高温水環境下における SFC 中ガラス繊維の強度劣化挙動*

小 谷 正 浩^{*1}, 古 挽 彰^{*2}
安 福 悠 祐^{*3}, 川 田 宏 之^{*4}Strength Degradation Behavior of Glass Fiber Embedded in
Single Fiber Composite under Hot Water EnvironmentMasahiro KOTANI^{*5}, Akira KOBIKI,
Yusuke YASAFUKU and Hiroyuki KAWADA^{*5} Graduate School of Waseda University,
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan

Long-term durability of glass fiber reinforced plastics (GFRP) under water environment is strongly influenced by the strength degradation of its fiber reinforcement. Constant strain test in water, in which stress corrosion cracking (SCC) is initiated, was conducted for the single fiber composite (SFC) in order to investigate the strength degradation of E-glass fiber within the SFC. The strain applied to the glass fiber during the constant strain test was formulated by taking account of the fiber strain history, such as water absorption, thermal expansion, and the strain applied to the SFC. After the constant strain test, fragmentation test was conducted in order to estimate the residual strength of the embedded fiber. It was clarified that the degradation of the fiber strength progresses at higher applied strain and longer test time, moreover, the degradation of the fiber strength accelerated drastically at higher temperature.

Key Words: Composite Material, Stress Corrosion Cracking, Fiber Strength, Water Environment, Single Fiber Composite, Fiber Fragmentation Test

1. 緒 言

ガラス繊維強化プラスチック (glass fiber reinforced plastics; GFRP) は安価で優れた耐食性をもつため、海洋構造物、化学プラント、パイプなどの構造物材料に広く利用されている。しかしながら、長期間腐食環境下において稼動していた GFRP 構造物の事故が報告されている⁽¹⁾。このような背景から、腐食環境下における GFRP の劣化機構に着目して耐久性を評価する研究が数多くなされている^{(2)~(6)}。腐食環境下においては、力学的因子による応力と酸・アルカリなど環境因子による腐食の相互作用によって応力腐食割れ (stress corrosion cracking; SCC) が発生し、GFRP の強度が著しく低下することが報告されている。従来の GFRP の SCC に関する研究は、GFRP 積層板を用いたき裂進展・機械的性質の低下などマクロな劣化挙動に着目した研究が多くなされてきた^{(2)~(4)}。また、

Kawada らは水分子が他の腐食溶液よりも拡散係数が大きく、それゆえに GFRP の劣化に対して支配的であることを明らかにしてきた⁽⁵⁾。

GFRP の SCC による破壊は、構成基材である強化繊維、母材樹脂、繊維/樹脂界面に損傷が発生・発達し、剛性の低下、層間はく離などが生じること起因している。そのため、GFRP の各構成基材の劣化挙動を定量的に評価し、構成基材に生じる劣化をそれぞれ組み込んだ GFRP の強度予測モデルを構築する必要がある。特にガラス繊維は GFRP の機械的特性に与える影響が大きいため、ガラス繊維の劣化機構を解明することは腐食環境下における GFRP の長期信頼性を確保するにあたり重要である。Schutte らはガラス単繊維埋蔵型モデル試験片 (single fiber composite; SFC) を 75°C 空气中、水中に浸漬させた後にフラグメンテーション試験を行い、純水浸漬によって強度低下が生じることを確認した⁽⁷⁾。このとき埋蔵されたガラス繊維には負荷を加えておらず、さらに繊維に生じるひずみについて測定を行っていないため、繊維強度の低下を定性的に確認するに留まっている。古挽らは、40°C 純水中にて SFC の水中定荷重試験を行い、応力を負荷することによりガラス繊維の強度低下が促進することを確認した⁽⁸⁾。しかしながら、劣化の加速が生

* 原稿受付 2009 年 12 月 8 日。

^{*1} 正員、早稲田大学基幹理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)。^{*2} 正員、(株)IHI (〒235-8501 横浜市磯子区新中原町 1)。^{*3} 学生員、早稲田大学基幹理工学研究科。^{*4} 正員、フェロー、早稲田大学理工学術院。

E-mail: robot_5ta2@toki.waseda.jp

じると想定される高温域、ならびに長期浸漬後の繊維の残存強度の調査は行われておらず、GFRP の長期信頼性を確保するにあたりより広範囲な試験条件における繊維強度の調査が必要と考えられる。

そこで本研究では、純水浸漬後のガラス繊維の残存強度を測定することを目的として、温水環境下(75, 40°C)において SFC 試験片の定ひずみ試験を行った。また、水中定ひずみ試験中のガラス繊維に生じるひずみ履歴を定量化した。そして、水中定ひずみ試験後の SFC 試験片を用いてフラグメンテーション試験を行い、ガラス繊維の残存強度を測定した。

