

JAERI-Tech  
95-007



宇宙用構造材料としての炭素繊維強化  
プラスチックの放射線効果  
(共同研究)

1995年2月

宇田川昂・弓立浩三\*・工藤久明・貴家恒男・森野美樹\*・瀬口忠男

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

本レポートは、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、お申し越しください。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。

This report is 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, 1995

---

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

## 宇宙用構造材料としての炭素繊維強化プラスチックの放射線効果

日本原子研究所高崎研究所材料開発部

宇田川 昂・弓立 浩三\*・工藤 久明・貴家 恒男

森野 美樹\*・瀬口 忠男

(1995年1月25日受理)

人工衛星構造材料としてのエポキシ樹脂複合材、および長期間の運用を行う宇宙用材料として有望とされるポリイミド(PMR-15)複合材である2種類の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)に対する宇宙環境の影響を調べた。これらの材料に対する耐宇宙環境性は電子、陽子、原子状酸素、および熱サイクルに曝した後の機械特性の変化から評価した。その結果、PMR-15をマトリックスとするCFRPは、宇宙環境において優れた性能を持つことが明らかとなった。また、電子と陽子の照射を比べても、CFRPの機械特性に違いがないことを明らかにした。

---

本報告は原研と宇宙開発事業団との共同研究の成果をまとめたものである。

高崎研究所：〒370-12 群馬県高崎市綿貫町1233

\* 宇宙開発事業団 筑波宇宙センター

Radiation Effects on Carbon Fiber-reinforced Plastics  
for Spacecraft Materials

Akira UDAGAWA, Kozo YUDATE\*, Hisaaki KUDO, Tsuneo SASUGA  
Yoshiki MORINO\* and Tadao SEGUCHI

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

(Received January 25, 1995)

The effects of space environment were studied for two kinds of carbon fiber-reinforced plastics(CFRP) which were an epoxy resin composite using construction materials of satellite and a polyimide(PMR-15) composite expecting bright future space materials for long term operation. Resistibility of these materials to the space environments were evaluated from the change of mechanical properties after exposure of electron, proton, atomic oxygen and thermal cycling. It was found that the CFRP with PMR-15 as a matrix had good performance in the space environments. No differences in the mechanical properties for the materials were observed between proton and electron irradiations.

Keywords: CFRP, Polyimide Matrix(PMR-15), Epoxy Matrix, Mechanical property, Space Construction Materials, Space Environmental Effect, Electron, Proton, Atomic Oxygen, Thermal Cycling, Thermal Treatment

---

This is the research report of joint study between JAERI and National Space Development Agency of Japan(NASDA).

\*Office of Research and Development, NASDA.

## 目 次

1.はじめに .....	1
2. 実験方法 .....	3
2.1 供試材料 (CFRP) .....	3
2.2 放射線照射 .....	3
2.3 熱サイクル負荷 .....	3
2.4 原子状酸素照射 .....	3
2.5 機械特性試験 .....	4
2.6 顕微鏡観察 .....	4
3. 結果と考察 .....	7
3.1 吸収線量と機械特性 .....	7
3.2 機械特性の温度依存性 .....	7
3.3 プロトン照射による機械特性 .....	8
3.4 電子線と熱サイクルの複合環境劣化 .....	9
3.5 電子線と原子状酸素 (AO) の複合環境劣化 .....	9
4.まとめ .....	22
5.結論 .....	23
謝辞 .....	23
引用文献 .....	23
Appendix .....	24

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Procedure .....	3
2.1 Materials Information and Fabrication .....	3
2.2 Electron and Proton Exposures .....	3
2.3 Thermal Cycling Exposures .....	3
2.4 Atomic Oxygen Exposures .....	3
2.5 Testing Method of Mechanical Properties .....	4
2.6 Microscopic Observation .....	4
3. Results and Discussion .....	7
3.1 Radiation Dose Dependence of the Mechanical Properties .....	7
3.2 Temperature Dependence of the Mechanical Properties .....	7
3.3 Effect of Proton Irradiation on the Mechanical Properties.....	8
3.4 Degradation under Combined Environments of Electron and Thermal Cycle .....	9
3.5 Degradation under Combined Environments of Electron and Atomic Oxygen .....	9
4. Summary .....	22
5. Conclusion .....	23
Acknowledgement .....	23
References .....	23
Appendix .....	24

## 1. はじめに

人工衛星の長寿命化や大型宇宙構造物の構築とその運用を進めるため、耐宇宙環境性に優れた炭素繊維複合材料(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)が要求されている。材料の選択には宇宙環境が材料に与える影響を明らかにすることが重要である。

宇宙環境として、先ず第一に考えなければならないのは放射線である。Fig.1 に示すように、放射線は高軌道(GEO: Geosynchronous Earth Orbit)と低軌道(LEO : Low Earth Orbit)でそこに分布する放射線の種類や量は異なるが、その多くは電子と陽子である。宇宙空間の熱源は太陽からの光子であり、軌道上では日照時で多く（最大90°C），日陰時で少なくなる（最低-130°C）。飛行中は短時間で高温と低温の繰り返しによる、いわゆる熱サイクルに曝される。このような熱衝撃は、電子および陽子との相乗効果で劣化を促進することが懸念されるために重要な試験項目のひとつである。複合環境として材料の劣化が予測されるもうひとつの要素は、原子状酸素である。これは中性の基底状態にある酸素、すなわちO (<sup>3</sup>P) であり、複合材料の母材である高分子との反応性が高いとされるためである<sup>1)</sup>。この影響は、宇宙基地計画やスペースシャトルが運転される、地上から200～500kmの低軌道で特に問題となる。

本研究は、ポリイミド系CFRP (T800H/PMR-15) および、エポキシ系CFRP (M50J/2500) を電子、イオン、熱サイクル、原子状酸素の単独あるいは複合した環境に曝して宇宙環境を模擬し、CFRPの機械特性に与える影響を調べた。実環境ではこれらの同時暴露による複合環境となるが、本研究では電子と熱サイクル、ならびに電子と原子状酸素をそれぞれ逐次的に暴露した。

なお、本報告は平成3年～5年度に宇宙開発事業団との間で進めた共同研究の成果を基にして、複合材料の放射線劣化を考察する立場からまとめたものである。

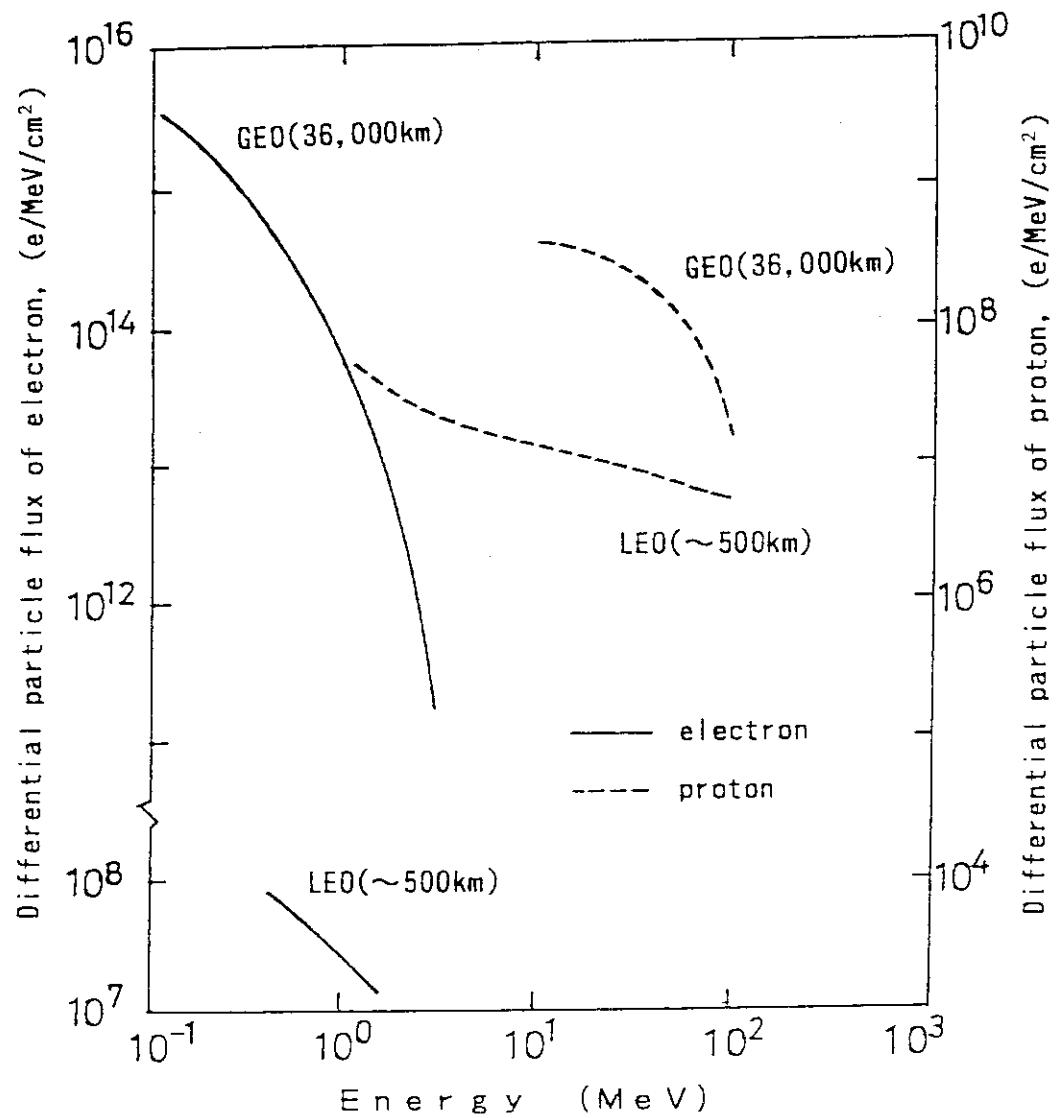


Fig.1 Radiation distribution in Earth-orbital space environment.

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料 (CFRP)

Table 1 に示すエポキシ樹脂およびポリイミド樹脂 (PMR-15) をマトリックスとする 2 種のプリプレグを用い、これを所定の条件下でオートクレーブ法により成形した厚さ約 2 mm の CFRP 積層板を用いた。以後、本報ではエポキシ系 CFRP を C/E、ポリイミド系 CFRP を C/P I と略称する。

積層板ならびに試験片の成形加工は、前期と後期の 2 度に分けて横浜ゴム（株）で行った。この前期と後期の材料は、纖維体積含有率がほぼ等しいものの初期の機械特性に若干の相違があり、宇宙環境暴露前後の機械特性値を直接比較するに難があった。したがって、本論中のプロトン照射実験以外は後期の材料を用いて行った。前期の材料は 120 MGy に及ぶ大線量の電子線照射効果を調べるために使用し、その結果は APPENDIX に記載した。

### 2.2 放射線照射

主として空気中、室温で電子線による照射を行い、一部の実験でプロトン照射を行った。電子線は最大定格 3 MeV、25 mA の電子加速器「ダイナミトロン」を用い、加速電圧 2 MV、加速電流 2.86 mA の条件下で線量率 5 kGy/s ( $1.2 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$ ) の電子線照射を所定時間行った。プロトンの照射は、日本原子力研究所高崎研究所に施設された TIA RA (Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application) の AVF サイクロトロンを用い、厚さ 2 mm の供試体を貫通することができる 4.5 MeV のプロトンビームを 9 cm × 9 cm、あるいは 8 cm × 8 cm に走査して室温、真空中で照射した。三酢酸セルロース (CTA: Cellulose Tri Acetate) 線量計を基準とする線量率は 9 cm × 9 cm 走査の場合で 2.9 Gy/s、8 cm × 8 cm 走査の場合で 3.6 Gy/s であった。Fig. 2 はサイクロトロンのビームラインに接続した複合材料耐環境性試験装置であり、手前に開けた蓋の内面が回転式の試料照射台（黒の正方形部分）である。

### 2.3 热サイクル負荷

熱衝撃試験として、-65 °C の空気恒温槽に 30 分間滞留させた試験片を +100 °C の空気恒温槽に移動して 30 分間滞留させることを繰り返す、熱サイクル試験を行った。この低温、高温あせて 1 時間を 1 サイクルとし、50 サイクルならびに 1000 サイクルの熱衝撃を与えた。また、熱サイクルと電子線照射との複合環境劣化を調べる目的で、照射前と照射後の熱サイクルを逐次的に与えた。

### 2.4 原子状酸素照射

Fig. 3 に石川島播磨重工（株）が試作したアルゴンアークジェット放電ヘッドによる原子状酸素発生装置を示す。この原子酸素風洞試験装置を用い、 $20 \times 10 \text{ mm}^2$  の CFRP の表面に流速 1 km/s、密度  $1 \times 10^{12} \text{ atom/cm}^2$  の原子状酸素を 7 時間および 14 時間照

