ArFRP の引張と疲労における層間はく離 進展特性に及ぼす水環境効果[†]

駒 井 謙 治 郎* 箕 島 弘 二* 佐 田 安 史**

Influence of Water on Delamination Growth Behavior under Tensile and Fatigue Loading in Aramid/Epoxy Composites

by

Kenjiro KOMAI*, Kohji MINOSHIMA* and Yasushi SADA**

An investigation has been carried out concerning the influences of water absorption on the tensile and fatigue properties of two kinds of $(0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ)_{25}$ aramid fiber/epoxy composites, *i. e.*, Kevlar 49 and HM50 composites. The delamination growth behavior was quantitatively evaluated with a scanning acoustic microscope. The specimens used were dry and wet ones, which were respectively pre-conditioned in air and in water at 80°C for two months. Under a static tensile loading, for both wet and dry specimens, resin cracking and interfacial debonding in the weakest 90° ply were followed by the lowering of load carrying capacity of 90° and 45° plies, and the final fracture was caused through an increase in 0° ply stress. Resin cracking in wet specimens was observed at a lower stress level than in dry ones, because water absorption lowered the interfacial strength between fiber and matrix, *i. e.*, lowering of the interlaminar strength of laminates. Under a fatigue loading, compliance changes were divided into three regions, *i. e.*, Region I, II and II'. In the cases of dry specimens in air and wet specimens in air, compliance was kept constant in Region I and was increased in Region II. In the case of wet specimens in water, however, Region I was diminished and Region II started from the beginning of the fatigue test owing to the water absorption through the 90° ply cracking. The influence of water absorption on delamination growth behavior was also discussed based upon the observation of ply-to-ply delamination with a scanning acoustic microscope.

Key words : Composite material, Aramid/epoxy composite, Fracture, Tensile characteristics, Delamination, Fatigue, Compliance, Water absorption, Scanning acoustic microscope

1 緒 言

繊維強化樹脂複合材料の開発と普及には近年めざましいものがある。しかしながら、その破壊機構は環境に大きく左右され、水分がその機械的性質に大きな影響を与えることが指摘されている^{1)~4)}。また FRP の破壊形態としては、繊維破断、マトリックス破壊、界面はく離、層間はく離、繊維の引抜け等があるが、このような複雑な破壊過程を評価する方法として AE パラメータによる観察が有効である^{5)~7)}。また、筆者らは材料内部の損傷を観察し評価する方法として超音波顕微鏡が有用であることを報告している^{8)~9)}。

本研究では平面内の特性を等方化した擬似等方強化材をとりあげ、2種類のアラミド繊維強化樹脂基複合材料を用いて、静的引張試験と引張疲労試験を行い、その破壊機構に及ぼす水環境の影響を AE パラメータ解析と走査型超音波顕微鏡を用いた内部損傷観察か

ら総合的に検討した。

2 試験片および試験方法

供試材は、Kevlar 49 繊維 (デュボン)/エポコート 828 樹脂複合材料 (以下 Kevlar 49 強化材とする) と Technora 繊維 (帝人)/エポコート 828 樹脂複合材料 (以下 HM50 強化材とする) の 2 種類であり、それぞれの繊維の機械的性質を Table I に、積層構成、平均厚さ、および繊維体積含有率を Table II に、各積層板の機械的性質を Table III に示す。Table III における各数値は 3 本の試験片による平均値であり、()

Table I. Mechanical properties of the fibers.

Fiber	Density (Mg/m ³)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation (%)
Kevlar49	1.45	2790	127	2.4
HM50	1.39	3040	69.6	4.4

[†] 原稿受理 平成 4 年 8 月 6 日 Received Aug. 6, 1992

* 正 会 員 京都大学工学部機械工学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Dept. of Mech. Eng., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

** 三菱電機(株) 〒661 尼崎市塚本町, Mitsubishi Elect. Co., Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, 661

Table II. Stacking structure.

	Kevlar49 composite	HM50 composite
Stacking sequence	$(0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ)_{2S}$	
Fiber volume fraction	68%	63%
Average thickness	2.60 mm	2.48 mm

Table III. Mechanical properties of the composites.
Standard deviations are shown in parentheses.

