海水浸漬における平織 CFRP 積層板の静的引張強度及び 疲労強度劣化特性の評価

甲嶋 秀平^{*1}, 梶井 憲弘^{*2}, 細井 厚志^{*3}, 川田 宏之^{*3, *4}

Evaluation of static tensile strength and fatigue strength degradation of plain woven CFRP laminates under seawater immersion

Shuhei KOSHIMA^{*1}, Norihiro KAJII^{*2}, Atsushi HOSOI^{*3} and Hiroyuki KAWADA^{*3, *4}

^{*1, *2} Department of Applied Mechanics, Graduate school of Fundamental Science and Engineering, Waseda University
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

^{*3} Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

^{*4} Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University
2-8-26 Nishi-waseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0054, Japan

Received: 9 November 2018; Revised: 28 December 2018; Accepted: 7 February 2019

Abstract

Carbon fiber reinforced plastics (CFRPs) are widely used as components of marine structures. Thus, it is important to understand the degradation of the mechanical properties and its mechanism under seawater immersion. The object of this study is the influence of seawater immersion on the mechanical properties of plain woven CFRP laminates. Static tensile test and tensile fatigue test were carried out on the CFRP immersed different time under seawater for 300, 2500 and 5400 hours. The mechanical properties immersed for 300 hours was almost the same value compared with those of no immersion. However, the tensile strength immersed for both 2500 and 5400 hours reduced by 22.5% compared with that of no immersion. Then, from the fatigue results, in the low-cycle fatigue region, the fatigue strengths decreased as immersion time was longer, on the other hand, in the high-cycle fatigue region, the fatigue strength did not change significantly regardless of immersion time. As a result, the inclination of *S-N* curves became gentle as immersion time was longer. From observation of fracture surfaces by scanning electron microscopy (SEM), it was shown that the fiber/matrix interface deteriorated remarkably after seawater immersion. Moreover, the difference of damage growth behaviors due to immersed in seawater under fatigue loading was investigated using soft X-ray photography. On specimen immersed in seawater, the accumulation of damage expanded more widely due to interface degradation compared with that of no immersion. Considering these results, it was suggested that the static tensile strength depended on load transmission efficiency between fiber and matrix, on the other hand, the fatigue strength in high cycle fatigue region depended on the strength of fiber along 0° that had small influences by seawater immersion.

Keywords : Composite materials, Seawater degradation, Fatigue, Mechanical properties, Damage growth behavior

1. 緒 言

繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics: FRPs)は高い比強度, 比剛性を有する材料であり, 輸送機器分野などで幅広く普及している. また, 従来の金属材料と比較して耐腐食性にも優れており(Korach and Chiang, 2012), そのため, 代表的な腐食環境である海水環境下において, 船舶の外皮やタンク, 海底パイプなどの構造材料とし

No.18-00435 [DOI:10.1299/transjsme.18-00435], J-STAGE Advance Publication date : 18 February, 2019

^{*1} 学生員, 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

^{*2} 早稲田大学大学院 基幹理工学研究科

^{*3} 正員, 早稲田大学 理工学術院

^{*4} 正員, フェロー, 早稲田大学 各務記念材料技術研究所 (〒169-0054 東京都新宿区西早稲田 2-8-26)

E-mail of corresponding author: hosoi@waseda.jp

て採用されている(Roy Xu et al., 2012, Mouritz et al., 2001, Gibson, 2003). さらに近年では, 潮流発電ユニットやメガフロートなどの大型海洋構造物への適用が期待され, 今後も海水環境下における FRP の用途の拡大が見込まれている(Barber et al., 2017). しかし, 実際の海水環境は腐食環境であると同時に, 波や潮流などの繰り返し荷重, 水圧や構造物の自重などの定荷重負荷といった様々な力学的因子が加わる厳しい環境となっている(Davies and Choqueuse, 2003). また, 海洋構造物の大型化・複雑化に伴い地上同様の定期メンテナンス実施は困難となる. 以上のことから, 海水環境下における FRP の長期耐久性評価の必要性が高まっている.

海水環境下においては, FRP の構成基材である強化繊維や母材樹脂, 繊維/樹脂界面の劣化が生じることが知られているが, それらの劣化挙動は各構成基材によって大きく異なる. 例えば, 海水浸漬後のガラス繊維及び炭素繊維に対する繊維強度測定及び表面観察では, ガラス繊維は繊維表面の腐食やそれに起因した繊維直径の減少が発生し, 繊維強度も大幅に低下する一方で, 炭素繊維はほとんど海水浸漬の影響を受けないことが確認されている(Lynch et al., 2007, Joung-Man Park et al., 2016). また, 代表的な母材樹脂であるエポキシ樹脂, ビニルエステル樹脂ならびにポリエステル樹脂に対する吸水特性及び熱物性・赤外線分光法 (FTIR) の結果などから, ビニルエステル樹脂の高い耐腐食性が確認されている(Murthy et al., 2010, Kootsookos and Mouritz, 2004, Visco et al., 2012). さらに, 繊維/樹脂界面においては, 水分が拡散すると繊維表面に塗布されているシランカップリング剤の加水分解反応発生や繊維/樹脂境界の水素結合形成によって界面せん断強度が低下し, また吸水時における繊維と樹脂の体積膨張率の差異による界面での応力発生に起因して, FRP の強度低下が生じると示唆されている(中西, 幾田 1996, Yu et al., 2015, Ray, 2006). つまり, 海水環境下における FRP の劣化挙動は構成基材である強化繊維と母材樹脂の組み合わせや積層構成に大きく左右される.

