

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560089

研究課題名(和文) 水環境下におけるPMCの損傷発達と長期耐久性

研究課題名(英文) Damage Evolution and Long-Term Durability of Polymer Matrix Composite in Water Environment

研究代表者

川田 宏之 (KAWADA HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20177702

研究成果の概要(和文)：

本研究では水環境下におけるGFRPの耐久性の評価ならびに寿命の予測法を提案した。平織Eガラスクロス強化繊維に、ビニルエステル樹脂を母材に用いてGFRPを作成し、純水中および大気中において定荷重引張試験を行った。GFRPは純水中にてのみ破断し、荷重および試験温度の上昇とともに破断時間は短くなった。また試験中のGFRPに蓄積されるエネルギーおよび劣化による破壊基準の低下を考慮して破断時間を予測し、実験結果とよい一致を得た。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to investigate the long term durability of GFRP in hydrothermal environment and to propose its lifetime prediction model. The GFRP under study is consisted with plain E-glass cloth and vinylester resin. The constant tensile load tests were conducted in hydrothermal environment (i.e. deionized water) and in air. The fracture occurred only in hydrothermal environment and the fracture time decreased with the increase in the applied stress and the temperature. The fracture time was predicted based on Reiner-Weissenberg criterion and the predicted results showed good agreement with the experimental data by considering the degradation induced by the hydrothermal aging and its acceleration by the increasing temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：複合材料工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学(5001)

キーワード：破壊、複合材料、応力腐食割れ、界面劣化

1. 研究開始当初の背景

近年、金属材料と比較して耐食性に優れる高分子基複合材料(polymer matrix composites: PMC)の様々な構造材料への使用が広がっている。PMCは特に化学プラントの溶液貯蔵タンクやパイプラインなどの用途に使用され、また化学薬品輸送車の車載タンクへの採用も検討されている。しかし、

PMCを使用した構造物が設計寿命よりもはるかに短い期間の使用で突然破壊に至り、内容物の化学薬品が外部に流出するという憂慮すべき事態がいくつか報告されている。これらの事故は、酸・アルカリなど環境因子および応力など力学因子によって部材内部に微小損傷が発生し、部材の剛性および強度が低下するため引き起こされると考えられて

いる。したがって、PMC の適用範囲の拡大には、腐食環境下において PMC 内部に蓄積する微小損傷を定量的に理解し、それに基づいて寿命予測法を提案することが必要と考えられる。

2. 研究の目的

本研究は腐食環境下において適用範囲が拡大している PMC の長期信頼性を確立することを目的とし、水環境下において一定荷重を受ける GFRP の耐久性の評価、破壊機構の調査ならびに寿命予測法の提案を行う。

3. 研究の方法

本研究は水環境下における GFRP の耐久性を評価することを目的とし、40, 60 および 80℃ 純水中にて引張の一定荷重を受ける GFRP の破断時間の測定および予測を行う。はじめに GFRP の静的引張試験を純粋中および大気中にて行い、各環境における機械的性質の測定ならびに定荷重引張試験の負荷応力を決定した。定荷重引張試験ではひずみ、破断時間の応力および環境依存性を調査した。また破断面を走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy: SEM)を用いて観察し、破壊機構を調査した。さらに Reiner-Weissenberg クライテリオンに基づき純水中における定荷重引張試験の破断時間を予測した。その際に純粋中に浸漬させた際に生じる GFRP の劣化および温度上昇による劣化の加速を考慮した。

(1) **試験片** 本研究では強化繊維に平織 E ガラスクロスを用いた。母材にビニルエステル樹脂を用いた。各構成基材の機械的性質を表 1 に示す。ガラスクロスに 20ply 積層し、樹脂を流し込み、ホットプレスを用いて平織 GFRP 積層板を作成した。平織 GFRP の厚さは 2.0mm、繊維体積含有率は 39%である。また、静的引張試験および定荷重引張試験に用いたピン負荷型試験片の寸法ならびに形状を図 1 に示す。

Table 1 Material properties of the constituents.