	Kevlar49 composite		HM50 composite	
	A/A	W/A	A/A	W/A
Tensile strength (MPa)	358.0 (36.5)	327.5 (22.09)	396.4 (9.99)	385.9 (20.45)
Elongation at break (%)	2.15 (0.07)	1.90 (0.10)	3.19 (0.26)	3.31 (0.06)

内に標準偏差を示す。試験片は長さ 200 mm, 幅 10 mm の短冊型である。水中浸漬試験片は 80°C のイオン交換水中で約 2 ヶ月保持して加速吸水させ、飽和状態になったものを使用した。この場合の吸水量は Kevlar 49, HM50 両強化材とも約 1.3 wt. % である。

静的引張試験は空中放置材-空中引張試験（以下 A/A とする）と水中浸漬材の空中引張試験（以下 W/A とする）を行った。使用した試験機は、島津 AG-10TS 型オートグラフ（容量 100 kN）であり、引張速度は 1 mm/min に設定した。疲労試験は、空中放置材の空中疲労試験（以下 A/A とする）、水中浸漬材の空中疲労試験（以下 W/A とする）、水中浸漬材の水環境中疲労試験（以下 W/W とする）、空中放置材の水環境中疲労試験（以下 A/W とする）の 4 タイプを行った。水環境中における疲労試験は、試験片に脱脂綿を巻き、常にイオン交換水を供給することにより行った。使用した試験機は島津電気油圧式サーボ疲労試験機（容量 50 kN）である。試験条件は正弦波波形、応力比 $R=0.1$ 、荷重繰返し速度 $f=1$ Hz の荷重一定繰返し引張である。疲労試験においては、試験片に取付けたひずみゲージ式伸び計（島津 SG50-10 型）からの変位と、ロードセルからの引張荷重を用いて、パーソナルコンピュータ（HP 社 HP9000 シリーズモデル 310）によって 40 サイクル分の平均化処理を施したコンプライアンスを算出した。

静的引張試験においては 2 個の AE センサ（Physical Acoustics 社製 PICO 小型広帯域型、直径 4 mm）を 70 mm の間隔でシリコングリースとビニールテープで試験片に圧着し、AE 信号を検出した。AE 信号の計測と解析には、Physical Acoustics 社製 LOCAN（ディスク記憶容量 20 MB）を用いた。

試験片の内部層間はく離の観察には走査型超音波顕微鏡 SAM（オリンパス光学 UH3 型）を使用した。

送信波は 50 MHz のパルス波であり、ゲート幅は、目的の 1 層間のみの損傷情報を得る場合には 50 ns に、また、各層間の損傷情報の総和を得るときは 1600 ns に設定した。得られた原画像に対して、超音波顕微鏡付属のパーソナルコンピュータ（HP 社 HP Vectra）を用いて二値化処理を施し、はく離損傷部を取出し、層間はく離面積比（＝層間はく離部の面積/試験片面積）を算出した。

3 実験結果および考察

3.1 静的引張破壊過程

3.1.1 荷重-変位曲線と AE 特性 HM50 強化材の A/A と W/A 条件下の引張試験の荷重-変位曲線と AE イベント数変化を Fig. 1 に示す。また、Fig. 2, Fig. 3 にはそれぞれ Kevlar 49 強化材, HM50 強化材の W/A 引張試験における AE 振幅分布と AE 波の周波数に相当するカウント数/持続時間 (C/D 比) 分布を変位に対して 3 次元表示した結果を示す。W/A 試験においても、すでに報告した A/A 引張試験の場合と同様に、荷重-変位曲線上で矢印で示すように Knee が見られ、この Knee によって、A/A 引張試験、W/A 引張試験とも Fig. 1 に示す 4 領域に分割す

(a) A/A tensile test.

(b) W/A tensile test.

Fig. 1. Relation between load-displacement curve and change in AE event count rate of HM50 composite.

