GFRP 層間剪断強度の低温照射劣化

塚崎 雄一, 西嶋 茂宏, 西浦 徹也, 植野 祝,
澤 史雄, 宮本 英樹, 岡田 東一, 大谷 雄一,
岩本 晃史, 浅野 清*

大阪大学産業科学研究所 茨木市美穂ヶ丘 8-1

* 株式会社製作所 上越市中田原 1

(1995 年 11 月 20 日受理)

Irradiation Effect on the Inter-Laminar Shear
Strength of GFRPs at Low Temperature

Yuichi TSUKAZAKI, Sigehiro NISHIJIMA, Tetsuya NISHIURA, Shu UENO,
Fumio SAWA, Hideki MIYAMOTO, Toichi OKADA, Yuichi OHTANI,
Akifumi IWAMOTO and Kiyoshi ASANO*

ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567

* Arisawa Mfg. Co., Ltd., 1 Nakadahara, Joetsu 943

(Received November 20, 1995)

Synopsis :

The degradation of the inter-laminar shear strength (ILSS) of GFRPs was evaluated after electron irradiation at 77 K and reactor irradiation at 20 K. The GFRPs used in this study were prepared by varying matrix resins. Optical microscopic observation of the fracture surface was carried out to reveal the degradation behavior of the ILSS. The exposed fiber area of the fracture surface was found to depend on the absorbed dose. This suggests that a change in ILSS is induced by the interface failure between fiber and matrix as a result of the change in matrix resin.

Keywords : GFRP, inter-laminar shear strength, low temperature, electron irradiation, reactor irradiation

1. 緒 論

ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) が、核融合用大型超電導マグネット絶縁スパーサーとして使用されている。この材料では運転時には電気絶縁性と同時に大電磁力に耐え得る機械的強度が要求される。しかしながら、今まで多くの研究者たちが指摘しているように、GFRP の機械的特性は放射線環境下では、熱的、電気的特性に比べ大きく変化する¹⁻³⁾。引張強度、圧縮強度などに比べ、特に、層間剪断強度 (ILSS) の変化は著しい。しかも、ILSS は他の引張や圧縮強度などの機械的強度にくらべてはるかに小さいことが特

徴である。したがって、超伝導マグネットを設計するうえで、この強度は重要なパラメーターの一つであるといえる。しかし、ILSS 照射劣化のメカニズムは未だに明確にされていないのが現状である。

本報では、電子線形加速器ならびに研究用原子炉により照射した GFRP の層間剪断試験とそれらの破面観察を通じて、ILSS 劣化のモデルについて検討した。

2. 供試材料

シラン処理を施された E ガラス織布 (平織り) を強化材とし、マトリックス樹脂の異なる GFRP を試作した。Table 1 に供試材料の名称と簡単な説明を示し

Table 1 Matrix resins.

(r1) E-02	Epichlorohydrin-bisphenol-A epoxy resin cured with DDS
(r2) E-02B	Epi-bis. epoxy resin/TGDDM cured with dicyandiamid
(r3) FW-1	Epi-bis. epoxy resin cured with phtharic anhydride
(r4) MZ-H	Novolacks epoxy/divinyl benzen
(r5) HX-R	Epoxy-thermoplastic resin polymer alloy
(e1) HG-1	Same as (r2) except with a fiber volume fraction of 73 vol %

DDS: Diaminodiphenylsulfone, TGDDM: Tetraglycidyl diaminodiphenylmethane.

た。マトリックス樹脂は市販品で、容易に入手できるものを選択した。試料(r1)~(r5)のガラス含有率は、約47 vol%である。試料(e1)は高密度積層材である。ガラス含有率は73 vol%である⁶⁾。

3. 実 験

3.1 電子線照射〔試料(e1)〕

電子線照射は大阪大学産業科学研究所附属放射線実験所の線形加速器(LINAC)を用い、液体窒素中(77 K)で行った。吸収線量率はおよそ11 MGy/hで、本実験では32.7 MGyまで照射した。

