研究論文

ガラス繊維強化エポキシ樹脂複合材料に 潜在する電子線照射による劣化

宇田川 昂*, 丸山 誠次**, 貴家 恒男***, 瀬口 忠男****

(1993年5月26日受付)

Latent Degradation Induced in Glass Fiber-Reinforced Epoxy Resin Composites by Electron Irradiation

A. UDAGAWA,* S. MARUYAMA,** T. SASUGA*** and T. SEGUCHI****

(Received May 26, 1993)

Radiation effects on mechanical properties of the glass fiber-reinforced bisphenol-A type epoxy resin were studied. The threshold dose, where 3-point bending strength started to change, was 30 MGy. Radiation-induced latent degradation within the threshold dose was observed by the analysis of differential modulus from the curve of load against displacement. The differential modulus curves could be divided into two displacement regions. It was concluded through the data of water absorption and observations with scanning acoustic microscopes, that the two regions were due to the debonding of matrix-fiber interface and the micro-cracking in the matrix resin, respectively.

1. 緒 言

ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は、電気絶縁性と高比強度を有することから、核融合炉の超電導マグネット用絶縁材料に適用される予定である。材料の選択に際しては、耐放射線性評価が重要な課題となっている¹⁾。実使用環境からこの材料は、中性子とガンマ線により極低温下で 30~50 MGy の放射線に晒されるものと推定されている。また、この間の強度は 1,000 MPa を保持することが必要とされている²⁾。さらに、超電導磁石の構造上の制約から、さほど高度でない条件で成形加工できる材料であることが望まれている。したがって、

マトリックスとしてエポキシ樹脂を用いる場合は低温硬化型の樹脂、例えばビスフェノール A または F 系を選択することになる。しかし、著者らのこれまでの研究では、耐放射線性は高温硬化型の方が低温硬化型より高いことがわかっている³⁾。

一方、エポキシ樹脂を含め、高分子材料の極低温照射下における放射線劣化は、室温下のそれに比べて著しく小さくなることが明らかにされている⁴⁾。このことを考慮すると、超電導磁石の絶縁材料として低温硬化型エポキシ樹脂の適用も期待できると考えられる。

複合材料の耐放射線性は通常、機械特性の低下が始まる線量、すなわち放射線劣化の敷居値から評価されている。しかし、この範囲でも放射線損傷は進んでいると思われるが、巨視的な物性変化として現れてこないため明らかにされていない^{5,6)}。

本報告は、低温硬化型エポキシ樹脂系 GFRP の敷居値以下の線量域に潜在する放射線劣化を、三点曲げ試験により顕在化させる方法について検討し、さらにその劣化のメカニズムを超音波顕微鏡 (SAM: Scanning Acoustic Microscope) 観察と吸水試験により考察した。

*,***,**** 日本原子力研究所高崎研究所 (370-12 高崎市綿貫町 1233)

Japan Atomic Energy Research Institute, 1233 Watanuki-cho, Takasaki 370-12

* 材料開発部総括主査 Chief General, *** 材料開発部主任研究員 Principal Scientist, **** 極限材料研究室長 Head, Advanced Materials Laboratory

** 富士重工業(株)航空宇宙事業本部材料研究第2課 (302 宇都宮市陽南 1-1-11)
Senior Engineer, Fuji Heavy Industries, Ltd.

2. 実験方法

2.1 FRP の調製

GFRP の調製は、ジシアンジアミド (DICY) を硬化剤とするビスフェノール A 系エポキシ樹脂 (DGEBA) をマトリックスとする市販のプリプレグ (YRC G120/F6986S03-S920NM) を使用した。成形は所定の条件下で真空バッグ法により行い、厚さ約 2.3 mm ($V_f=40\%$) のパネルに加工した。このパネルからダイヤモンドカッターで幅 6.5 mm、長さ 70 mm に切り出したものを試験片として用いた。

2.2 放射線照射

放射線照射装置は最大定格 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。照射は空気中で行ったが、試験片の照射中の温度上昇を抑制するため、加速電圧 2.0 MV、全電子線電流 2.86 mA とし、試験片を加速管の窓から垂直に 40 cm 下の線量率 5 kGy/s の位置に並べて行った。また、試験片の熱伝達を良くするために、1 片ごとにアルミホイルで包み、ステンレス製水冷板に銀ペースト (商品名: DOTITE Type D-550) を用いて接着固定して照射を行った。照射中の試験片の温度は、この条件で 50°C 以下に保持した。

2.3 機械特性試験

インストロン 4301 型引張り試験機を用いて三点曲げ試験による最大曲げ強さと弾性率の変化を求めた。測定は支点間距離と試験片厚さの比を 25 にとり、クロスヘッド移動速度 2 mm/min で行い、5 個の平均値をとった。

2.4 SAM による観察

超音波顕微鏡はオリンパス Type UH3 を用いて、400 MHz の音響レンズによる試料表面付近の画像を観察した。

2.5 吸水率の測定

試験片の吸水率は、50°C の恒温槽で 24 時間乾燥後デシケータ中で冷却して試験前の質量を計り、これを 50°C の温水中に所定時間浸漬した後の質量増加率から求めた。

3. 結果と考察

3.1 照射による機械特性の変化

GFRP の電子線照射による吸収線量と三点曲げ強度および初期 (変位 10% 以下の直線部分) の勾配から求めた曲げ弾性率の関係を Fig.1 に示す。Fig.1 には低温に

Fig.1 Dose dependence of flexural strength and modulus of glass/epoxy composite, (○, ●) non-treated after irradiation, (△, ▲) dipped in liquid nitrogen for 10 minutes after irradiation.