Fig. 2. Three-dimensional processing of AE parameter distribution against displacement in W/A tensile test of Kevlar 49 composite. (Total event=827)

ることができる。

HM50 強化材と Kevlar 49 強化材の引張破壊機構の相違と両強化材における水環境効果をまとめるとつぎのようである。

(1) HM50 強化材は Kevlar 49 強化材と比べて⁹⁾ A/A 試験において領域Ⅱ、領域Ⅲにおける AE 事象数が多く、また、A/A、W/A とともに、中振幅の AE や大 C/D 比の AE がみられる (Fig. 2, Fig. 3)。これは Table I からわかるように、HM50 繊維の弾性率が小さくしかも繊維の破断伸びが大きいため、Kevlar 49 強化材に比べて試験片の伸びが大きくなり、樹脂割れを生じやすいこと、および HM50 強化材の層間強度が小さいため、後述するように板厚中央部にあたる 8-9 (90°/90°) 層間に大きな層間はく離を生じて AE 信号が生じたためである。

(2) 総 AE 事象数を Table IV にまとめて示すように、両強化材とも総 AE 事象数は W/A 試験において減少する。これは樹脂が吸水することにより延性化し、成形時の残留応力や欠陥による応力集中が緩和される

Fig. 3. Three-dimensional processing of AE parameter distribution against displacement in W/A tensile test of HM50 composite. (Total event=400)

ことと、小振幅の AE 信号が減衰することによる。

(3) Knee 点における荷重と σ/σ_B 比を Table IV に示す。領域Ⅰ、Ⅱの境界を与える第1 Knee 点の σ/σ_B 比は吸水によりほとんど変化しないのに対して、領域Ⅱ、Ⅲの境界を与える第2 Knee 点は吸水により低下し、とくに Kevlar 49 強化材の第2 Knee 点の σ/σ_B の低下が顕著である。W/A 試験においても A/A 試験と同様に、第1 Knee 点を境として 90° 層で樹脂割れ、繊維/樹脂界面はく離を生じて 3-4 層間 (45°/90° 層間)、4-5 層間 (90°/0° 層間) がはく離し、続けて第2 Knee 点を境として 45° 層の層内破壊を生じて 2-3 層間 ($\pm 45^\circ$ 層間) の層間はく離へと進展し

Table IV. Characteristics of load-displacement curve and AE event counts.

		1st knee point		2nd knee point		Total AE events
		Load (N)	σ/σ_B	Load (N)	σ/σ_B	
Kevlar49 composite	A/A	2450	0.27	7105	0.77	1157
	W/A	2254	0.29	4214	0.53	827
HM50 composite	A/A	1960	0.21	5880	0.64	3256
	W/A	2254	0.21	5390	0.50	400

Fig. 4. Relation between ratio of delamination area and σ/σ_B of HM50 composite in tensile test.

てゆく。W/A 試験における第2 Knee 点荷重の低下は、高荷重下で吸水により樹脂、繊維/樹脂界面が劣化してより早い段階で45°層の層内損傷を生じたことを示している。

3・1・2 層間はく離の進展 HM50 強化材の層間はく離面積比と静的引張応力比 (σ/σ_B) の関係を Fig. 4 に示す。ここで、Allply とは、各層間はく離情報の総和を取出したものであり、図中の矢印は Fig. 1 において Knee が発生した静的引張応力比を示している。

(a) All ply delamination. White lines show the fronts of delaminated area between the 8th-9th (90°/90°) interply site.

HM50 強化材においても Kevlar 49 強化材と同様、Fig. 4 に示した第1 Knee 付近 (Fig. 1 の第1 Knee と対応) で、最弱層である90°層の繊維/樹脂界面のはく離および樹脂割れが生じて、隣接する層間のはく離がもたらされるが⁹⁾、3-4層間、4-5層間のはく離の程度は軽微であり、Fig. 4 に示した層間のはく離面積比曲線には顕著な変化は見られない。全層間のはく離面積比は第1 Knee 点より増加しているが、これはつぎ

(b) Delamination between the 1st-2nd interply site.

(c) Delamination between the 2nd-3rd interply site.

(d) Delamination between the 3rd-4th interply site.

