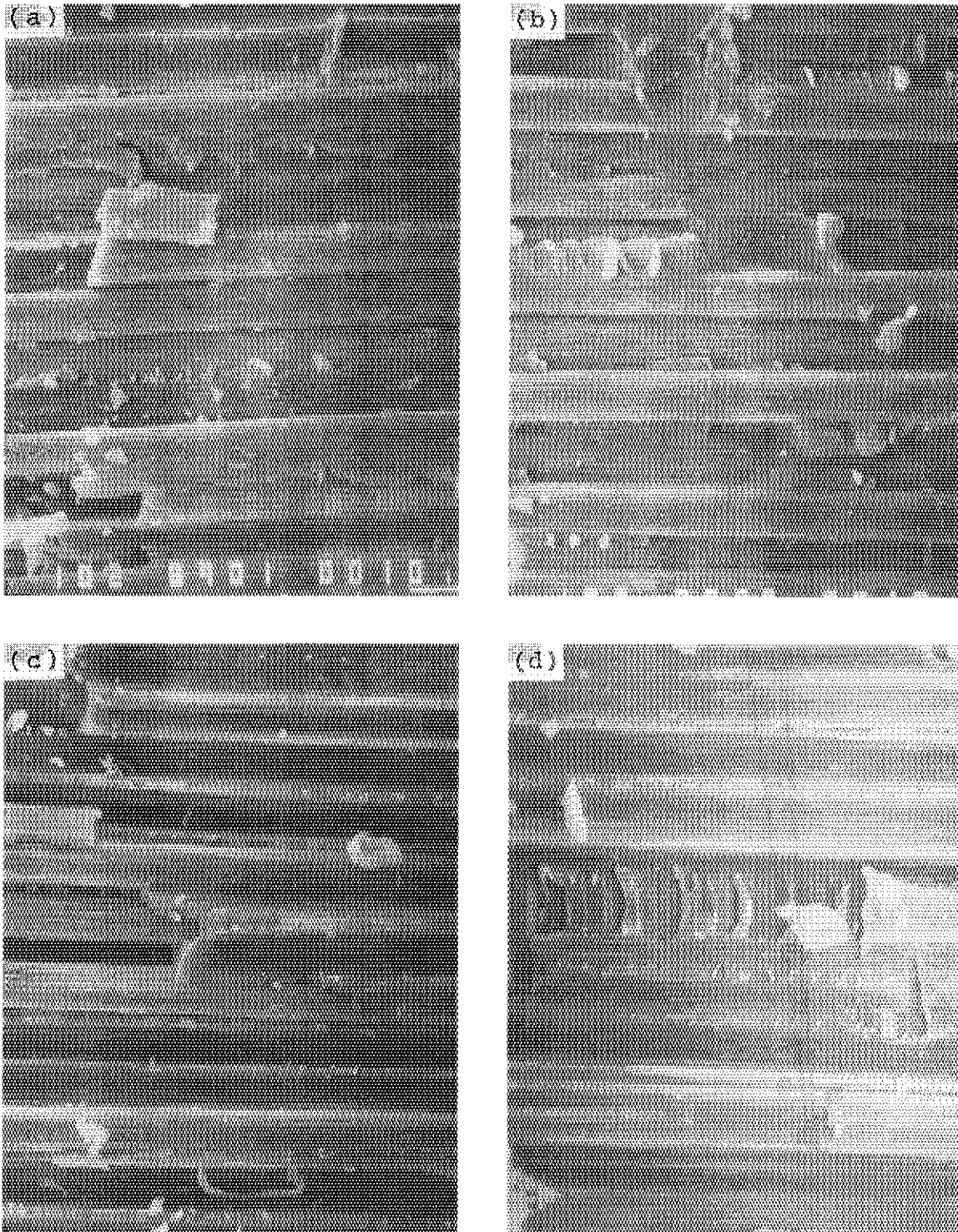


Fig. 15 Failure of CFRP-1. (a): tested at RT before irradiation, showing good matrix-fiber interface ; (b): tested at RT after irradiation up to 120 MGy, showing much the same as bondability of (a); (c): tested at 77 K before irradiation, showing presence of delaminated fiber replica on resin; (d): tested at 77 K after irradiation up to 60 MGy, showing presence brittle resin and replica of fiber.

