アラミド/エポキシ複合材料の両振疲労強度に 及ぼす水の影響[†]

駒井 謙治郎* 城下 莊平* 木下 定**

Influence of Water on Fatigue Strength under Reversed Tension and Compression of Aramid/Epoxy Composites

by

Kenjiro KOMAI*, Sohei SHIROSHITA* and Sadamu KINOSHITA**

An investigation has been carried out concerning the influence of water absorption on the fatigue properties under completely reversed stress of 0° unidirectional and $\pm 45^\circ$ cross-ply composites of a Technola (HM50, Teijin)/epoxy and a Kevlar 49 (Dupont)/epoxy. The influence of water on the fracture mechanism was observed by a SEM.

The ratio of fatigue strength under reversed tension and compression at $N=10^6$ in water to the one in air of the $\pm 45^\circ$ cross-ply composite was $0.61 \sim 0.66$, and a remarkable decrease in fatigue strength was observed in water. In addition to the weakening of a fiber/matrix interface, local buckling of reinforcing fibers under compression due to the softening of water absorbed resin decreased the fatigue strength in water. The ratio of the fatigue strength in water to the one in air of the 0° unidirectional composite was $0.86 \sim 0.94$, and the reduction of fatigue strength was moderate compared to that of the cross-ply one. This was due to the fact that the softening of resin not only increased the fatigue strength under tension but also decreased that under compression. Under reversed tension and compression, fiber splitting was decreased in water than in air in both types of composite. This was quite opposite to the case of pulsating tension, where the fiber splitting caused by water absorption reduced the fatigue strength in water.

Key words : Aramid/epoxy composite, Fatigue strength, Water absorption, Reversed stress, Fractography

1 緒 言

筆者らはさきに、二種類のアラミド繊維で強化したエポキシ樹脂の引張応力下における機械的性質と疲労に及ぼす水分の影響について調べ、水分が応力-ひずみ曲線の形状や静的および疲労強度、破壊機構などに及ぼす影響を明らかにした^{1),2)}。アラミド繊維の特長は高強度でありながら破断伸びの大きい点にあるが、逆に欠点として圧縮に対して極端に弱いことがあげられる。したがって、アラミド繊維強化樹脂においても、比引張強さが高い反面比圧縮強さが極めて低いことが指摘されており、圧縮応力下での疲労特性と破壊の機構を解明する必要がある³⁾⁻⁵⁾。

ここでは、引張応力下で用いたものと同じアラミド繊維強化エポキシ樹脂の 0° 一方向積層材と $\pm 45^\circ$ 斜交積層材を用いて、応力比 $R=-1$ の両振疲労試験を行ない、圧縮応力下での疲労損傷に及ぼす吸水効果を検討し、片振引張応力下の場合と比較した。

2 供試材と試験方法

用いた強化材はテクノーラ（帝人，以下 HM50 と称する）とケブラ 49（デュポン）の二種類のアラミド繊維であり、Table I にその機械的性質を示す。

用いた積層板は 0° 一方向積層強化材と $\pm 45^\circ$ 斜交積層強化材である。プリプレグは HM50 T200（1500 de/1000 fil），ケブラ 49 T968（1420 de/1000 fil）であり、樹脂はエピキュア Z（100/20）を硬化剤とするエピコート 828S で、シェル社（オランダ）製の標準エポキシ樹脂である。キュアリングサイクルは、 $150^\circ\text{C} \times 20$ 分、 $160^\circ\text{C} \times 2$ 時間である。一方向 HM50

Table I. Mechanical properties of fibers.

Fiber	Density (g/cm ³)	Tensile strength		Tensile modulus		Elongation at break
		(g/de)	(MPa)	(g/de)	(GPa)	(%)
Kevlar 49	1.45	22	2790	1000	127	2.4
HM50	1.39	25	3040	570	69.6	4.4

† 原稿受理 平成 2 年 6 月 7 日 Received June 7, 1990

* 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto

** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto

Fig. 1. A jig for reversed tension and compression.