また, 構成基材の劣化に伴う FRP の機械的特性の低下についても過去いくつかの報告がある. 海水浸漬させた FRP に対して各物性値を取得したところ, 浸漬後では静的引張強度, 静的曲げ強度, 弾性率, 界面せん断強度がそれぞれ低下しており, また浸漬時間が長いほど各物性値の低下を確認している(Murthy et al., 2010, Afshar et al., 2016, Garcia-Espinel et al., 2015). いくつかの積層構成の異なる FRP に対して疲労試験も実施されており, $[0/90]_2$ CFRP 材については海水浸漬による顕著な影響は現れなかったものの, $[\pm 45]_2$ CFRP 材の疲労寿命については大幅な低下が見られた他, GFRP サンドイッチ材についても疲労強度の顕著な低下が確認された(Striuk and Penumadu, 2014, McBagonluri et al., 1999). これらは発生したマトリックスクラック内に侵入した水分によって生じる残留応力や, 繊維/樹脂界面の劣化に伴う繊維/樹脂間の荷重伝達効率の低下, 荷重分担しているガラス繊維の劣化が大きな要因であると結論付けられている(Smith and Weitsman, 1996). さらに高分子材料の力学特性に対する温度依存性を用いて, 温度-時間換算則 (Time-Temperature Superposition Principle) やアレニウス則に基づいた時間換算係数 (Time shift factor) による長期クリープ破断寿命予測, 曲げ疲労寿命予測, 75 年後における海水環境下での静的引張強度予測も行われている(中田, 宮野, 2009, Silva et al., 2014). しかし, これまでの研究では, クロスプライ材などの一部の積層構成に対する疲労強度取得にとどまっており, 疲労強度低下について評価が限定的であった. そのため, 実際の構造物に広く用いられている平織 FRP 積層板については, 実海水環境下における長期海水浸漬時の長期疲労寿命特性の評価は十分に行われておらず, またその強度劣化メカニズムとの関係性について十分な理解が得られていない.

そこで本研究では, 長期海水浸漬時の平織 CFRP 積層板について, 強度劣化特性評価を行うことを目的とした. まず, 人工海水中に吸水飽和時間である 300 時間浸漬させた試験片に対して人工海水中で静的引張試験及び引張疲労試験を実施し (以下, 海水環境下試験と呼称する), 海水環境下における平織 CFRP 積層板の各物性値ならびに疲労強度を取得した. また, ろ過天然海水中に 2500 時間 (約 3.5 ヶ月) 及び 5400 時間 (約 7.5 ヶ月) を目安に浸漬させた 2 条件の試験片に対して, 浸漬後に大気中で静的引張試験及び引張疲労試験を実施し (以下, 長期海水浸漬試験と呼称する), 長期海水浸漬後の平織 CFRP 積層板の各物性値ならびに疲労強度を取得した. その後, 各浸漬条件の試験片に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた破断面観察を行い, 海水環境が強度劣化メカニズムに及ぼす影響について調査した. さらに, 海水浸漬前後の試験片において疲労試験を任意サイクル数で中断させた (以下, 疲労中断試験と呼称する) 後に, 軟 X 線探傷測定を実施し, 海水浸漬に起因した平織 CFRP 積層板の劣化が疲労サイクル負荷時における積層板の内部損傷進展に及ぼす影響についても評価した.

2. 材料系

本研究では、強化材に平織 PAN 系炭素繊維 (T700S 12K TORAY)、母材にビニルエステル樹脂 (RIPOXY R-802 昭和電工) を用いた CF/ビニルエステルの 4 層擬似等方積層板 $[(0^\circ/90^\circ)/(\pm 45^\circ)]$ (繊維体積含有率 $V_f = 38.2\%$, 厚さ約 1.1mm) を供試材とした。試験では寸法の異なる 2 種類の試験片を用いた。海水環境下試験では図 1 に示すピン負荷のダンベル型試験片を使用し、ピン支持穴部の応力集中緩和のため端部に GFRP タブを接着した。一方で、長期海水浸漬試験では図 2 に示すチャック負荷の短冊形試験片を使用し、端部のチャック部にエメリーペーパーを #1000, #120 の順に挟んで試験を実施した。また浸漬させる海水については、海水環境下試験では人工海水を、長期海水浸漬試験では天然海水をそれぞれ使用した。人工海水は (LIVE Sea Salt, デルフィス(有)) を用いて塩分濃度 3.5% の常温海水 (水温約 23°C) を作製した。なお人工海水選定の際には、人工海水中のイオン濃度ならびに pH 値を測定し、天然海水のイオン濃度に最も近いものを採用した。また、長期海水浸漬試験においては公益財団法人海洋生物環境研究所の協力のもと、千葉県御宿町沖 350m から取水し、ろ過砂を通して浮遊物質を除去した天然海水を 20°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) に調温した後、流量 4L/min. で容量 160L の水槽内にかけて流し、常に新しい海水が流入するようにした。