射した。それぞれの照射時間で全照射量は  $2.5 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>2</sup> および  $5.0 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>2</sup> である。なお、照射中の試料ホルダーは、冷媒を循環して 0 °C 以下に保持したが、照射中の試料表面に温度指示塗料（商品名：Tempilaq）を塗布して計測した温度は C/E の場合 105 °C 以上 114 °C 未満、また C/PI の場合 125 °C 以上 135 °C 未満であった。

## 2.5 機械特性試験

材料の機械特性は、Fig.4 に示す方法で三点曲げ強度ならびに弾性率、および層間せん断強度(ILSS: Inter laminar Shear Strength)を測定することにより評価した。三点曲げ試験はインストロン 4302 を用いて行い、厚さ 2 mm、幅 10 mm、長さ 100 mm の試験片に対し支点間距離を厚さの 3.2 倍にとり、クロスヘッド移動速度 5 mm/min の条件で測定した。ILSS は同じく長さ 20 mm の試験片に対し、支点間距離を厚さの 6 倍にとって、クロスヘッド移動速度 1 mm/min の条件で測定した。室温以上の機械特性試験は、付属の熱風循環式恒温槽を使用した。

動的粘弹性試験は、ねじり自由減衰型装置を用いて力学損失と剛性率を、周波数 0.2 Hz ~ 2 Hz、温度 -160 °C ~ 400 °C の範囲で測定した。

## 2.6 顕微鏡観察

環境暴露前後の試験片は、その表面または断面の様子を走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)あるいは、超音波顕微鏡(SAM: Scanning Acoustic Microscopy)により観察した。SAM 観察は OLYMPUS UH3 を用い、400 MHz の音響レンズによる画像を観察した。

Table 1 Materials prepared

Sample name of CFRP	C/E	C/PI
Commercial No. of prepreg	M-50J/2500	T800H12U145/8010-37C
Prepreg manufacturer	Toray	YRC
Matrix resin	Epoxy	Polyimide(PMR-15)*
Laminate structure	20 plies[(0 /90 ) <sub>5</sub> ] <sub>s</sub>	16 plies[(0 /90 ) <sub>4</sub> ] <sub>s</sub>
Tensile properties of fiber	$\sigma_T = 3920 \text{ MPa}$ , $\sigma_M = 476 \text{ GPa}$	$\sigma_T = 5490 \text{ MPa}$ , $\sigma_M = 294 \text{ GPa}$
Fiber volume fraction %, (Vf)	59.4	60.2
Curing method	Autoclave	Autoclave

\* Thermoset polyimide was developed by the method of in situ polymerization of the monomer at NASA Lewis Research Center.

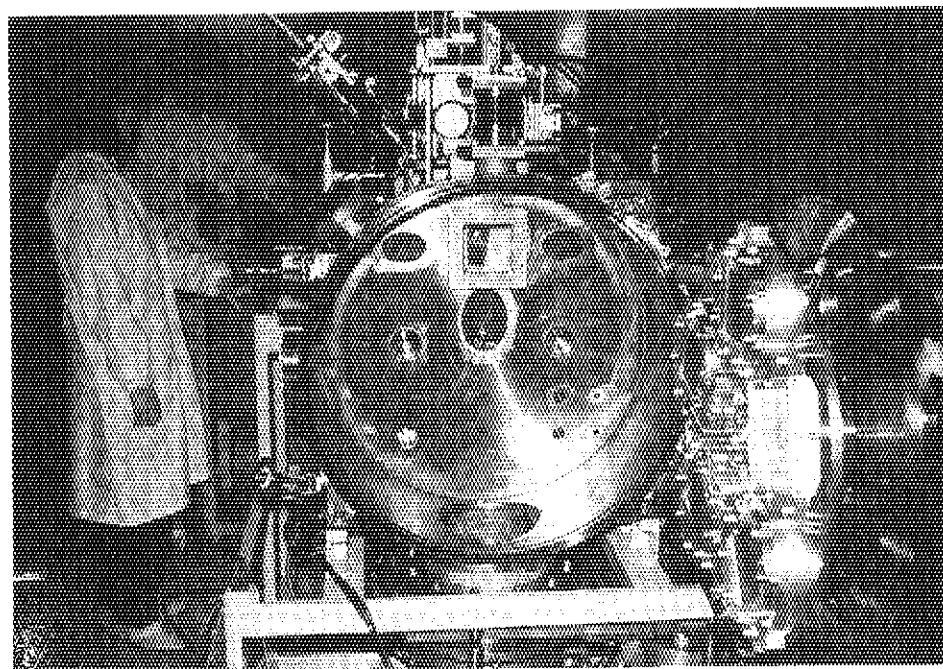
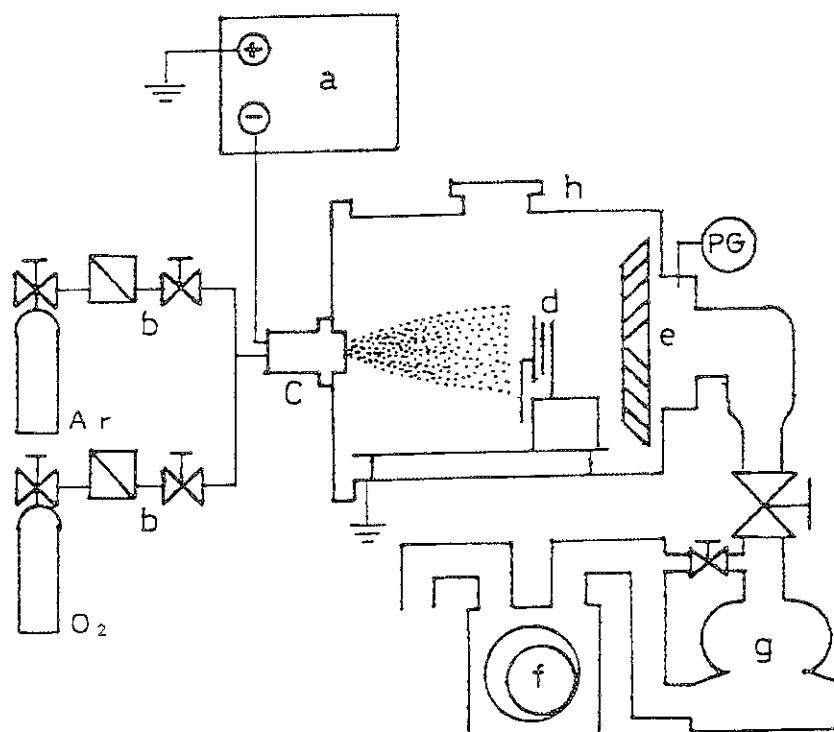


Fig.2 Ion beam irradiation chamber attached to AVF-cycrotron beam port.



(a)Power supply, (b)Mass flow controller, (c)Arc jet  
(d)Sample holder, (e)Heat sink, (f)Oil rotary pump  
(g)Mechanical booster pump, (h)Vacuum vessel

Fig.3 Schematic diagram of atomic oxygen exposure.

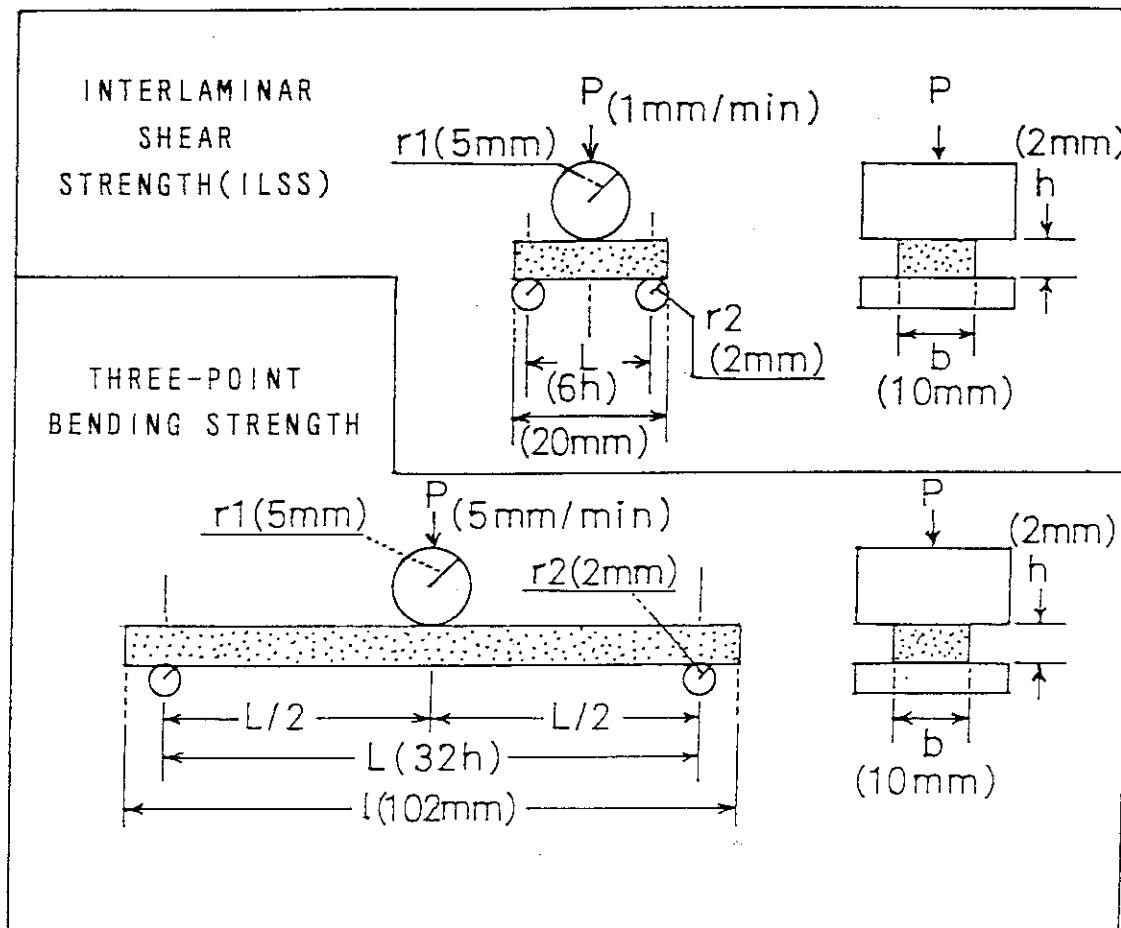


Fig.4 Determination of mechanical properties.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 吸収線量と機械特性

Fig.5 は、種々の温度で測定したC/Eならびに、C/P Iの曲げ強度と吸収線量の関係を示す。Fig.6 は同じく、曲げ弾性率と吸収線量の関係である。

室温(23 °C)の曲げ強度は、C/EおよびC/P Iのいずれも吸収線量の増大に対してほとんど変化なく一定であった。詳細に見ると、照射した強度は未照射より各吸収線量でやや大きく、室温照射による耐放射線性は高い水準にある。未照射時の曲げ強度はC/Eの場合、測定温度に対して相関がないが、C/P Iの場合には測定温度が高くなるにつれて僅かながら低下した。しかし、照射したC/P Iは各測定温度で吸収線量依存性がなく、ほぼ一定値を保つ高い耐放射線性を示した。一方、照射したC/Eの曲げ強度は吸収線量が大きくなるほど測定温度依存性が大きくなっている。これは、マトリックス樹脂の放射線劣化が顕著であることを示唆するものである。初期の勾配から求めた曲げ弾性率はFig.6 に示すようにC/P Iの場合、測定温度および吸収線量に依存せず一定であるのに對し、C/Eでは曲げ強度と同じ傾向を示した。

Fig.7 は吸収線量とILSSの関係を示す。C/P Iは30 MGy以上の照射により未照射よりわずかに大きくなって、線量の増大に対してはほぼ一定であるのに対し、C/Eは5~15 MGyで未照射時より強度はやや増大するものの、30 MGy以上で低下する傾向を示すことがわかる。しかし大幅な強度低下ではなく、45 MGyでもほぼ未照射時の強度である。ILSSの場合、室温の測定で曲げ強度とは違って劣化の傾向が観測されるのは、CFRPの放射線劣化が纖維間を担う樹脂の劣化に支配されているためと考えられる。換言すれば、ILSSは曲げ強度より樹脂の劣化を顕著に反映する機械特性試験であることを示している。

#### 3.2 機械特性の温度依存性

電子線照射したC/Eの高温時の曲げ強度は、吸収線量が大きいほど小さくなることを、すでに3.1(Fig.5)で述べた。こうした現象が現れる理由は、放射線劣化が熱によって顕在化するためと考えられる<sup>2)</sup>。

Fig.8, Fig.9は、それぞれC/E, C/P Iの力学損失と剛性率の温度依存性を示す。いずれも剛性率が急激に低下すると同時に、力学損失にピークが現れる。これは三次元的な分子運動に帰属されるものであり、ピークが現れる温度はマトリックス樹脂のガラス転移温度(Tg: Glass Transition Temperature)に一致する<sup>3)</sup>。したがって、Fig.8に示すC/Eの場合、未照射時で145 °CであったTgは、30 MGy照射することにより119 °Cまで低下することがわかる。一方、Fig.9に示したC/P Iでは未照射時に354 °CであったTgが60 MGyの照射で370 °CとなりC/Eとは逆に照射によって高くなることがわかる。同様にして測定したC/P Iのマトリックス樹脂、PMR-15 単体のTgと吸収線量の関係をFig.10に示す。PMR-15のTg(354 °C)は非常に高く、照射に