晒したときの熱衝撃が曲げ強度に与える影響を調べるため、照射した試験片を液体窒素 (77 K) 中に投入し、10 分後デシケータ中で室温に戻してから測定した場合の結果を併せて示した。

低温熱衝撃を与えていない試料の曲げ強度の変化を見ると、吸収線量 30 MGy までの範囲では未照射試料に比べてやや大きくなり、30 MGy を越えると急に低下することがわかる。この傾向は、ビスフェノール A 系のエポキシ樹脂をマトリックスとして用いた場合に見られる⁷⁾。すなわち、この材料では 30 MGy が敷居線量となっており、この範囲の照射では劣化が起きていないと判断される。曲げ弾性率は荷重-変位曲線の初期の勾配から求める限り、照射初期の低い線量では未照射時に比べて僅かに増大する傾向を示し、線量の増大に対してほぼ一定の値を保持している。したがって、仮に敷居値までの範囲に放射線劣化が潜在しているとしても、これらの結果から、それは判断し難い。

一方、低温熱衝撃を与えた場合、15 MGy を越えると曲げ強度が著しく低下している。また、初期の勾配から求めた曲げ弾性率も、低温熱衝撃により著しい低下を示すことが分かる。これは、放射線劣化が敷居値の範囲において潜在していることを示唆している。

3.2 敷居値の範囲内にある荷重-変位曲線の特徴

Fig.2 は未照射と 30 MGy 照射した試料の代表的な荷重-変位曲線を示す。敷居値の範囲内で荷重-変位曲線を

Fig. 2 Typical load-displacement curves for glass/epoxy composite, (a) non-irradiated, (b) irradiated with 30 MGy.

Fig. 3 Differential modulus analyzed from load-displacement curve as a function of displacement. (○) non-irradiated, (□) 15 MGy, (●) 30 MGy, (△) 60 MGy.

見比べても、相互に有意差があるとはいえない。そこで、荷重-変位曲線の変位 0 から 100% (破断時の変位) までを 5% ごとに分割し、それぞれの勾配から弾性率の変化を求めた。この値を微分弾性率と定義し、変位に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。敷居値の範囲を越えた 60 MGy の結果も併せて示した。未照射試料の場合、微分弾性率は変位 20% まで一定値を保ち、その後は徐々に低下する。これに対し、照射した試料は線量が増すと、より少ない変位で微分弾性率の低下が起こることがわかる。これは放射線照射によって、GFRP に損傷が起きたことを反映するもので、すでに微視的な破壊が進行している領域と考えられる。ここで、変位 10~30% の急激な弾性特性の低下を第一変形領域と定義する。また、変位 30~60% の間では、微分弾性率が再びほぼ一定になっている。第一変形領域とは別のモードで破壊が起きているためと推定され、これを第二変形領域と定義する。変位 55% はマクロな意味で試験片が初期破壊へ導かれると思われる特異点であり、吸収線量に依存せず微分弾性率はほぼ同じ値を示す。放射線劣化と、この第一変形領域および第二変形領域についての関係を以下に述べる。

3.3 SAM による欠陥観察

SAM は非破壊的観察手段として用いるのが理想的であるが、照射した GFRP 試料をそのまま観察しても敷居値の範囲内では変化が認められなかった。そこで、Fig. 3 において第二変形領域に入る直前まで曲げ負荷を与えた後、負荷を解放した試料の引張り側の表面 (荷重

点の裏面) を観察したが、無負荷試料との間で変化は認められなかった。次いで、第二変形領域の変位 50% まで負荷を与えた。この試験片からは、Fig. 4(a)~(d) に示すマイクロクラックの発生が観察できた。(a) は未照射試料で、この場合変形領域がないためマイクロクラックはない。(b), (c), (d) はそれぞれ 15, 30, 60 MGy 照射した試料の結果である。線量の増大と共にマイクロクラックが増加している。この結果から、Fig. 3 において照射試料に特有の第二変形領域が現れる原因は、マトリックスにクラックが発生するためと考えられる。ここで示したクラックはいずれも開口部のあるもので、光学顕微鏡でも観察は可能であるが、SAM の場合、補強繊維とマトリックスの弾性的な性質が極端に異なるためコントラストが高く、繊維の配列とマトリックスに発生したクラックの位置関係を含めた画像が明瞭に得られた。以上の結果から、第一変形領域における弾性率の急激な低下は、マトリックスから繊維が引き抜かれて界面で擦れが起きたために現れるものと推測されるが、SAM による画像観察からこれを判断することはできなかった。

Fig. 5(a)~(d) は、低温熱衝撃を与えた各吸収線量の試料について観察した SAM 写真を示す。この結果から、30 MGy 以上照射した試料は、熱衝撃によるマイクロクラックがランダムに発生しており、その数は線量に伴って増えていることがわかる。すなわち、照射した試料に低温熱衝撃を与えた場合の曲げ強度と弾性率の低下は、熱衝撃によって発生したマイクロクラックに起因すると解釈でき、敷居値の範囲にあってもマトリックスは照射

Fig.4 Scanning acoustic microscopic images for the glass/epoxy composite after one cycle loading to 50% displacement of ultimate strain. (a) non-irradiated, (b) 15 MGy, (c) 30 MGy, (d) 60 MGy.

