酸応力環境下における GFRP 織物積層板の応力腐食割れ[†]

川 田 宏 之* 上 野 博 則** 小 野 寺 一 浩**

Stress Corrosion Cracking of Woven GFRP Laminates under Acid Stress Environment

by

Hiroyuki KAWADA*, Hironori UENO** and Kazuhiro ONODERA**

This paper presents stress corrosion cracking (SCC) of woven GFRP laminates under an acid stress environment. The threshold stress intensity factor K_{ISCC} for the stress corrosion cracking was determined by cumulative stress decrement tests. Based on a fractographic observation, it is found that the progression of corrosion at the weft fiber strand and matrix crack leads to the crack propagation of the warp fiber strand and that the fracture surfaces at each crack propagation rate are different due to the combined effect of chemical reaction and stress state. The crack propagation rate is possible to be estimated from a microscopic fracture model of the warp fiber strand. The crack propagation rate calculated by using this model agrees with the experimental value. It is confirmed that the proposed model is appropriate for evaluating the crack propagation rate of GFRP in acid stress environment.

Key words : Stress corrosion cracking, K_{ISCC} , GFRP, Crack propagation rate, Simulation

1 緒 言

ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は金属に比べて優れた耐食性を有するため、近年化学プラントのタンクや配管等での利用が広まっているが、これら特殊環境下において使用する際、材料の信頼性ならびに健全性を確保する意味で、材料残存寿命の推定およびその破壊機構の解明は重要である。

このような観点から、従来より酸応力環境下における GFRP の力学的挙動について盛んに研究が行われてきた。D. Hull ら、藤井らは GFRP の応力腐食割れに関して実験的側面から系統的な研究を行い、破壊メカニズムの提案を行っている^{1)~3)}。また Friedrich らは広範な酸環境下における応力腐食割れ試験を行い、応力拡大係数とき裂進展速度の関係において Paris 則が適用できることを確認している⁴⁾。一方、シミュレーションの分野に関しては、関根らが応力腐食割れをミラーゾーン形成という幾何学的モデルを用いて表現し、き裂進展速度の算出を試みているなど、本材料における破壊機構が次第に明らかになりつつある^{5)~8)}。しかしながら実用的な織物積層板については、破壊機構の複雑さから、その解明はあまり行われていないのが現状である。また工学設計上重要と思われる、き裂進展下限界応力拡大係数 (K_{ISCC}) についての報告例は少なく、また環境条件が K_{ISCC} に及ぼす影響など、解決していない課題も多い。

そこで本研究では酸応力腐食環境中での GFRP 織物積層板のき裂進展挙動とその破壊機構を調査するため、荷重漸減法¹⁰⁾による応力腐食割れ試験を行い、 K_{ISCC} の定量化と破壊機構の解明を行う。また破壊メカニズムを基

礎とした数値計算モデルを提案し、き裂進展速度の推定を行う。

2 供試材および試験方法

2・1 試験片

本研究で用いた供試材は、母材としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂、強化材には平織り E-ガラスクロスを用い、ハンドレイアップ法にて作成した。積層数は 24 とした。また、繊維体積含有率は約 32 % である。この積層板を WOL 型試験片に機械加工した。試験片形状を Fig. 1 に示す。

2・2 酸環境下における荷重漸減試験

試験方法は、特に低応力拡大係数域を重点的に観察する必要から、荷重漸減法を採用し、Table I に示す環境条件にて試験を行った。き裂進展速度は安定成長領域に

Fig. 1. Specimen.

Table I. Environmental condition.