照射後、試料をいったん室温に昇温し、剪断試験を行う前に、再び、液体窒素温度(77 K)に冷却した。

3.2 原子炉照射〔試料(r1)~(r5)〕

京都大学研究用原子炉(KUR)の低温照射施設を用い、ヘリウムガス冷却により照射温度20 Kで炉内照射を行った。吸収線量は炉心からの距離に依存し、本実験では、8.5 MGyまで照射した。吸収線量については、基材にEガラスを使用していることから、含有ホウ素の(n, α)反応による内部照射があり、GFRP自身は見かけの吸収線量の約10倍の照射を受けると推定されている⁷⁾。

照射後、試料は液体窒素中に保管され、液体窒素温度に保ったまま剪断試験を実施した。

3.3 層間剪断試験

剪断試験法は電子線照射試料(e1)にショート・ビーム・シア法を、また原子炉照射試料(r1)~(r5)に圧縮剪断試験を用いた。前者はいわゆる三点曲げであり、広く利用される方法である。しかし、この方法

Fig. 1 Shape and size of specimen for compressive shear test.

Fig. 2 Change in inter-laminar shear strength at 77 K. (a) electron irradiation, (b) reactor irradiation.

は圧子直下部の影響や圧縮応力の存在が及ぼす影響が無視できないという欠点がある。後者はギロチン試験とも呼ばれ、より直接的剪断試験法である。この圧縮剪断試験片の形状をFig. 1に示す。原子炉の照射で、このように小さな試料が使用されるのは、照射空間の制限からである。この試験法は主応力方向がFig. 1上のX-X'と少しずれることが、光弾性試験から知られている⁸⁾。

Fig.3 Optical micrographs of fracture surfaces (HG-1).
(a) control, (b) 7.7 MGy, (c) 18.8 MGy, (d) 32.7 MGy.

Fig.4 Relationship between exposed glass-fiber ratio and absorbed dose (HG-1).

4. 実験結果および考察

77 K での各剪断試験の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) は試料 (e1) HG-1 のショート・ビーム試験の結果を示し、Fig. 2 (b) は試料 (r1)~(r5) の圧縮剪断試験の結果を示している。ILSS は吸収線量の増加と

ともに減少していくが、これとは対照的に、MZ-H については、吸収線量の増加とともに ILSS が増加している。しかしその強度は他の試料の強度に比べ、小さい。

Fig. 3 に試料 (e1)HG-1 の光学顕微鏡による破面写真を示す⁹⁾。写真の中で明るい(白い)部分は繊維が露出したところで、その他の暗い(黒い)部分は繊維が樹脂におおわれたところである。Fig. 4 は破面写真のうち明るい部分の面積が写真の全面積に占める割合(α)を、吸収線量に対してプロットしたもので、吸収線量と繊維露出部分面積の割合との間に、強い相関関係があることを示している⁹⁾。これは ILSS 劣化と破面上のガラス繊維露出率により対応があることを意味しており、ILSS 劣化の機構として界面劣化の可能性を示唆している。

試料 (r4) MZ-H, (r5) HX-R の α と吸収線量との関係が、それぞれ Fig. 5(a), (b) である。前に述べたように、Fig. 5(a) は ILSS が向上していく破面での α の吸収線量依存性であり、これに対して Fig. 5 (b) は劣化していく破面でのそれである。MZ-H では吸収

Fig. 8 Schematic illustration of compressive shear failure.

す)においてそれぞれの割合で破壊することになる。各A, B, Cの剪断強度を τ_A , τ_B , τ_C とする。巨視的にみた剪断破壊の様子をFig. 8に示す。理想的には破壊はFig. 8で上下対称であると考えられる。すなわち、ガラス繊維露出率 α は上下面(A面, C面)とも等しい。このとき、 P は

$$P = \alpha S \tau_A + (1-2\alpha) S \tau_B + \alpha S \tau_C + b d \sigma_B$$

$$= 2\alpha S \tau_A + (1-2\alpha) S \tau_B + b d \sigma_B \quad (1)$$

また、 τ は

$$\tau = P/S = P/ab$$

$$= 2\alpha \tau_A + (1-2\alpha) \tau_B + (d/a) \sigma_B$$

$$= \tau_B + 2(\tau_A - \tau_B) \alpha \quad (2)$$

と表せる。ここに、 P 荷重、 S 破面面積、 d 接着層厚さ、 τ 平均剪断強度(ILSS)、 σ_B 樹脂の圧縮強度である。ただし、(2)式の $(d/a)\sigma_B$ は試算すると1MPa程度であり、 τ (ILSS)への影響が1~5%と小さいため消去した。