	Fiber reinforcement	Resin matrix
Material	E-glass	Vinylester
Stiffness E (GPa)	72.5	3.00
Density ρ (g/cm ³)	2.54	1.10
CTE α (K ⁻¹)	5.5x10 ⁻⁶	6.1x10 ⁻⁵

(2) **静的引張試験** GFRP の機械的性質を測定するために 40, 60, 80℃の純水中および大気中において静的引張試験を行った。試験片の標点間にひずみゲージを貼り付け、試験中の長手方向のひずみを計測した。純水中の引張試験は試験片に純水を満たしたガラス製シリンダを設置し、標点間が浸漬させた状

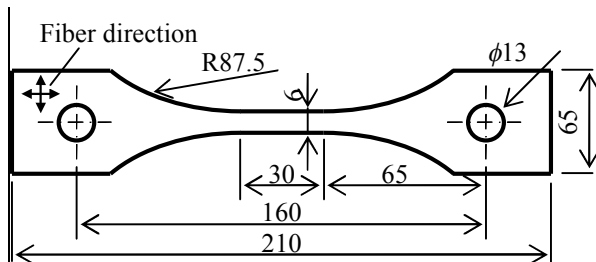


Fig. 1 Geometry of GFRP specimen. [mm]

態にて行った。試験装置を図 2 に示す。

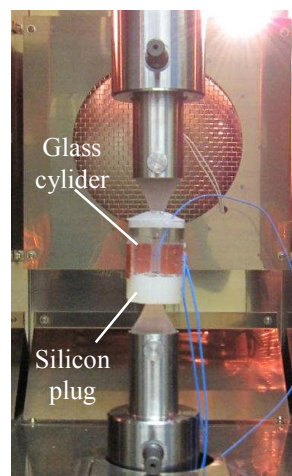


Fig. 2 Experimental setup for static tensile tests in hydrothermal environment.

(3) **定荷重引張試験** 純水中および大気中における GFRP の遅れ破壊特性を調査することを目的とし、40, 60, 80℃の純水中および大気中において定荷重引張試験を行った。試験片の標点間にひずみゲージを貼り付け、試験片の長手方向のひずみを計測した。純水中の試験は試験機にセルを設置し、試験片を浸漬させた状態にて行った。試験装置を図 3 に示す。



Fig. 3 Experimental setup for constant tensile load tests in hydrothermal environment.

(4) 寿命予測法の提案 本研究は、GFRP の水中定荷重引張試験の破断時間を予測するにあたり、線形粘弾性体のクリープ寿命を予測する際に適用される

Reiner-Weissenberg(R-W)クライテリオンを用いた。R-Wクライテリオンは、クリープ試験中に材料内部に蓄積する弾性エネルギー W_{sto} および損失エネルギー W_{dis} の和が閾値 W_c に達するときに破壊するという基準である。本研究では閾値 W_c を各環境下における静的引張試験の破断時までに GFRP に蓄積されるエネルギーとした。また、定荷重引張試験中のひずみ履歴 $\varepsilon(t)$ をべき乗則にて定式化した。閾値 W_c およびひずみ履歴 $\varepsilon(t)$ それぞれは以下の式のように示される。

$$W_c = \frac{1}{2}(\sigma_{UTS})^2 D_0 \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \varepsilon_E + \varepsilon_V(t) \\ &= (D_0 + D_1 t^n) \sigma_{app} \end{aligned} \quad (3.2)$$

ここで σ_{UTS} は静的引張試験の破断応力を、 ε_E は弾性ひずみを、 ε_V は粘性ひずみを、 σ_{app} は負荷応力を、 D_0 はコンプライアンスを、 D_1 および n は粘弾性パラメータをそれぞれ表している。GFRP に蓄積されるエネルギー W_{sto} は弾性項 W_E および粘弾性項 W_V の和にて次式の通り示される。

$$W_{sto} = W_E + W_V \quad (3.3)$$

$$W_E = \frac{1}{2} D_0 \sigma^2$$

$$W_V = \frac{1}{2} D_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right) \quad (3.4)$$

ここで τ_0 は基準時間(3600sec)を表している。損失エネルギー W_{dis} は次式の通り示される。

$$W_{dis} = \frac{1}{2} (\sigma_{app})^2 D_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{2t}{\tau_0}\right) \right) \quad (3.5)$$

このとき負荷応力 σ_{app} における GFRP の破断時間 t_f は、式(3.1)-(3.5)から次式の通り導かれる。

$$\begin{aligned} t_f &= \left(\frac{1}{2-2^n} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{D_0}{D_1} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \tau_0 \\ \therefore \gamma &= (\sigma_{app})^2 / (\sigma_{UTS})^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