(e) Delamination between the 4th-5th interply site.

Fig. 5. SAM photographs of HM50 composite in W/A tensile test ($P=8.82$ kN).

Fig. 6. Acoustic wave showing delamination between the 8th-9th (90°/90°) interply site in tensile test of HM50 composite.

に述べるように、中央8-9 (90°/90°)層間のはく離が重畳しているためである。第2 Knee 付近で3-4層間、4-5層間の層間のはく離が進展し始めるが、これはすでに生じている90°層の層内損傷に加うるに、45°層の層内損傷が3-4層内の層間のはく離を引起こしたものである。

領域Ⅲにおける各層間および全層間のはく離写真をFig. 5に示すように、HM50強化材においてはKevlar 49強化材と異なり、3-4層間、4-5層間の層間のはく離に加うるに、Fig. 5(a)白線部で示す8-9層間のはく離が観察された。矢印位置における超音波波形をFig. 6に示すように、白線部が8-9層間のはく離によることは明らかである。HM50強化材は層間強度が小さく、層間引張応力が最大になる8-9層間で大きな層間のはく離が生じたものである。

3・2 疲労特性

3・2・1 S-N 曲線 Kevlar 49強化材およびHM50強化材のA/A疲労試験、W/Wの疲労試験のS-N曲線をFig. 7に示す。両強化材ともW/W疲労試験のS-N曲線の傾きはA/Aより小さくなっている。最大荷重が大きい場合、W/W疲労寿命が短くなるのは最大荷重が大きいとき層間のはく離が促進され、そのはく離を通じて試験片内部への吸水を生じて、疲労試験中に荷重負担層である0°層の劣化が進行することによる。一方、低荷重下では層間のはく離進展が小さく、繰返し応力下における層間のはく離部を介しての試験片

Fig. 7. S-N diagram.

内部への吸水が減少し、逆に事前吸水による樹脂の延性化が、0°層の繊維の再配列と局所的な応力集中の緩和をもたらして、0°層の疲労強度を上昇させる効果が現われて、疲労寿命は長くなる。

図中の細い一点鎖線、細い破線は同一素材の約2年前に得られたA/A S-N曲線である。⁹⁾ 今回行ったA-A S-N曲線と2年前のS-N曲線を比較してみると、HM50強化材の疲労強度は2年前のものと比べてほとんど変化していない一方、Kevlar 49強化材の疲労強度は2年前に比べて低下している。筆者らは、FRPを長期間室内空中に保管するとき、大気中の水分を自然吸水して、経年劣化を起こすことを観察しているが、¹²⁾ 本実験で用いたKevlar 49強化材の場合にも同様の結果となった。

3・2・2 コンプライアンス変化 疲労試験中に測定したコンプライアンスを疲労試験開始時のコンプライアンスで割って正規化した正規化コンプライアンス(以下簡単のためコンプライアンスと呼ぶ)の応力繰返しに伴う変化をFig. 8(a) (Kevlar 49強化材)、(b) (HM50強化材)に示す。これより、Kevlar 49強化材、HM50強化材のいずれもA/A、W/Aでは、コンプライアンス変化はコンプライアンスがほぼ一定となる領域Ⅰ、コンプライアンスが増大する領域Ⅱの2つに分

(a) Kevlar 49 composite.

(b) HM50 composite.

Fig. 8. Relation between normalized compliance and number of cycles in fatigue test.

割することができるのに対して, W/W ではコンプライアンス一定の領域Ⅰは存在せず, 応力繰返しの初期よりコンプライアンスが漸増する領域Ⅱが現われ, 領域Ⅱは疲労寿命の後半でコンプライアンスが激増する領域Ⅱ'へと変化する. Kevlar 49 強化材では, A/W 試験を行ったが, この場合は疲労負荷の初期に領域Ⅰが現れたのち, 続いて領域Ⅱ, Ⅱ'が現れ, A/A, W/A と W/W の両者の特徴を有している.