3. 試験方法

3・1 吸水試験

機械的特性の取得に伴い試験片の吸水特性を調査することを目的として、吸水試験を実施した。ダンベル型試験片及び短冊形試験片を常温人工海水に浸漬させ、試験片を任意時間に取り出し、電子天秤を用いて吸水による質量増加率を測定した。海水浸漬後 t 時間の質量増加率 $M(t)$ は式 (1) を用いて算出する。

$$M(t) = \frac{W(t) - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 W_0 は試験開始時の試験片重量、 $W(t)$ は任意温度における試験片重量を表す。また、高分子材料の吸水による質量増加率の時間変化と拡散の速度を表す拡散係数の関係はフィックの第二法則により式 (2) で示される (村上他, 1986, Morgan et al., 1980)。

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2)$$

ここで、 $M(t)$ は t 時間後の吸水率、 M_∞ は飽和時の質量増加率、 D は拡散係数、 l は試験片の板厚を表す。

Fig. 1 The geometry of dumbbell shaped specimen for seawater environment tests.

Fig. 2 The geometry of coupon specimen for long-term seawater immersion tests.

3・2 海水環境下試験

海水環境が CFRP の各物性値に及ぼす影響について評価することを目的として、海水環境下における静的引張試験及び疲労試験を実施した。静的引張試験及び疲労試験は、水溶液層を設置した電気油圧サーボ型材料試験機を用いた。また使用する試験片形状は図 1 に示す通りである。初めに、人工海水を用いて作製した常温海水に試験片を吸水飽和時間である 300 時間（実際の浸漬時間：301-306 時間）を目安に浸漬させた。その後、海水から取り出した試験片を水溶液層に人工海水を充填させた試験機に取り付け、静的引張試験及び疲労試験を実施した。なお、試験条件はそれぞれ静的引張試験では引張速度 0.5mm/min、疲労試験では周波数 $f=5\text{Hz}$ 、応力比 $R=0.1$ の正弦波荷重とした。また、未浸漬試験片についても大気中で各試験を実施し、海水浸漬後の試験結果と比較した。

3・3 長期海水浸漬試験

長期海水浸漬が CFRP の各物性値に及ぼす影響について調査することを目的として、長期間海水に浸漬させた後に静的引張試験及び疲労試験を実施した。静的引張試験及び疲労試験は、精密万能試験機、電気油圧サーボ型材料試験機を用いた。また使用する試験片形状は図 2 に示す通りである。天然海水をかけ流した水槽内で、試験片を 2500 時間（実際の浸漬時間：2250-2540 時間）ならびに 5400 時間（実際の浸漬時間：5399-5401 時間）を目安に浸漬させた。浸漬させた試験片は水槽から取り出し、常温の真空オーブン（約 23°C , 1hPa 程度）内で 1 週間以上乾燥させることで試験片内の水分を完全に蒸発させた後、大気中で静的引張試験及び疲労試験を実施した。試験条件は海水環境下試験と同様にそれぞれ静的引張試験では引張速度 0.5mm/min、疲労試験では周波数 $f=5\text{Hz}$ 、応力比 $R=0.1$ の正弦波荷重とし、未浸漬試験片についても同一試験条件で各試験を実施した。

3・4 劣化メカニズムの解明

海水浸漬が破壊メカニズムに及ぼす影響を評価することを目的として、静的引張試験及び疲労試験後の試験片の破断面に対して SEM による破断面観察を実施した。また、海水浸漬による平織 CFRP 積層板の劣化が内部損傷進展挙動に与える影響を評価することを目的として、未浸漬試験片及び 2500 時間浸漬試験片に対して疲労中断試験を行い、軟 X 線探傷測定を実施した。疲労中断試験の試験条件として、周波数 $f=5\text{Hz}$ 、応力比 $R=0.1$ 、応力レベル（引張破断応力 σ_b と最大負荷応力 $\sigma_{\max}$ の比） $\sigma_{\max}/\sigma_b=0.75$ の正弦波荷重を負荷させ、任意のサイクル数で疲労試験を中断しながら試験片が破断するまで中断を繰り返した。軟 X 線探傷測定では疲労中断試験後の試験片を取り外し造影剤としてヨウ化亜鉛を塗布した後、軟 X 線探傷装置を用いて撮影し、内部損傷を観察した。

4. 試験結果・考察

4・1 吸水試験

海水浸漬時間と吸水による質量増加率の関係を図 3 に、吸水飽和時の質量増加率 M_{∞} 及び拡散係数 D を表 1 に示す。吸水飽和時の質量増加率はダンベル型試験片で $M_{\infty}=0.321\%$ 、短冊形試験片で $M_{\infty}=0.286\%$ であった。また、吸水飽和時間は約 300 時間であった。

4・2 海水環境下試験

吸水飽和時間である 300 時間海水に浸漬させた後に海水環境下で実施した静的引張試験、ならびに未浸漬試験片に対して大気中で実施した静的引張試験から取得された各物性値を表 2 に、それぞれの代表的な応力-ひずみ線図を図 4 に示す。なおいずれの試験片もダンベル型試験片の最小断面近傍で破断しており、評価には荷重を最小断面積で除した公称応力を用いた。静的引張強度および破断ひずみは、大気中における静的引張試験の結果と比較して値に顕著な変化は確認されず、海水浸漬との明らかな相関関係は認められなかった。一方、弾性率については浸漬後で 8.3% の低下が確認された。また、300 時間浸漬後の試験片および未浸漬試験片の疲労試験結果を図 5 の $S-N$ 線図に示す。300 時間浸漬後の疲労強度は、未浸漬試験片の疲労強度と比較して僅かに低下傾向を示したものの、疲労強度の顕著な低下は確認されず、海水浸漬との明らかな相関関係は認められなかった。