Table 1 Water absorption for EB irradiated glass/epoxy composites before and after loading to 50% displacement of ultimate strain.

Absorbed dose (MGy)	Water absorption (% of weight gain)			
	Unirrad.	15	30	60
Before loading	0.05	0.52	1.12	1.99
After loading	0.05	0.63	1.10	2.05

Water absorption : GFRP specimens are held for 2 h in 50°C water.

によってかなり脆化していることを示唆している。

3.4 照射試料の吸水率

マイクロクラックの発生は吸水率の増大をもたらすものと考えられる。Fig.3 の実験と全く同じ条件の変位を与えてあらかじめ試験片にクラックを作り、50°C の温水中における吸水率を時間に対して調べた結果を Fig.6 に示す。Table 1 は照射しただけのもの、すなわちクラッ

クのない試料について測定した吸水率を、クラックがある場合と比較して示した。Fig.6 からは、クラックの量に対応して吸水率が增大しているように見えるが、Table 1 からわかるように、吸水率の増大はクラックとは無関係であり、吸収線量にだけ依存している。Fig.6 から吸水の初期速度を求めて線量に対してプロットした結果を Fig.7 に示す。吸水速度は線量に比例して増大す

Fig.5 Scanning acoustic microscopic images for the glass/epoxy composite by immersion in liquid nitrogen for 10 minutes after EB irradiation. (a) 15 MGy, (b) 30 MGy, (c) 45 MGy, (d) 60 MGy.

Fig.6 Water uptake in glass/epoxy composites vs. immersion time in water at 50°C. (●) non-irradiated, (○) 15 MGy, (△) 30 MGy, (□) 60 MGy.

Fig.7 Initial rate of water uptake in glass/epoxy composites as function of EB absorbed dose.

ることがわかる。また、マトリックス樹脂単体約1.1(g)から求めた50°C、2時間の吸水率は未照射ならびに15 MGy 照射した場合のいずれも0.2%であり、照射による吸水率の増加はなかった。したがって、吸水率は繊維-樹脂界面の劣化による親水性の増大に支配されているものと考えられ、Fig. 3における第一変形領域と密接に関係するものと結論される。一方、前述の低温熱衝撃でマイクロクラックが発生して低下した弾性率は約20 GPaであり、この値はすでに述べた第二変形領域の値に相当している。このことは、低温熱衝撃によるマイクロクラックがすでに繊維-樹脂界面の剝離も伴っていることを示していると考えられる。

4. 結 言

ビスフェノールA系エポキシ樹脂をマトリックスとする市販のプリプレグ(YRC, G120/F6986S03-S920NM)から成形したGFRPは、三点曲げ強さによる放射線劣化の敷居値が30 MGyであり、これを越える線量で曲げ強さが低下した。本研究では特に、敷居値の範囲にある劣化を顕在化する方法と、顕在化した現象に対する放射線劣化のメカニズムとの関係をSAM観察と吸水率測定により詳細に検討したところ以下の結論を得た。

(1) 敷居値の範囲では曲げの荷重-変位曲線から求めた微分弾性率を調べることにより、放射線劣化に基づく二

つの変形領域を見出すことができ、それぞれ繊維と樹脂の界面の剝離とマトリックスに発生するマイクロクラックに対応していることがわかった。

(2) 吸水率はマイクロクラックの有無に関係なく吸収線量にのみ依存して増大することから、吸水率は繊維と樹脂の界面の劣化に支配されていることがわかった。

(3) 超音波顕微鏡によるマイクロクラックの観察は画像のコントラストが高いため、繊維との位置関係を鮮明に識別することができた。

参 考 文 献

- 1) B.S. Brown: *J. Nucl. Mater.*, **97** (1981), 1.
- 2) 吉田 清: 応用放射線化学シンポジウム「放射線環境と高分子材料」講演要旨集, 日本放射線化学会主催(平成3年1月17日), pp. 13-16.
- 3) 瀬口忠男: 日本複合材料学会誌, **15**, 2(1989), 49-55.
- 4) H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga & T. Seguchi: *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 4 (1993), 329-334.
- 5) 貴家恒男: 複合材料の耐放射線性研究の現状, インスペック, **12**, (1987 夏号), 22-28.
- 6) 宇田川昂, 貴家恒男, 伊藤 洋, 萩原 幸: 高分子論文集, **44**, 8 (1987), 631-639.
- 7) 宇田川昂: 高分子論文集, **49**, 6 (1992), 551-553.