より更に高くなることがわかる。この場合、照射による  $T_g$  の上昇は、分子間で架橋が起こっていることを、また、照射による低下は分子の主鎖切断が起こっていることを示唆している。また、エポキシ樹脂に放射線を照射すると主鎖の切断で劣化し、 $T_g$  が下がることが知られている<sup>3)</sup>。Fig.11は照射した C/E を空気恒温槽中で室温から  $T_g$  を越える各設定温度の下に 2 時間熱処理したのち、デシケータに移して室温に戻して測定した ILSS と熱履歴温度の関係を示す。このことから、照射した C/E の ILSS は、 $T_g$  に近い温度の熱履歴を与えると著しく低下することが分かった。同様な結果は、著者らの報告ですでに他のエポキシ樹脂系 CFRP についても見出されている<sup>2)</sup>。

上述のように、C/E の場合、放射線により主鎖切断が起きているにもかかわらず、室温の機械特性は吸収線量に対してほとんど変化が現れない。しかし、それは  $T_g$  で加熱することにより顕在化することが明らかとなった。この過程は Fig.12 に示すように、室温では主鎖が切断されても絡みあったままであるが、これが  $T_g$  で再配列して大きな欠陥を生ずるためと考えられる。このことを勘案すると、C/E の耐放射線性は 100°C 以下の環境で使用される場合において、10~15 MGy 以下であると判断される。このように、照射した C/E の高温機械特性は、後述する照射後熱サイクルを負荷した場合に良く反映するものと考えられる。

Fig.13 は、C/P I の ILSS と熱履歴温度の関係を示す。この場合は、 $T_g$  直前の約 300°C を越える温度で熱処理すると、照射、未照射にかかわらず ILSS が急激に低下することが分かる。Fig.14(a) および(b) は、 $T_g$  で熱処理した未照射 C/P I の積層断面を 90° の纖維と平行に切り出して観察した光学顕微鏡写真(a) および、その超音波顕微鏡写真(b) を示す。これらの写真からわかるように、積層の中心に 90° / 90° の纖維層が重なって層が厚くなっている場所の両端、すなわち 0° に配向する纖維層との境界に沿って大規模な剥離クラックが発生している。炭素纖維は負の熱膨張係数を持つため、丁度この場所で収縮応力が最大になるためと思われる。すなわち、Fig.13 に見られる強度低下は、マトリックス樹脂の放射線劣化に起因する C/E の場合とは異なり、単に熱処理によって機械的に生じた欠陥によるものと解釈される。したがって、積層構造によってはその挙動が異なることも予想されるが、C/P I は 300°C 以下の環境で使用する必要があり、その範囲では耐放射線性も充分高いと判断される。

### 3.3 プロトン照射による機械特性

Fig.15, Fig.16 は、それぞれプロトン照射による C/E および C/P I の吸収線量と曲げ強度、および弾性率の関係を電子線照射による結果と併せて示す。吸収線量に対する両 CFRP の機械特性は、プロトン照射と電子線照射でほとんど違いは見られなかった。このような結果は、すでにポリエチレンやポリテトラフルオロエチレンなど低い線量で劣化が観測される高分子材料に対する照射効果においても報告されている<sup>4)</sup>。すなわち、C/E や C/P I についても同様に、プロトン照射による極めて特殊な照射効果はないことが推定されることから、さらに大線量のプロトンを照射しても電子線による劣化と同じと考えて差し支えないものと判断される。ちなみに、C/P I の曲げ強度は静止軌道上で 1 年間

の照射量に相当する  $1.16 \text{ MGy}$  ( $6.2 \times 10^{14} \text{ ion/cm}^2$ ) 照射しても変化せず、また  $0.58 \text{ MGy}$  ( $3.1 \times 10^{14} \text{ ion/cm}^2$ ) の照射を行った C/E の曲げ強度にも変化は認められていない。

### 3.4 電子線と熱サイクルの複合環境劣化

熱サイクル試験の結果は、全て無負荷を含めた負荷回数で各吸収線量毎に強度を表示する棒グラフで示した。Fig.17は、電子線照射したのち熱サイクルを負荷した C/E の ILSS を示す。これは、熱サイクル試験による影響が最も顕著に現れた唯一の結果である。負荷回数が大きいほど ILSS は小さくなり、また吸収線量が大きいほど熱サイクル負荷の効果が大きくなかった。すなわち、熱サイクルは単に高温側の環境に滞留することで電子線照射による劣化を顕在化することになり、すでに 3.2 で述べた照射後の熱処理によって現れる現象と一致するものである。電子線照射したのち熱サイクルを負荷した C/E の三点曲げ強度および弾性率は、ILSS に見られるほど顕著な変化はなく、わずかにその傾向を反映する程度であった。これとは逆に、熱サイクルを負荷したのち電子線照射した場合、熱サイクルが機械特性に与える影響はなかった。

Fig.18 および Fig.19 は、C/P I の ILSS を比較した熱サイクル試験の結果を示す。電子線照射後熱サイクルを負荷した Fig.18、および熱サイクルを負荷したのち電子線照射した Fig.19 のいずれも 1000 サイクルの ILSS が  $10 \text{ MPa}$  程度小さくなっている。また、吸収線量に対する依存性がない。この強度低下は C/E に比べてごくわずかであるが、明らかな有意差と見られる。すでに 3.2、Fig.13 で述べたように、C/P I は  $100^\circ\text{C}$  の熱履歴により約  $10 \text{ MPa}$  の強度低下を招くことから、高温側の環境に滞留したことによる熱履歴の影響が現れたものと理解される。熱サイクルによる C/P I の三点曲げ強度、弾性率の変化はなかった。

以上述べたように、本研究で用いた FRP に対する高温、低温の繰り返しによる熱サイクル試験は、その熱的な衝撃により破壊を招くことはなく、いずれも高温側の熱履歴だけが材料特性に大きな影響を与えることがわかった。

### 3.5 電子線と原子状酸素 (AO) の複合環境劣化

AO を試験片の表面に向けて照射することにより、試験片は表面から損傷を受け、次第に重量減少を伴う。Fig.20、Fig.21 は、それぞれ電子線照射したのち AO を暴露した C/E と C/P I の重量減少率と吸収線量の関係を示す。

AO 照射による C/P I の重量減少率は吸収線量に対する依存性がない。一方、C/E の重量減少率は吸収線量に比例して増大し、複合環境により劣化することが分かった。これは C/P I の耐放射線性が高いのに対し、C/E の耐放射線性は低いことを反映する結果と言える。換言すれば、C/E の物理的あるいは化学的表面性状は電子線照射により変化するのに対し、C/P I の表面性状は変化しにくいためと考えられる。しかし、AO の照射量に関わらず  $4.5 \text{ MGy}$  以下の重量減少率は C/P I より C/E の方が少なく、AO に対する安定性は C/E の方が高いと言える。ただし、本実験で用いた C/E 試料の表面形状は平滑であるのに対し、C/P I 試料は成形時の細かな凹凸がレプリカとなって表面に

残されているため、実際の表面積はC/P Iの方がやや大きいと考えられる。したがって、C/P Iの単位面積当たりの重量減少率はFig.21の値より、実際にはやや小さくなるものと推測される。試料表面から4～5ミクロンほど深部に焦点を合わせた超音波顕微鏡による表面近傍の写真をFig.22(a), (b)に示す。(a)はC/Eであり、表面が平滑で鏡面に近いため深部の一方に向かって積層されている炭素繊維が明瞭に現れている。(b)はC/P Iであるが、成形時に積層表面の樹脂層に残されたレプリカが現れ、この反射が邪魔になるため、さらに積層内部に焦点を合わせても繊維の画像を捉えることはできなかった。すでに実験方法2.5で述べたように、AO照射中の試験片支持具の冷却条件が同じであるにも関わらず試験片の温度が異なる理由も、こうした試験片の表面形状に基づく接触面積の違いによるものと思われる。

Fig.23(a), (b)およびFig.24(a), (b)は、それぞれ損傷を受ける前と後のC/EとC/P Iの表面を電子顕微鏡で観察した結果を示す。AO照射を受けたC/Eは表面の樹脂がほとんど無くなってしまっており、露出した繊維の表面に写真では白く水滴状に残されているだけになっている。同様に、C/P Iは残存する樹脂の形態が異なり、ごく細い繊維が絡まるように炭素繊維の表面を覆う形で残されている。いずれもAOによって表面から次第に酸化が進み、逸脱したものと考えられる<sup>5)</sup>。AO照射前後のC/Eについて、炭素繊維の様子を観察した超音波顕微鏡写真をFig.25(a), (b)に示す。この結果から、AOは樹脂だけでなく同時に炭素繊維をも浸食していることがよくわかる。

Fig.26は、AO照射したのちのILSSと吸収線量の関係を示す。AO照射によって、各吸収線量でわずかな強度低下が認められるC/P Iに対し、C/Eでは特に15MGy以上の吸収線量で著しい強度低下が見られた。後者の場合、直接AOで劣化が促進されたものではなく、AO照射中の試料温度が高くなるためと解釈され、むしろ前述(3.2)の熱履歴による間接的な影響が大きいと考えられる。以上の結果を総合すると、AOによる浸食は材料の深部にまでは到達せず、ごく表面層の損傷による強度損失は10%に満たないものと推定される。

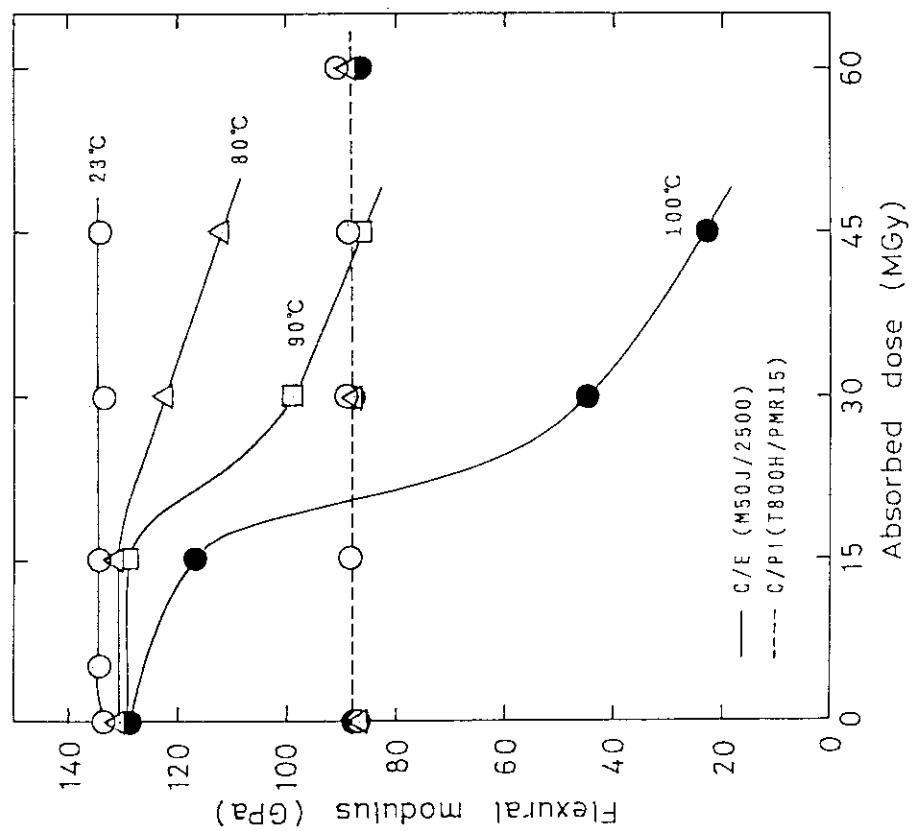


Fig. 6 Dose dependence of flexural modulus at several temperatures.