2. 実験方法

2.1 試験片 本研究では母材樹脂にビスフェノール A 型エポキシ樹脂、強化繊維を E-ガラス繊維とした単繊維埋蔵型モデル試験片(SFC)を用いた。SFC 試験片の形状を図 1 に、エポキシ樹脂およびガラス繊維の諸元を表 1 にそれぞれ示す。

エポキシ樹脂は表 2 に示される配合比にて混合・攪拌した後に低圧大気環境下にて樹脂内に存在するボイドを除去した。SFC 試験片は単繊維を張った金型にエポキシ樹脂を流し込み、80°Cにて1時間硬化させ、150°Cにて3時間アフターキュアを行い作成した。また、成形の際には、エポキシ樹脂が硬化温度からの冷却によって収縮し、ガラス繊維に圧縮の残留応力が発

生することが考えられる。そこでおもりを用いてガラス繊維に予負荷を加え、引張残留ひずみ $\epsilon_{pre}^f=0.52\%$ が生じるよう成形した。硬化させたエポキシ樹脂の熱分析(DSC 試験)を行い、試験温度よりもガラス転移温度が十分に高く、試験温度において樹脂が安定した挙動をとることを確認した。また、SFC 試験片端部に繊維/樹脂界面が露出するため、端部へ防水皮膜を塗布し、露出した界面に防水処理を施した。

2.2 繊維のひずみ履歴の定量化 SFC 試験片において強化繊維と母材樹脂が完全に接着している状態を仮定すると、SFC 試験片全体に負荷されるひずみ ϵ_{app}^{SFC} および埋蔵された繊維に生じるひずみ ϵ^f には

$$\epsilon_{app}^{SFC} = \epsilon^f \dots\dots\dots (1)$$

の関係が成り立つ(上添え字 SFC, f, m はそれぞれ試験片全体、繊維、樹脂を示す)⁽⁹⁾。また、図 1 に示されるように、SFC 試験片は繊維体積含有率が非常に小さいため、母材樹脂の膨張にともなって埋蔵されたガラス繊維に同様に引張ひずみが生じる。純水環境下において定ひずみ試験を行う際には、母材樹脂の吸水膨張および熱膨張が生じると考えられる。したがって水中定ひずみ試験中のガラス繊維は予負荷による残留ひずみ ϵ_{pre}^f 、母材樹脂の吸水膨張ひずみ ϵ_{swell}^m 、母材樹脂の熱膨張ひずみ ϵ_{therm}^m 、引張負荷ひずみ ϵ_{app}^{SFC} が生じるため、次式のように表される。

$$\epsilon^f = \epsilon_{pre}^f + \epsilon_{swell}^m + \epsilon_{therm}^m + \epsilon_{app}^{SFC} \dots\dots\dots (2)$$

2.3 水中定ひずみ試験 水中定ひずみ試験は、てこ式引張試験機の変位を固定することにより、SFC 試験片に一定ひずみ ϵ_{app}^{SFC} を負荷して行った。なお、評点間の負荷ひずみはひずみゲージを用いて測定した。水中定ひずみ試験の試験条件を表 3 に示す。

また、高分子材料のクリープ変形後に除荷すると永久ひずみが残留することが Ogawa らにより報告されている⁽⁹⁾。水中定ひずみ試験後に除荷したところ、SFC 試験片には永久ひずみ ϵ_{res}^{SFC} が残留した。そこで、除荷後の永久ひずみの値が緩和するまで、繊維の強度低下速度が比較的遅いと考えられる室温純水中に数時間放置し、繊維強度の測定を行った。繊維強度の測定方法は次節にて述べる。SFC 試験片中ガラス繊維に負荷ひずみ $\epsilon^f=1.8\%$ とした水中定ひずみ試験の際に

Table 1 Mechanical properties of SFC specimen

Young's modulus of fiber [GPa]	73
Fiber diameter [μm]	16
Young's modulus of epoxy [GPa]	2.6
Gauge length [mm]	25

Table 2 Compound ratio of epoxy resin

Epoxy resin	jER 828	100
Hardener	jER cure 113	32

Fig. 1 Specimen geometry of SFC

Table 3 Test condition of constant strain test

Solution		Deionized water
Temperature	$T [^{\circ}\text{C}]$	40,75
Fiber strain	$\epsilon^f [\%]$	0.84,1.1,1.4,1.8
Test time	$t [\text{hour}]$	250,500,1000