ところが、通常“対称”には破壊せず非対称に破壊する場合の方が多い。これは、本来ガラス織布面はモデルの様な平面ではないので、Fig. 1の χ - χ' は必ずしもガラス織布間の中央に位置しないからである。このときの二つの破面分率を α_1 , α_2 とすると、

$$P = \alpha_1 S \tau_A + (1-\alpha_1-\alpha_2) S \tau_B + \alpha_2 S \tau_C$$

$$= (\alpha_1 + \alpha_2) S \tau_A + (1-\alpha_1-\alpha_2) S \tau_B \quad (3)$$

ここで、改めて $(\alpha_1 + \alpha_2)/2 = \langle \alpha \rangle$ とすれば

$$P = 2\langle \alpha \rangle S \tau_A + (1-2\langle \alpha \rangle) S \tau_B$$

$$\tau = P/S$$

$$= 2\langle \alpha \rangle \tau_A + (1-2\langle \alpha \rangle) \tau_B$$

$$= \tau_B + 2(\tau_A - \tau_B) \langle \alpha \rangle \quad (4)$$

したがって、非対称の場合も α の平均値をとることによって、 τ を α の一次式で表すことができる。(2)、(4)式より、当然のことながら樹脂の強度もまたILSSに寄与する。

剪断強度 τ (ILSS)とガラス繊維露出率 α との関係

Fig. 9 Change in ILSS with exposed glass-fiber ratio.

を示したのがFig. 9である。この図より、 τ は α の一次式で表せる(HX-R, MZ-H)。しかし、HG-1(ガラス含有率が高い系)では、 τ - α の関係式は α の一次式から大きくはずれている。これはガラス含有率の高い場合、向い合わせのガラス織布面どうしのかみ合いの効果が、高線量側であらわれてくるためと考えられる。

5. 結 論

低温照射されたGFRP剪断強度劣化について、その破面の観察から、簡単なモデルを提案した。このモデルによると、劣化は、(1)樹脂とカップリング剤との結合点、(2)マトリックス樹脂、の両方の耐放射線性によって決定される。

原子炉照射にあたってご指導いただいた京都大学原子炉実験所の職員、研究スタッフ諸氏、並びにご協力いただいた共同利用の方々に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) R. R. Coltman, Jr. and C. E. Klabunde: J. Nucl. Mater. 113 (1983) 268
- 2) A. Udagawa, M. Hagiwara, S. Kawanishi, T. Sasuga, S. Egusa, O. Hashimoto, Y. Yamamoto, K. Sonoda, T. Ono, D. Nagata, H. Tomita and M. Takehisa: JAERI-M 85-220 (1985)
- 3) A. Udagawa, S. Egusa, T. Sasuga, T. Seguchi, T. Ono, K. Kawakami, M. Outsuka, Y. Yamamoto, O. Hashimoto, K. Sonoda, H. Tomita and N. Tamura: JAERI-M 88-047 (1988)
- 4) N. Takeda, S. Kawanishi, A. Udagawa and M. Hagiwara: J. Mater. Sci. 20 (1983) 3003

- 5) S. Nishijima, S. Ueno, Y. Ohtani and T. Okada: *Cryogenics* **32** (1992) 18
- 6) S. Nishijima, K. Nojima, K. Asano, A. Nakahira, T. Okada and K. Niihara: *Adv. Cryog. Eng. (Mater.)* **40** (1994) 1051
- 7) S. Nishijima, T. Nishiura and T. Okada: KU RRI-TR-379 (1993) 29
- 8) H. Becker: *Adv. Cryog. Eng. (Mater.)* **30** (1983) 33
- 9) Y. Tsukazaki, S. Nishijima, K. Matsusita, T. Nishiura, T. Okada and K. Asano: *Cryogenics* **35** (1995) 693
- 10) E. P. Plueddeman (ed.): *Composite Materials* Vo. 6, Academic Press, New York (1974) 174