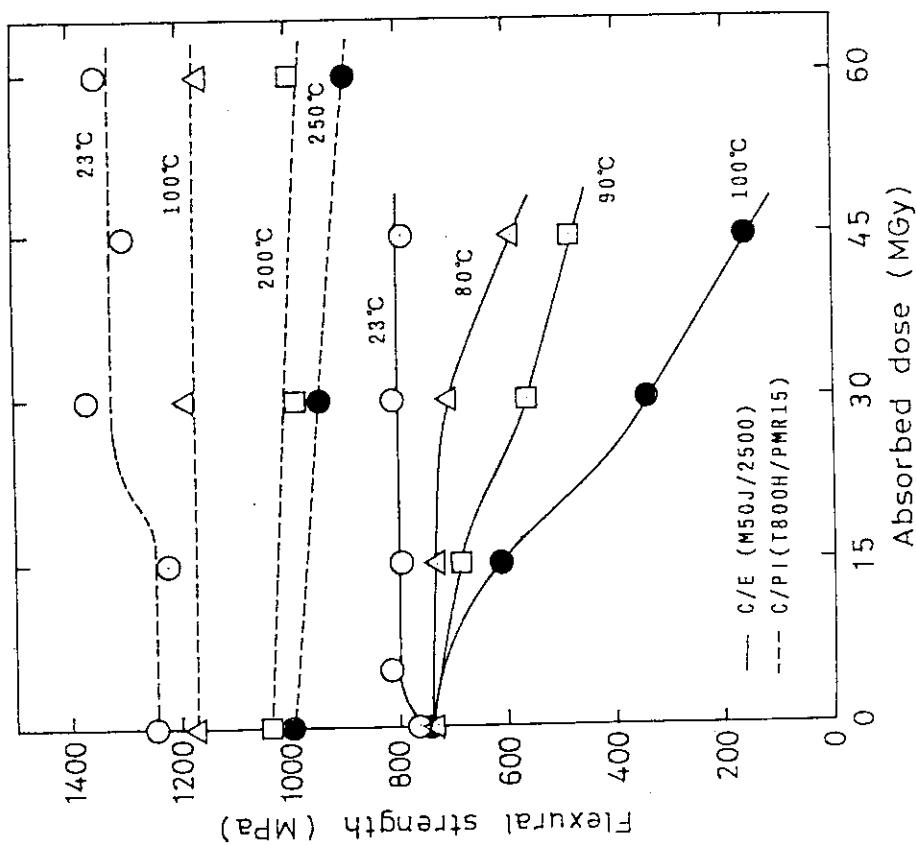


Fig. 5 Dose dependence of flexural strength at several temperatures.

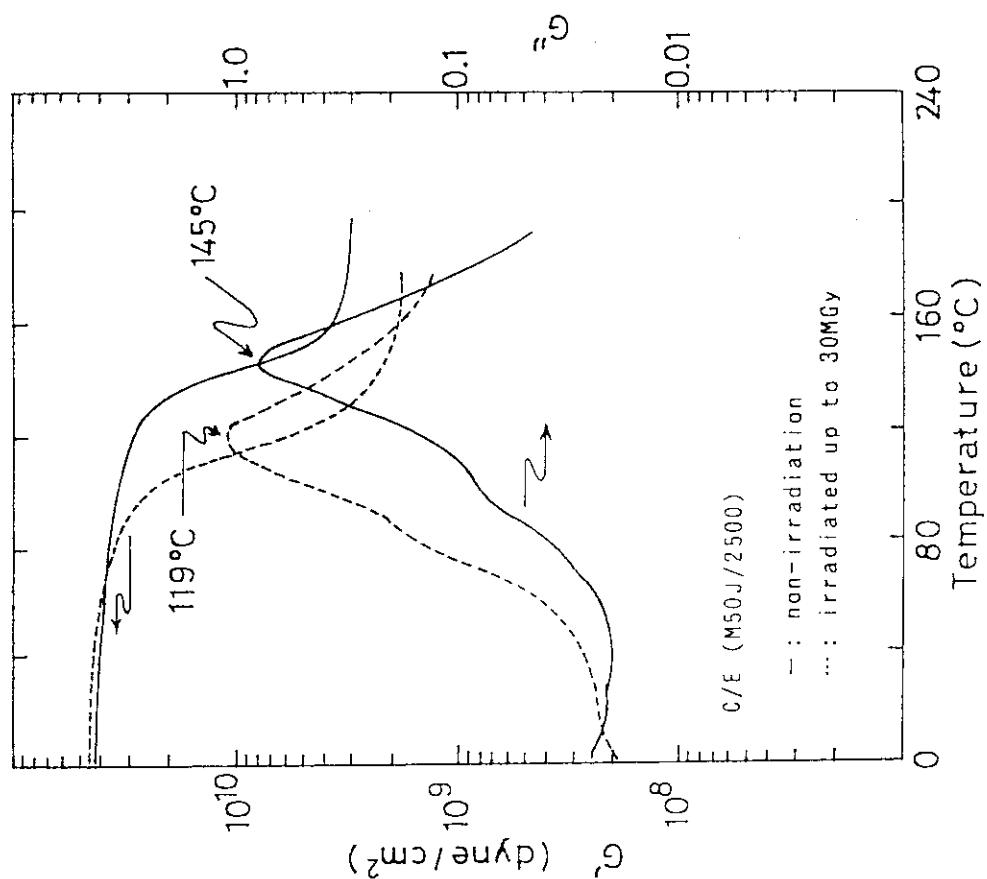


Fig. 8 Dynamic viscoelastic properties of C/E composite before and after irradiation.

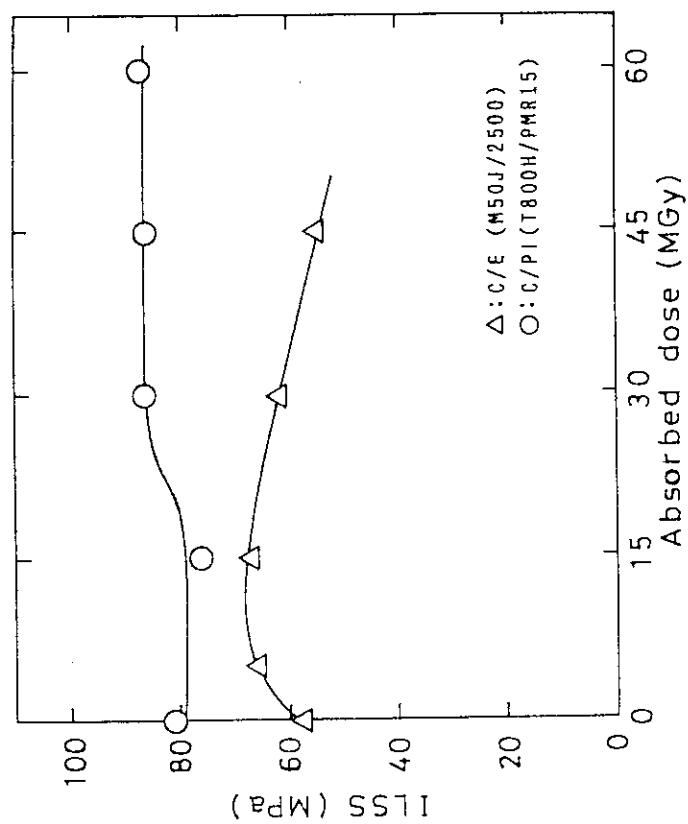


Fig. 7 Dose dependence on ILSS at 23°C.

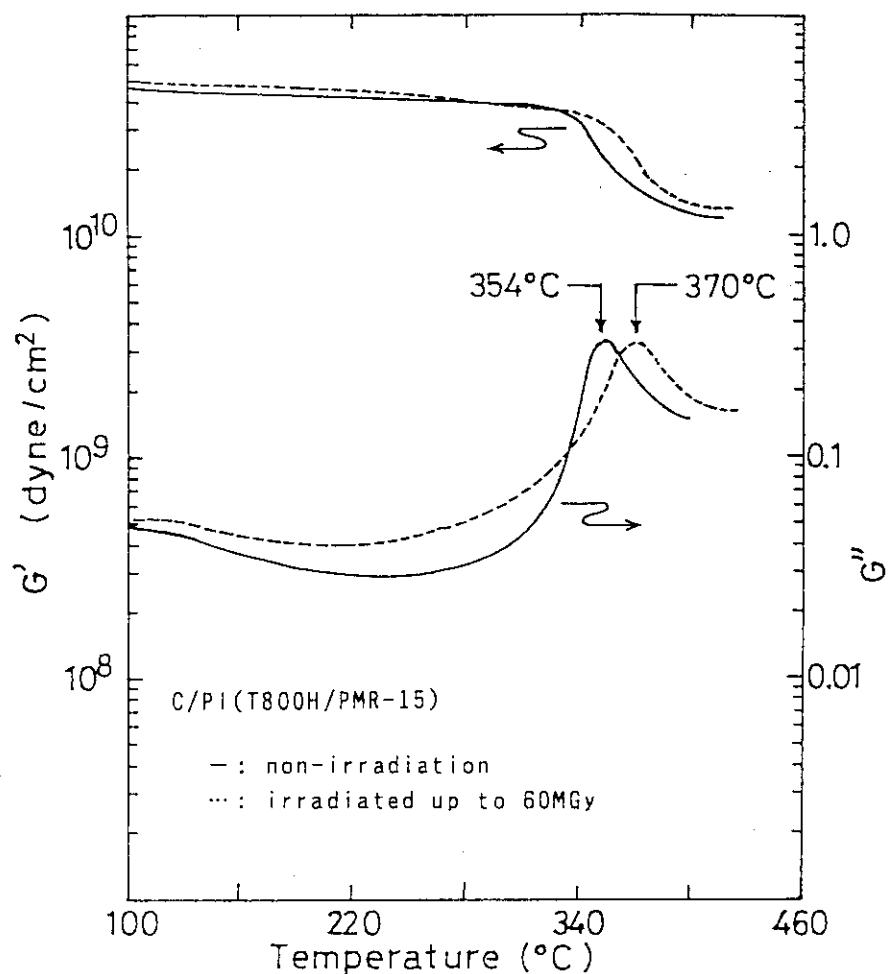


Fig.9 Dynamic viscoelastic properties of C/PI composite before and after irradiation.

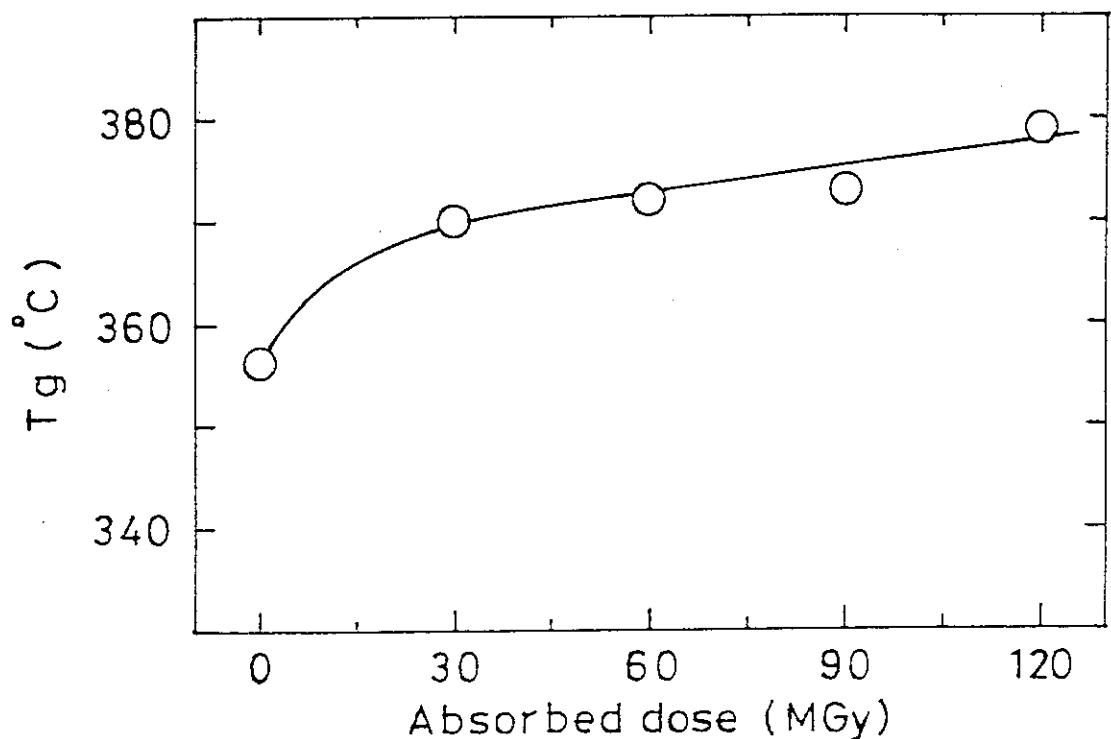


Fig.10 Changes in  $T_g$  as a function of dose for PMR-15.

