800 kg/cm² の加圧水中浸せきによる CFRP と GFRP の劣化*

中 西 洋 一 郎** 進 藤 昭 男** 澤 田 吉 裕***

Deterioration of CFRP and GFRP in Water at a Pressure of 800 kg/cm²

by

Yoichiro NAKANISHI, Akio SHINDO and Yoshihiro SAWADA

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda)

Carbon fiber or glass fiber unidirectionally reinforced epoxies (CFRP and GFRP) were immersed in water and 9% salt water at 20°C at a pressure of 800 kg/cm² for various periods in the range from 1 to 12 months, and the measurements of the amount of water absorbed, flexural strength and interlaminar shear strength were carried out on them before and after immersion. The amount of water absorbed in CFRP in water or salt water was twice that absorbed in GFRP for the same period of immersion. The flexural strengths of CFRP and GFRP were decreased by 4-13 and 3-8%, respectively, by the immersion in water and salt water for twelve months, and their interlaminar shear strength 13-14 and 1-9%, respectively. The amount of water absorbed in salt water was less than that in water, and the decrease in flexural strength of CFRP and GFRP in salt water also was less than that in water. The flexural and interlaminar shear strengths of CFRP and GFRP decreased with increasing amount of water absorbed, and the decrease in flexural strength of CFRP was practically equal to that of GFRP at the same amount of water absorbed, but the decrease in interlaminar shear strength of CFRP was slightly greater than that of GFRP.

(Received May 11, 1979)

キー・ワード：繊維強化プラスチック，高圧水中浸せき，耐水性，炭素繊維，ガラス繊維

1 緒 言

1) 前報では CFRP と GFRP を 50~1 000 kg/cm² の加圧水中に 1 か月間浸せきして劣化に及ぼす水圧の影響を系統的に調べたが，CFRP あるいは GFRP の高圧下の水に対する耐久性を知るためにはなお長期間の浸せきが必要である。しかしながら，CFRP，GFRP を長期間高圧下の水中に浸せきした報告は 1，2 を除いてほとんどない。そこで本報では，CFRP，GFRP を 8 000 メートルの深海圧に相当する 800 kg/cm² の加圧水中と常圧下の水中に長期間浸せきして吸水量，曲げ強度あるいは層間せん断強度の変化およびそれらに及ぼす塩水の影響，あるいは吸水量との関係などを調べたので得られた結果を報告する。

2 実 験

CFRP，GFRP の作製に用いた素材，方法，試料の寸法，浸せき装置，浸せき後の処理と測定法，吸水量

の計算法は前報と同様である。浸せきは常圧下 30°C，あるいは 800 ± 20 kg/cm² の加圧下 20°C の蒸留水中あるいは 9% 塩水中で行った。なお，エポキシ樹脂単味試料についても同様の浸せきを行った。試料の性質は Table I に示す。製造バッチが異なるので個々の数値は前報と少し相違している。

3 結 果 と 考 察

3・1 吸水量

浸せきした試料の吸水量と浸せき期間の関係を Fig. 1~3 に示す。エポキシ樹脂単味試料の吸水量は，高圧下，常圧下ともに 1 か月の間に急速に増加し，3~6 か月でほぼ飽和量に到達する。なお，この場合常圧下，高圧下の測定温度に差があるので両者の吸水量を比較することはできない。CFRP の吸水量は浸せき期間とともに増加しており，6 か月以上浸せきすると各条件でエポキシ樹脂単味試料のそれより多くなっている。試料から繊維を除いた部分の単位体積当りの吸水量であるにもかかわらず，エポキシ樹脂をマトリックスとしている CFRP の吸水量が 6 か月以上でエポ

* 原稿受理 昭和54年 5月11日

** 大阪工業技術試験所 池田市緑ヶ丘

*** 正 会 員 大阪工業技術試験所 池田市緑ヶ丘

Table I. Properties of samples.

Sample	Flexural strength (kg/mm ²)	Flexural modulus (10 ³ kg/mm ²)	Interlaminar shear strength (kg/mm ²)	Density (g/cm ³)	Fiber content (vol. %)	Void content (%)
CFRP	157.3 (3.5)	12.3 (2.7)	8.03 (1.8)	1.527 (0.9)	59.9	1.3
				1.506 (0.6)	57.6	
GFRP	136.6 (4.5)	4.62 (4.7)	8.13 (2.0)	2.068 (1.4)	64.2	0.1
				2.042 (1.0)	62.3	
Epoxy resin	13.5 (8.4)	0.347 (4.2)		1.193 (0.4)	0	

Note—The numerical value in parentheses indicates coefficient of variation (%).

Fig. 1. Water absorption as a function of immersion time for epoxy resin.