4. 研究成果

本研究では GFRP の機械的性質の浸漬および温度上昇による低下を定量化した。そして純水中において一定荷重を受ける GFRP の破断時間、破壊機構など遅れ破壊特性を調査した。さらに純水中における GFRP の寿命予測

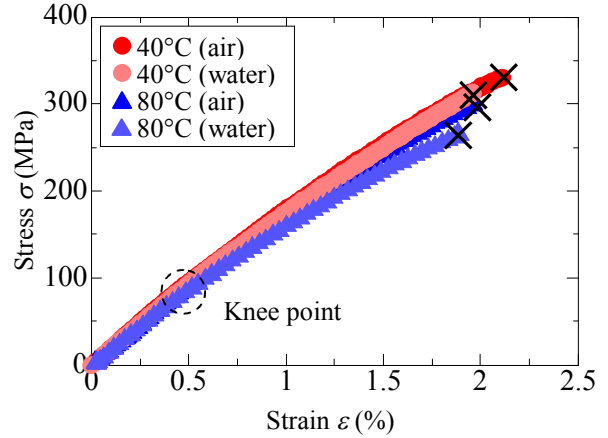


Fig. 4 Stress-strain curves of GFRP in various environments.

法を提案し、その妥当性を検証した。

(1) GFRP の機械的性質 GFRP の純水中および大気中における静的引張試験を行い得られた応力ひずみ線図を図 4 に、GFRP の機械的性質を表 2 および表 3 に示す。GFRP の応力ひずみ線図は純水中に浸漬させると応力が低くなり、破断ひずみが低下していることが確認できる。特に 80°C 純水中の応力ひずみ線図においては折れ曲がり点が観察された。また、GFRP の機械的性質は純水中に浸漬させると低下していき、温度の上昇によってさらに低下することが確認された。特に GFRP は 40°C 大気中から 80 度純水中に浸漬させると強度が 16.5%、破断ひずみが 10%、剛性が 4% 低下することが明らかとなった。GFRP を純水中に浸漬させると応力・腐食の相互作用によって内部損傷が発生・促進し、さらに温度の上昇によってこれらが加速されたために GFRP の機械的性質が低下したと考えられる。また、表 3 の結果から、定荷重引張試験の負荷応力 σ_{app} を決定した。

Table 2 Mechanical properties of woven GFRP in deionized water under various temperatures.

Temperature $T(^{\circ}\text{C})$	Strength σ_{UTS} (MPa)	Rupture strain ε (%)	Stiffness E (GPa)
40	311	1.97	19.2
60	284	1.94	18.5
80	273	1.89	18.1

Table 3 Mechanical properties of woven GFRP in air under various temperatures.

Temperature $T(^{\circ}\text{C})$	Strength σ_{UTS} (MPa)	Rupture strain ε (%)	Stiffness E (GPa)
40	327	2.10	19.2
60	309	2.02	18.6
80	289	1.93	18.4

(2) GFRP の遅れ破壊特性 純水中および大気中において引張の一定荷重を受ける

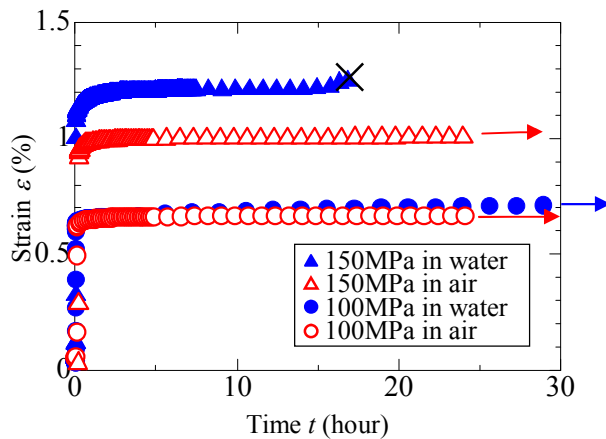


Fig. 5 Strain curves of woven GFRP under constant tensile load at 80°C.