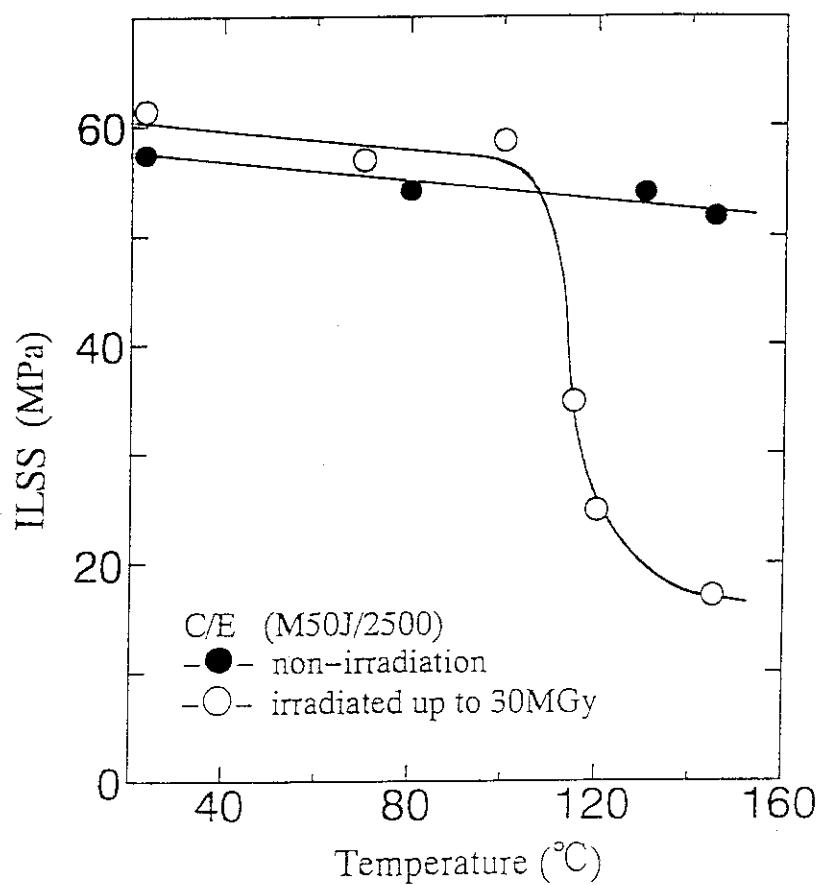


Fig.11 Changes in ILSS as a function of thermal aging temperature for irradiated and non-irradiated C/E.

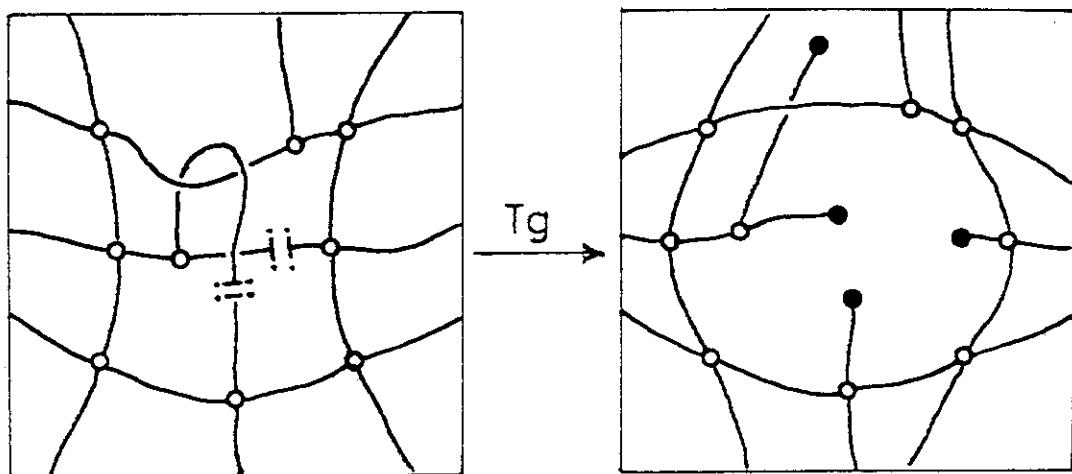


Fig.12 Schematic illustration of molecular rearrangement by thermal treatment after chain scission.

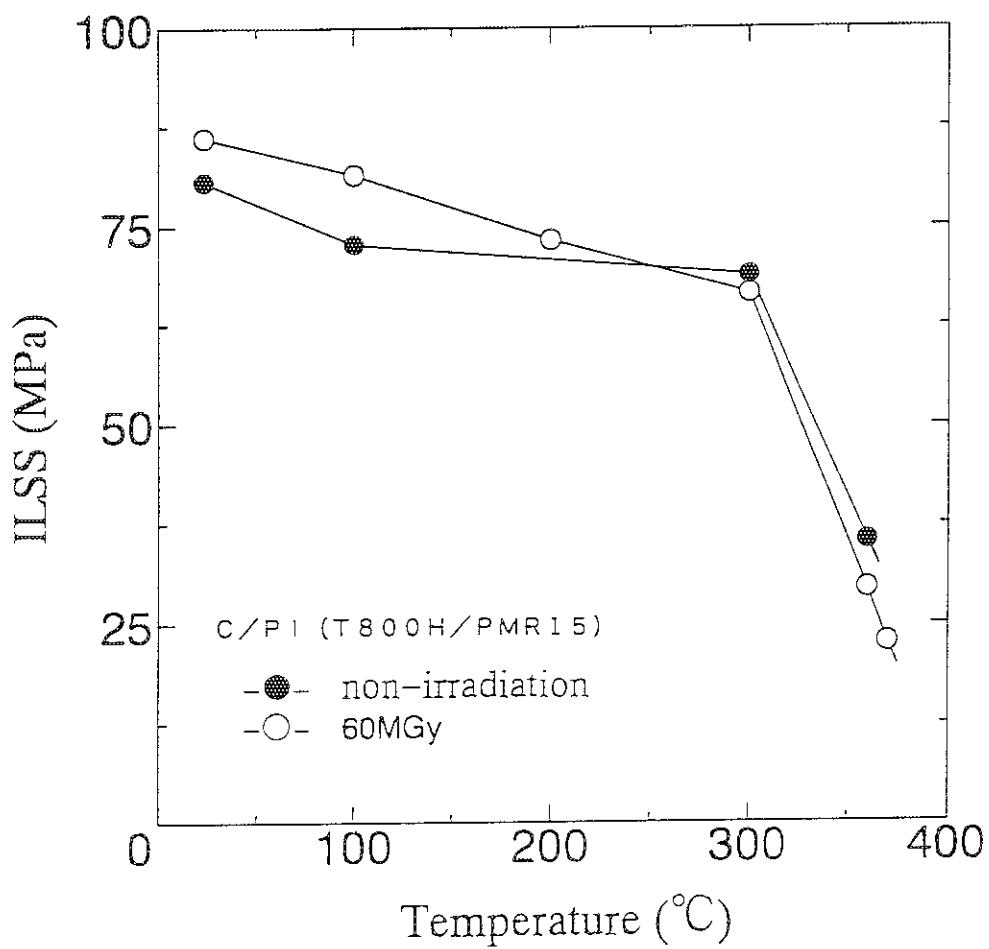


Fig.13 Changes in ILSS as a function of thermal aging temperature for C/PI.

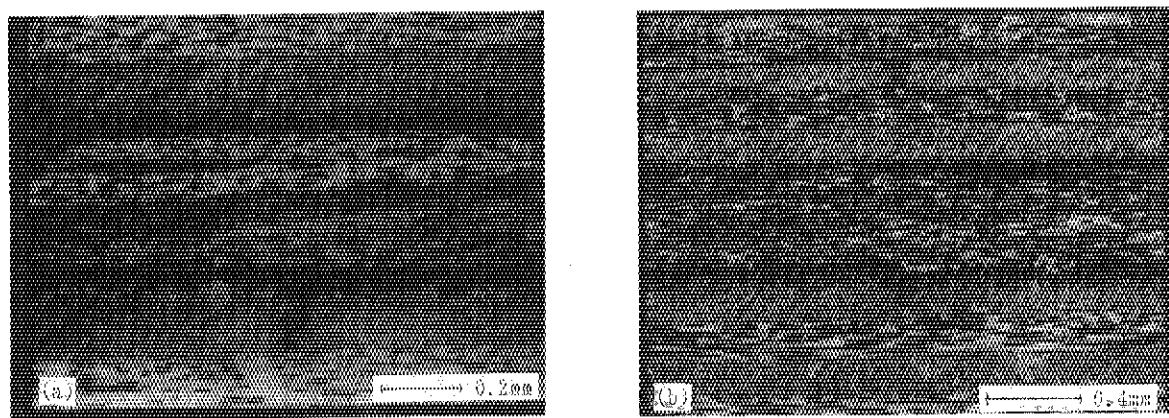


Fig.14 Microscopic view of non-irradiated C/PI after heat-treated at  $T_g$ . (a) optical view, and (b) SAM image.

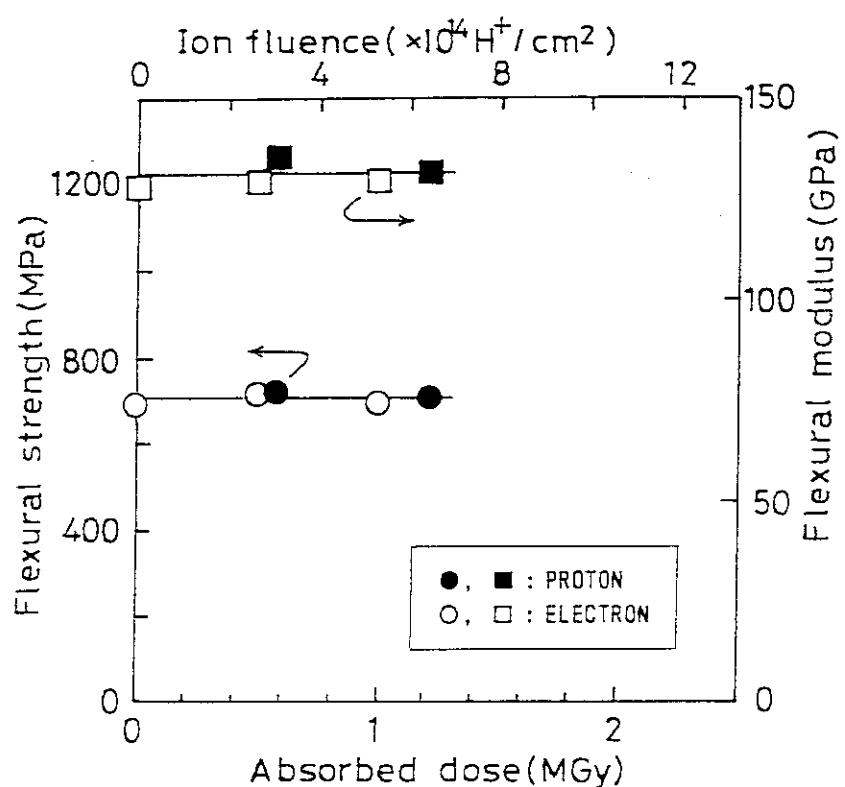


Fig.15 Dose vs. flexural strength and modulus for C/E irradiated to proton as compared to electron irradiation.

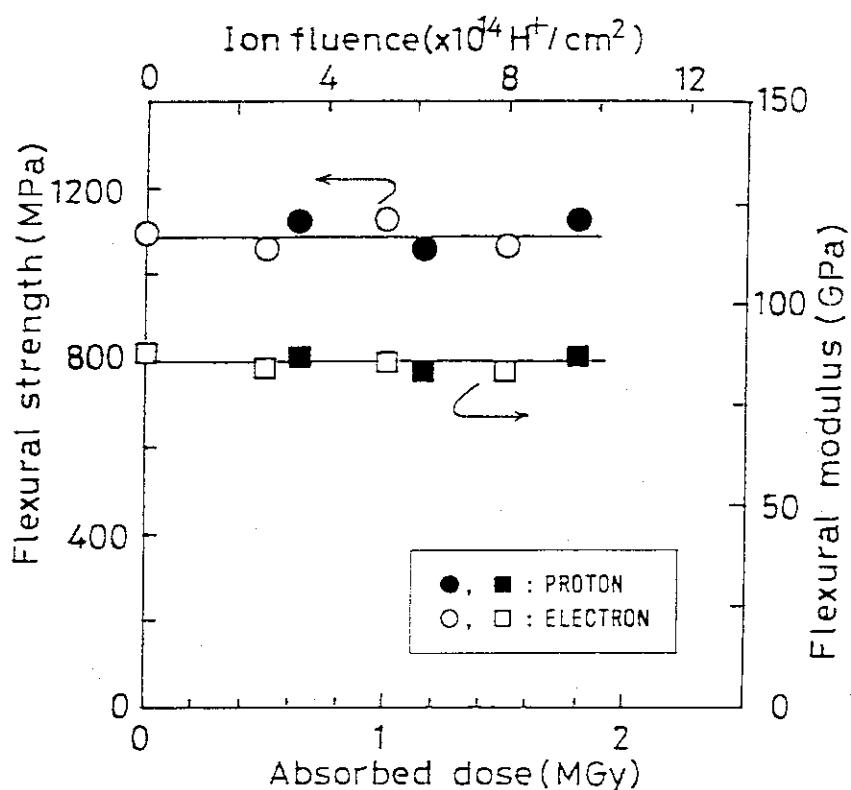


Fig.16 Dose vs. flexural strength and modulus for C/PI irradiated to proton as compared to electron irradiation.