Fig. 2. Water absorption as a function of immersion time for CFRP.

Fig. 3. Water absorption as a function of immersion time for GFRP.

キン樹脂単味試料のそれより多くなるのは、樹脂だけでなく繊維-樹脂界面、あるいは空孔に吸水が起るためと考えられる。GFRP では吸水量は CFRP よりもゆるやかに増大しており、各条件で CFRP の 1/3 から 2/3 であり、エポキシ樹脂単味試料に比較しても高圧下12か月の浸せきで 10 mg/cm³ 以上も少い。吸

Fig. 4. Effect of water absorption on dilatation strain in width at a pressure of 800 kg/cm² (a) and atmospheric pressure (b).

水量は試料および圧力条件に関係なく蒸留水より 9% 塩水中の方が少ないが、特に GFRP の吸水量は高圧 9% 塩水中で非常に少く、高圧蒸留水中の 1/2 程度である。これは煮沸水中に浸せきした場合に塩水濃度が高くなると CFRP, GFRP, エポキシ樹脂単味試料の吸水量が低下するという結果と一致している。

試料は水を吸収すると膨張する。浸せき後30分室温に放置したあと測定した長さ方向の伸びは、エポキシ樹脂単味試料を常圧下で9か月以上蒸留水に浸せきした場合約 0.4% であったが、高圧下で同量の水を吸収した際の伸びは常圧下の 1/2 程度であって、圧力の影響が認められた。これは水の入り方の差異によるものと考えられる。CFRP と GFRP では長さ方向の伸びは認められなかった。これは繊維によってその方向のエポキシ樹脂の伸びが抑制されるためである。CFRP, GFRP, エポキシ樹脂単味試料の厚さは吸水量とともに増加し、その増加率は高圧下、常圧下ともにほぼ同一で、最も高い場合 CFRP, GFRP が 0.4%, エポキシ樹脂単味試料が 0.9% であった。ただし、高圧下で浸せき期間が短く、しかも吸水量が少いときには CFRP, GFRP はわずかに負の増加率を示す場合もあった。CFRP, GFRP, エポキシ樹脂単味試料の

Fig. 5. Flexural strength retention as a function of immersion time for CFRP.

Fig. 6. Flexural strength retention as a function of immersion time for GFRP.

Fig. 7. Flexural strength retention as a function of immersion time for epoxy resin.

Fig. 8. Flexural modulus retention as a function of immersion time for epoxy resin.

Fig. 9. Interlaminar shear strength retention as a function of immersion time for CFRP.

Fig. 10. Interlaminar shear strength retention as a function of immersion time for GFRP.

幅の増加率は、Fig. 4 に示すように、同一吸水量で比較すると高圧下では常圧下の4割以下であって、負の値を示す場合もある。なお、厚さの増加率は常圧下では幅の増加率とほぼ同一であった。

3・2 曲げ強度

CFRP と GFRP の曲げ強度は、Fig. 5, 6 に示すように、浸せき月数とともに低下する。高圧蒸留水中と高圧9%塩水中12か月後の低下率は、それぞれCFRPが12%と6%, GFRPが9%と3%で、GFRPよりCFRPの方が、また9%塩水中より蒸留水中の方が低下が大きい。エポキシ樹脂単味試料の曲げ強度は、Fig. 7 に示すように、高圧下では浸せき期間には関係なく5~24%低下し、ばらつきも大きい。

エポキシ樹脂単味試料の曲げ弾性率は、Fig. 8 に示すように、高圧下では曲げ強度と同様に浸せき期間とは無関係に4~12%低下している。CFRP, GFRPでは、高圧下でも曲げ弾性率は低下しないで、浸せき期

間に関係なく2~5%高くなった。

3・3 層間せん断強度

層間せん断強度はCFRP, GFRPともにFig. 9, 10にみられるように浸せきによって低下するが、その度合は浸せき期間が長くなるにつれて小さくなる。両者を比較すると、浸せき12か月後にCFRPでは14%程度低下しているがGFRPでは最大9%程度低下していて、CFRPの方が明らかに低くなっている。

CFRPでは蒸留水中と9%塩水中の間に層間せん断強度の差異がほとんど認められないが、GFRPでは高圧9%塩水中の場合に曲げ強度の場合と同じく層間せん断強度の低下が特に小さくなっている。これは、Fig. 3 でみたように吸水量が極めて少いためと考えられる。

3・4 吸水量と曲げ強度および層間せん断強度

高圧下と常圧下のCFRPとGFRPの曲げ強度保持率を、浸せき期間に関係なく吸水量に対してプロットしたのがFig. 11とFig. 12である。塩水濃度と浸せ

Fig. 11. Effect of water absorption on flexural strength of CFRP and GFRP immersed at a pressure of 800 kg/cm².