GFRP のひずみ履歴を図 5 に示す。図より、等しい負荷応力にも関わらず、純水中にて GFRP に発生するひずみは大気中のひずみと比較して高く、その増加速度も速いことが見て取れる。これは図 4 の応力ひずみ線図に示した通り、純水中においては GFRP の剛性が低下することから説明できる。また純水中にて破断した際のひずみは、静的引張試験時の破断ひずみよりも低い値にて破断した。これは試験中に GFRP の強度が低下していることを示している。一方で大気中において GFRP のひずみは増加し続け、本研究の範囲内においては破断しなかった。

純水中の定荷重引張試験から得られた負荷応力と破断時間の関係を図 6 に示す。なお大気中において破断しなかった試験片を中空のプロットにて図示した。破断時間は負荷応力の増加とともに減少し、温度上昇によってさらに短くなることが明らかとなった。これは応力によって GFRP の強度低下が促進し、温度上昇によってその低下速度が加速していることを示している。一方で、負荷応力が

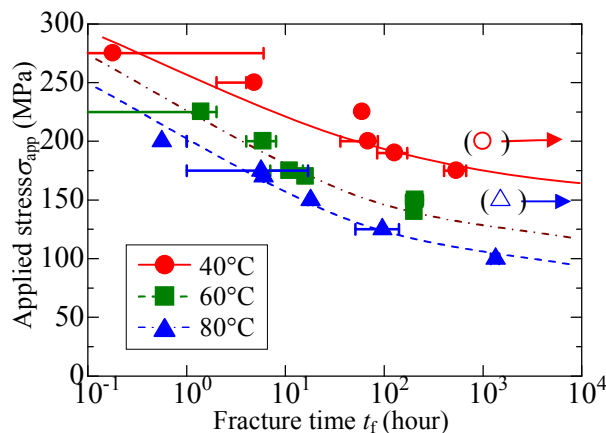
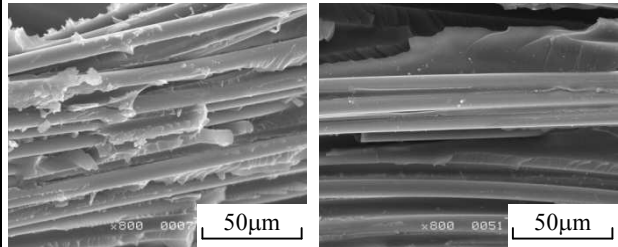


Fig. 6 Relationship between applied stress and fracture time in hydrothermal environment.

低くなるに従い破断時間は長くなり、下限界応力が存在することを示唆している。

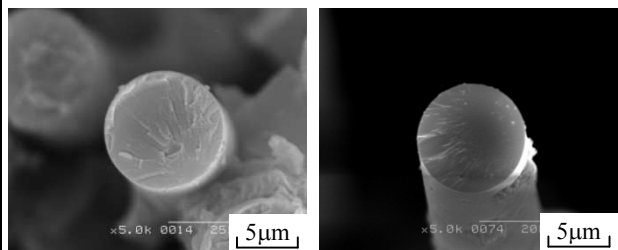
また、試験後の破断面を走査型電子顕微鏡にて観察した。荷重直角方向のガラス繊維表面の SEM 写真を図 7 に、荷重方向の引き抜けたガラス繊維の破断面を図 8 にそれぞれ示



(a) $\sigma_{app}=175\text{MPa}$, $t_f=2\text{hour}$

(b) $\sigma_{app}=100\text{MPa}$, $t_f=1500\text{hour}$

Fig. 7 Fracture surface in the warp strand of woven GFRP at 80°C.



(a) $\sigma_{app}=175\text{MPa}$, $t_f=2\text{hour}$

(b) $\sigma_{app}=100\text{MPa}$, $t_f=1500\text{hour}$

Fig. 8 Fracture surface in the weft strand of woven GFRP at 80°C.