以上の結果から、浸漬時間 300 時間では顕著な強度低下は確認されなかった。また大気中ならびに海水環境下で試験を実施したが、両条件での強度に顕著な差異がみられなかったことから、吸水飽和に達する 300 時間の浸漬においては試験環境が強度低下に及ぼす影響は小さいことが示唆された。

Fig. 3 Seawater immersion curves of dumbbell shaped specimen and coupon specimen. The saturation time of both specimens is about 300 hours.

Table 1 Water absorption characteristics of dumbbell shaped specimen and coupon specimen.

Shape of specimen			Dumbbell	Coupon
Moisture uptake	M_{∞}	%	0.321	0.286
Diffusion coefficient	D	mm ² /h	1.84×10^{-3}	1.48×10^{-3}

Table 2 The mechanical properties of no immersion specimen and 300 hours immersion specimen.

Testing condition			Seawater	Air
Number of specimen			6	2
Ultimate tensile strength	σ_{UTS}	MPa	491.7 (37.2)	497.6 (44.6)
Rupture strain	ε_r	%	1.53 (0.12)	1.45 (0.17)
Young's modulus	E	GPa	33.3 (3.86)	36.3 (2.72)

Values in parenthesis indicate standard deviation.

Fig. 4 Stress-strain curves of no immersion specimen and 300 hours immersion specimen. Comparing the tensile strength, there is no significant decrease.

Fig. 5 S-N curves of no immersion specimen and 300 hours immersion specimen. Fatigue strength after 300 hours immersion decrease slightly compared with no immersion specimen.

4・3 長期海水浸漬試験

未浸漬試験片、2500 時間浸漬後の試験片及び 5400 時間浸漬後の試験片に対して実施した静的引張試験によって取得した各物性値を表 3 に、代表的な応力-ひずみ線図を図 6 に示す。2500 時間浸漬後の静的引張強度は未浸漬試験片と比較して約 22.5%の低下となっていたが、一方で、浸漬時間 2500 時間と 5400 時間ではほぼ同等の強度を示しており、浸漬時間に対して徐々に強度低下が緩やかになっていることが確認された。また、未浸漬、2500 時間浸漬、5400 時間浸漬の試験片に対して実施した疲労試験の試験結果を図 7 の S-N 線図に示す。2500 時間浸漬試験片では低サイクル域では疲労強度の低下がみられたものの、高サイクル域では未浸漬時の疲労強度とほぼ同等の値を示していた。また、5400 時間浸漬試験片では全領域で疲労強度が低下していたが、低サイクル域での低下幅が大きく、反対に高サイクル域での低下幅が小さくなっており、2500 時間浸漬試験片同様の傾向が確認された。つまり、浸漬条件によって S-N 曲線の傾きが大きく異なり、海水浸漬によって傾きが緩やかになっていた。なお、S-N 線図より、各浸漬条件の 10^6 サイクル時における疲労強度はそれぞれ、300 時間浸漬試験片で $\sigma=303.4\text{MPa}$ (負荷応力レベル $\sigma_{max}/\sigma_b=55.9\%$)、2500 時間浸漬試験片で $\sigma=316.6\text{MPa}$ (負荷応力レベル $\sigma_{max}/\sigma_b=75.2\%$)、5400 時間浸漬試験片で $\sigma=287.3\text{MPa}$ (負荷応力レベル $\sigma_{max}/\sigma_b=68.1\%$) であった。なお、 σ_{max} は S-N 線図から取得した 10^6 サイクル時における予想破断応力、 σ_b は各浸漬条件における引張破断応力である。

4・4 劣化メカニズムの解明

4・4・1 破断面観察

静的引張試験後の破断面を図 8、疲労試験後の破断面を図 9 にそれぞれ示す。静的引張試験後の破断面より、未浸漬試験片では一部で繊維と樹脂が繊維束となって引抜けた箇所が確認されたが、海水浸漬後の試験片では繊維が 1 本ずつ引抜けている破壊形態が支配的となっており、引抜け後の繊維長も海水浸漬後の試験片の方が未浸漬試験片よりも長くなっていた。また疲労試験後の破断面より、未浸漬、海水浸漬各試験片において繊維の引抜

Table 3 The mechanical properties of no immersion specimen, 2500 hours immersion specimen and 5400 hours immersion specimen.

Seawater immersion time	<i>t</i>	h	0	2500	5400
Number of specimen			6	3	3
Ultimate tensile strength	σ_{UTS}	MPa	543.1 (47.2)	422.3 (19.2)	421.5 (35.9)
Rupture strain	ϵ_r	%	1.61 (0.11)	1.51 (0.14)	1.36 (0.06)
Young's modulus	<i>E</i>	GPa	32.6 (2.57)	29.0 (4.04)	31.6 (2.87)

Values in parenthesis indicate standard deviation.

