AE 法による AFRP のホット・ウェット特性の解明*

宗 宮 詮^{*1}, 浅 野 哲^{*2}Properties of AFRP in Hot-Wet Environmental Exposure
by Acoustic Emission Method

Satoshi SOMIYA and Tetsu ASANO

It is well known that Aramid Fiber Reinforced Plastic (AFRP) is degraded by hot and wet environment. Environmental influence on tensile fracture mechanisms of $[0/+45/-45/90]_s$ AFRP was investigated using microscope and acoustic emission method. Specimens were immersed in pure water at 80 degrees centigrade for 320 days. Water absorption, accelerated by high temperature, reduced interfacial strength, degradation of resin and fiber, also causing occurrence of the edge delamination. Relation between fracture phenomena and the frequency distribution was investigated. On unidirectional reinforced material, fiber debonding around fibers was found, and occurred a peak at 150 kHz, from initial fracture to final fracture. But for the used material, peak effect of edge delamination at $90^\circ/90^\circ$ interlaminar of $[0/+45/-45/90]_s$ was observed at 60 kHz. It was possible to conclude that the variations of fracture mechanisms caused by water absorption were direct relation with the variation of fracture sound frequency distribution between virgin and immersed material.

Key Words: Acoustic Emission, AFRP, Frequency Distribution, Delamination, Hot and Wet Environment

1. 結 言

繊維強化プラスチックが使用される環境が年々過酷な状況に置かれるようになってきている中、過酷環境下での安全性と高い信頼性が要求されるようになった。そのため高次構造部材料としてより有効に広く用いられるために、構成素材であるマトリックス樹脂と強化繊維、および樹脂/繊維界面の劣化を促進させる環境因子の影響について詳細に把握することが必要不可欠である。アラミド繊維強化プラスチック (AFRP) の場合その機械的性質は、水分、温度等環境によって大きな影響を受けることはよく知られている。特に、機械的性質と引張強度に及ぼす環境効果については、いくつかの報告がなされている⁽¹⁾⁽²⁾。また、AFRPの破壊機構の解明方法として AE 周波数分布解析が有効であることも明らかにされている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。そこで、本研究では擬似等方性アラミド繊維強化プラスチックを用いて、静的引張試験を行い、その破壊機構に及ぼす長期ホット・ウェット環境の影響を AE パラメータ解析

(周波数解析)と走査形超音波顕微鏡等を用いた内部損傷観察から総合的に検討を行った。

2. 供試材および試験方法

本実験で用いた APRP は東レ・デュポン(株)製ケブラー 49 を強化繊維として、東レ(株)製エポキシ樹脂 #2500 を母材樹脂として用いたプリプレグ P 005-07 をオートクレーブ成形したものである。チャック部分での破壊を防ぐためチャック取付部に GFRP のタブを貼り付けた。今回、試験片として 8 層積層擬似等方性 AFRP (QUASI-ISOTROPIC REINFORCED MATERIAL) $[0/+45^\circ/-45^\circ/90^\circ]_s$ (以後 Q 材と呼ぶ)を用意した。繊維体積含有率は、約 55% である。試験片形状は、 $180 \times 25 \times 1.4$ mm の矩冊形で両端に GFRP 製のタブを貼り付けた。標点間距離は 100 mm である。

浸水条件は、80°C のイオン交換水中に 320 日浸漬させたものと未浸漬材の 2 種類とした。なお比較のため吸水試験では材料を 20°C、60°C でも吸水させている。

静的引張試験は、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ の環境のもとで静的引張試験を行った。なお試験中は、試験片からの水分の蒸発を防ぐため、試験片にイオン交換水で湿らせた脱脂綿を巻いて引張試験を行った。試験

* 原稿受付 1996 年 4 月 22 日。

*¹ 正員、慶應義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1)。*² 慶應義塾大学院 [現：国際デジタル通信(株)]。

機は、ミネベア(株)製インストロン形引張試験機TCM-5000であり、クロスヘッド速度0.5 mm/minで行った。試験片の内部層間はく離の観察には、走査形超音波顕微鏡SAM(オリンパス光学 UH-PULSE-200)を用い、送信波は超音波周波数25 MHzのパルス波で観察を行った。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を用いて二値化処理を施し、はく離損傷部を取り出し、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。