す。

図 7 の破断面写真から、破断時間が長くなるに従いガラス繊維表面に付着した樹脂の量が減少していることが見て取れる。これは繊維/樹脂界面の接着性が純水中に浸漬させることによって低下することを示している。また図 8 のガラス繊維の破断面が負荷応力の低下とともに平滑化しており、破断面のミラーゾーンが拡大することが観察された。従来の研究によりガラス繊維は表面欠陥を起点として破断することが知られている。さらに応力および腐食によって表面欠陥が成長し、ガラス繊維の強度は低下することが報告されている。そして成長した欠陥を起点として破断面が形成されるため、ミラーゾーンの面積はガラス繊維の残存強度を表す指標と言える。したがってミラーゾーンの面積の増加からもガラス繊維の強度低下が確認できる。これら繊維/樹脂界面の接着性およびガラス繊維の強度の低下により GFRP の破壊機構が遷移し、遅れ破壊が発生することが明らかとなった。

(3) GFRP の寿命予測 GFRP のひずみ応答は、応力の値が増加するに従い応力に対す

る非線形性が発生することが考えられる。そこで本研究では各温度における水中定荷重引張試験の最も低い応力にて得られるコンプライアンスを用いて破断時間を予測した。図9に示す。これらを式(3.2)のべき乗則を使

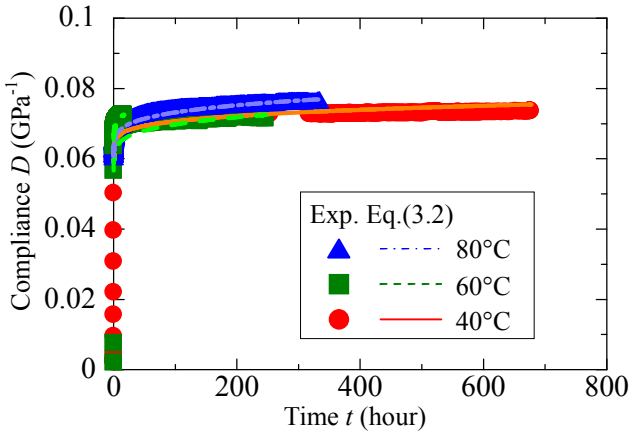


Fig. 9 Curve fitting of strain history at each temperature.

ったフィッティング結果を合せて図示した。各試験温度における破断時間の実験結果および R-W クライテリオンによる予測結果

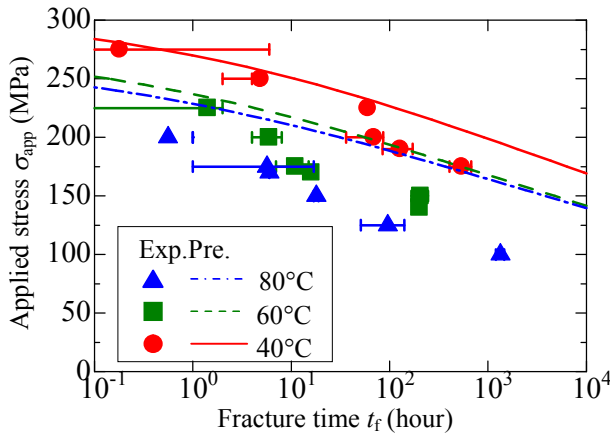


Fig. 10. Fracture time predictions for constant tensile load tests in hydrothermal environment using R-W criterion.

を図10に示す。

実験結果と予測結果は 40°C 純水中においては比較的良好一致が得られているが、試験温度が上昇するに従い予測結果と実験結果の差が広がっていることが見て取れる。純水中においては GFRP の機械的性質が応力および腐食を受けて低下し、その低下速度は試験温度の上昇に従い加速することが明らかである。しかし、寿命予測を行う際に用いた閾値 W_c は各環境下における静的引張試験時の値であり、定荷重引張試験中に機械的性質が低下することを考慮されていない。従って本研究では寿命予測を行う際に生じる機械

的性質の低下を閾値 W_c の低下として組み込んだ。さらに閾値の低下に温度依存性を持たせ、閾値を次式の通り修正した。

$$W'_c = \frac{1}{A(T)} W_c = \frac{1}{2A(T)} (\sigma_{UTS})^2 D_0 \quad (4.1)$$

ここで $A(T)$ は閾値の低下を表す際に用いたパラメータである。また、閾値の低下を考慮した破断時間 t'_f は次式の通り示される。

$$t'_f = \frac{1}{A^n} t_f = \left(\frac{1}{2-2^n} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{D_0}{D_1} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \tau_0 \quad (4.2)$$