Fig. 6 Stress-strain curves of no immersion specimen, 2500 hours immersion specimen and 5400 hours immersion specimen. Comparing to the tensile strength of no immersion specimen, that of both 2500 hours and 5400 hours reduced by about 22.5%.

Fig. 7 $S-N$ curves of no immersion specimen, 2500 hours immersion specimen and 5400 hours immersion specimen. In the low-cycle fatigue region, the fatigue strengths decreased as immersion time was longer, on the other hand, in the high-cycle fatigue region, the fatigue strengths did not change significantly regardless of immersion time.

け破壊が支配的であったが、海水浸漬後の試験片では未浸漬試験片と比較して引抜けた繊維長が長く、引抜けた繊維表面の樹脂付着量も少なくなっていた。また各浸漬時間ごとに破断面の様子を観察していくと、浸漬時間 300 時間、2500 時間と浸漬時間が長いほど引抜けた繊維長は長く、繊維表面の樹脂付着量も少なくなっており、繊維/樹脂界面の劣化は進行していると考えられる。しかし一方で、2500 時間浸漬試験片と 5400 時間浸漬試験片の破断面を比較して、引抜けた繊維の長さ及び繊維表面の樹脂付着量に大きな差異は確認されなかった。以上の観察結果より、2500 時間までの期間で界面劣化が大幅に進行しており、それ以降は界面劣化が徐々に収束していくと示唆された。

さて、海水浸漬後の炭素繊維の強度は浸漬前と比較して変化せず、海水浸漬が炭素繊維にほとんど影響を及ぼさないことが確認されている(Joung-Man Park et al., 2016)。また、FRP は高強度を有する強化繊維が全体に負荷される荷重の大部分を分担しており、繊維/樹脂界面が荷重伝達に重要な役割を担っている(Hughes, 1991)。従って、海水浸漬による繊維/樹脂界面の劣化の影響で界面強度が低下し、これに起因して強化繊維の荷重分担ができなくなった結果、強度低下が生じたと考えられる。長期海水浸漬によって強度が大幅に低下することから、すなわち、各物性値及び疲労強度の低下は海水浸漬による繊維/樹脂界面の劣化に大きく依存しており、浸漬時間 2500 時間及び 5400 時間における大幅な強度低下は界面劣化の進行と相関関係があると示唆された。

Fig. 8 SEM images of fracture surface after static tensile test. It suggests that pull-out fiber length become longer as the immersion time was longer. On the other hand, there was a small difference on the morphology of fiber/matrix interface between 2500 hours and 5400 hours.

Fig. 9 SEM images of fracture surface after tensile fatigue test. It suggests that pull-out fiber length become longer and the amount of resin on surface of pull-out fiber become smaller as the immersion time was longer. On the other hand, there was a small difference on the morphology of fiber/matrix interface between 2500 hours and 5400 hours.

4・4・2 内部損傷進展挙動観察

負荷応力レベル $\sigma_{\max}/\sigma_b=0.75$ に統一して疲労中断試験を実施した未浸漬試験片（破断サイクル数 $N_f=7,132$ ）に対する軟 X 線探傷測定の結果を図 10 に、2500 時間浸漬試験片（破断サイクル数 $N_f=135,002$ ）に対する軟 X 線探傷測定の結果を図 11 にそれぞれ示す。観察結果より、両試験片ともにサイクル数 $N=10$ 回で 90° 方向にクラックが発生した。サイクル数の増加でクラックは徐々に進展していくが、 0° 方向繊維束によって成長は一織分の長さで止まっており、最初期におけるクラックの発生、進展に差異は見られなかった。その後、未浸漬試験片ではサイクル数の増加とともに試験片全体に $\pm 45^\circ$ 方向クラックが発生し、また試験片側面の発生クラックが多い箇所か

Fig. 10 Soft X-ray photographs of specimen under fatigue loading before immersed in seawater. At 10 cycles, cracks along 90° fiber directions occurred. Then, as the number of cycles was increased, cracks along 90° and $\pm 45^\circ$ fiber directions grew and delamination occurred at the side of specimen. However, the accumulation of damage was locally and damage grew rapidly at the broken point.

Fig. 11 Soft X-ray photographs of specimen under fatigue loading immersed in seawater for 2500 hours. Cracks and delamination occurred and grew at a lower number of cycles than before immersion due to interface degradation. Further, as the number of cycles was increased, the damages such as cracks along 0° fiber direction and delamination spread over the entire specimen, and the damages accumulated over a wide range of a specimen.

ら層間剥離が発生していた。しかし損傷の蓄積は局所的であり、その後損傷はある一箇所(最終破断箇所)から試験片内部に急速に進展していた。一方、2500 時間浸漬試験片では界面強度の低下に起因して、繊維/樹脂界面に沿った 45°方向、0°方向のクラックやそれらを起点とした層間剥離の発生が未浸漬試験片よりも低サイクル数で広がっている様子が確認された。さらに、0°方向のクラック、剥離が進展しているのが顕著に表れ、また試験片内部にも層間剥離などの損傷が広がっていた。つまり、界面強度が高い浸漬前と比較して、界面強度が低下した浸漬後ではクラックや層間剥離が試験片全体に広がっており、内部損傷が広範囲に蓄積していた。一般的にも、界面強度が高いと界面剥離の進展が抑制され損傷が局所的となる一方で、界面強度が低いと界面剥離が進展しやすくなり、損傷が広範囲に広がるのが知られており (Gamstedt et al., 1999, Malpot et al., 2016)、海水浸漬による繊維/樹脂界面の劣化が損傷進展挙動に大きく影響を与えることが明らかとなった。