AE計測には、NF回路ブロック(株)AE計測装置AE-900シリーズを使用した。AEセンサには、可聴音域に最大値、150 kHzに次の共振点を持つ汎用形Sタイプを使用した。センサは試験片表面にシリコングリースとビニルテープを用いて圧着させた。試験片表面での破壊現象の観察の制約から、センサは試験片中央部に1個のみ設置した。AE検出波形はデータレコーダDM-100[小野測器(株)]を用いて記録した。その際サンプリング周波数を1 MHzとした。

3. 実験結果

3・1 温度条件の吸湿特性に与える影響 全芳香族ポリアミドであるアラミド繊維は、その結晶性や吸着座席としてのアミド基濃度の高さより著しい吸湿量を示す。そのため、AFRPの吸湿量も他のFRPと比較して高いといわれている⁽⁶⁾。そこで、定量的に評価するためにAFRPの吸湿特性を明らかにした。

80°Cのイオン交換水中に浸漬させたときの擬似等方性材の吸水率の経時変化を図1に示す。浸漬温度の違いによる吸水率を調べるため20°Cそして60°Cのときの吸水率も同時に調べた。吸水率は $(W_a - W_0)/W_0 \times 100\%$ (W_0 は吸水前の試験片の重量、 W_a は吸水後の

Fig. 1 Water absorption curves on Q-AFRP at various temperature

試験片の重量)で算出した。AFRPの吸水量がFickの拡散則に従うといわれているため、重量増加グラフの時間軸を平方根時間にとり、その傾向を検討した。

図1よりいずれの温度条件でも吸水開始近傍では直線となり、Fickの法則に従っていることが確認され、また、温度の上昇とともに吸水速度が上がることを確認された。また、図1は20°C浸漬材は約2%で、80°C浸漬材は約2.5%で飽和吸水し飽和量も異なることも示している。飽和吸水量の差は、温度が上昇することによってアラミド繊維および母材樹脂の分子運動が活発になり、水分子を取り込みやすい状態になったためと考えられる。また、80°C、320日の温水浸漬処理により試験片の樹脂部が変色することが確認された。この事実より、AFRPの機械的性質の変化はアラミド繊維の吸水と樹脂の変質が影響するものと推測される。

(a) Virgin

(b) Immersed material

Fig. 2 Relationship between stress, AE event rate and strain

3・2 AE 発生割合に及ぼす温水浸漬処理の影響

図 2 (a), (b) に未浸漬材と温水浸漬材の応力・AE 事象率-ひずみ線図を示した。温水浸漬材の引張強度は、320 日間で未浸漬材よりも 30% 低下した。

AE 事象率の分布形状について検討すると、明らかに浸漬日数の増加に伴い、AE 事象率の最大発生時期が早まっていることがわかる。AFRP の引張破壊過程の変遷を AE の発生頻度分布形状から、図 2 に示すように前期(I)、中期(II)、後期(III)の 3 領域に分けると、未浸漬材では後期(III)において事象率が最大になるのに対し、温水浸漬材では中期(II)で最大となるのがわかる。このことは、温水により材料内部の繊維と樹脂の界面強度および樹脂の強度が低下し、最終破壊につながる破壊が早い時期から始まっていることを示唆している。また、図 2 (b) 上で矢印で示すように応力-ひずみ曲線には Knee 点が見られ、この Knee 点を境に AE の発生が盛んになることが明らかになった。そこで引張試験途中の材料の破面を顕微鏡観察しならびに、破断後の破面観察を行い、温水処理による破壊機構の変化と AE 発生機構との関連性を検討することにした。

(a) Virgin

(b) Immersed material

Fig. 3 Fracture surface of aramid fiber on Q-APRP

3・3 浸漬材の引張破壊機構

FRP の破壊に関する要因としては、繊維の劣化、樹脂の劣化、繊維/樹脂界面の劣化そして層間の劣化が考えられる。AFRP の破壊は繊維/樹脂界面のはく離から始まることが多いことから、破断後の繊維/樹脂界面のようすを SEM による観察を行った(図 3)。未浸漬材の場合、アラミド繊維周りに母材樹脂の付着と繊維のフィブリル化が認められた。一方、室温で短期間吸水させた AFRP では界面の凝着力の低下によりフィブリル化が抑えられるという報告がある。しかし、本研究で行った長期間温水浸漬材の場合、母材樹脂の付着はみられず界面強度は低下していることが確認された一方で、多くのフィブリル化現象が観察されたことより、温水がフィブリル化現象を促進することを見出した。さらに積層材は層間の強度が問題となることから、層間のようすを見るため、未浸漬材と 80°C 温水浸漬材の引張過程途中の試験片横断面を観察した。