Temperature K	303, 313, 323
Concentration of HCl mol/l	1.0, 2.0, 3.0

[†] 原稿受理 平成 8 年 7 月 15 日 Received July 15, 1996

* 正 会 員 早稲田大学理工学部機械工学科 〒169 東京都新宿区大久保, Dept. of Mech. Eng., Waseda Univ., Shinjuku-ku, Tokyo, 169

** 早稲田大学大学院 〒169 東京都新宿区大久保, Graduate Student, Waseda Univ., Shinjuku-ku, Tokyo, 169

おけるき裂長さを読取顕微鏡にて直接測定し算出した。また、応力拡大係数については、有限要素法により直交異方性を考慮した形状補正係数を求め、それを用いて算出した⁹⁾。

3 試験結果

3・1 荷重漸減試験結果

巨視的き裂進展挙動は遷移点を有し、Paris 則に沿う定常き裂進展域と、 K_{Isc} への漸近領域である低応力拡大係数域へと大別できる。また、低応力拡大係数域では、定常き裂進展域においてあまり見られなかった濃度の影響が顕著に現れている (Fig. 2)。

次に K_{Isc} について考える。 K_{Isc} は試験片によって多少ばらつきを有し、また織り構造の影響から低応力拡大係数域においてき裂進展速度が振動する現象が見られる。したがって、その特定は非常に困難である。そこで本研究の範囲においては、き裂進展速度が 10^{-9} m/s に達したときの応力拡大係数をもってき裂進展下限界と定めることにする。これにより、定性的な傾向として K_{Isc} の環境依存性が確認される (Fig. 3)。また温度、濃度の各パラメータの増加に伴って K_{Isc} は低下し、一定値に収束する傾向を見せる。長時間の湿環境下試験ではエポキシ樹脂の吸水などによる環境劣化が問題となるが、今回行った試験では、これらは顕著には確認されなかった。このことから本材料の応力腐食割れにおけるき裂進展挙動は、ガラス繊維の応力腐食割れがマトリクス of ぜい性破壊を引き起こし、これにより酸の拡散が生じてき裂が進展する破壊機構の繰返しによるものが主であると考えられる。したがって、ガラス繊維が破断してもマトリクスに割れを生じない程度の応力条件であるならば、酸の拡散が起こらないために、結果としてき裂は進展しないことになる。本研究の範囲では、 K_{Isc} 値に及ぼす温度や濃度の影響が小さくなっていく傾向が分かるが、さらに広範囲の環境条件での試験を行わなければ、環境条件に依存しない値としての K_{Isc} 値が存在することは結論できないと考える。

Fig. 2. Relation between stress intensity factor and crack propagation rate.

Fig. 3. K_{Isc} for various environments.

3・2 ガラス繊維の破壊様相

定常き裂進展域においては、縦繊維束内のガラス繊維に応力腐食割れ特有の破面が観察される。具体的には、酸による腐食を示すミラーゾーン、不安定破壊を示すハックルがそれぞれ観察される。また、繊維周囲のマトリクスにはハックルに連続してリバーラインが観察され、樹脂がぜい性破壊したことが推測される (Fig. 4(a))。これに対して K_{Isc} 近傍においてはハックルやリバーラインは観察されず、代わって繊維間のマトリクスにポリゴナルラインが観察される (Fig. 4(c))。定常き裂進展域と低応力拡大係数域の遷移点付近では、両者の中間的な破壊様相を呈している (Fig. 4(b))。また破面の状態から、定常き裂進展域においては、ガラス繊維の破断によって繊維周囲のマトリクスに割れを生じ、酸の拡散経路が確保されるが、低応力拡大係数域では、マトリクスがガラス繊維破断時に損傷を殆ど受けて、酸の拡散経路がすぐには確保されないといったことも推察できる。このように、応力拡大係数の変化とともに微視的破壊機構が遷移し、巨視的き裂進展挙動の変化に直接的に影響していることが分かった。

3・3 縦繊維束の破壊様相

織物積層板の場合、大部分の縦繊維束は横繊維束に隣

Fig. 4. Fracture surfaces of warp fibers and matrix.