4.3 節の疲労試験結果より、海水浸漬後の *S-N* 曲線の傾きは浸漬時間とともに緩やかになっており、これは海水浸漬後に静的引張強度及び低サイクル域の疲労強度は大幅に低下するが、高サイクル域の疲労強度がほとんど低下しないためであった。この結果について界面劣化やそれに伴う内部損傷進展挙動などを考慮すると、静的引張強度及び低サイクル域の疲労強度の大幅な低下は、繊維/樹脂界面の劣化に起因した繊維/樹脂間の荷重伝達効率の低下、及び界面剥離や層間剥離などが広範囲に生じたことが要因であると考えられる。一方で、最終的な引張疲労強度は強化材である炭素繊維強度が支配的であり、炭素繊維は海水浸漬の影響をほとんど受けないことが明らかとなっている。また、今回供試材として使用した平織材の縦横繊維の織りによって、負荷サイクル数の増加による損傷の急速な進展は抑制されるため、界面劣化や樹脂劣化が疲労強度に及ぼす影響は小さい。よって、引張疲労試験では海水浸漬後の静的引張強度は未浸漬の静的引張強度と比較して 22%程度と大幅に低下するが、高サイクル域において疲労強度の低下率は小さく、1 サイクルあたりの損傷蓄積度合いも海水浸漬後の方が小さいので、結果として *S-N* 曲線の傾きが緩やかになったと考えられる。

5. 結 言

本研究では平織 CFRP 積層板に対して、海水浸漬 300 時間後に海水中で行った海水環境下試験、海水浸漬 2500 時間ならびに 5400 時間後に大気中で行った長期海水浸漬試験から、それぞれ各物性値及び疲労強度を取得し、海水浸漬が機械的特性に及ぼす影響を調査した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 浸漬時間 300 時間では静的引張強度の顕著な低下は確認されなかったが、浸漬時間 2500 時間の静的引張強度は未浸漬試験片と比較して約 22.5%低下していた。一方で、浸漬時間 5400 時間の静的引張強度は、浸漬時間 2500 時間とほぼ同等の強度を示しており、浸漬時間に対して徐々に強度低下が緩やかになっていることが確認された。
- (2) 浸漬時間 300 時間では疲労強度の顕著な低下は確認されなかった。一方で、浸漬時間 2500 時間及び 5400 時間では低サイクル域において疲労強度の大幅な低下がみられたものの、高サイクル域では未浸漬時の疲労強度とほぼ同等の値を示していた。また、浸漬時間 2500 時間及び 5400 時間を比較して、浸漬時間が長くなるにつれて *S-N* 曲線の傾きが緩やかになる傾向を示していた。
- (3) SEM による破断面観察を行ったところ、繊維の引抜け長さや繊維表面の樹脂付着量から浸漬後 2500 時間までに繊維/樹脂界面の劣化が大きく進行していることが明らかとなった。つまり各物性値及び強度低下は海水浸漬による界面劣化の進行度合いに依存しており、浸漬時間 2500 時間及び 5400 時間における大幅な強度低下は界面劣化の進行と相関関係があることが示唆された。
- (4) 軟 X 線探傷による疲労損傷進展挙動の観察結果から、未浸漬試験片ではクラックや層間剥離の発生が確認されたが、これら損傷の蓄積は局所的で、その後損傷は最終破断箇所から試験片内部に急速に進展していた。一方、2500 時間浸漬試験片では界面強度の低下に起因して、繊維/樹脂界面に沿ったクラックや層間剥離の発生が未浸漬試験片よりも低サイクル数で発生し、また負荷サイクル数の増加とともに 0°方向のクラックや層間剥離などの損傷が試験片全体に広がっており、内部損傷が広範囲に蓄積していた。以上の結果より、海水浸漬による繊維/樹脂界面の劣化が、損傷の発生、進展挙動に大きく影響を与えることが明らかとなった。

- (5) 静的引張強度の大幅な低下は、繊維/樹脂界面の劣化に起因した繊維/樹脂間の荷重伝達効率の低下、及び界面剥離及び層間剥離などが広範囲に生じたことが要因であり、一方で、高サイクル疲労域においては最終的な引張疲労強度は強化材である炭素繊維強度が支配的であり、界面劣化や樹脂劣化が疲労強度に及ぼす影響は小さく、海水浸漬後の疲労強度低下率は未浸漬と比較して小さかったと考えられる。

謝 辞

本研究は NEDO 次世代海洋エネルギー発電技術開発（相反転プロペラ式潮流発電）の委託研究により行われた。また、長期海水浸漬を行うにあたり公益財団法人海洋生物環境研究所の眞道幸司氏、島隆夫氏らの協力を得て実施した。ここに記し感謝の意を示す。