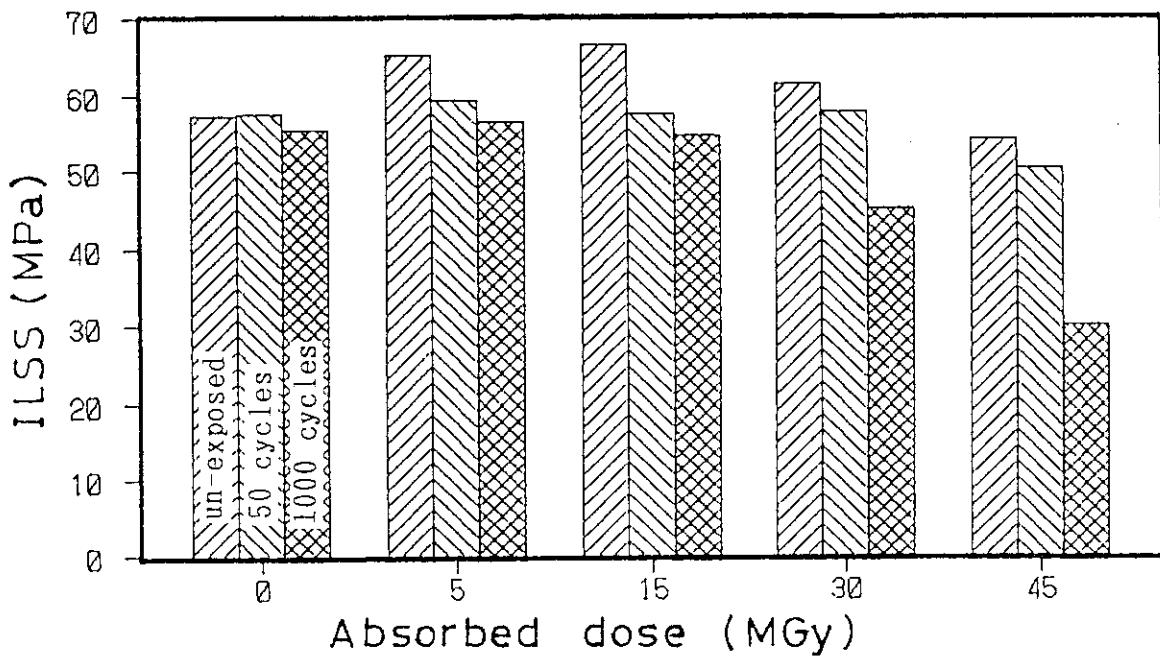


Fig.17 ILSS for C/E exposed to thermal cycling after electron irradiation.

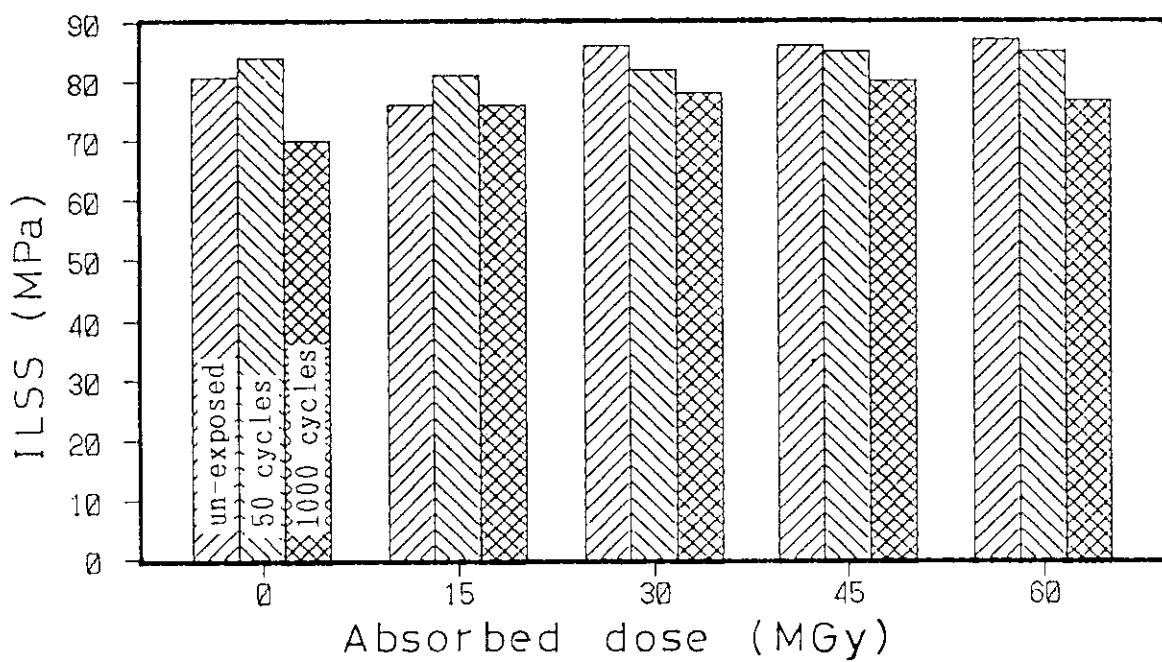


Fig.18 ILSS for C/PI exposed to thermal cycling after electron irradiation.

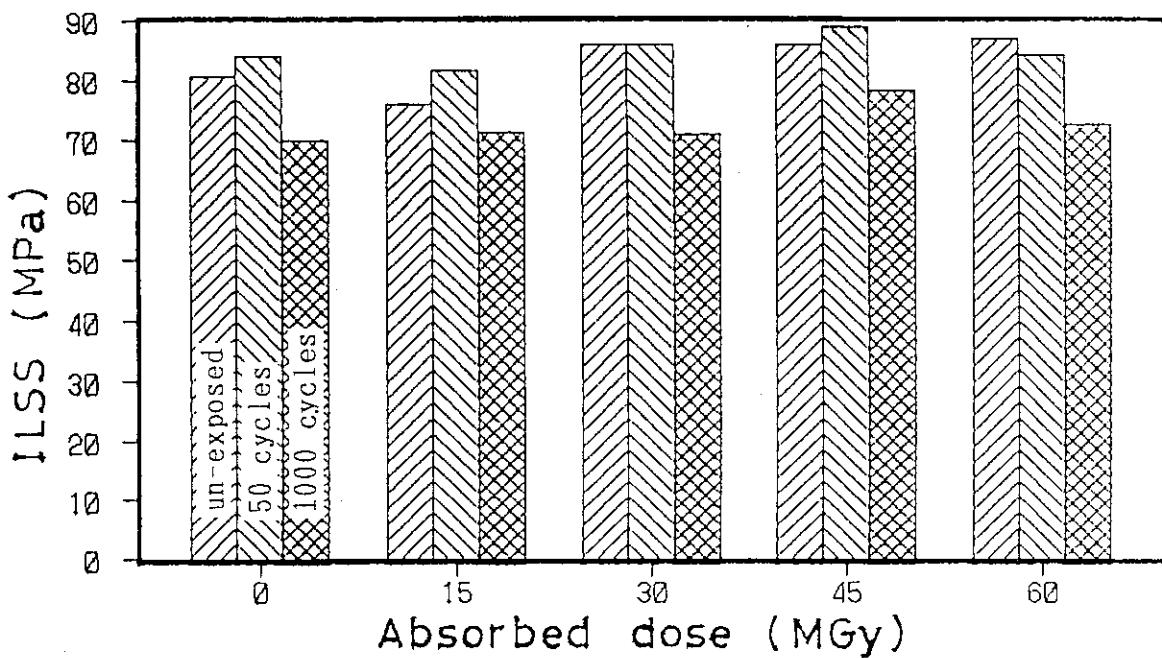


Fig.19 ILSS for C/PI exposed to thermal cycling before electron irradiation.

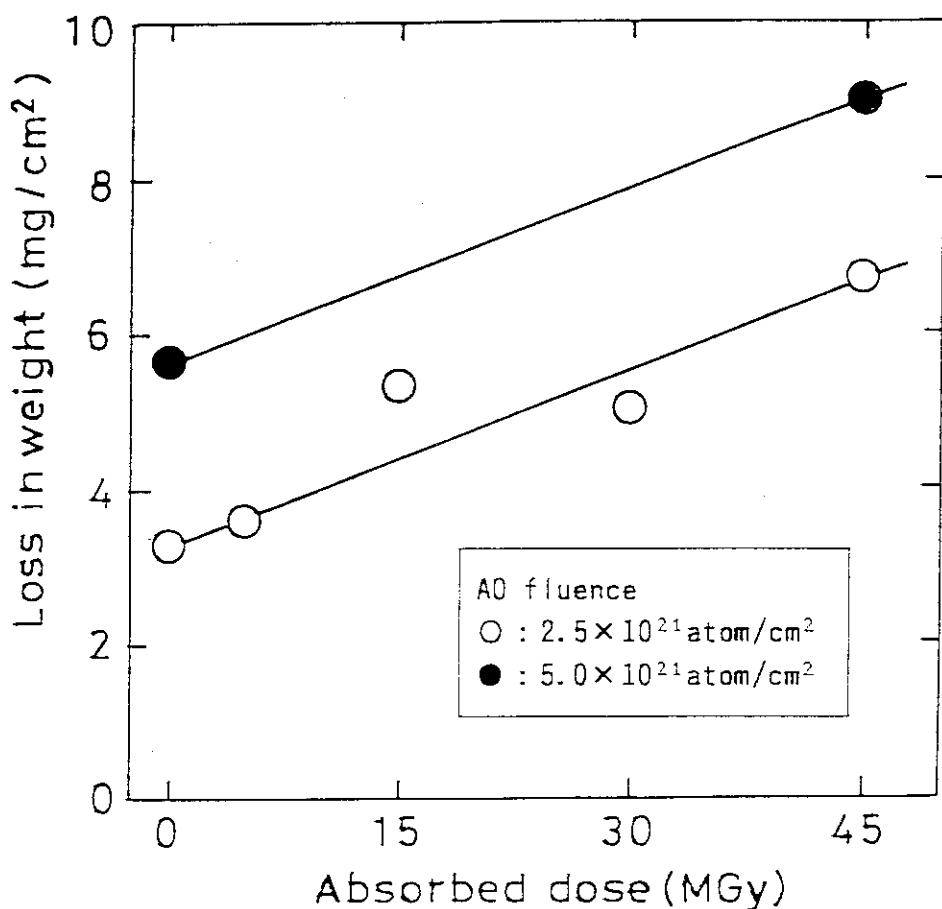


Fig.20 Changes in mass loss as a function of dose for C/E exposed to AO.

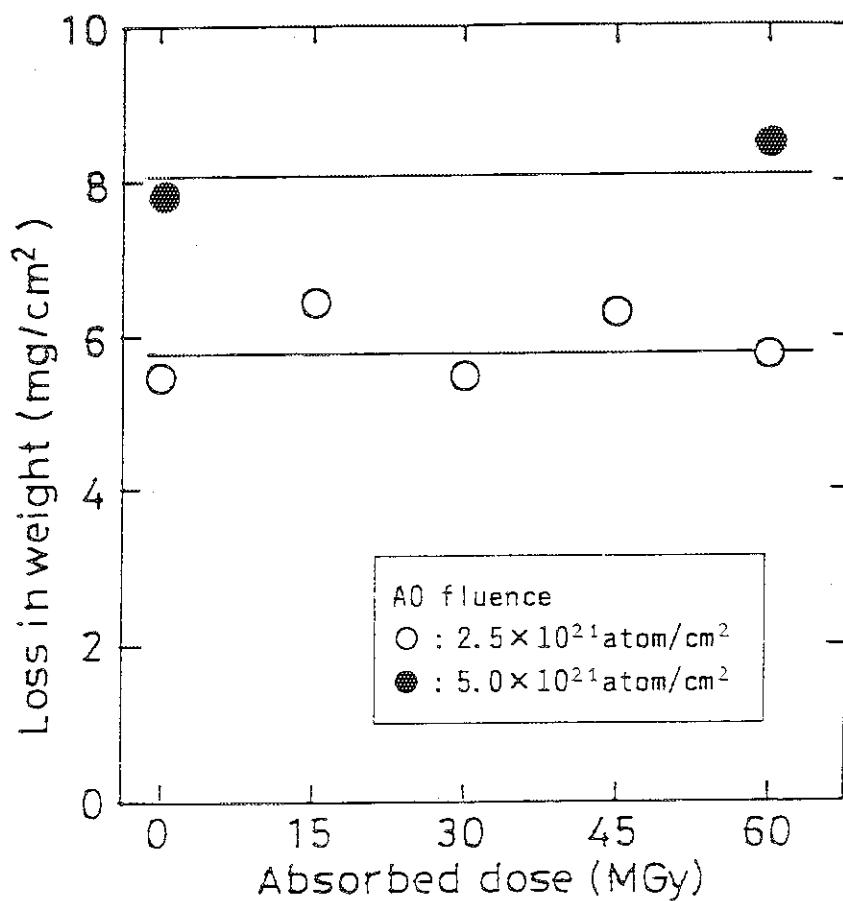


Fig.21 Changes in mass loss as a function of dose for C/PI exposed to AO.

