劣化環境に長時間暴露された FRP の疲労強度[†]

竹田 憲生^{*} 成瀬 友博^{*} 岩佐 正明^{*}

Fatigue Strength of Fiber Reinforced Plastics Degraded by Environmental Exposure

by

Norio TAKEDA^{*}, Tomohiro NARUSE^{*} and Masaaki IWASA^{*}

This article shows the environmental degradation in the fatigue strength of a glass fiber/unsaturated polyester composite, and proposes how to improve the environmental durability of the composite. First, the specimens of the composite are exposed to high temperature and in some cases moisture for long periods of time, and then the reduction in the fatigue strength of them is evaluated by performing fatigue tests. Next, to clarify the degradation of the matrix resin and the effect of the degradation on the fatigue strength of the composite, two viscoelastic properties, namely storage modulus and loss tangent, of the matrix resin are measured with DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) before and after environmental exposure. In addition, the specimens broken in the fatigue tests are observed with SEM (Scanning Electron Microscope) in order to investigate the debonding of the interface between the fibers and the matrix resin and the effects of the debonding on fatigue strength. In the case of the composite, the fatigue strength of the composite is reduced by exposing it in high-temperature and moist environment. The reduction occurs especially in the low-cycle fatigue range, and hence it can be caused by the environmental degradation in the fatigue strength of the matrix resin rather than the interface. Since the degradation is easily confirmed by measuring the loss tangent of the matrix resin, measuring the loss tangent could be utilized to improve the environmental durability of the fatigue strength of the composite.

Key words : FRP, Degradation, Environment, Fatigue strength, Viscoelastic properties

1 緒 言

FRP (Fiber Reinforced Plastics) を適用し、産業機器や輸送機械の軽量・小型化を実現しようとする試みは従来から盛んに行われている。¹⁾ 軽量・小型化によって、産業機器では運搬コスト低減や据付設備の簡素化が図れ、輸送機械では運行に要するエネルギーが削減できる。このように FRP を適用する場合、その FRP は稼働時の繰返し負荷に耐える疲労強度特性と過酷環境下での使用に耐える環境耐久性の両特性を併せ持つ必要がある。

FRP の環境劣化に関しては、従来から様々な環境下での機械的特性の劣化が報告されている。^{2)~9)} その中には疲労強度の環境劣化について言及したものもあり、アラミド繊維/エポキシ積層材²⁾ や SMC³⁾ の疲労強度に水環境が及ぼす影響が調査されている。これら FRP の環境劣化に関する報告のほとんどは、機械的特性の劣化の調査に加えて、FRP の劣化メカニズムの考察を含んでいる。それによると、水環境下では FRP の繊維/樹脂界面や母材樹脂が劣化^{3)~8)} し、それが FRP の機械的特性の劣化を引き起こすとされており、この結論は試験片の目視、SEM などによる観察結果や試験片の質量変化から導かれていることが多い。

観察や質量変化の測定以外の方法で FRP の劣化メカニズムを調査する方法として、FRP の構成要素 (母材樹脂や繊維/樹脂界面) の機械的特性の劣化を測定する

方法がある。特に、母材樹脂の機械的特性は容易に測定できるため、環境暴露による母材樹脂のヤング率⁴⁾ や引張強度⁹⁾ の劣化が調査されている。この方法では、各要素の劣化をより定量的・直接的に理解できるので、FRP 全体の機械的特性劣化と各要素の機械的特性劣化の関連を調べることで、FRP の劣化メカニズムをより詳細に考察できる。加えて、FRP の着目する機械的特性 (本研究では疲労強度) の劣化に密接に関連する要素の機械的特性が明らかになれば、その知見に基づき、希望の特性を有する FRP が開発できる。