は永久ひずみ $\epsilon_{res}^{SFC} = 0.53\%$ が、負荷ひずみ $\epsilon^f = 1.4\%$ とした際には永久ひずみ $\epsilon_{res}^{SFC} = 0.35\%$ がそれぞれ残留した。フラグメンテーション試験の際に繊維に負荷されるひずみ ϵ^f には、水中定ひずみ試験の際に試験片全体に生じた永久ひずみ ϵ_{res}^{SFC} を考慮する必要性が示唆された。

2・4 繊維強度の測定 埋蔵されたガラス繊維の強度を測定するために、水中定ひずみ試験後の SFC 試験片のフラグメンテーション試験を行った。フラグメンテーション試験は、卓上型引張試験機を用いて顕微鏡観察下のもと引張速度 0.2 mm/min にて行い、評点間のひずみをひずみゲージにて測定した。光学顕微鏡を用いたその場観察により、試験片の標点間 L ($=25 \text{ mm}$) における繊維破断数 x を測定し、破断ひずみ ϵ^f との関係を求め、残存強度分布の測定を行った。フラグメンテーション試験中に観察されるガラス繊維破断点および繊維・樹脂界面に生じるはく離の写真を図 2 に示す。

フラグメンテーション試験中にガラス繊維に生じるひずみ ϵ^f は次式にて表される。

$$\epsilon^f = \epsilon_{pre}^f + \epsilon_{swell}^m + \epsilon_{res}^{SFC} + \epsilon_{app}^{SFC} \quad (3)$$

ここで、 ϵ_{res}^{SFC} は水中定ひずみ試験後の永久ひずみを表している。引張試験中の SFC 試験片に繊維破断が生じた際の繊維ひずみ ϵ^f を求め、ガラス繊維の弾性率 E^f を用いて繊維強度 σ^f を次式により算出した。

$$\sigma^f = E^f \epsilon^f \quad (4)$$

なお、ガラス繊維の弾性率は浸漬後も一定であるとし、表 1 の値を用いた。

任意の長さ L のガラス繊維に存在する初期欠陥の大きさがワイブル分布に従うとすると、繊維の負荷応力 σ^f 以下で破断する初期欠陥の数、すなわち繊維破断数 x は以下の式のように導かれる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

$$x = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (5)$$

ここで、 L_0 はゲージ長を、 σ_0 は尺度係数を、 m は形状係数をそれぞれ表している。

式(5)のワイブル分布を用いることにより、尺度係

Fig. 2 Photograph of fiber break point and the interfacial debonding during the fiber fragmentation test

数 σ_0 から長さ L_0 におけるガラス繊維の強度が、形状係数 m から強度分布のばらつきをそれぞれ定量的に評価することが可能である。

3. 実験結果

3・1 吸水膨張ひずみの測定 SFC 試験片と同じ厚さのエポキシ樹脂の吸水試験を行い、樹脂の吸水による重量増加ならびに吸水膨張ひずみ ϵ_{swell}^m を測定した⁽⁸⁾。エポキシ樹脂試験片の吸水による重量増加率 ΔM および膨張ひずみ ϵ_{swell}^m の時間変化を図 3 に示す。

エポキシ樹脂内を水分子が拡散して、埋蔵された繊維に到達することにより繊維の劣化が開始する。さらに、重量増加率 ΔM の増加挙動が変化する点にて水分子が中央に到達したと考えられ、図 3 においては 400 時間にて折れ曲がり点が確認される。したがって、到達時間(400 時間)浸漬させた SFC 試験片を用いて水中定ひずみ試験を行った(以降吸水飽和状態“saturated specimen”と呼ぶ)。そしてエポキシ樹脂の吸水

Fig. 3 Variation of water absorption and the swelling strain of epoxy resin

Fig. 4 TMA curve of neat epoxy resin

Table 4 Weibull parameters obtained from fiber fragmentation test

Temperature	Applied strain	Time	Weibull parameter	
T [°C]	$\varepsilon_{\text{app}}^f$ [%]	t [hour]	Scale parameter σ_0	Shape parameter m
Reference: water absorption saturated specimen			2200	7.7
40	0.84	500	1900	7.6
		1000	1600	7.4
	1.4	500	1500	7.5
	1.8	500	1300	7.2
75	1.1	250	1300	7.2
		500	500	6.2
	1.4	250	900	6.8
	1.8	125	-	-
		250	-	-

(a) Constant strain test at 40°C

(b) Constant strain test at 75°C

Fig. 5 Fiber strength distribution obtained from fragmentation test after constant strain test in water

