

外2-12

早稲田大学大学院理工学研究科

## 博士論文概要

### 論文題目

繊維強化ビニルラスチックの極限環境下  
での劣化に関する研究

申請者

園田 克己

Katsumi SONODA

平成2年7月

電気・電子技術の発達により電気・電子機器も広範囲に使用され、その使用環境も多岐にわたっている。これら機器に使用されている材料も、いろいろな環境条件のもとで性能を発揮しなければならず、そのためには、各種環境下でおこる材料中の種々の劣化現象を把握しておくことが重要である。繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastic : FRP) は、素材の組み合わせが豊富であることから、目的に応じた材料の設計ができる特徴を有している。FRPの素材のひとつであるプラスチック(高分子材料)には、比重が小さく、低温脆性がないこと、電気絶縁性が良く、熱伝導度が金属の $1/10 \sim 1/100$ とはるかに小さいことなどの特徴がある。強化用の無機繊維には、金属に匹敵する強度と剛性がある。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などに応用分野を広げている。人工衛星の大型化・長寿命化が進められる中で、炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastic : CFRP)は構造用材料としての使用が本格化している。原子力分野では、核融合炉における超電導磁石の絶縁材および構造材として、高性能なガラス繊維強化プラスチック(Glass Fiber Reinforced Plastic : GFRP)の開発が望まれている。本研究は、こうした状況下において、FRPの高信頼化、長寿命化を目的として、FRPの適用技術の確立を図るために、FRPの極限環境下での劣化について検討した結果をまとめたものである。

本論文は、(1)序論、(2)電子線照射したガラス繊維強化プラスチックの劣化挙動、(3)ガラス繊維強化プラスチックの極低温における電気絶縁特性に及ぼす機械的応力の効果、(4)炭素繊維強化プラスチックの機械的性質に関する宇宙放射線照射特性、(5)アラミット繊維強化プラスチックのLOCA模擬環境における劣化挙動、(6)結論、および、(7)あとがき、から構成されている。以下、各章ごとにその内容を述べる。

## 第1章 序論

原子力フランクや宇宙機開発の分野では、繊維強化プラスチックは構造材料および機能材料として期待されている材料である。原子力や宇宙は放射線の環境であり、使用される材料は耐放射線性が要求される。耐放射線性は材料を構成する元素の種類と結合状態に依存するため、放射線に曝される環境によって大きく異なることがある。したがって、耐放射線性材料の開発あるいは選定にあたっては使用環境に合致した評価試験が重要になってくる。原子力や人工衛星では劣化した部品・材料の交換が極めて困難であり、使用される材料の耐放射線性には裕度が必要であるため、高い信頼性が要求される。本研究は放射線場を含めた極限環境(宇宙環境、核融合・超電導機器環境および原子力フランク環境など)で使用される繊維強化プラスチックの劣化に関する技術課題を解決するため行われたことを述べる。

## 第2章 電子線照射したガラス繊維強化プラスチックの劣化挙動

ガラス繊維強化プラスチックの電子線照射による機械的特性の劣化について、室温および123K、77K下で検討した。また、動的粘弾性試験および三点曲げ試験後の破面観

察を走査型電子顕微鏡で観察することにより、放射線劣化機構について考察した。室温での層間せん断特性(ILSS)は60MGy以上ではかなりの低下を示すが、77Kでの三点曲げ強度および123KでのILSSは線量の増加とともに減少する。123Kでは層間せん断強度は三点曲げ試験の結果と類似した傾向を示しているが、層間せん断強度の方がGFRPの放射線劣化傾向をより低線量で反映する。動的粘弾性特性から、放射線によるマトリックス樹脂の橋かけ鎖の切断が認められ、これが原因と思われる強度の低下が、60MGyを超える線量で、室温下の層間せん断強度に観測されたものと推定される。曲げ強度の破面観察結果から、基材繊維とマトリックス樹脂を接合している界面の耐放射線性が、77K下では60MGyで界面剥離を起していることがわかった。このことが低温における界面を接合する強度を著しく低下させており、線量の増大に対する低温下の層間せん断強度と三点曲げ強度を低下させる原因になっているものと推定される。これらの事実は、電子線照射後の123K、77Kで界面の接着性が失われることを示唆している。