図 4 (a), (b) に未浸漬材と 80°C 温水浸漬 320 日目の試験片の引張破壊後の軸方向断面写真を示す。両写真を比較すると未浸漬材は、90°/90° 層間だけでなく全層間で一様に層間のはく離が起きていた。一方、80°C 浸漬材は 90° 層内においては 1 本の太い層間のはく離による割れと、そこからのびる太い軸直交き裂が観察され、その中の 1 本がすべての層を貫通し、最終破断に至ることがわかった。

(a) Virgin

(b) Immersed material

Fig. 4 Appearance of final fracture of Q-APRP (microscopic view on side surface)

この層間破壊の進展のようすを未浸漬材のものと比較して、図5(a), (b)に模式図として表した。応力比に従って現象が変化するので、ここでは $\sigma/\sigma_{\max}=0\sim30\%$, $30\sim60\%$, $60\sim90\%$ の3領域に分けて検討する。未浸漬材での破壊は、 $\sigma/\sigma_{\max}=30\sim60\%$ で 90° 層内で局所的に繊維周りのはく離が発生し、応力の増加とともに軸方向にのびる層間はく離となり伝播する。そして $\sigma/\sigma_{\max}=60\sim90\%$ で、このはく離より多数の軸直交き裂が発生する。これらき裂は試験片表面に向かって各層間のはく離を引き起こしながら進展し、最終破断へと至る。

一方、温水浸漬材は破断応力の20%あたりで浸漬材と同様に 90° 層内で繊維周りのはく離が発生し始める。そして破断応力の50%あたりから 90° 層に軸方向に層間はく離が起こる。その層間はく離は繊維周りのはく離より繊維の割れを伴いながら起こったものであるが、やがて軸方向き裂として進展していく。 $\sigma/\sigma_{\max}=60\%$ 以降でその軸方向き裂は、引張方向に直交する方向に開口し 90° 層内のいわゆるエッジデラミネーション⁽⁷⁾となる。それと同時期に軸方向き裂から数個の小さな軸直交き裂が発生する。そして、その中の1個が各層間のはく離を引き起こしながら急激に成長し、破断へと至る。軸直交き裂の進展速度は未浸漬材と比較して速く、このことより温水による繊維/樹脂界面の劣化、樹脂の劣化などが発生したと考えられ、そのため各層間ではく離量は若干少なくなったと考

Fig. 5 Schematic representation of fracture process on Q-APRP

えられる。

そこで、試験片の断面写真からでは積層面全体におけるはく離の発生状況の把握およびその量的評価は不確定のため、超音波探傷法を用いることにした。

3.4 超音波探傷法による内部破壊観察 超音波探傷によって得られたはく離を定量化するため、全体の面積に対するはく離面積を「はく離率」と定義し、内部損傷のパラメータとした⁽⁸⁾。

図6(a), (b)に未浸漬材と 80°C 温水浸漬材のはく離率を示した。図6の横軸は、破断応力に対する応力の比をとっている。未浸漬材と比較したところ、 80°C 浸漬材の層間はく離面積は未浸漬材と比較してわずかに減少しているものの、両者はほぼ同様の形状をしている。細かく見れば、 80°C 浸漬材では未浸漬材に比べ、わずかなではあるが低応力レベルの段階からはく離率が上昇し始めることもわかった。さらにはく離率の応力

Fig. 6 Delamination area rate to stress ratio on virgin material and immersed material

依存性を検討するために、今度は横軸を応力にし、はく離率の比較をした。

図 7 に未浸漬材と 80°C 温水浸漬材の各応力におけるはく離率の変化を示した。図 7 は代表例として $-45^\circ/90^\circ$ のはく離率を示している。図 7 を見ると、80°C 浸漬材は低応力からはく離し始め、やがて未浸漬材に比べ低応力で破断するのがわかる。

温水の効果については、モルトン⁽⁷⁾らは成形時に発生した層間の残留応力を減少させることが重要と指摘したが、以上のことより、温水は樹脂の劣化をもたらし、軸直交方向のき裂の進展を助けることを見出した。このき裂は低い応力のもとで進展するため、破断時の層間のはく離は減少する結果となることが明らかになった。以上、温水は低応力におけるはく離の増加を促進し浸漬材を未浸漬材よりも低応力で破断させることが明らかになった。