本研究では産業機器や輸送機械への適用が期待される安価で入手が容易な汎用の FRP を対象とし、まず、過酷環境下での疲労強度の劣化度合いを実験で明らかにした。次に、疲労強度の劣化メカニズムを解明するため、母材樹脂の機械的特性を測定した。疲労破壊は動的負荷によって生じるため、疲労強度は粘弾性特性などの材料の動的特性と密接な関係があると考えられる。そこで、本研究では疲労強度劣化メカニズムの解明に有用な機械的特性として、新たに粘弾性特性に着目し、環境暴露による母材樹脂の粘弾性特性の変化を調査した。加えて、環境劣化が予想される繊維/樹脂界面の SEM 観察を実施し、界面の劣化が疲労強度に及ぼす影響を検討した。最後に、得られた知見をもとに、疲労強度が環境劣化し難い汎用 FRP の開発指針についても検討した。

[†] 原稿受理 平成 21 年 8 月 27 日 Received Aug. 27, 2009 © 2010 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 (株)日立製作所機械研究所 〒312-0034 ひたちなか市堀口, Mech. Eng. Res. Lab., Hitachi Ltd., Horiguchi, Hitachinaka, 312-0034

2 疲労強度の環境劣化

2・1 試験片と劣化条件

母材樹脂としてビニルエステル系不飽和ポリエステル (樹脂 (主剤): 日立化成 PS-6120, 硬化剤: 日本油脂 パーメック N), 強化繊維として E ガラス繊維 (表面处理剤: アクリルシラン) を用いた FRP の積層板を作製した。また, FRP の難燃化を目的とし, 質量比で樹脂 100 に対して 40 の水酸化アルミニウムを母材樹脂に添加した。FRP の積層構成を Fig. 1 に示す。図中の“CM”はチョップドストランドマット, “RC”はロービングクロスを意味し, その横に記載した数値は CM と RC の番手 (単位: g/m^2) である。成形はハンドレイアップ法で行い, 常温で硬化させた後, 60°C で 60 分のアフターキュアを行った。成形品の繊維含有率は概ね 30 wt% となった。この FRP 積層板から, Fig. 2 に示す ASTM D386 TYPE I 試験片を機械加工で切り出した。その際, Fig. 3 のように試験片の長手方向がクロス材の繊維方向と 45° の角度をなすようにした。なお, この試験片の端部にシール処理などは施さなかった。このように作製した FRP 試験片は, 疲労強度の環境劣化特性を調査するため, 疲労試験の前に温度と湿度の異なる環境に長時間暴露した。Table 1 にその暴露環境と暴露時間を示す。Case 1 ~ 5 の環境は一般的な恒温恒湿槽で, Case 6 の環境はプレッシャーコッカーで実現した。

2・2 試験方法

Table 1 の環境に暴露した試験片 (以降, 暴露材と略記する) を環境槽から取り出した後, 10 日間常温大気中で保管し, その後に疲労試験を行った。また, 疲労強

度の変化を調査するため, 劣化環境に暴露しない試験片 (以降, 初期材と略記する) の疲労試験も行った。

試験には電気油圧式疲労試験機を使用し, 応力比 $R = 0$, 繰返し速度 $f = 10 \text{ Hz}$ で正弦波の繰返し引張荷重を試験片に加え, 疲労寿命曲線を作成した。疲労寿命は試験片が完全に破断する繰返し数とし, 試験は全て室温で実施した。

Table 1 Exposure conditions.

Case	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Humidity (%RH)	Time (hours)
1	85	$\cong 0$	200, 500, 1000
2	100	$\cong 0$	
3	115	$\cong 0$	
4	70	85	
5	85	85	
6	110	85

(a) Case 1

(b) Case 5

(c) Case 6

Fig. 1 Stacking sequence.

Fig. 2 Specimen geometry (ASTM D386 TYPE I).

Fig. 3 Fiber orientation of specimen.

Fig. 4 Fatigue life of FRP degraded by environmental exposure.

2・3 試験結果

Table 1 の Case 1, Case 5 および Case 6 の疲労試験結果を Fig. 4 に示す. 凡例の“0 hrs”は初期材の試験結果, “200 hrs”は Case 1, Case 5 あるいは Case 6 の温度・湿度条件で 200 時間暴露した試験片の疲労試験結果を意味する. また, Fig. 4 には同じ環境に同じ時間暴露した試験片の測定結果毎に疲労寿命曲線を引いた. この疲労寿命曲線は, 応力振幅の対数と破断繰返し数の対数に線形関係が成り立つと仮定し, 最小 2 乗法を適用して求めた.