修正 R-W クライテリオンを用いて破断時間の予測を行った結果を図11に、パラメー

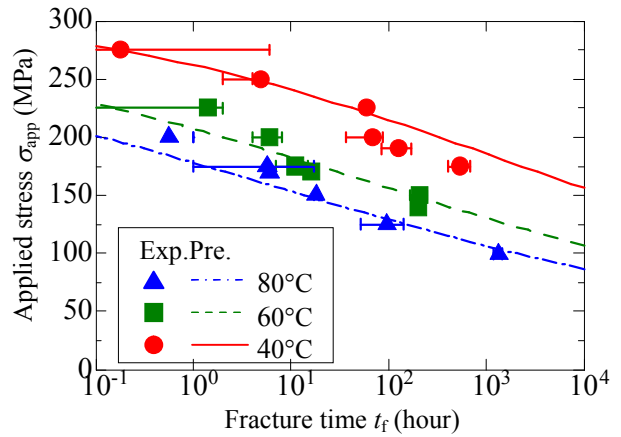


Fig. 11. Fracture time predictions for constant tensile load tests in hydrothermal environment using modified R-W criterion.

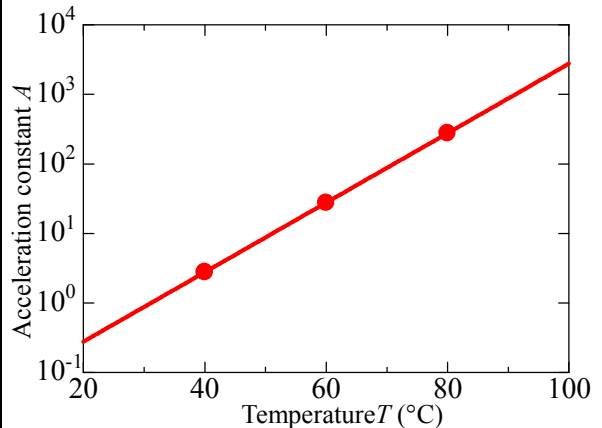


Fig. 12. Temperature dependency of acceleration constant.

タ $A(T)$ の温度依存性を図12にそれぞれ示す。図より各試験条件における破断時間の予測結果と実験結果は良好一致を示していることが確認できる。また、閾値の低下を表す

際に用いたパラメータ $A(T)$ の対数は試験温度と線形の関係性を有していることを示しており、温度時間換算則におけるシフトファクタ $\alpha(T)$ の役割を担っていることが考えられる。しかしながら GFRP の劣化を示すパラメータ A と、ガラス繊維、母材樹脂および繊維/樹脂界面など各構成機材の機械的性質の低下との関係は未だ明らかとなっておらず、今後の研究課題として残っている。

(4) 結論 本研究は水環境下における GFRP の耐久性の評価および寿命予測法の提案を行った。さまざまな試験条件下において GFRP の寿命予測結果と実験結果により一致が得られたため、本研究にて提案した寿命予測法の妥当性が示唆された。本研究は、水環境下における GFRP の長期信頼性の評価法の向上に貢献したと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

- ① Masahiro Kotani, Yusuke Yasufuku, Yusuke Tamaishi, Hiroyuki Kawada, "Study of Strength Degradation Mechanism of Woven GFRP in Water Environment", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 査読有, Vol. 4, (2010), pp.1574-1584.
- ② 小谷正浩, 古挽彰, 安福悠祐, 川田宏之. 「高温水環境下における SFC 中ガラス繊維の強度劣化挙動」, *日本機械学会論文集 A 編*, 査読有, 76 巻, (2010), pp.982-987.

〔学会発表〕(計30件)

- ① Hiroyuki Kawada and Masahiro Kotani, "Characteristics of Stress-Corrosion Cracking in Polymer matrix Composite under Hostile Environment", NIMSWeek09, Tsukuba International Congress Center, (2009/7).
- ② 川田宏之, 「水環境下における GFRP 積層板の応力腐食割れ挙動と GFRP 一方向材の GLS 理論による強度予測」, 京都工芸繊維大学複合材料長期耐久性評価研究センター第18回講演会, 京都工芸繊維大学, (2009/4).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川田 宏之 (KAWADA HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20560089

(2) 研究分担者

小柳 潤 (KOYANAGI JUN)

宇宙航空研究開発機構(JAXA)・助教

研究者番号：60386604

(3) 連携研究者

小谷 正浩 (KOTANI MASAHIRO)

早稲田大学・理工学術院・助手