A/W, W/W の領域Ⅱにおけるコンプライアンスの上昇は, 引張荷重のほとんどを負担している 0° 層が繰返し応力下の吸水によって疲労初期より損傷を受けたためである. 一方, W/A では A/A の場合と同様に, コンプライアンスが一定値を保つ領域Ⅰが観察された. これより, 疲労前の事前吸水は試験片を劣化させるものの, その効果は小さいといえる. A/A, A/W, W/W においてはコンプライアンスが上昇する領域Ⅱ, Ⅱ'が観察され, 両強化材とも試験片表面に縦割れがいくつも生じはじめたことより, この領域では繰返し応力によって, 0° 層が損傷を受けているものと考えられる.

Kevlar 49 強化材の場合, A/A の領域Ⅱ, A/W, W/W の領域Ⅱ'のコンプライアンス変化は, ともに同程度の勾配で増大している. 一方, HM50 強化材の場合, そのコンプライアンス上昇は, Kevlar 49 強化材ほど急激なものではなく, A/A, W/A の領域Ⅱの勾配は W/W の領域Ⅱ'の勾配より緩やかである. 0° 一方向強化材の場合, HM50 繊維の弾性率が小さく, Kevlar 49 繊維に比べて伸び易い材料であるため, 繊維/マトリックス間の応力繰返しに伴う荷重の再配分が容易になり, 比較的均一な応力分布状態になるため損傷が漸増的に起こるが, 擬似等方強化材においても 0° 層の破壊が Kevlar 49 強化材に比べ緩やかであり, また, HM50 強化材では領域Ⅱ, Ⅱ'においても繰返し応力下における吸水効果の影響が W/W で大きく現れたものである.

3・2・3 層間はく離進展特性 HM50 強化材の全層間はく離面積比とコンプライアンスの関係を Fig. 9 に示す. W/A では事前吸水しているにもかかわらず, A/A と同様, 疲労層間はく離が進展してもコンプライアンスが変化しない領域Ⅰと層間はく離面積比とコンプライアンスが 1:1 で対応する領域Ⅱよりなる. 一方, W/W では第 1 回目の層間はく離測定繰返し数 ($n=10^3$) ですでに領域Ⅱに入り, 領域Ⅱ'ではもはや層間はく離面積比は 90~95% と飽和して Fig. 9 上では水平部分を構成する.

繰返し応力が空中で作用する A/A, W/A と, 繰返し応力が水中で作用する W/W の相違は, ① 領域Ⅱにおいて同一はく離面積比であっても W/W において

Fig. 9. Relation between ratio of delamination area and compliance of HM50 composite.

コンプライアンスが大きく, 0° 層の吸水による劣化が著しいこと, ② W/W における領域Ⅱ'では層間はく離面積比は飽和しているにもかかわらず, 0° 層の層内破壊が進んでコンプライアンスが上昇していることにある.

HM50 強化材の W/A, W/W における全層間, 2-3 層間, 3-4 層間のはく離面積比と応力繰返し数の関係をそれぞれ Fig. 10, Fig. 11 に示す. W/A においては

Fig. 10. Relation between ratio of delamination area and number of cycles of HM50 composite in W/A fatigue test ($\sigma_{\max}/\sigma_B=70\%$).

Fig. 11. Relation between ratio of delamination area and number of cycles of HM50 composite in W/W fatigue test ($\sigma_{\max}/\sigma_B=70\%$).

Fig. 12. SAM photograph of HM50 composite in W/W fatigue test showing the edge delamination between the 4th~5th interply site ($\sigma_{\max}/\sigma_B=80\%$, $n=1.0 \times 10^3$).

Fig. 13. Acoustic wave at the site shown by the arrow in Fig. 12.