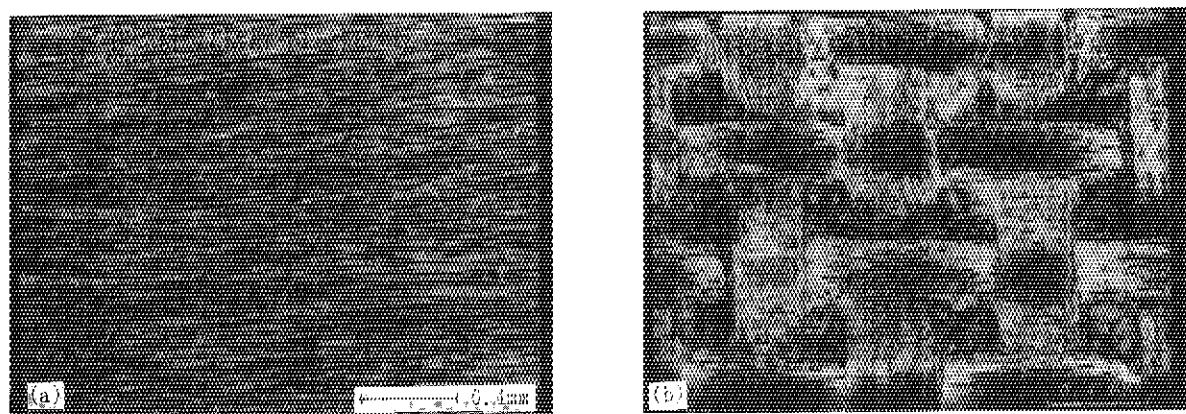


Fig.22 SAM images around laminated surface. (a) C/E, and (b) C/PI.

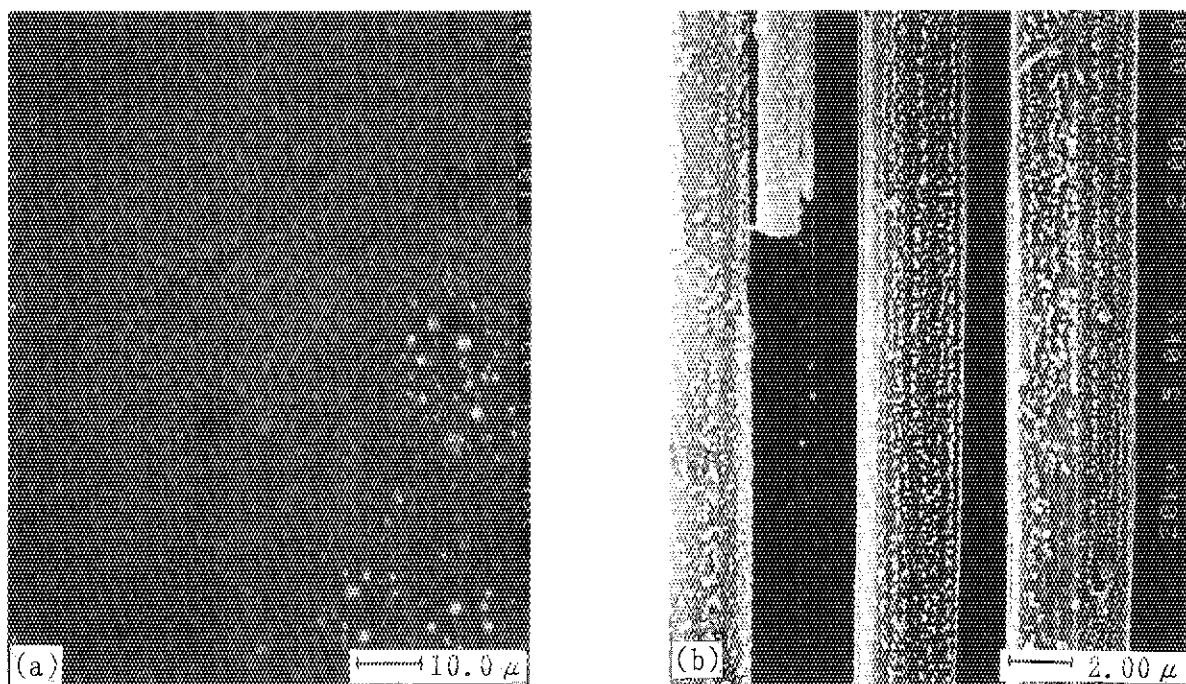


Fig.23 SEM of C/E before and after A0 exposure. (a) un-exposed, and (b) exposed to  $2.5 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>2</sup> after electron-irradiation with 45 MGy.

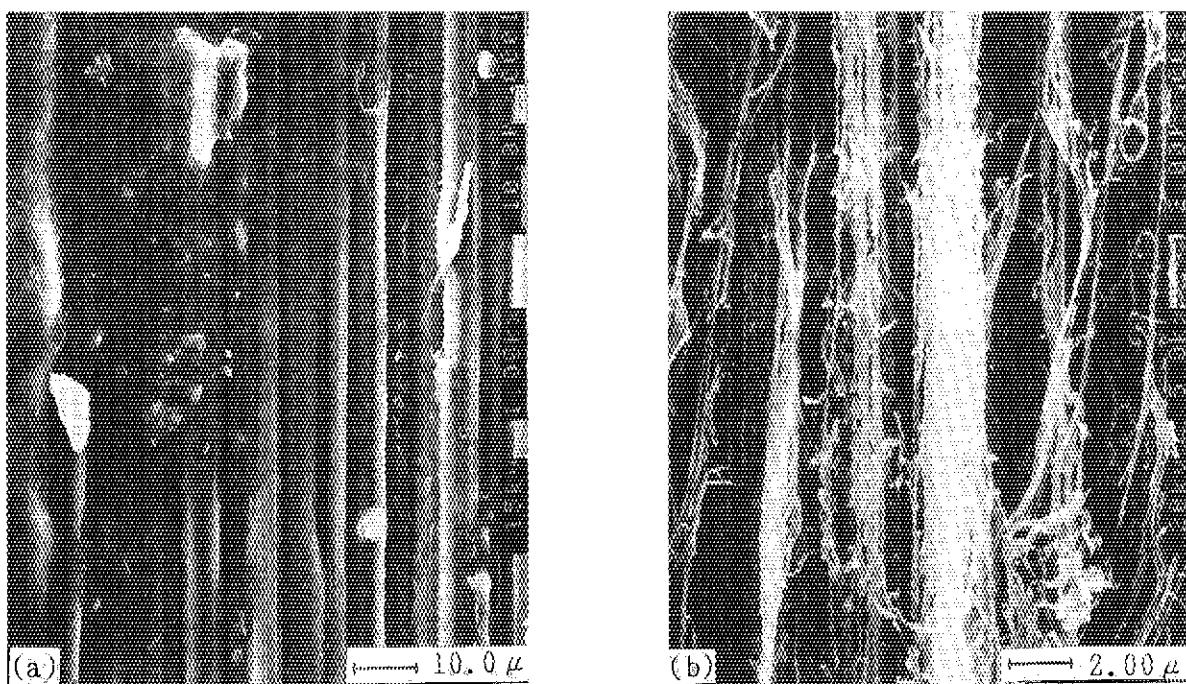


Fig.24 SEM of C/PI before and after A0 exposure. (a) un-exposed, and (b) exposed to  $2.5 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>2</sup> after electron-irradiation with 60 MGy.

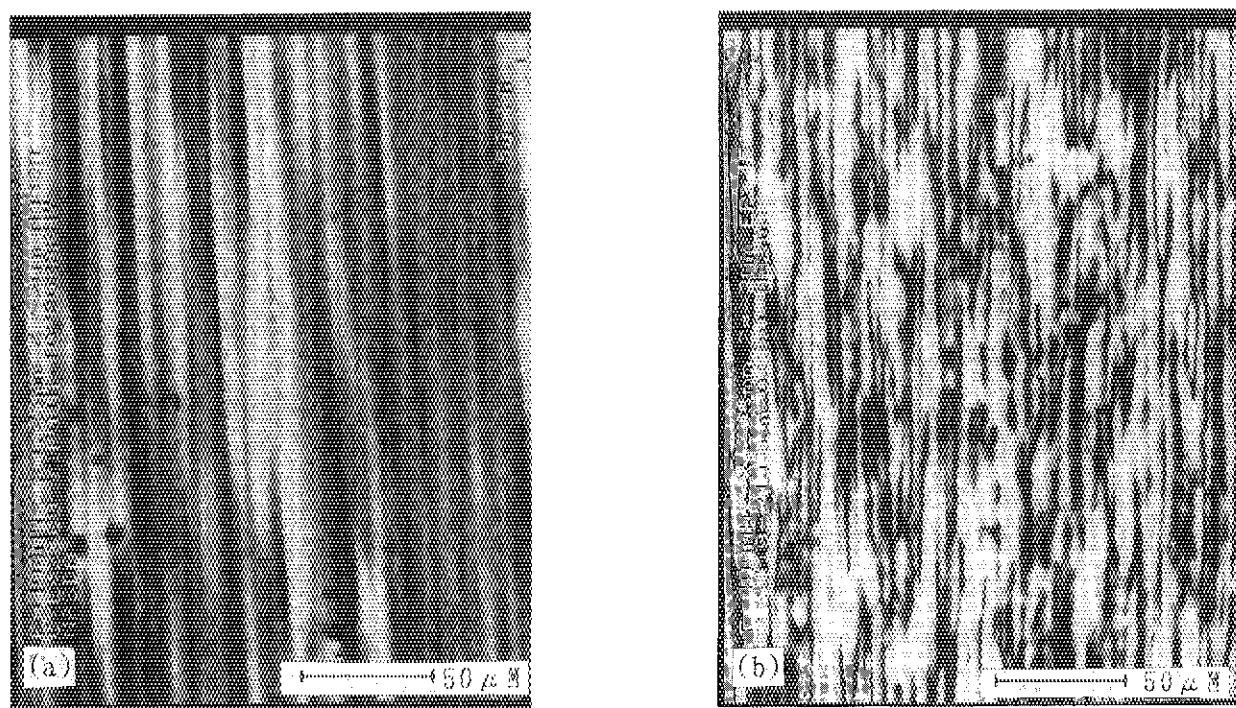


Fig.25 SAM images of C/E before and after AO exposure. (a) unexposed, and (b) exposed to  $2.5 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>2</sup> after electron-irradiation with 45 MGy.

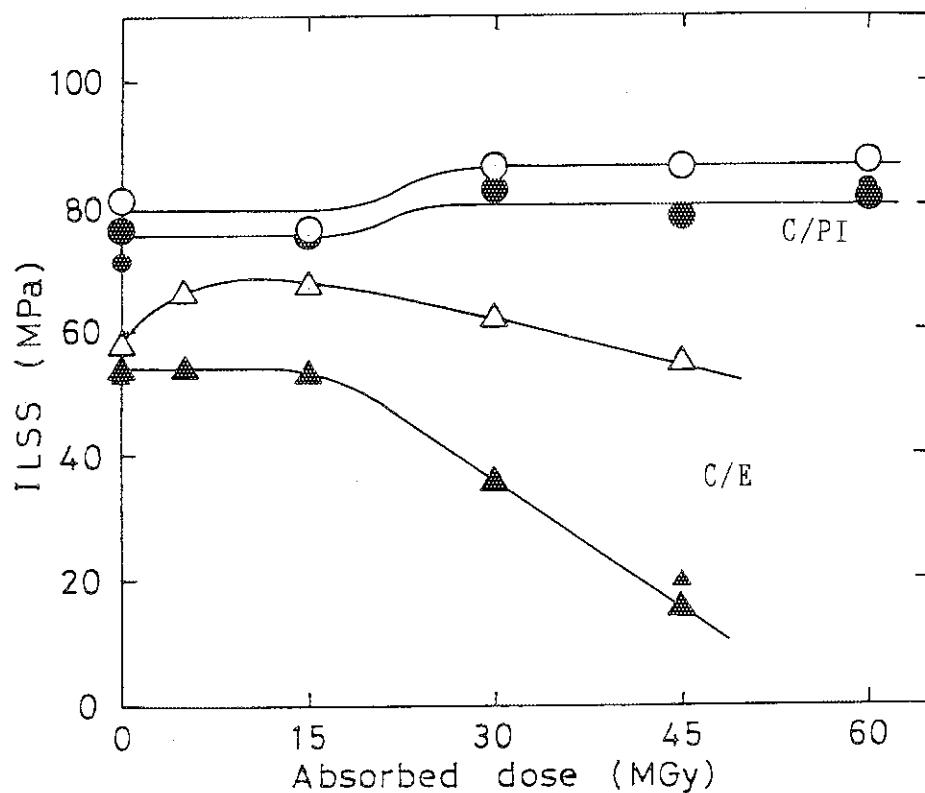


Fig.26 ILSS vs. absorbed dose before and after AO exposure.  
 ○, △: unexposed, ●, ▲: exposed to  $2.5 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>2</sup>  
 ●, ▲: exposed to  $5.0 \times 10^{21}$  atom/cm<sup>2</sup>

## 4. ま と め

エポキシ樹脂およびポリイミド（PMR-15）をマトリックスとする炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の耐宇宙環境性を試験し、宇宙用構造材料としての適応性を調べた。環境に対する劣化は三点曲げ強度および層間せん断強度（ILSS）から評価し、さらに劣化のメカニズムに考察を加えた。その主な成果を以下に記す。