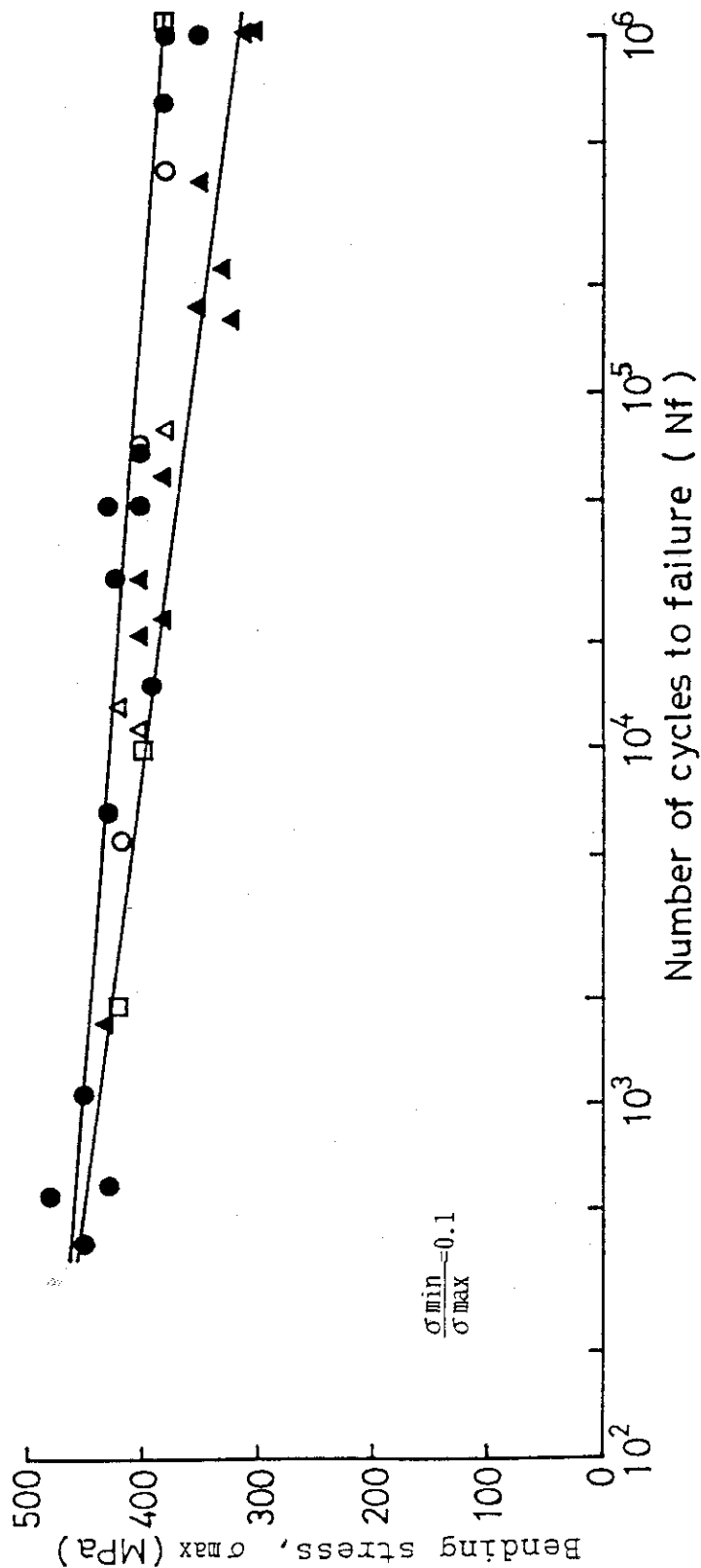


Fig. 17 S-N curves at room temperature for CFRP-1 before and after irradiation.

● : before irradiation, ○ : 30 MGy, □ : 60 MGy, △ : 90 MGy,  
▲ : 120 MGy.