膨張ひずみ $\varepsilon_{\text{swell}}^m$ は、400 時間以降の浸漬により一定値へ収束する傾向が確認されたため、水中定ひずみ試験開始時ならびにフラグメンテーション試験中のエポ

Fig. 6 Comparison of fiber strength distribution after constant strain test in water with $\varepsilon^f=1.4\%$

キシ樹脂の吸水膨張ひずみ $\varepsilon_{\text{swell}}^m=0.23\%$ と決定した。

3・2 熱膨張ひずみの測定 エポキシ樹脂の熱分析(thermal mechanical analysis; TMA)試験を行い、その熱膨張ひずみ $\varepsilon_{\text{therm}}^m$ を測定した。エポキシ樹脂の TMA 試験から得られた熱膨張ひずみ $\varepsilon_{\text{therm}}^m$ の温度変化を図 4 に示す。

それぞれの試験温度におけるエポキシ樹脂の熱膨張ひずみは $\varepsilon_{\text{therm}}^m=0.084\%$ ($T=40^{\circ}\text{C}$), 0.36% ($T=75^{\circ}\text{C}$) と求められた。

3・3 ガラス繊維の強度低下 40°C , 75°C の水中定ひずみ試験後のフラグメンテーション試験によって得られた代表的な繊維強度分布を図 5 に示す。繊維強度分布は図 5 に示すように、ワイブル統計紙を用いて整理し、縦軸は繊維の破断数、横軸は繊維の破断発生時の応力である。図 5 の凡例は負荷ひずみおよび試験時間を記載しており、“Reference” とは、 40°C 純水中

にて吸水飽和状態とした試験片中のガラス繊維の強度であり、基準試験片の繊維強度を表している。フラグメンテーション試験においては、高応力域で繊維破断に伴い界面はく離の発生が顕著に見られた。そして有効繊維長が変化し、標点間において繊維破断数 x が飽和する傾向を示した。そのため、ワイブル分布により繊維強度分布を評価する際には、繊維破断数 x が飽和するまでの応力域を評価した。なお、はく離が発生した後の破断点は中空のプロットにてそれぞれの図に示しており、繊維強度を評価する際には用いなかった。40°C の水中定ひずみ試験後の繊維強度分布を図 5(a) に、75°C の水中定ひずみ試験後の繊維強度分布を図 5(b) に示した。比較のため 40°C および 75°C にて同じ負荷ひずみ $\epsilon^f = 1.4\%$ にて水中定ひずみ試験を行った後に得られた繊維強度分布を図 6 に示す。図 6 の凡例は試験温度および試験時間を記載している。また、これらの繊維強度分布の近似を行った際に用いたワイブルパラメータを表 4 にまとめた。特に 75°C、負荷ひずみ $\epsilon^f = 1.8\%$ にて試験を行った際には短い時間にもかかわらず繊維強度が著しく低下し、水中定ひずみ試験中に繊維破断が多数生じていた。そして水中定ひずみ試験中に繊維破断点から界面はく離が進展し、標点間距離にはく離の影響が現れた。そのため、75°C、負荷ひずみ $\epsilon^f = 1.8\%$ の試験結果に対してワイブル分布を用いた評価が行えなかった。

図 5 および表 4 より、繊維強度分布が水中定ひずみ試験後に基準強度よりも低強度側に移行しており、樹脂中繊維強度が低下していることが確認された。また、試験時間が長くなるに従い繊維強度の尺度(指標)である σ_0 は低下しており、負荷ひずみを高くすることにより繊維強度低下が促進することが示唆された。さらに図 6 より、試験温度を高くすると短い試験時間にもかかわらず繊維強度が大幅に低下することが確認された。また、強度分布のばらつきを示す形状係数 m の変化に注目すると、75°C の水中定ひずみ試験後に値が低下していることが確認された。ガラス繊維の強度は紡糸時の表面欠陥に起因すると考えられており、応力および腐食によりその欠陥が成長するために強度が低下すると考えられる⁽¹²⁾。試験温度が高い場合は強度の低下が加速する。さらに、大きい寸法の欠陥はその成長が速く、見かけの強度が低下する。以上のことから欠陥寸法および強度の分布幅が増大し、表 4 のようにばらつきの尺度である形状係数 m が減少したと考えられる。