- (1) 室温のILSSから評価したエポキシ系CFRP（C/E）の電子線照射による劣化のしきい値は30MGyであるのに対し、ポリイミド系CFRP（C/PI）のしきい値は120MGy以上である。
- (2) C/EとC/PIの機械特性に及ぼす電子線とプロトン照射による影響は等しいことから、大線量のプロトンの効果を電子線で模擬できる。
- (3) 電子線照射後に熱サイクルを負荷した場合、30MGy以上照射したC/EのILSSは著しく低下したが、C/PIの機械特性はほとんど変化しない。
- (4) 热サイクルを負荷したのち電子線照射した場合、機械特性に及ぼす熱サイクルの影響はない。
- (5) 電子線照射したのち原子状酸素を照射すると、C/Eは電子線照射による重量損失が吸収線量に比例して増大するのに対し、C/PIでは電子線照射の影響が認められなかった。しかし、40MGy以下ではC/PIの重量損失率の方がC/Eより大きい。
- (6) 原子状酸素は照射表層部から順次FRPのマトリックス樹脂および炭素繊維を浸食して重量損失を招くが、これがILSSの低下に与える影響は放射線照射の有無に関わらず10%以下である。
- (7) 電子線照射によるマトリックス樹脂のTgは、C/Eの場合樹脂の主鎖切断を起こして低下するのに対し、C/PIは架橋して上昇する。
- (8) 電子線照射したC/EはTg以下の温度で放射線劣化が潜在していて、これは熱処理することにより顕在化して機械特性の大幅な低下を招く。C/PIは電子線照射の影響を受けないが、Tgより低い300°C以上の熱処理により層間で剥離クラックを生じて機械特性が低下する。

## 5. 結 論

高分子量架橋ポリイミド、PMR-15をマトリックスとするCFRPは耐熱、耐放射線性に極めて優れており、長期運用の宇宙用構造材料として有用な材料であることが確認できた。また、人工衛星の構造材料として使われているエポキシ系CFRPは約15MGyの放射線に曝されると、80～90°Cの比較的低い温度で機械特性が著しく低下してしまうことがわかった。いずれの材料に対しても、機械特性は基本的には放射線で左右される。ポリイミド系CFRPは放射線架橋型であるのに対し、エポキシ系CFRPは崩壊型であり、このことが放射線とは別の環境下に曝したときの耐久性に優劣をつけるものと結論された。さらに、CFRPの機械特性に与える電子線とプロトン照射において線質の違いによる影響は認められなかった。複合環境を逐次的でなく同時に与えた場合は、さらに放射線の影響が大きくなることが考えられ、今後の課題として残される。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、石川島播磨重工業株式会社技術研究所の伊東正皓氏には原子状酸素暴露試験について御協力、御意見を頂いた。ここに感謝の意を表します。

## 引 用 文 献

- (1) A.E.Hedin, J.Geophys.Res., 88, 10710(1983).
- (2) 宇田川 昂 ほか, Kobunshi Ronbunshu, vol.44, No.8, 631-639(1987).
- (3) T.Sasuga and A.Udagawa, Polymer, Vol.32, No.3, 402-408(1991).
- (4) H. Kudou et al., JAERI TIARA Annual Report, vol.2, 79-82(1993).
- (5) Kristen T.Kern et al., SAMPE Journal, Vol.29, No.3, 29-44(1993).

## 5. 結 論

高分子量架橋ポリイミド、PMR-15をマトリックスとするCFRPは耐熱、耐放射線性に極めて優れており、長期運用の宇宙用構造材料として有用な材料であることが確認できた。また、人工衛星の構造材料として使われているエポキシ系CFRPは約15MGyの放射線に曝されると、80～90°Cの比較的低い温度で機械特性が著しく低下してしまうことがわかった。いずれの材料に対しても、機械特性は基本的には放射線で左右される。ポリイミド系CFRPは放射線架橋型であるのに対し、エポキシ系CFRPは崩壊型であり、このことが放射線とは別の環境下に曝したときの耐久性に優劣をつけるものと結論された。さらに、CFRPの機械特性に与える電子線とプロトン照射において線質の違いによる影響は認められなかった。複合環境を逐次的でなく同時に与えた場合は、さらに放射線の影響が大きくなることが考えられ、今後の課題として残される。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、石川島播磨重工業株式会社技術研究所の伊東正皓氏には原子状酸素暴露試験について御協力、御意見を頂いた。ここに感謝の意を表します。

## 引 用 文 献

- (1) A.E.Hedin, J.Geophys.Res., 88, 10710(1983).
- (2) 宇田川 昂 ほか, Kobunshi Ronbunshu, vol.44, No.8, 631-639(1987).
- (3) T.Sasuga and A.Udagawa, Polymer, Vol.32, No.3, 402-408(1991).
- (4) H. Kudou et al., JAERI TIARA Annual Report, vol.2, 79-82(1993).
- (5) Kristen T.Kern et al., SAMPE Journal, Vol.29, No.3, 29-44(1993).

## 5. 結論

高分子量架橋ポリイミド、PMR-15をマトリックスとするCFRPは耐熱、耐放射線性に極めて優れており、長期運用の宇宙用構造材料として有用な材料であることが確認できた。また、人工衛星の構造材料として使われているエポキシ系CFRPは約15MGyの放射線に曝されると、80～90°Cの比較的低い温度で機械特性が著しく低下してしまうことがわかった。いずれの材料に対しても、機械特性は基本的には放射線で左右される。ポリイミド系CFRPは放射線架橋型であるのに対し、エポキシ系CFRPは崩壊型であり、このことが放射線とは別の環境下に曝したときの耐久性に優劣をつけるものと結論された。さらに、CFRPの機械特性に与える電子線とプロトン照射において線質の違いによる影響は認められなかった。複合環境を逐次的でなく同時に与えた場合は、さらに放射線の影響が大きくなることが考えられ、今後の課題として残される。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、石川島播磨重工業株式会社技術研究所の伊東正皓氏には原子状酸素暴露試験について御協力、御意見を頂いた。ここに感謝の意を表します。

## 引用文献

- (1) A.E.Hedin, J.Geophys.Res., 88, 10710(1983).
- (2) 宇田川 昂 ほか, Kobunshi Ronbunshu, vol.44, No.8, 631-639(1987).
- (3) T.Sasuga and A.Udagawa, Polymer, Vol.32, No.3, 402-408(1991).
- (4) H. Kudou et al., JAERI TIARA Annual Report, vol.2, 79-82(1993).
- (5) Kristen T.Kern et al., SAMPE Journal, Vol.29, No.3, 29-44(1993).

## APPENDIX

本論2.1で述べたように、ここには120 MGyまでの範囲で調べた機械特性の変化を示した。

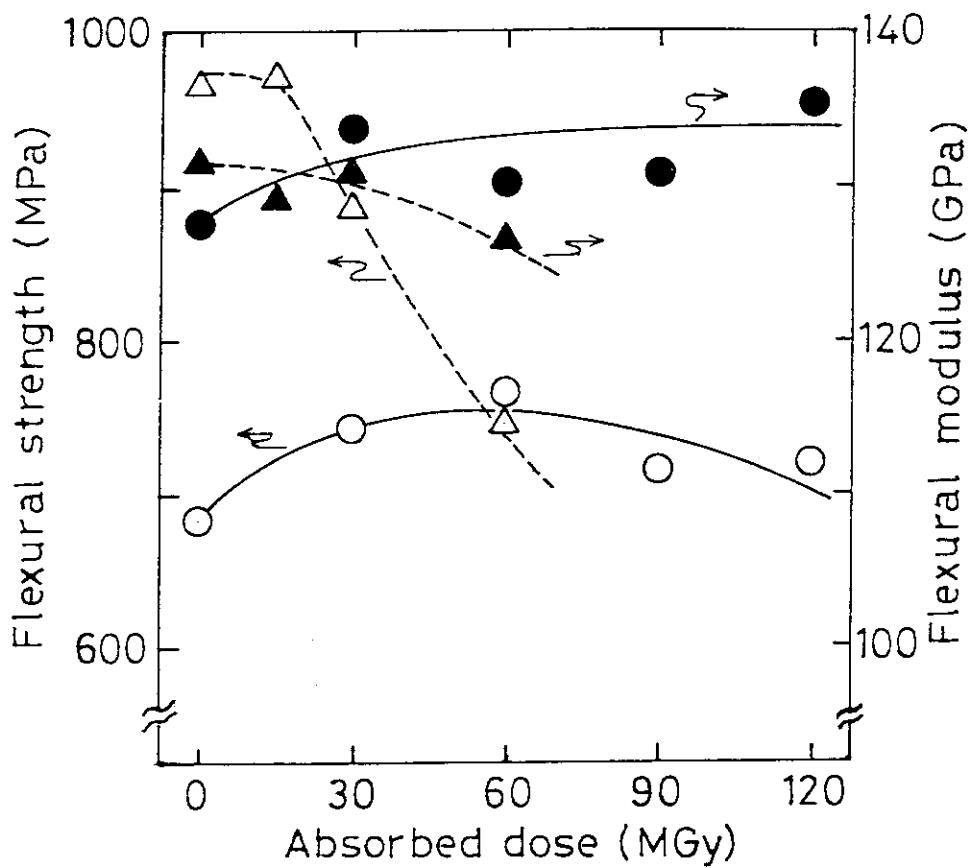


Fig.27 Flexural strength and modulus for C/E vs. dose up to 120 MGy. ○, ●: measured at RT and △, ▲: measured at 77K.

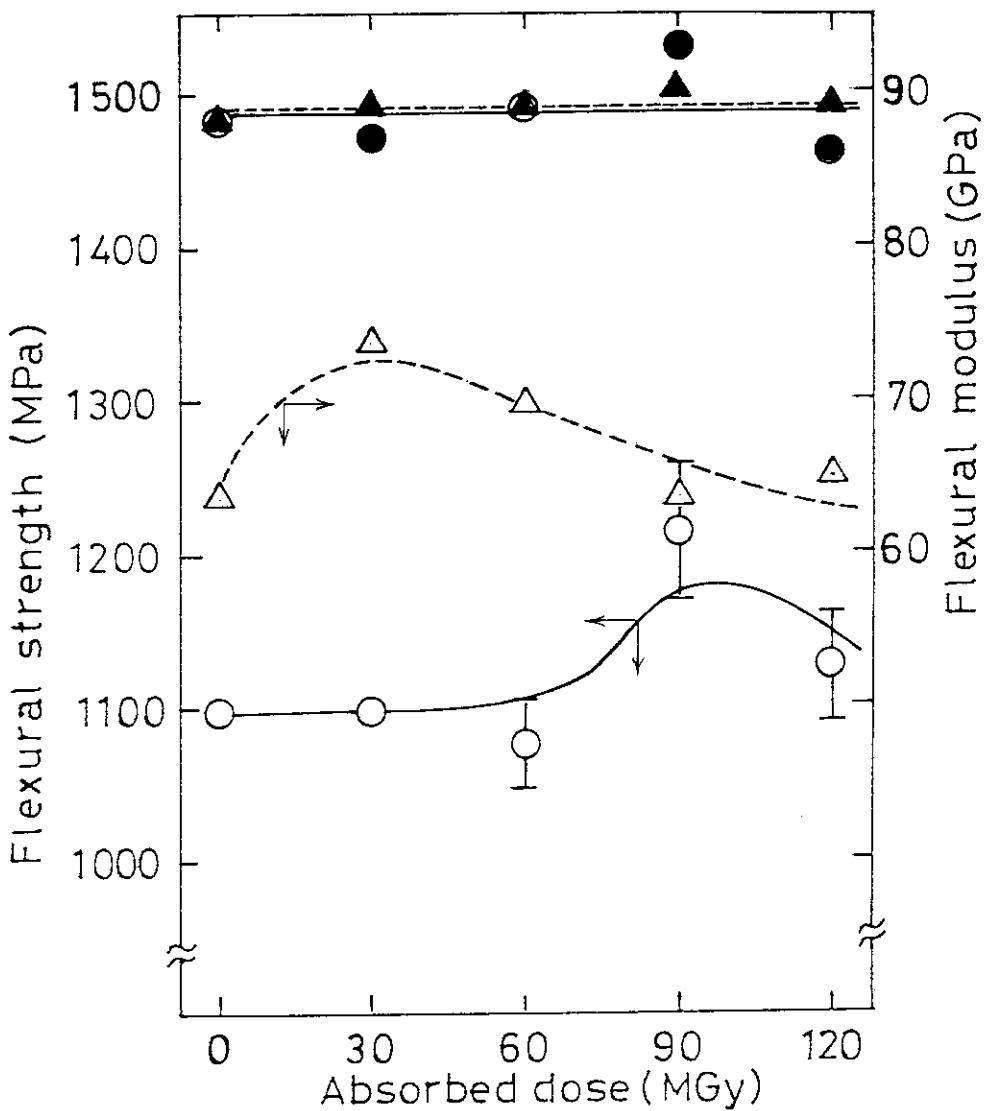


Fig.28 Flexural strength and modulus for C/PI vs. dose up to 120MGy. ○, ●: measured at RT and △, ▲: measured at 77K.