強化材は14プライ積層板で、繊維体積含有率は64%から70%であり、一方向ケブラ49強化材は13プライ積層板で、体積含有率は66%から72%であった。±45°斜交積層材は、HM50強化材、ケブラ49強化材ともに12層で、体積含有率は両積層板とも約70%であった。

試験片寸法は長さ190 mm、幅10 mm、厚さ2 mmであり、試験片の両端に厚さ1 mmのアルミニウムタブを接着した。標点間距離は70 mmである。用いた疲労試験機は島津引張圧縮疲労試験機(UF500型、容量4.9 kN)で応力繰返し速度16.7 Hz(一部試験は試験機容量9.8 kN、応力繰返し速度30 Hz)、応力比 R (=最小荷重/最大荷重)-1の両振疲労試験を行なった。この場合、座屈を防ぐためFig. 1に示すジグ(ASTM D695-85)を試験片に取り付け疲労試験を行なった。一部の試験片は80°純水中に約12ヶ月間保存し、吸水量がほぼ飽和状態に達したのち、水中で疲労試験を行なった。水中疲労試験の実施にあたっては、試験片に取り付けたジグにガーゼを巻き付け、室

Table II. Fatigue strength in water/Fatigue strength in air at $N=10^6$ ($f=16.7$ Hz).

Stress ratio (R)		0.06 ¹⁾²⁾	-1
Unidirectional	HM50	1.31*	0.94
	Kevlar 49	1.58*	0.86
Cross ply	HM50	0.82	0.61
	Kevlar 49	0.57	0.66

* $f=30$ Hz.

温(17~23°C)下で試験中常時上から水滴を滴下し、試験片の乾燥を防いだ。

3 実験結果

3・1 ±45°斜交積層材

Fig. 2に±45°斜交積層材の $R=-1$ の疲労試験のS-N線図を示す。HM50強化材、ケブラ49強化材の両方とも、空中(○と□)の方が水中(●と■)よりも疲労強度は大きく、すでに報告した $R=0.06$ の場合と同じ傾向を示した。 $N=10^6$ 回での水中/空中疲労強度比はHM50強化材が $R=0.06$ において0.82である他はすべて0.6前後であり(Table II)、斜交積層材では引張応力、圧縮応力下を問わず、水中疲労強度が空中よりも著しく低下することがわかる。

$N=10^6$ 回でのHM50強化材とケブラ49強化材の強度を比べると、空中では $R=0.06$ 、-1の両方ともケブラ49強化材の方がHM50強化材よりも強いが、水中では $R=0.06$ 、 $R=-1$ ともにケブラ49、HM50両強化材の $N=10^7$ 回強度はほぼ等しい。

3・2 0°一方向積層材

Fig. 3に0°一方向積層材の $R=-1$ におけるS-N線図を示すように、HM50、ケブラ49両強化材とも、空中の方が水中よりも疲労強度は大きい。これに対して、 $R=0.06$ 、 $f=30$ Hzにおいては、すでに報告したように、両強化材とも水中の方が空中よりも疲労強度が大きい¹⁾。 $N=10^6$ 回での水中/空中疲労強度比を

Fig. 2. S-N diagram of ±45° cross-ply composite.

Fig. 3. S-N diagram of 0° unidirectional composite.

Table II に合わせて示すように、両強化材とも、 $R = 0.06$ では 1.3~1.6 となり水中において大幅な強度上昇を示すのに対して、 $R = -1$ では 0.9 前後と小幅ながら強度低下を生じた。

HM50、ケブラ 49 両強化材の、繰返し数に伴う強度低下を比べると斜交積層材では、ほぼ平行して強度

が低下する。これに対して、一方向積層材では、空中、水中を問わずケブラ 49 強化材のほうが HM50 強化材よりも強度の低下割合が大きく（S-N 曲線の傾きが大きく）、繰返し数の小さい領域では前者の強度が後者を上回っているが、繰返し数の大きい領域では強度が逆転している。

3・3 SEM 観察と目視観察による損傷評価

破断した試験片について SEM 観察と目視観察を行ない、損傷の程度を評価した。

3・3・1 $\pm 45^\circ$ 斜交積層材の損傷 Fig. 4 に破断試験片の外観の一例を示す。各正面写真の下にその側面写真も併せて示す。片振引張応力下の破断試験片では破断部に明瞭な層間はく離面が現われたが、両振応力下ではいずれの試験片も破断部は押しつぶされ、塊を作るようにして周囲に広がっており、圧縮によって破断したことを示している。

Fig. 5 に HM50 強化材、Fig. 6 にケブラ 49 強化材

Fig. 4. Macroscopic feature of fractured specimens (Cross-ply, in water, $\sigma_{\max} = 40$ MPa). Fig. 5. Fracture surface of HM50 composite (Cross-ply, in water, $\sigma_{\max} = 30$ MPa).