なお、本研究で開発されたGFRPは、核融合炉用超電導マグネットの絶縁および構造材料として実用化され、核融合炉実験装置の実現に貢献した。

## 第3章 ガラス繊維強化プラスチックの極低温における電気絶縁特性に及ぼす機械的応力の効果

超電導機器の絶縁破壊メカニズムを明らかにすることを目的とし、ガラス繊維強化プラスチックの極低温での機械的特性および機械ストレス下での電気絶縁特性を検討した。引張荷重-クロスヘッド変位量曲線には、降伏点が観測され、この降伏点を越える高荷重領域ではセレーションが観測される。降伏点が観測されない領域では、荷重が大きくなると、絶縁破壊電圧の低下が認められるが、18kV以上の値を保持している。一方、降伏点を越える荷重領域では、破壊電圧の低下が大きく、10kV以下の値を示すものもある。絶縁破壊後の試料の顕微鏡観察において、降伏点を越える荷重領域ではホイト、クラックの発生が認められ、絶縁破壊はこのホイト、クラック部で生じていることがわかった。セレーションの発生及びホイト、クラックの生成と絶縁破壊電圧の低下とは、よく対応しているといえる。室温では周波数と共に誘電損失は上昇するが、液体窒素温度では周波数を変化させても殆ど変わらない。液体ヘリウム温度では低周波数側で誘電損失が増加する。このことから誘電損失、静電容量測定によるガラス繊維強化プラスチックの低温での劣化検知の可能性が示唆される。

これら知見を、超電導発電機の界磁巻線の絶縁構成および絶縁設計へ適用し、絶縁性能の向上に寄与した。

## 第4章 炭素繊維強化プラスチックの機械的性質に関する宇宙放射線照射特性

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の耐宇宙環境性評価方法の確立を目的として、CFRPの機械的特性の電子線照射効果に関し、種々の条件下での劣化挙動について検討した。切欠処理を施したCFRPの曲げ強度は、真空中より大気中での照射の方が低下が

大きい。また、曲げ強度は線量の増加とともに低下し、照射時の温度が高い程曲げ強度の低下は大きい。低線量率での照射では同じ線量で比較すると高線量率での照射よりも劣化がはげしい。一方、真空中での電子線照射にともなう劣化生成物について各種機器分析法により解析した。劣化生成物としてはガスクロマトグラフ/質量分析法により、フェノールやクレリカル等の芳香族ヒトロキシ化合物も検出されており、これらはCFRPのマトリックスレジンの分解生成物と考えられる。また、これらの分解生成物は線量とともに増加する。電子線照射されたCFRPには、ケル透過クロマトグラ法の結果から高分子量成分と同定されるマトリックスレジンの主鎖あるいは架橋部が切断した生成物が観測される。電子線照射したCFRPのマトリックスレジンのフーリエ変換赤外分光法の結果から、 $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近のヒークが観測される。このことは、電子線照射により、真空中のわずかな酸素によってマトリックスレジンが酸化されることを示唆している。

本研究で得られた知見をもとに、通信衛星や技術試験衛星の構造材料などの開発に貢献した。

#### 第5章 アラミット繊維強化プラスチックのLOCA模擬環境における劣化挙動

イホ・キシ樹脂およびその複合材料の放射線照射効果、冷却材喪失事故（LOCA : Loss of Coolant Accident）シミュレーションについて電気的、機械的特性を検討した。ヒスフェノールA系イホ・キシ樹脂、ノホラック系イホ・キシ樹脂、トリアシン系イホ・キシ樹脂はともに耐放射線性に優れ、 $2\text{ MGy}$ カニマ線照射に対してもほとんど特性の変化は見られない。トリアシン系イホ・キシ樹脂は、他の2種のイホ・キシ樹脂と比較して、耐LOCA性に優れているといえる。また導電率の検討結果から、LOCAシミュレーションは湿熱効果により樹脂のハルク構造の無秩序性を増し、またイオン伝導のための活性化イネルギーは増大することが明らかとなった。トリアシン系イホ・キシ樹脂/マイカ複合材料は、 $2\text{ MGy}$ カニマ線照射後の加熱により、ふくれ現象が観測され、寸法安定性が良くない。これはマイカ複合材料特有の現象と考えられる。トリアシン系イホ・キシ樹脂/アラミット繊維（ノーメックス）強化複合材（試料：TC）は、ふくれ現象は認められず、また安定した耐放射線性を示す。また、LOCAシミュレーションでは、 $2\text{ MGy}$ カニマ線照射時よりも曲げ強度が低下するが、初期強度の80%程度の残存強度を有し、耐放射線用、耐LOCA用材料として優れた電気的、機械的性質をもつ複合材料であるといえる。

本研究により、原子力発電プラントの再循環モータなどの電気機器絶縁へのFRPの適用技術が一段進歩できたと考えている。

#### 第6章 結論

繊維強化プラスチックの極限環境下での劣化について第2章から第5章までの研究結果を総括し、本研究の結論とする。これら研究成果を実用機器への適用化の基礎データに資するとともに、信頼性の向上に役立てた。

#### 第7章 あとがき

本研究の結論をもとに、FRP適用技術に関する研究分野の将来展望を述べる。