Fig. 4 (a) では全ての試験結果が初期材の疲労寿命曲線の近くにプロットされている. 一方, Fig. 4 (b), (c) では試験結果が初期材の疲労寿命曲線よりも下にプロットされている. これより, 湿度が介在しない環境に暴露されても疲労強度はほとんど低下しないが, 湿度が介在した場合に疲労強度は顕著に低下することがわかる.

この現象を定量的に評価するため, 暴露環境, 暴露時間と繰返し数 10^5 回の時間強度の関係を調査した. 初期材の時間強度を基準とした時間強度の保持率を縦軸, 暴露時間を横軸とし, この関係を整理した結果を Fig. 5 に示す. 湿度の介在によって疲労強度が低下すること, その低下傾向が温度によって加速されることが明らかにわかる. 実際, 高湿度環境に暴露された試験片では, 環境槽から取り出した時点で試験片の外観が白く変色していた. また, 数ケースで時間強度保持率が 1.0 以上になったのは, 加熱によって樹脂の硬化 (架橋) が進行したことが原因と考える.

また Fig. 4 (b), (c) では, 高サイクル領域 ($N_f = 10^6 \sim 10^7$) に比べて, 低サイクル領域 ($N_f = 10^3 \sim 10^4$) での疲労強度の低下が激しく見える. そこで, 10^4 回および 10^6 回の時間強度と暴露環境, 暴露時間の関係をまとめて Fig. 6 に示す. 図より, 高サイクル領域よりも低サイクル領域で疲労強度の劣化が激しいことは明らかである.

3 母材樹脂の環境劣化

3・1 試験片と劣化条件

環境暴露による母材樹脂の機械的特性の変化を調査するため, 母材樹脂 (ビニルエステル系不飽和ポリエステル) の試験片を用意した. この試験片にも, 前章の疲労試験片と同じ質量比の水酸化アルミニウムを添加した. 試験片形状は $40 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ の短冊形とした. 試験片は Table 1 の劣化環境に長時間暴露した後, 機械的特性として粘弾性特性を測定した.

3・2 試験方法

粘弾性特性の測定には DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) を使用した. 測定モードは引張り, 加振周波数は 1 Hz とし, $20 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲で 2°C 毎に粘弾性特性を測定した. 同じ環境に同じ時間暴露した試験片を 2 個ずつ用意し, 2 個の測定値の平均を測定結果とした.

3・3 母材樹脂の粘弾性特性

Fig. 7 に母材試験片の貯蔵弾性率 E' の測定結果を示す. 湿度の高低にかかわらず, 初期材と暴露材では貯蔵

Fig. 5 Relationship between retention ratio of fatigue strength ($N_f = 10^5$ cycles) and exposure time.

Fig. 6 Relationship between retention ratio of fatigue strength ($N_f = 10^4$ and 10^6 cycles) and exposure time.

弾性率の温度に対する変化の傾向が大きく異なる。すなわち、初期材の測定結果では90℃前後に弾性率がしばらく変化しない領域が認められるが、このような領域は暴露材には認められない。初期材では耐燃性を向上させるために母材樹脂に混ぜた水酸化アルミニウムが原因でこのような領域が現れ、暴露材では水酸化アルミニウムの影響が高温環境への長時間暴露によって消失したと考えられる。ただし、ガラス状領域 (< 50℃) やゴム状領域 (> 150℃) での緩和弾性率は、初期材、暴露材に関わらずほぼ同じである。一方、暴露材のみを比較した場合、全温度領域で貯蔵弾性率に大きな差異は認められない。

損失正接 $\tan \delta$ の測定結果を Fig. 8 に示す。 $\tan \delta$ はガラス転位温度 T_g の近傍で極大になることが知られている。貯蔵弾性率と同様に、 $\tan \delta$ でも初期材と暴露材では温度に対する変化の傾向が大きく異なる。また、暴露材のみを比較した場合、湿度が介在しない環境に曝された試験片 (Fig. 8 (a)) では、暴露時間に関わらず、 $\tan \delta$ の極大値や T_g ($\tan \delta$ が極大となる温度) はほぼ同じである。一方、高湿度環境に曝された試験片 (Fig. 8 (b))