すでに報告した A/A⁹⁾と同様、2-3層間層間は離が3-4層間のそれと同等かあるいは先行する形で進行するのに対して、W/Wでは常に3-4層間の層間は離が2-3層間のそれを上回っている。4-5層間は離はそれより上層の層間は離により正確な離面積は求められないが、Fig. 12にHM50強化材のW/W条件下のSAM写真と図中の矢印部分の超音波波形をFig. 13に示すように、白化度の小さい矢印部分においても4-5層間は離が存在し、端面よりほぼ平行に4-5層間の層間は離が生じている。この場合、90°層の層内損傷を通じて試験片内部に侵入した水が3-4層間、4-5層間の層間は離をもたらしただものである。なお、A/A、W/A、W/Wいずれの条件においても1-2層間の層間は離はほとんど観察されなかった。

4 結 言

Kevlar 49, HM50の二種類のアラミド繊維で強化されたエポキシ樹脂複合材料(0°/±45°/90°)_{2s}積層材を用いて、静的引張試験と引張疲労試験を実施し、破壊機構に及ぼす水環境効果について、AE波解析、超音波顕微鏡による内部損傷観察を行い、検討を加えた。

(1) 静的引張試験において、水中浸漬材と空中放置材との間に破壊過程の違いは見られない。この場合、最弱層の90°層で界面は離、樹脂割れが生じ、90°層の荷重分担能力が低下し、つぎに45°層の層内損傷が引き起こされ、45°層の荷重分担能力が低下する。最後に0°層の分担荷重が上昇して最終破断へと至る。またKevlar 49強化材とHM50強化材の間でも破壊過程の本質的な差は見られない。

(2) 静的引張試験における各層間のはく離進展特性は荷重-変位曲線のKneeとよく対応し、水中浸漬材、空中放置材とも、2つ目のKneeに呼応して-45°/90°層間は離面積が増加する。またHM50では1つ目のKneeに呼応して90°/90°の層間は離が観察される。

(3) 水中浸漬材の水環境疲労では、空中放置材の空中疲労に比べてS-N曲線の傾きが小さい。水中浸漬材において、最大荷重が大きい場合、繰返し応力下の吸水による劣化の影響が大きい。低荷重になると繰返し応力下の吸水の影響が小さくなり、逆に吸水による樹脂の延性化によって局部的な応力集中が緩和されるためである。

(4) Kevlar 49強化材は空中に放置して保存していると、大気中の水分を自然吸水し、経年劣化をおこす。一方、HM50強化材は2年間放置しても疲労寿命はほとんど変化しない。

(5) 水中疲労試験においては、コンプライアンスが一定となる領域Ⅰは存在せず、疲労初期よりコンプライアンスが漸増する領域Ⅱが始まり、コンプライアンスが急激に上昇する領域Ⅱ'を経て最終破壊に至る。領域Ⅰの消滅は疲労初期より、繰返し応力下の吸水被害が生じることを意味する。

(6) 繰返し応力下においては、90°層内損傷を通じて試験片内部に侵入した水が、-45°/90°層間、90°/0°層間の層間強度を低下させ層間は離を進展させるとともに、0°層の繊維/マトリックス界面を劣化させ、0°層の強度を低下させて、A/W、W/W疲労強度の低下をもたらす。

参 考 文 献

- 1) 駒井謙治郎, 城下莊平, M. V. Bruschke, 材料, **36**, 1396 (1987).
- 2) 駒井謙治郎, 城下莊平, 木下 定, J. Grenestedt, 材料, **38**, 1329 (1989).
- 3) 駒井謙治郎, 城下莊平, 木下 定, 材料, **40**, 341 (1991).
- 4) A. C. Garg, Engng. Fract. Mech., **29**, 127 (1988).
- 5) 鈴木 恵, 伊村 真, 岩本正治, 自念栄, 藤原照彦, 日本機械学会論文集, A-55, 135 (1989).
- 6) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 渋谷豊茂, 日本機械学会論文集, A-56, 1021 (1990).
- 7) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 渋谷豊茂, 日本機械学会論文集, A-56, 1792 (1990).
- 8) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 木下 定, 小川浩基, 黒田彰夫, 材料, **39**, 271 (1990).
- 9) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 木下 定, 中野守人, 植松美彦, 日本機械学会論文集, A-58, 206 (1992).
- 10) 帝人技術資料, TI-102/86, 1 (1).
- 11) A. S. D. Wang, M. Slomiana, R. B. Bucinell, ASTM STP 876, 135 (1985).
- 12) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 西川幸一, 日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演前刷集, 59 (1992).