	みぞぐち　まちこ
氏　　名	溝　口　　真知子
学位(専攻分野)	博　　士（学術）
学位記番号	博甲第３１９号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第３条第３項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　先端ファイブロ科学専攻
学位論文題目	Interphase degradation in GFRP under acidic environment
審査委員	主　査　濱田　泰以
	委　員　岩本　正治
	委　員　上田　充夫
	委　員　藤井　善通
	委　員　L.T.Drzal

論文内容の要旨

ガラス繊維強化複合材料（ＧＦＲＰ）は耐食性に優れた材料として、酸環境下に代表される各種環境下で使用される構造物に用いられてきている。ＧＦＲＰの酸環境下での長期寿命を実現するには、その劣化挙動と正確な寿命を理解することが重要である。ＧＦＲＰは樹脂とガラス繊維で構成されており、樹脂の特性が耐食性に大きく影響を及ぼし、耐食性樹脂の使用によってＧＦＲＰの耐食性を向上させてきた。ＧＦＲＰの酸環境下における劣化挙動のさらなる解明のためには、ほとんど明確にされていない界面相の劣化挙動を知ることが不可欠であると考え、2 章において実例を挙げ、その必要性を強調した。そこで、本論文では、ＧＦＲＰにおける酸環境下での界面相の劣化について検討を行なうことを目的とした。ＧＦＲＰの界面相については、その大きさはもとより、不明確な点が多く、基本的な知見を得ること、評価手法を確立することが未だ課題とされている。そのため、とくに界面相特性の評価に着目した。

第 3 章ではまずＧＦＲＰの界面相に関する基本的な知見としてその大きさを推定することを試みた。ガラスクロス周りの樹脂相の赤外分光分析により、界面相の大きさを見積もった。用いたビニルエステル樹脂には、硬化過程でスチレンモノマーの分布が生じることを示し、それを考慮した上でガラスクロス埋蔵試験片を作製し、ガラスクロス近傍の樹脂の分析を行った。赤外分光分析では樹脂の変性は確認できず、界面相は極めて微小な領域、１．７μm以下であることを示した。

第４章では、界面相特性の定量的評価について検討した。DCB 試験片を用いたモードI 層間破壊じん性試験による界面相特性の評価を試みた。き裂を詳細に観察することで、実験で得られる破壊じん性値は樹脂のじん性と界面相のじん性との混合であることがわかった。そこで、き裂が界面相を進展する割合をき裂進展の観察写真から求め、簡便な式により界面相の破壊じん性値を求める方法を提案した。表面処理条件の異なるＧＦＲＰについて得られた界面相の破壊じん性値は、界面相の化学構造をよく反映した結果であった。すなわち、界面相の定量的評価が可能となった。

第５章では、表面処理条件の異なるＧＦＲＰの酸環境下での界面劣化挙動について検討した。詳細な顕微鏡観察では、界面の接着性による様相の差異が明確であった。浸漬日数と重量変化の関係は、顕微鏡観察の結果から容易にその挙動を説明できた。界面相特性の低下は力学的特性に影響を及ぼすことが明らかになった。さらに、第４章で提案した界面相特性の評価方法を用いて、界面相特性の酸浸漬による変化を評価した。界面相の破壊じん性値は酸浸漬１日で急激に低下することが初めて定量的に示された。

第６章では、コンパクトテンション試験片を用いた破壊じん性試験により酸環境下における界面相の劣化挙動を検討した。得られた応力―変位曲線および応力拡大係数では縦繊維束の影響が極めて大きく、酸浸漬による影響は見られなかった。一方、破面の詳細な観察においては、界面相特性の低下を反映した特徴的なき裂進展が確認された。それは扇形に広がるき裂であり、その分布を破面全面に渡って求め、界面相劣化領域を同定した。次に、繊維束内界面相特性の新規評

価方法として縦繊維束を一部取り除いた試験片を作製し、界面相特性を評価した。ここでも界面相の破壊じん性値は１日で急激に低下することが明らかになった。

本論文ではＧＦＲＰの定量的な界面相特性評価手法を提案し、それらの手法を用いて界面相特性に及ぼす酸浸漬の影響が定量的に示された。界面相特性は酸浸漬により急激に低下するが、ガラス繊維の表面処理条件すなわち界面相の構造によってその低下挙動は異なった。言い換えれば、界面相構造を制御することにより、界面相の劣化挙動を制御することが可能であることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文では、ガラス繊維強化プラスチックの強化材－母材界面の劣化挙動について、破面解析を用いて検討し、その界面相特性の低下を定量的に示していることが大きな特徴である。酸環境下などの過酷環境下では界面相特性を把握することが重要であると認識はされているものの、実際にその重要性を示し、界面相特性の低下を定量的求めることは本論文において初めて実現された。

劣化事例を精査し、界面相特性の劣化の実例を挙げ、ガラス繊維強化プラスチックの劣化挙動に界面特性の劣化が影響を及ぼしていることが示された。次に、実際に界面特性について検討するため、まず界面相の大きさについて検討し、界面特性の評価方法を提案し、その妥当性を明確にし、さらにその手法を用いて界面特性の酸浸漬による低下を定量的に示すことに成功した。界面相構造と界面劣化挙動の関係を明らかにし、酸環境下で用いるガラス繊維強化プラスチックの界面相の設計に関して指針を与えたことは工業的に意義深い。

本論文の内容は次の６報に報告されており、そのうち申請者を筆頭著者とするものは４報である。

1. Yoshimichi Fujii, Machiko Mizoguchi, Hiroyuki Hamada, “Estimation of Durability in Acid Environments for Mat GFRP Using Different Degradation Mechanism of Fiber”, Materials Science Research International, Special Technical Publication-2, pp.232-236 (2001)

2. 溝口真知子、藤井善通、濱田泰以、「環境下における GFRP の寿命予測手法の提案」、強化プラスチックス Vol.48 No.6、pp.228-232 (2002)

3. Machiko Mizoguchi, Kazuo Kitagawa, Yoshimichi Fujii, Hiroyuki Hamada, “FT-IR Analysis on Fracture Surface of DCB Specimen in Vinylester/Glass Cloth Composites”, Materials Science Research International, Special Technical Publication-2, pp.197-201 (2001)

4. Machiko Mizoguchi, Yenyen Ma, Kouji Inomata, Kazuo Kitagawa, Yoshimichi. Fujii, Hiroyuki Hamada, Masaya Kotaki, “Fractography of Mode I Crack Propagation in Glass Cloth/Vinylester Composite”, Science and Engineering of Composite Materials, Vol.10, No.1, pp.29-34 (2002)

5. Miaki Shibaya, Machiko Mizoguchi, Hiroyuki Hamada, Yoshimichi Fujii, “Effect of surface treatment condition on interfacial degradation behavior in GFRP under acidic conditions”, Composite Interfaces, Vol.9, No.5, pp.433-444 (2002)

6. Machiko Mizoguchi, Yoshihiko Koyama, Miaki Shibaya, Hiroyuki Hamada, “Study on fracture behavior of C glass fiber reinforced vinylester composite in acid solution”, Composite Science and Technology （投稿中）

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。