接し、片方がマトリクスに接する配置となっている。繊維束単位での破壊様相については次のように考えられる。まず縦繊維束前縁にマトリクス割れを段階的に生じ、また横繊維束からの界面先行腐食も受け、酸に露出したガラス繊維から順に応力腐食割れを起こす。マトリクス割れの先行については、Fig. 5(a)に見られる、曲線状の破面パターンの存在から推測できる。また、応力拡大係数の増加に伴ってこの破面パターンは観察されなくなり、無秩序な破面を呈する (Fig. 5(b))。このことは破壊形態が腐食依存から応力依存へと遷移したことを示している。縦繊維束の中には、繊維束の片方が樹脂リッチ部となっている配置もある。このような場合はマトリクス割れの先行が顕著に現れ、早期に繊維束の片側全面に腐食を受けることから、Fig. 5(c)に示すような破面を呈するものと考えられる。

4 破壊形態のモデル化

実験より得られた破壊機構を基礎として、数値計算モデルに導くための定量化モデルを提案する。定常き裂進展域では、マトリクスはぜい性破壊すると考えられるため、ガラス繊維の応力腐食割れがき裂進展に関して支配的な因子となっている。したがって、縦繊維束内の個々

のガラス単繊維の破断時間の総和が算出できれば、ガラス単繊維の腐食モデルを基盤としてき裂進展速度の推定ができることになる。破壊のモデル化においては、ガラス単繊維の腐食モデルと、縦繊維束の腐食定量化モデルを考えなければならない。前章でも述べたように、大部分の縦繊維束はマトリクスと横繊維束に隣接しており、大局的にはマトリクス側からの初期腐食によるものである。横繊維束-マトリクス界面も酸の拡散経路の一つとしてあげられる。しかし繊維積層板では応力の殆どをき裂に垂直な縦繊維束が支えていると考えられるため、マトリクス側からの応力腐食割れが進展しなければき裂が開口せず、横繊維束からの酸の腐食はマトリクス側ほど顕著ではないと思われる。これらを考慮して、初期腐食領域をマトリクス側と横繊維束側両方に Fig. 6 に示すような形で与えることとする。

4・1 ガラス繊維の定量化モデル

まず、ガラス繊維の定量化モデルについて考える。Charles and Hillig¹¹⁾らの研究によれば、化学反応速度は応力レベルに依存し、本来化学反応に必要なエネルギーよりも低いエネルギーで反応が進むことを指摘している。したがって、ガラス繊維の応力腐食割れにおける化学反応速度には化学反応と力学的因子双方を考慮しなければならない。この場合、反応速度は式 (1) に示すような Arrhenius 型の式で表現できる。

$$k = D \exp\left(-\frac{E - \alpha K_I}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 k は反応速度定数、 D は頻度因子、 E は活性化エネルギー¹²⁾、 α は定数¹³⁾、 K_I は応力拡大係数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。さらに、反応速度をき裂進展速度と見なせば、反応速度は反応速度定数と濃度の積で表されるので以下の式が成立する。

$$\frac{da}{dt} = C_E D \exp\left(-\frac{E - \alpha K_I}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 C_E は濃度である。

走査型電子顕微鏡による観察では、ガラス繊維の殆どの破面にミラーゾーンが確認された。これらは、き裂が初期欠陥を起点に成長した場合に見られ、ガラス繊維に対しても Jaras¹⁴⁾らが行っているようにこのような破面を形成する。したがって、必ずしも応力腐食割れ特有の破面ではないが、ガラス繊維は化学反応すること、応力値が高い場合に腐食反応が活発化することなどを考えると、ミラーゾーンは、製造時に生じる初期欠陥から、化学的因子と力学的因子の複合作用により形成されるものと考

Fig. 5. Fracture surfaces of warp fiber strand.

Fig. 6. Qualitative fracture model of warp fiber strand.

Fig. 7. Corrosion model of single fiber.

えられる。これらを踏まえ、ガラス単繊維を Fig. 7 のようにモデル化する。これは、ガラス繊維に製造工程上生じている初期欠陥を意図的に設け、ここを起点としてミラーゾーンが成長し、破断に至る過程を考慮したモデルである⁵⁾⁻⁹⁾。このミラーゾーンの成長段階において式(2)を採用する。この式を積分することによりガラス繊維の破断時間が求められる。Fig. 7 のようにモデル化した場合の応力拡大係数は式(3)で表される¹⁵⁾。