フラグメンテーション試験後の SFC 試験片中ガラス繊維の破断面を SEM を用いて観察した結果を図 7

に示す。ガラス繊維は脆性材料であり、強度が表面欠陥の寸法に大きく依存していることが分かっている。特に低い応力で破壊したガラス繊維には大きなミラーゾーンならびにそれを取り囲むハックルが生じることが報告されている⁽¹³⁾。図 7(a) は未浸漬の SFC 試験片中ガラス繊維の破断面であり、凹凸が多く観察された。一方、強度が低下したガラス繊維の破断面〔図 7(b), (c)〕は未浸漬時と比較して凹凸が減少し、図 7(c) においてはハックルおよび円弧状のミラーゾーンが観察された。また繊維強度の低下挙動と同様に、

(a) Water absorption saturated specimen

(b) 40°C, 1.8%, 1 000 hour

(c) 75°C, 1.8%, 125 hour

Fig. 7 SEM photographs of fracture surface of glass fiber

負荷ひずみ, 試験時間および試験温度を高くすることによりミラーゾーンの大きさは拡大しており, 繊維強度低下とミラーゾーンの拡大には相関関係があることが確認された⁽¹⁴⁾. このことから, 水中定ひずみ試験により繊維表面に存在する欠陥が進展し, ガラス繊維の強度低下が引き起こされ, さらに進展した欠陥がミラーゾーンを形成したと考えられる.

4. 結 言

本研究では, 温水環境下におけるガラス繊維の強度低下を調査することを目的とし, SFC 試験片を用いた水中定ひずみ試験を行った. そしてフラグメンテーション試験を行い, 繊維破断数および破断応力を測定し, 水中定ひずみ試験後のガラス繊維の残存強度分布を求めた.

本研究で得られた知見を以下にまとめる.

(1) SFC を用いた水中定ひずみ試験から, 負荷ひずみを高く, 負荷時間を長くすることにより繊維強度低下が促進することが確認された. また 75°C 純水中にて行った水中定ひずみ試験結果から, 試験温度を高くすることにより繊維強度の低下速度が加速することが確認された. さらに, ガラス繊維は強度の低下とともに, 強度のばらつきが増大することが明らかとなった.

(2) ガラス繊維の破断面の SEM 観察を行った結果, 繊維強度の低下に伴い破断面の凹凸が減少し, ハックルおよびミラーゾーンが観察された. また負荷ひずみ, 負荷時間, 試験温度を高くすることによりミラーゾーンが拡大し, 繊維強度低下とミラーゾーンの拡大には相関関係があることが確認された. このことから繊維表面の欠陥が成長して, ガラス繊維の破断面にミラーゾーンが形成されたと考えられる.

謝 辞

本研究の一部は文部科学省 科学研究費補助金(基盤研究(C)課題番号 20560089)を受けて行われた. ここに謝意を表す.

文 献

- (1) Fujii, Y., Mizoguchi, M. and Hamada, H., *Materials System*, Vol. 20 (2002), pp. 137-142.
- (2) Pollock, W. J. and Farrell, A. J., *Corrosion Science*, Vol. 18 (1977), pp. 1057-1064.
- (3) Price, J. N. and Hull, D., *Journal of Material Science*, Vol. 18 (1983), pp. 2798-2810.
- (4) Hogg, P. J., *Composite Science and Technology*, Vol. 38 (1990), pp. 23-42.
- (5) Kawada, H., *Composites Science and Technology*, Vol. 61 (2001), pp. 1109-1114.
- (6) Pauchard, V., Chateauminois, A., Grosjean, F. and Odru, P., *International Journal of Fatigue*, Vol. 24 (2002), pp. 447-454.
- (7) Schutte, C. L., McDonough, W., Shioya, M., McAuliffe, M. and Greenwood, M., *Composites*, Vol. 25 (1994), pp. 617-624.
- (8) Kobiki, A., Itoh, S. and Kawada, H., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 73, No. 732 (2007), pp. 82-89.
- (9) Ogawa, F., Koyanagi, J. and Kawada, H., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 71, No. 709 (2005), pp. 51-57.
- (10) Kimura, S., Koyanagi, J., Yamamoto, D. and Kawada, H., *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, Vol. 6, No. 2 (2006), pp. 122-127 (in Japanese).
- (11) Koyanagi, J., Kiyota, G., Kamiya, T. and Kawada, H., *Advanced Composite Materials*, Vol. 13, No. 3-4 (2004), pp. 199-213.
- (12) Levengood, W. C., *Journal of Applied Physics*, Vol. 29 (1958), pp. 820-826.
- (13) Bartenev, G. M., *International Journal of Fracture Mechanics*, Vol. 5, No. 3 (1969), pp. 179-186.
- (14) Jaras, A. C., Norman, B. J. and Simmens, S. C., *Journal of Material Science*, Vol. 18 (1983), pp. 2459-2465.