文 献

- Afshar, A., Liao, H.T., Chiang, F.P. and Korach, C.S., Time-dependent changes in mechanical properties of carbon fiber vinyl ester composites exposed to marine environments, *Composite Structures*, Vol. 144 (2016), pp. 80-85.
- Barber, R.B., Hill, C.S., Babuska, P.F., Wiebe, R., Aliseda, A. and Motley, M.R., Flume-scale testing of an adaptive pitch marine hydrokinetic turbine, *Composite Structures*, Vol. 168 (2017), pp. 465-473.
- Davies, P. and Choqueuse, D., Fatigue and durability of marine composites, *Fatigue in Composites*, Chap. 27 (2000), pp.709-729.
- Gamstedt, E.K., Berglund, L.A. and Peijs, T., Fatigue mechanisms in unidirectional glass-fibre-reinforced polypropylene, *Composites Science and Technology*, Vol. 59, No. 5 (1999), pp. 759-768.
- Garcia-Espinel, J.D., Castro-Fresno, D., Gayo, P.P. and Ballester-Munoz, F., Effects of sea water environment on glass fiber reinforced plastic materials used for marine civil engineering constructions, *Materials and Design*, Vol. 66, Part A (2015), pp. 46-50.
- Gibson, A.G., The cost effective use of fibre reinforced composite offshore, *Health and Safety Executive - Research Report 039* (2003).
- Hughes, J. D. H., The carbon fibre/epoxy interface - A review, *Composites Science and Technology*, Vol. 41, No. 1 (1991), pp. 13-45.
- Kootsookos, A. and Mouritz, A.P., Seawater durability of glass- and carbon- polymer composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 64, No. 10-11 (2004), pp. 1503-1511.
- Korach, C.S. and Chiang, F.P., Characterization of carbon fiber-vinylester composites exposed to combined UV radiation and salt spray, *ECCM15 - 15th European Conference on Composite Materials* (2012), pp. 24-28.
- Lynch, M.E., Folz, D.C. and Clark, D.E., Use of FTIR reflectance spectroscopy to monitor corrosion mechanisms on glass surfaces, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, No. 27 (2007), pp. 2667-2674.
- Malpot, A., Touchard, F. and Bergamo, S., Influence of moisture on the fatigue behaviour of a woven thermoplastic composite used for automotive application, *Materials and Design*, Vol. 98 (2016), pp. 12-19.
- McBagonluri, F., Garcia, K., Hayes, M., Verghese, K.N.E. and Lesko, J.J., Characterization of fatigue and combined environment on durability performance of glass/vinyl ester composite for infrastructure applications, *International Journal of Fatigue*, Vol. 22, No. 1 (1999), pp. 53-64.
- Morgan, R.J., O'Neal, J.E. and Fanter, D.L., The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies, *Journal of Material Science*, Vol. 15, No. 3 (1980), pp. 751-764.
- Mouritz, A.P., Gellert, E., Burchill, P. and Challis, K., Review of advanced composite structure for naval ships and submarines, *Composite Structures*, Vol. 53, No. 1 (2001), pp. 21-41.
- 村上惇, 松下裕臣, 吉識忠継, 新保正樹, エポキシ樹脂の吸水性と破壊じん性に関する研究, *材料*, Vol. 33, No. 373 (1984), pp. 1298-1303.
- Murthy, H.N.N., Sreejith, M., Krishna, M., Sharma, S.C. and Sheshadri, T.S., Seawater durability of epoxy/vinyl ester reinforced with glass/carbon composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, No. 10 (2010), pp. 1491-1499.
- Nakada, M. and Miyano, Y., Accelerated testing for long-term fatigue strength of various FRP laminates for marine use, *Composites Science and Technology*, Vol. 69, No. 6 (2009), pp. 805-813.

- 中西洋一郎, 幾田信生, FRP における界面相とその化学制御, 材料, Vol. 45, No. 12 (1996), pp. 1307-1315.
- Park, J.M., Shin, P.S., Wang, Z.J., Kwon, D.J., Choi, J.Y., Lee, S.L. and DeVries, K.L., The change in mechanical and interfacial properties of GF and CF reinforced epoxy composites after aging in NaCl solution, Composites Science and Technology, Vol. 122 (2016), pp. 59-66.
- Ray, B.C., Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 298, No. 1 (2006), pp. 111-117.
- Siriruk, A. and Penumadu, D., Degradation in fatigue behavior of carbon fiber-vinyl ester based composites due to sea environment, Composites Part B: Engineering, Vol. 61 (2014), pp. 94-98.
- Smith, L.V. and Weitsman, Y.J., The immersed fatigue response of polymer composites, International Journal of Fracture, Vol. 82, No. 1 (1996), pp. 31-42.
- Visco, A.M., Brancato, V. and Campo, N., Degradation effects in polyester and vinyl ester resins induced by accelerated aging in seawater, Journal of Composite Materials, Vol.46, No. 17 (2012), pp. 2025-2040.
- Xu, L.R., Krishnan, A., Ning, H.B. and Vaidya, U., A seawater tank approach to evaluate the dynamic failure and durability of E-glass/vinyl ester marine composites, Composites Part B: Engineering, Vol. 43, No. 5 (2012), pp. 2480-2486.
- Yu, B., Jiang, Z.Y. and Yang, J.L., Long-term moisture effects on the interfacial shear strength between surface treated carbon fiber and epoxy matrix, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol.78 (2015), pp. 311-317.