3.5 AE 周波数分布特性による破壊機構の解明

次に、温水により変化した破壊進展機構が、AE 周波数分布形状にどのような変化をもたらすかを調べた。特に、AE の発生が顕著に増加した、図 2 の S-S 線図における Knee 点近傍部の AE 波の周波数解析結果を、未浸漬材の周波数分布形状と比較して図 8 (a)、(b) に示す。図 8 の縦軸は各周波数帯の最大発生個数を 1 として計算したときの割合を示す。

ところでこれまでに、AE 周波数分布形状と破壊様式との間には対応性が見い出されており、図 8 の A から D のピーク群は、A は樹脂割れ、B は層間のはく離、C は繊維/樹脂界面のはく離、D は繊維の破断が生じたときに多く発生する周波数帯であることが明らかにされている⁽³⁾。

80°C 温水浸漬材と未浸漬材の分布形状の違いは、破

Fig. 7 Comparison of delamination area rate curves to applied stress on virgin and immersed materials

壊中期以降に顕著に現れた。特に、層間のはく離に起因すると思われる B ピーク群の形状に変化がでており、60 kHz 付近のピークが多く検出された。

さらに、周波数分布図を統計的にまとめることで、全体的な破壊機構との関連性を明らかにする試みもなされている⁽⁴⁾。そこで、破壊過程を図 5 と同様に 3 領域に分け、それぞれの領域ごとで統計的な周波数分布特性を求めた。そして、前報で示した加重平均法を用いて数十個の周波数分布図を 1 枚の加重平均周波数分布図とし、(a) から (c) へと順番に並べることで破壊の進展による周波数分布形状の変化を求めた(図 9)。図 9 の縦軸は複数個の AE 波から得た周波数帯の最大発生個数を 1 として計算したときの割合を示したものである。

80°C 温水浸漬材と未浸漬材の周波数分布は、発生ピーク群形状の類似性から、基本的な形状の違いはほとんど見られなかった。しかしながら、破壊中期以降に顕著に現れる層間のはく離に起因すると思われる B ピークの高さに変化がでており、60 kHz 付近のピークが多く検出された。80°C 温水処理材の破壊形態の特徴として、 90° 層内に軸方向にはしる大規模なエッジデラミネーションが挙げられる。そこで、このエッジデ

(a) Virgin

(b) Immersed material

Fig. 8 Typical frequency distribution on Q-AFRP

Fig. 9 Weighted mean frequency distribution on Q-AFRP

ラミネーションに注目し、この破壊が起きた破壊中期の AE 波を集中的に検出した。そして、周波数解析した結果、60 kHz 付近の周波数帯を非常に多く有していた。したがって、この 60 kHz 付近の周波数帯は、90°/90° 層間におけるエッジデラミネーションに対応しているものと判明した。

4. 結 言

擬似等方性 AFRP を用いて、静的引張試験を実施し、破壊機構に及ぼす長期ホット・ウェット環境への浸漬の効果について、AE 波解析、超音波顕微鏡による内部損傷観察を行った結果、以下のことが明らかになった。

(1) 温水は、母材樹脂を劣化させるとともに材料を変形させ、90° 層内の自由端面で端面破壊を促進させる。

(2) 超音波探傷法により、各層間のはく離量が得

られることを示すとともに、温水により低応力から層間のはく離の発生が生じることを見出した。

(3) 加重平均周波数分布形状の変化から、温水により変化した破壊機構をとらえることができることを明らかにした。

文 献

- (1) 駒井謙二郎・ほか 2 名, 機論, **59**-475, A(1993), 391-397.
- (2) 駒井謙二郎・城下莊平, 材料, **41**-469(1992), 1539-1544.
- (3) 自念榮一・ほか 2 名, 機論, **60** 571, A(1994), 705-711.
- (4) 杉山拓・宗宮詮, 機論, **60**-577, A(1994), 2074-2080.
- (5) 鈴木恵・ほか 2 名, 材料, **39**-442(1990), 901-907.
- (6) Kalantar, J. and Drzal, L. T., *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 4186-4193.
- (7) Morton, S. K. and Weber, J. P. H., *Compos., Sci. Technol.*, **47**(1993), 1-13.
- (8) 例えば, 駒井謙二郎・ほか 4 名, 機論, **58**-546, A(1992), 206-211.
- (9) 浅野哲・ほか 2 名, 機論, **62**-598(1996), 1376-1381.