では、暴露時間が長くなると、 $\tan \delta$ の極大値は明らかに小さくなっている。この $\tan \delta$ の極大値の減少は、高湿度環境への長時間の暴露により、母材樹脂がぜい化することを示唆している。

Fig. 9 に暴露温度、暴露時間に伴う $\tan \delta$ の極大値の変化を示す。 $\tan \delta$ の極大値の低下は、湿度の介在しない環境に暴露された試験片でも若干認められるが、高湿度環境に曝された試験片でより顕著である。これより、高湿度環境に曝された試験片では樹脂のぜい化が進行していると考えてよく、実際、温水に浸漬された不飽和ポリエステル樹脂では破壊靱性値が低下すること¹⁰⁾が指摘されている。

3・4 母材樹脂の機械的特性と疲労強度

粘弾性特性と疲労強度の相関性を調査するため、母材樹脂の疲労試験を実施した。試験片形状は第2章のFRP試験片と同様とし、初期材に加えて、暴露材として高温高湿度 (85℃, 85% RH) の環境に200時間保持した試験片を用意した。Fig. 10 に疲労試験の結果を示す。初期材と暴露材のそれぞれに対し、Fig. 4と同様の方法で疲労寿命曲線を描いた。暴露材の疲労強度は初期

Fig. 7 Effects of exposure conditions on storage modulus of unsaturated polyester resin.

Fig. 8 Effects of exposure conditions on loss tangent of unsaturated polyester resin.

Fig. 9 Relationship between maximum loss tangent and exposure time.

Fig. 10 Fatigue life of unsaturated polyester resin degraded by environmental exposure.

材のものに比べて明らかに低下しており、母材樹脂の疲労強度が高温高湿度環境への暴露で劣化したことが理解できる。このような暴露による特性劣化は損失正接でも認められたことから、本研究対象の母材樹脂では損失正接と疲労強度には強い相関があると考えられる。実際、一般的な樹脂では、損失正接と靱性は密接な関係があり、靱性は材料内をき裂が進展する速度と密接に関係することから、損失正接と疲労強度に強い相関があることは容易に受け入れられる。

4 繊維と母材樹脂の界面の環境劣化

SMC の疲労破壊において低応力レベルでは繊維／樹脂界面に沿ってき裂が進む³⁾こと、Fig. 4 (b), (c) では低応力レベルでも初期材に比べて暴露材の疲労強度が低下していることを考えると、本研究対象の FRP でもやはり環境暴露によって繊維／樹脂界面の接着強度が低下している可能性がある。そこで、第 2 章の疲労試験で破断した FRP の断面を SEM で観察し、劣化環境への長時間暴露が繊維／樹脂の界面の接着強度に及ぼす影響を調査した。ここでは特に界面の接着強度の影響が現れると予想される低応力レベル、すなわち高サイクル領域で破断した試験片を選び、その断面を観察した。

Fig. 11 に初期材の疲労破断面を示す。断面内には、

配向角の揃った繊維が密集する層と繊維が散在する層が存在した。これらの層はそれぞれクロス材、マット材で形成された層である。Fig. 11 はクロス材で形成された層付近を観察したものである。引き抜かれたクロス材の繊維が確認できるとともに、繊維に母材樹脂がかなり付着していることがわかる。これより、初期材では繊維と母材樹脂がかなり強固に接着されていると判断できる。

Fig. 12 に湿度の介在する環境に長時間暴露 (85°C, 85% RH, 1000 時間) した試験片の疲労破断面を示す。Fig. 12 も Fig. 11 と同様にクロス材が挿入された層付近を観察したものである。クロス材の長い繊維が引き抜けた跡が認められ、その跡は非常に滑らかである。この観察結果は、劣化環境への長時間暴露によって繊維と樹脂の接着強度が低下したことを示唆している。