Fig. 6. Fracture surface of Kevlar49 composite (Cross-ply, in water, $\sigma_{\max}=30$ MPa).

の破断部近傍の SEM 写真例を示す。ケブラ 49 強化材では繊維のスプリッティングが著しいのに対し、HM50 強化材ではそれほど著しくない。ケブラ 49 強化材では繊維は樹脂中に埋まっており、HM50 強化材

と比べると層間はく離が、より著しい。

3・3・2 0°一方向積層材の損傷 Fig. 7 に破断試験片の外観の一例を示す。すべての試験片は試験片の端部で破断した。HM50 強化材では負荷方向の縦割れ

Fig. 7. Macroscopic feature of fractured specimens (Unidirectional, in water).

Fig. 8. Fracture surface of HM50 composite (Unidirectional, $\sigma_{\max}=130$ MPa).

Fig. 9. Fracture surface of Kevlar49 composite (Unidirectional, $\sigma_{\max}=100$ MPa).

が破断部近傍に限られる傾向があるのに対し、ケブラ 49 強化材では試験片の全長に広がる傾向が見られた。

Fig. 8 に HM50 強化材, Fig. 9 にケブラ 49 強化材の破断部近傍の SEM 写真例を示す。HM50 強化材については、空中疲労では繊維が激しく損傷しているのに対し、水中疲労では繊維の損傷は少ない。一方、樹脂の劣化は水中疲労のほうが著しい。ケブラ 49 強化材の空中疲労では繊維のスプリットングが多く見られるのに対し、水中疲労ではそれほど顕著ではない。この場合、空中、水中疲労材とも繊維上へのマトリックスの付着はほとんど見られず、繊維-樹脂界面はく離が顕著である。またケブラ 49 強化材では破面に多くの樹脂の小片が観察された。

以上の結果をまとめて Table III ($\pm 45^\circ$ 斜交積層

材), Table IV (0° 一方向積層材) に示す。破面の特徴を 4 段階で評価 (0: なし, 1: 少しある, 2: 中程度, 3: 全面的) したもので、斜交積層材については層内破壊, 層間破壊, 繊維スプリットング, 一方向積層材についてはマトリックス劣化, 繊維-樹脂界面はく離, 繊維スプリットングに破面特徴を分類し, 片振引張応力下の結果も合わせて示した。^{1), 2)}

4 考 察

4・1 $\pm 45^\circ$ 斜交積層材

斜交積層材の $N=10^6$ 回水中/空中疲労強度比は $R=-1$ において 0.61~0.66, $R=0.06$ において 0.82~0.57 であり (Table II), 両振応力, 片振引張応力を問わずほぼ同様の強度低下を呈した。破壊様相について見ると, HM50 強化材の片振引張疲労では 100% 層

Table III. Distinctive feature of fracture surfaces of $\pm 45^\circ$ cross -ply composite.

		Intralaminar fracture		Interlaminar fracture		Fiber splitting	
Stress ratio (R)		-1	0.06 ²⁾	-1	0.06 ²⁾	-1	0.06 ²⁾
HM50	In air	1	0	2	3	0.5	0.5
	In water	1.5	0	1.5	3	0.5	1
Kevlar 49	In air	1	1	2	2	2	1.5
	In water	1	2	2	1	1	1

0: None, 1: A little, 2: More than half, 3: Predominant.

Table IV. Distinctive feature of fracture surfaces of 0° unidirectional composite.

		Matrix degradation		Interfacial debonding		Fiber splitting	
Stress ratio (R)		-1	0.06 ¹⁾	-1	0.06 ¹⁾	-1	0.06 ¹⁾
HM50	In air	0	0	2	1	2	0.5
	In water	3	3	3	2	0	2
Kevlar 49	In air	0	0	3	3	1	1
	In water	2	1	3	3	0.5	2

0: None, 1: A little, 2: More than half, 3: Predominant.