Fig. 12. Effect of water absorption on flexural strength of CFRP and GFRP immersed at atmospheric pressure.

き期間には直接関係なく、吸水量が増加するほど CFRP, GFRP はほぼ同一の割合で曲げ強度が低下している。この傾向は煮沸したときの結果と一致している。ただし、煮沸した場合、低下の割合は極めて大きい。また、Fig. 11 と Fig. 12 の比較から明らかなように、CFRP, GFRP はともに同一吸水量においても曲げ強度は高圧下の方が常圧下よりも大きく低下している。以上の結果は曲げ強度は吸水量に依存して低下するが、両者の関係は浸せき温度あるいは浸せき圧によって異なることを示している。

Fig. 13, 14 は高圧下と常圧下で浸せきした場合の層間せん断強度保持率を吸水量に対してプロットした図である。高圧下、常圧下ともに同一吸水量で比較すると GFRP より CFRP の低下割合が大きい。

以上のように、高圧下あるいは常圧下で浸せきした場合に、CFRP と GFRP は吸水量の増加に伴って曲げ強度を同程度に低下させるが、層間せん断強度は GFRP より CFRP の方が低下の割合が大きい。これは CFRP よりも GFRP の方が曲げ強度と層間せん断強度を吸水量の増加に伴ってより大きく低下させた煮沸水中浸せきの結果と明らかに異っている。曲げ強度と層間せん断強度の吸水量への依存性を Fig. 11 と Fig. 13, Fig. 12 と Fig. 14 で比較すると、CFRP は常圧下、高圧下ともに層間せん断強度の方がより大きく低下しており、煮沸した場合に得られている結果と

Fig. 13. Effect of water absorption on interlaminar shear strength of CFRP and GFRP immersed at a pressure of 800 kg/cm².

Fig. 14. Effect of water absorption on interlaminar shear strength of CFRP and GFRP immersed at atmospheric pressure.

Fig. 15. Effect of water absorption on flexural strength of epoxy resin.

一致している。GFRP では曲げ強度と層間せん断強度の間には吸水量の増加に伴う低下の割合に大きな差異はみられず、曲げ強度の方がより大きく低下した煮沸水中浸せきの場合の結果と異っている。これらの結果は、CFRP あるいは GFRP の水中での耐久性を短時間で調べるために一般に行われている強制劣化法、煮沸試験が CFRP と GFRP の耐水性を比較するためには必ずしも適切でないことを示している。

エポキシ樹脂単味試料の曲げ強度は、Fig. 15 でみられるように、高圧下の場合にのみ低下しているが、吸水量との間には明らかな関係はみられない。また、エポキシ樹脂単味試料では曲げ弾性率も高圧下でのみ低下した。これらのことから、エポキシ樹脂単味試料の曲げ強度が高圧下で低下するのは加圧により変形が起り、変形の際に空孔の周縁あるいは組織の不均一部

分に応力集中が起り, それによってクラックの発生も起り得るためと考えられる.

4 結 言

以上のように 800 kg/cm^2 の加圧水中と常圧下の水中に期間を変えて CFRP と GFRP を浸せきし, 高圧下の水中に長期間浸せきした場合の材料力学的特性の変化とそれに及ぼす塩水の影響を調べた. 以下に得られた結果をまとめる.

(1) 同一の浸せき期間では, CFRP は GFRP より吸水量が多く, それに応じて曲げ強度と層間せん断強度もより大きく低下する.

(2) 吸水量は CFRP, GFRP とともに 9% 塩水中の方が蒸留水中より少く, また曲げ強度と層間せん断強度は 9% 塩水中の方が蒸留水中より高くなるかあるいは等しくなる.

(3) 曲げ強度と層間せん断強度は, 高圧下, 常圧下

ともに, 吸水量が増加するにつれて低下し, 測定した範囲では同一吸水量の曲げ強度の低下率は CFRP, GFRP とともにほぼ等しい. しかし, 層間せん断強度は GFRP よりも CFRP の方がより大きく低下する.

(昭和54年3月27日 第8回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 中西洋一郎, 進藤昭男, 澤田吉裕, 材料, **28**, 1225 (1979).
- 2) Fried, N., "Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites (Edited by G. Lubin)" Chap. 27 (1969) Van Nostrand Reinhold Company
- 3) 中西洋一郎, 技振協技術資料, **84**, 29 (1976).
- 4) Shirrell, C. D., and J. Halpin, "Composite Materials, Testing and Design (Fourth Conference), ASTM STP 617", p. 514 (1977) American Society for Testing and Materials