Fig. 13 に湿度の介在しない高温環境に長時間暴露 (85°C, ≅ 0% RH, 1000 時間) した試験片の疲労破断面を示す。Fig. 13 も Fig. 11 や Fig. 12 と同様にクロス材で形成された層付近を観察した結果である。引き抜けたクロス材の繊維には Fig. 11 と同様に母材樹脂が付着している。さらに、この湿度の介在しない環境に暴露された試験片の破断面は初期材の破断面と良く似ていた。したがって、湿度の介在しない環境への暴露では繊維と樹脂の界面の接着強度はほとんど低下しないと推測できる。

このように破断面の SEM 写真から考察した繊維と樹脂界面の接着強度の低下傾向は、第 2 章の疲労強度の低下傾向と一致する。したがって、繊維／樹脂界面の接着強度の低下も劣化環境への長時間暴露によって FRP の疲労強度が低下する原因の一つと考えられる。

5 応力レベルと疲労強度劣化に関する考察

本研究で対象とする汎用 FRP は高温高湿度環境への暴露により、母材樹脂 (第 3 章) と繊維／樹脂界面 (第 4 章) が劣化することが明らかになった。また、その劣化傾向が FRP の疲労強度の劣化傾向と一致するため、その劣化が FRP の疲労強度低下の原因と考えられることを述べた。次に、母材樹脂と繊維／樹脂界面の劣化した事実をもとに、汎用 FRP の疲労強度の劣化が特に低サイクル領域で顕著となる理由について考察する。

SMC の高応力レベルの疲労破壊では主に母材樹脂内をき裂が進展すること³⁾および本研究対象の汎用 FRP と SMC の強化形態の類似性を鑑みると、汎用 FRP でも高応力レベルで母材樹脂内をき裂が進展することは明らかである。これより、低サイクル領域で疲労強度の劣化が顕著となる原因の一つとして、界面の劣化に比べて母材樹脂が著しく劣化したということが考えられる。

加えて、FRP の強化形態も低サイクル領域での疲労強度劣化が顕著に現れた原因と考えられる。本研究で対象とした汎用 FRP はカーボン繊維に比べて剛性が低いガラス繊維を使用し、それをランダムおよび ± 45° に配向して母材樹脂を強化している。そのため、高剛性の長繊維を一方向に並べて強化した FRP の繊維方向に負荷が作用した場合に比べて、この FRP では母材樹脂が荷重の伝達により大きな役割を果たしている。荷重伝達に

Fig. 11 Scanning electron micrographs of FRP unexposed to severe conditions ($N_f = 5.2 \times 10^6$).

Fig. 12 Scanning electron micrographs of FRP exposed to 85% RH at 85°C for 1,000 hours ($N_f = 2.8 \times 10^5$).

Fig. 13 Scanning electron micrographs of FRP exposed to $\cong 0\%$ RH at 85°C for 1,000 hours ($N_f = 5.8 \times 10^5$).

使われる母材樹脂がぜい化し、疲労強度が劣化すれば、FRPの疲労強度は明らかに大きく低下する。こうしたメカニズムにより、特にき裂が母材樹脂内を進展する低サイクル領域で、汎用FRPの疲労強度の著しい劣化が認められたと推定できる。

最後に、過酷環境下でも疲労強度が劣化し難い汎用FRPの開発指針について考察する。まず、特に高応力レベルで疲労強度が劣化し難い汎用FRPには、疲労強度が劣化し難い母材樹脂を採用する必要がある。その際、本研究で実施した損失正接の変化傾向の測定が母材樹脂選定の一つの有効な手段になり得る。つまり、損失正接は短時間で測定できるため、損失正接の変化を調べることにより、耐環境性母材樹脂の迅速な開発が期待で

きる。これに対し、FRPが低応力レベルでのみ使用される場合は、繊維／樹脂界面が劣化し難いFRPの開発に重点を置く必要があると考える。

6 結 言

本研究では汎用のFRPを対象とし、環境暴露による疲労強度の劣化の傾向を明らかにした。また、環境暴露による母材樹脂および繊維／樹脂界面の劣化状態をDMAおよびSEM観察で調査するとともに、FRPの疲労特性との相関性および母材樹脂および繊維／樹脂界面の劣化がFRPの疲労特性に及ぼす影響を考察した。以下にその要点をまとめる。