References

- Afshar, A., Liao, H.T., Chiang, F.P. and Korach, C.S., Time-dependent changes in mechanical properties of carbon fiber vinyl ester composites exposed to marine environments, Composite Structures, Vol. 144 (2016), pp. 80-85.
- Barber, R.B., Hill, C.S., Babuska, P.F., Wiebe, R., Aliseda, A. and Motley, M.R., Flume-scale testing of an adaptive pitch marine hydrokinetic turbine, Composite Structures, Vol. 168 (2017), pp. 465-473.
- Davies, P. and Choqueuse, D., Fatigue and durability of marine composites, Fatigue in Composites, Chap. 27 (2000), pp.709-729.
- Gamstedt, E.K., Berglund, L.A. and Peijs, T., Fatigue mechanisms in unidirectional glass-fibre-reinforced polypropylene, Composites Science and Technology, Vol. 59, No. 5 (1999), pp. 759-768.
- Garcia-Espinel, J.D., Castro-Fresno, D., Gayo, P.P. and Ballester-Munoz, F., Effects of sea water environment on glass fiber reinforced plastic materials used for marine civil engineering constructions, Materials and Design, Vol. 66, Part A (2015), pp. 46-50.
- Gibson, A.G., The cost effective use of fibre reinforced composite offshore, Health and Safety Executive - Research Report 039 (2003).
- Hughes, J. D. H., The carbon fibre/epoxy interface - A review, Composites Science and Technology, Vol. 41, No. 1 (1991), pp. 13-45.
- Kootsookos, A. and Mouritz, A.P., Seawater durability of glass- and carbon- polymer composites, Composites Science and Technology, Vol. 64, No. 10-11 (2004), pp. 1503-1511.
- Korach, C.S. and Chiang, F.P., Characterization of carbon fiber-vinylester composites exposed to combined UV radiation and salt spray, ECCM15 - 15th European Conference on Composite Materials (2012), pp. 24-28.
- Lynch, M.E., Folz, D.C. and Clark, D.E., Use of FTIR reflectance spectroscopy to monitor corrosion mechanisms on glass surfaces, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 353, No. 27 (2007), pp. 2667-2674.
- Malpot, A., Touchard, F. and Bergamo, S., Influence of moisture on the fatigue behaviour of a woven thermoplastic composite used for automotive application, Materials and Design, Vol. 98 (2016), pp. 12-19.
- McBagonluri, F., Garcia, K., Hayes, M., Verghese, K.N.E. and Lesko, J.J., Characterization of fatigue and combined environment on durability performance of glass/vinyl ester composite for infrastructure applications, International Journal of Fatigue, Vol. 22, No. 1 (1999), pp. 53-64.
- Morgan, R.J., O'Neal, J.E. and Fanter, D.L., The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies, Journal of Material Science, Vol. 15, No. 3 (1980), pp. 751-764.
- Mouritz, A.P., Gellert, E., Burchill, P. and Challis, K., Review of advanced composite structure for naval ships and submarines, Composite Structures, Vol. 53, No. 1 (2001), pp. 21-41.
- Murakami, A., Matsushita, H., Yoshiki, T. and Shimbo, M., Water sorption and fracture toughness of epoxide resins cured with aliphatic diamines and aliphatic dicarboxylic acids, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 33, No. 373

(1984), pp. 1298-1303 (in Japanese).

- Murthy, H.N.N., Sreejith, M., Krishna, M., Sharma, S.C. and Sheshadri, T.S., Seawater durability of epoxy/vinyl ester reinforced with glass/carbon composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, No. 10 (2010), pp. 1491-1499.
- Nakada, M. and Miyano, Y., Accelerated testing for long-term fatigue strength of various FRP laminates for marine use, *Composites Science and Technology*, Vol. 69, No. 6 (2009), pp. 805-813.
- Nakanishi, Y. and Ikuta, N., Interphase of FRP and its chemical control, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 45, No. 12 (1996), pp.1307-1315 (in Japanese).
- Park, J.M., Shin, P.S., Wang, Z.J., Kwon, D.J., Choi, J.Y., Lee, S.L. and DeVries, K.L., The change in mechanical and interfacial properties of GF and CF reinforced epoxy composites after aging in NaCl solution, *Composites Science and Technology*, Vol. 122 (2016), pp. 59-66.
- Ray, B.C., Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 298, No. 1 (2006), pp. 111-117.
- Siriruk, A. and Penumadu, D., Degradation in fatigue behavior of carbon fiber–vinyl ester based composites due to sea environment, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 61 (2014), pp. 94-98.
- Smith, L.V. and Weitsman, Y.J., The immersed fatigue response of polymer composites, *International Journal of Fracture*, Vol. 82, No. 1 (1996), pp. 31-42.
- Visco, A.M., Brancato, V. and Campo, N., Degradation effects in polyester and vinyl ester resins induced by accelerated aging in seawater, *Journal of Composite Materials*, Vol.46, No. 17 (2012), pp. 2025-2040.
- Xu, L.R., Krishnan, A., Ning, H.B. and Vaidya, U., A seawater tank approach to evaluate the dynamic failure and durability of E-glass/vinyl ester marine composites, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 5 (2012), pp. 2480-2486.
- Yu, B., Jiang, Z.Y. and Yang, J.L., Long-term moisture effects on the interfacial shear strength between surface treated carbon fiber and epoxy matrix, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.78 (2015), pp. 311-317.