間破壊を生じていたのに対して、両振疲労では層内破壊が層間破壊とほぼ同程度生じていた。吸水による樹脂の延性化により、HM50 繊維が圧縮応力下で局部的にバックリングを生じて層内破壊を生じたものである。⁶⁾ すなわち、繊維/樹脂界面の吸水弱化による層間強度の低下と、HM50 繊維の局部バックリングが水中両振疲労強度低下の原因と考えられる。

一方、ケブラ 49 強化材の片振引張疲労では繊維/樹脂界面弱化による層内強度低下が水中強度低下の主因であったが、両振疲労ではこれに加うるにケブラ 49 繊維のバックリングによる層内強度低下が生じる。

4・2 0° 一方向積層材

一方向積層材の $N=10^\circ$ 回水中/空中疲労強度比は $R=-1$ において $0.86\sim 0.94$, $R=0.06$ において、 $1.31\sim 1.58$ であり、水中において、片振引張疲労強度が空中より増加しているが、これは樹脂が吸水することにより延性化し、繊維の局部的な再配列が引張応力下で可能となったことによる。¹⁾ 一方、水中両振疲労では樹脂の吸水による延性化が、圧縮応力下で強化繊維の局部的バックリングを生じるとともに、繊維/樹脂界面の弱化が加わって、樹脂損傷と界面はく離の促進による水中疲労強度の低下がもたらされる。一方向積層材の水中/空中疲労強度比の低下が斜交積層材と比べて小さいのは、樹脂の吸水による延性化が引張応力下で強化効果、圧縮応力下で弱化効果をもつことによる。

4・3 繊維スプリッティング

強化繊維のスプリッティング(引き裂け)についてみると、片振引張疲労下では、ケブラ 49 斜交積層材を除くと、繊維スプリッティングは水中においてより顕著である。一方、両振疲労下では積層構成によらず、常に水中における繊維スプリッティングは空中よりも減少するかあるいは同等であり、片振引張疲労と正反対の挙動が見られた。RH 100% 空気中における HM50 繊維とケブラ 49 繊維の平衡吸水量は、それぞれ 2.5%, 5% であり、繊維そのものの吸水は引張強さや弾性係数に顕著な影響を及ぼさない^{8),9)}とされている。しかし、上述の結果によれば、引張疲労応力下では吸水により繊維スプリッティングを生じて強度低下をもたらしている。なお、両振応力下で水中においてスプリッティングが減少する原因については、圧縮応力下における繊維のキンクバンド形成と関連しているかと

も考えられるが、不明である。

5 結 言

アラミド繊維強化エポキシ樹脂の 0° 一方向積層材と $\pm 45^\circ$ 斜交積層材の両振疲労に及ぼす吸水効果について検討し、以下の結論を得た。

(1) $\pm 45^\circ$ 斜交積層材の $N=10^\circ$ 回における水中/空中両振疲労強度比は $0.61\sim 0.66$ であり、水中において顕著な強度低下が生じた。繊維/樹脂界面弱化に加うるに、吸水樹脂の延性化により繊維が圧縮下で局部的バックリングを生じたことがその原因と考えられる。

(2) 0° 一方向積層材の $N=10^\circ$ 回における水中/空中両振疲労強度比は $0.86\sim 0.94$ であり、水中における強度低下は $\pm 45^\circ$ 積層材と比べると小さかった。強度低下の原因は $\pm 45^\circ$ 積層材と同様と考えられるが、 0° 積層材では樹脂の延性化が引張応力下で強化効果をもたらすため、強度低下が小さくなったものである。

(3) 両振応力下では積層構成によらず、水中における繊維スプリッティングは空中よりも減少し、吸水により繊維スプリッティングを生じて強度低下をもたらした片振引張応力下と正反対の挙動が見られた。

試験片作成にあたっては帝人(株)相戸勇三氏にご尽力いただいた。記して謝意を表する。

(平成 2 年 3 月 15 日 第 19 回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 駒井謙治郎, 城下莊平, M. V. Bruschke, 材料, **36**, 1395 (1987).
- 2) 駒井謙治郎, 城下莊平, J. Grenestedt, 材料, **38**, 1329 (1989).
- 3) C. E. Bakis and W. W. Stinchcomb, ASTM STP907, 314 (1986).
- 4) J. Morton, S. Kellas and S. M. Bishop, J. Composite Mat., **22**, 657 (1988).
- 5) T. Mohlin, A. F. Blom, L. A. Carlsson and A. I. Gustavson, ASTM STP 876, 168 (1988).
- 6) A. J. Baker and V. Balasundaram, Composites, **18**, 217 (1987).
- 7) 松嶋正道, 古田敏康, 相戸勇三, 第 24 回構造強度に関する講演会, p. 114 (1982) 航空学会, 機械学会共催
- 8) 帝人技術資料, TI-102/86. 1 (1).
- 9) M. Roylance, PhD. Thesis, MIT (1980).