(1) 高湿度環境に長時間暴露された汎用FRPは、高サイクル領域に比べて低サイクル領域で疲労強度の劣化が著しい。

(2) 高湿度環境に長時間暴露された汎用FRPの母材樹脂では $\tan \delta$ の極大値が低下する。すなわち、高湿度環境への暴露によって母材樹脂はぜい化する。

(3) 高湿度環境への長時間暴露によって、汎用FRPの母材樹脂の疲労強度は劣化する。その傾向は $\tan \delta$ の変化の傾向と一致することから、疲労強度と $\tan \delta$ には強い相関がある。

(4) 疲労破断面から推定できる繊維／樹脂界面の接着強度の傾向は、汎用FRPの疲労強度の低下傾向と定性的に一致するので、繊維／樹脂界面の接着強度低下はFRPの疲労強度が低下する原因の一つである。

(5) ガラス短繊維で強化された汎用FRPでは母材樹脂が荷重伝達に大きな役割を果たすため、母材樹脂が劣化すると、母材樹脂内をき裂が進展する低サイクル領域で疲労強度が著しく劣化する。

(6) 特に高応力レベルで疲労強度が劣化し難い汎用FRPには、疲労強度が劣化し難い母材樹脂を採用する必要がある。その際、 $\tan \delta$ の変化傾向の測定が母材樹脂選定の一つの有効な手段になり得る。

本研究の一部は、経済産業省より(勸次世代金属・複合材料開発研究協会が委託を受けた平成13年度「輸送用先進複合材料設計製造技術の研究開発」の一環として、(株)日立製作所が実施した成果である。

参 考 文 献

- 1) A. Kitano, T. Sekido and N. Miyoshi, "High-speed fabrication technology development for large scale composite structures", Proceedings of the 8th Japan International SAMPE Symposium, pp.023-1026 (2003).
- 2) K. Komai, K. Minoshima and Y. Sada, "Influence of water on delamination growth behavior under tensile and fatigue loading in Aramid/Epoxy composites", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.42, No.475, pp.391-397 (1993).
- 3) H. Hashimoto, Y. Kimura and R. Yagasaki, "Effects of water absorption on fatigue properties of SMC material and its degradation mechanism", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.42, No.475, pp.398-404 (1993).

- 4) H. Kawada and A. Kobuki, "A study on stress-corrosion cracking using single fiber model specimen", JSME International Journal, Series A, Vol.46, No.3, pp.303-307 (2003).
- 5) T. Morii, N. Ikuta and H. Hamada, "Influence of water immersion on mechanical properties of Glass Fabric/Epoxy laminates with different fiber surface treatment", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.46, No.3, pp.309-314 (1997).
- 6) M. Kawashima, M. Takeshima, W. Mizuno, M. Nomiya, J. Qiu, M. Morita and H. Kitano, "Interfacial degradation process in a Kevlar/UP model composite in water environment monitored by Laser Raman and FT-Infrared microspectroscopy ", Materials System, Vol.17, pp.55-61 (1998).
- 7) H. Sembokuya, T. Tomiyama, M. Kubouchi, K. Tsuda and M. Koyam, "Degradation of GFRP notched bar immersed in corrosive environment", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.51, No.5, pp.512-517 (2002).
- 8) T. Morii, "Experimental evaluation of hydrothermally aged fiber reinforced plastics", Proceedings of the 8th Japan International SAMPE Symposium, pp.489-492 (2003).
- 9) Y. Fujii, T. Kubota, Z. Maekawa, H. Hamada, A. Murakami and T. Yoshiki, "Effect of initial damage on the deterioration of GFRP under acidic environment", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.43, No.486, pp.271-277 (1994).
- 10) G. Pritchard, R. G. Rose and N. Taneja, "The effect of water on the critical stress intensity factor of unsaturated polyester resins", Journal of Material Science, Vol.11, pp.718-722 (1976).
- 11) J. W. Darry and D. H. Carrillo, "Fatigue behavior of glass-fiber fortified thermoplastics", Polymer Engineering and Science, Vol.9, No.6, pp.434-444 (1969).