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} f_1(a)$$

$$f_1(a) = 1.12 + \left(\frac{0.30}{d} - \frac{1.85}{r} \right) a - \left(\frac{6.63}{d^2} - \frac{10.25}{rd} \right) a^2 + \left(\frac{23.13}{d^3} - \frac{18.75}{rd^2} \right) a^3 \quad (3)$$

ただし、 $0 \leq a/d \leq 0.6$ のとき、 $R \geq 0.75d$

ここで、 σ は一様断面での応力、 d は繊維直径、 r はき裂前縁での曲率半径（ミラーゾーンの曲率半径）、 a はき裂長さ（ミラーゾーン長さ）である。ゆえに式(2)を積分すると、

$$t_f = \frac{1}{C_E D} \int_{a_0}^{a_c} \exp\left(\frac{E - a K_I}{RT}\right) da \quad (4)$$

となり、 t_f はガラス単繊維の破断時間、 a_c はガラス繊維が破断したときのミラーゾーン長さ、 a_0 は初期欠陥である。ここで a_c の決定については、我々の過去の調査結果からミラーゾーン半径がこの範囲より小さい段階で破断に至っていることが分かっているため、 a_c を有効範囲内最大の $6 \mu\text{m}$ に設定した。なお、このモデルで用いた各定数は Table II のとおりである。

Table II. Parameter of single E-glass fiber.

Frequency factor D 1/mol sec	1.65×10^{12}
Activation energy E J/mol	1.25×10^5
Constant for conversion of dimension a mks unit	0.167
Gas constant R J/mol K	8.31
Fiber diameter d μm	10.0
Mirror zone curvature radius r μm	10.0
Initial flaw a_0 μm	0.6

4・2 縦繊維束の定量化モデル

次に縦繊維束の定量化モデルを考える。縦繊維束全体の形状をだ円にて近似する。この結果長軸長は $580 \mu\text{m}$ 、短軸長は $158 \mu\text{m}$ であり、これは実際の繊維束とほぼ一致している。また GFRP の成形は、ハンドレイアップ法による積層によるので、繊維は六方配列とするのが妥

Fig. 8. Quantitative fracture model of warp fiber strand.

Fig. 9. Rediptribution of stress and corrosion.

当と考えられる。この結果総繊維本数は 659 本となった (Fig. 8)。

4・3 縦繊維束内の応力、腐食領域の再分配

初期の縦繊維束内の応力は、縦繊維束の長軸前縁部にき裂があるものとして有限要素法による解析結果をもとに定める。供試材は繊維積層板であり、織り構造を考慮した応力場を求める必要があるが、マトリクスの剛性が繊維に比して非常に低いこと、横繊維束およびマトリクスに先行腐食域が存在することなどを考慮し、き裂先端にかかる応力はき裂進展に垂直な繊維がその殆どを支えているものとした。繊維破断に伴う応力の再分配に関しては、繊維束内の応力は当該繊維束内にすべて配分するものとし、ガラス繊維破断に伴う応力集中は、末益らが提案している応力再分配法¹⁶⁾を用いた。また腐食領域については、破断した繊維に隣接する繊維にのみ分配することとした (Fig. 9)。

4・4 数値計算アルゴリズム

数値計算アルゴリズムについて述べる。まず、初期ステージにて応力および腐食領域の設定をし、応力腐食割れステージでは、腐食しているすべてのガラス繊維に対して破断時間の計算を行い、その中で破断時間が最小のガラス繊維を破断させ、応力および腐食領域を再分配する。これを、縦繊維束内のすべてのガラス繊維が破断するまで繰り返す (Fig. 10)。

5 シミュレーション結果とその検討

5・1 巨視的き裂進展速度

前述のモデルを用いて算出した、応力拡大係数とき裂進展速度の関係を Fig. 11 に示す。定常き裂進展域において実験値と解析値は良い一致を見ている。温度、濃度の上昇に伴ってき裂進展速度が上昇していく様子が表現されており、このことから本モデルの妥当性およびき裂進展速度の推定に対する有効性が確認された。低応力拡大係数域において実験値と解析値の差異が次第に大きく

Fig. 10. Flow chart for numerical calculation.

なっていくが、これは、今回用いた数値計算モデルでは定常き裂進展領域におけるミラーゾーンの破断時間をもとにき裂進展速度を算出しているため、第3章で指摘した、微視的破壊機構の遷移による酸の拡散状況の変化を考慮していないためと考えられる。

5・2 縦繊維束の破壊過程

本モデルを用いたき裂進展シミュレーション結果をFig. 12(a)~(c)に示し、それぞれについて検討を行う。まず、Fig. 12(a)は、 $K_I = 4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の場合であるが、初期腐食領域の影響を受け、繊維束を取り巻くような形でき裂が進展していく様子が分かる。これは実際の破面で見られるような曲線状の破面パターンと一致しており、実験結果とよく適合している。次に $K_I = 6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の場合は、初期腐食領域を同様に与えたに

Fig. 11. Crack propagation rate for various environments.

もかわらず、応力依存の破壊が起こっている (Fig. 12(b)). $K_I = 4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の場合と比較して、破壊がき裂の進展方向に対して垂直を保ったまま進展していく様子が読み取れる。これは、実験において、Fig. 5(a)で見られたような破面パターンが現れなくなり、無秩序に破壊が進行していく (Fig. 5(b)) ことと対応していると考えられる。また、Fig. 5(c)に示したような、樹脂リッチ部における破壊を表現するため、縦繊維束の片側全面に初期腐食領域を設けた場合、そのシミュレーション結果はFig. 12(c)のようになり、これも実験で得られた破面の状態と良く一致している。縦繊維束の破壊シミュレーションに関しては、いずれの場合も縦繊維束の破壊過程をよく再現できている。

6 結 言

K_{ISCC} の存在が確認され、その環境依存性が明らかとなった。また、定常き裂進展域と低応力拡大係数域では、

Fig. 12. Fracture process of warp fiber strand.

微視的破壊機構に差異が確認され、酸の拡散状況に変化が見られた。

定常き裂進展域では、ガラス繊維の応力腐食割れが支配的であり、これを基本とした数値解析モデルが有効であると考え。このモデルによりき裂進展速度を算出した結果、実験値と良い一致を見た。また、縦繊維束の破壊過程シミュレーションにおいても実験結果をよく再現でき、本モデルの妥当性、有効性が示された。

おわりに、本研究の一部は早稲田大学特定課題研究助成費によるものであることを記し、感謝の意を表す。

(平成8年3月19日 日本材料学会第25回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) J. N. Price and D. Hull, J. Mater. Sci., **18**, 2798 (1983).
- 2) J. N. Prince and D. Hull, Comp. Sci. Technol., **28**, 193 (1987).
- 3) 藤井普通, 京都工芸繊維大学学位論文 (1994).
- 4) K. Friedrich, J. Mater. Sci., **16**, 3292 (1981).
- 5) 関根英樹, 宮永俊明, 材料, **39**, 737 (1990).
- 6) 関根英樹, 宮永俊明, 材料, **39**, 1545 (1990).
- 7) 関根英樹, 宮永俊明, 材料, **41**, 1132 (1992).
- 8) H. Sekine, H. Fukunaga and N. Hu, 日本機械学会第71期通常総会講演会講演論文集(I) (1994).
- 9) 川田宏之, 岡田晃佳, 上野博則, 林 郁彦, 日本機械学会論文集, A-**61**, 2566 (1995).
- 10) ASTM E647-93.
- 11) W. B. Hillig and R. J. Charles, "High-Strength Materials", Ed. by V. F. Zackey, 682 (1965) John Wiley & Sons, Inc..
- 12) T. Chuang and R. Fuller, Jr., J. Am. Ceram. Soc., **75**, 540 (1992).
- 13) S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, J. Am. Ceram. Soc., **53**, 540 (1970).
- 14) A. C. Jaras and B. J. Norman, J. Mater. Sci., **18**, 2459 (1983).
- 15) 木内 晃, 青木 満, 小林真人, 池田一夫, 鉄と鋼, 第68年, 第13号, 1830 (1982).
- 16) H. Suemasu, Trans. JSCM, **8**, No. 1/2, 29 (1982).