

## 長期暴露による CFRP 材の強度低下とその解明

防大・航空 工藤 亮

日大生産工 邊 吾一

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）材は比強度，比剛性ならびに耐腐食性に優れ，航空機および宇宙往還機をはじめ車両，艦船，建築物など各種の構造部材として利用されているが，使用環境の多様化が起こり，劣化要因も単純なものだけではなく，複雑な複合作用による劣化が考えられる。また，CFRP 材を用いた構造物が有効に使命を発揮するためにも劣化要因を追求し，複雑な劣化機構を的確に評価しなければならず，信頼性や耐久性という観点から寿命を予測するには耐候性強度を明らかにする必要がある。

従来の研究では，自然環境における太陽光の紫外線，雨・霧・露の湿気および海塩噴霧が CFRP 材に浸入して強度の減少が起こり<sup>1)</sup>，これら一連の暴露を受けると表面の樹脂の減少と共に炭素繊維が露出する形態現象を捉えた報告がある<sup>2)</sup>。一方，CFRP 材の繊維は耐酸性を有する無機材料<sup>3)</sup>であるため，暴露の影響において繊維強度および含有量に変化することはないと思われる。したがって，母材が劣化して CFRP 材の強度に影響を及ぼすことが考えられ，この劣化機構を解明する必要がある。CFRP 材が各種構造に利用される場合は，いずれも負荷が加えられた状態で暴露を受けることが多く，これは樹脂が応力下ではヒビ割れが生じ，そこから水や紫外線が浸入して樹脂の劣化を助長し，さらに樹脂と繊維の界面結合の破壊をも促進することが無負荷との違いであると考えられる。これらの検証を明らかにするため，負荷と暴露を同時に受ける CFRP 材の耐候性試験を行わなければならないが，長期にわたる試験であり，時期的に気象の変化などによって確定しにくい側面もある。そこで，CFRP 材に正確な暴露因子を短期間与えて，屋外暴露試

験をシミュレートすることが可能な促進暴露試験を行い，両暴露試験における耐候性強度の相関性を求める必要がある<sup>4)</sup>。

本研究は，昨年度の研究報告<sup>5)</sup>を踏まえ，曲げ負荷を受けながら，屋外約 20 年に相当する促進暴露試験を行って，一方向 CFRP の 0° 材と 90° 材の耐候性曲げ強度と，エポキシ樹脂母材の曲げ弾性率および劣化を調べるための樹脂の体積含有率と赤外分析試験の結果を明らかにした。また，樹脂の劣化データを用いて耐候性曲げ強度の解析を行い，実験値と解析結果の比較を行った。さらに，促進暴露と実際の屋外暴露による強度間の相関性についても報告する。

2. 実験方法2.1 供試材

暴露試験に用いた供試材は，ビスフェノール系エポキシ樹脂材(以後，EP 材と略記)と，これを母材とする一方向 CFRP の軸方向に対して 0° と 90° の供試材(以後，CFRP0° 材および CFRP90° 材と略記)の 3 種類の材料であり，それらの構成および寸法を Table1 に示す。暴露期間ごとの供試材は，まず端末からの影響を避けるため，全周から約 6mm 切り取ってから長さ 138mm，幅 10mm の試験片を 5 本採取して，曲げ強度，曲げ弾性率，板厚，樹脂体積含有率および樹脂の赤外吸収率の諸性質を求めた。

2.2 暴露実験

各供試材の初期曲げ強度に対して約 40%の

Table1. Three kinds of specimens

	CFRP0°	CFRP90°	EP
Reinforcement	Unidirectional carbon fiber (PAN type)		—
	[0°] <sub>g</sub>	[90°] <sub>g</sub>	
Matrix	Epoxy of bisphenol A type		
Size [mm]	150x70x1.0		150x70x2.0

応力が発生するように、曲げ負荷治具を用いてそれぞれの供試材に負荷を与えた。さらに、負荷暴露の比較のため無負荷の暴露試験も行った。促進暴露試験はキセノン式促進装置、塩水噴霧装置、恒温恒湿乾燥の3行程を約1週間で行い、これを1サイクルとして10, 20, 30, 40, 50, 70, 100 サイクルごとに各試験片をサンプリングしている。屋外暴露試験の設置場所は、無負荷暴露を銚子市の日本ウエザリングセンター内で行い、負荷暴露を横須賀市の防衛大学校内で行っている。どちらも関東内の海岸付近であり、無負荷によるCFRP材の結果では大きな違いはないことを確認している。供試材は暴露開始から5ヶ年経過までは半年ごとに、それ以上の経年は1年ごとにサンプリングしており、8ヶ年経過までの結果を得ている。

### 2.3 各種評価実験

各暴露期間を経たCFRP各材およびEP材の供試材から採取した5本の試験片は、まず、1本の試験片について板厚を3箇所測定し、合計15箇所の平均値を次章の実験結果に用いた。次に、曲げ強度および曲げ弾性率を求めるため4点曲げ試験を行い、曲げ試験を終えたそれぞれの試験片から10mm角の小試験片を2個切り出して、1個は燃焼法による樹脂体積含有率測定を行い、残りの1個は赤外吸収率測定を行った。赤外線吸収率はFTIR分析装置を用いて、CFRP材の表面および内部の母材の成分分析を行い、主にメチレン基の吸収率を測定し、樹脂の劣化度を判別した。

### 3. 耐候性曲げ強度の解析

促進暴露および屋外暴露を受けるCFRP各材の曲げ強度は、主に母材樹脂の劣化と減少の影響が考えられ、炭素繊維は暴露の影響を受けないものとする。これらの曲げ強度を解析式で求めるため、ラミナの微視弾性論に沿って以下のように仮定する。

[1] Fig.1 は実験結果におけるEP材の初期の曲げ弾性率( $E_{m,0}$ )と暴露を受けた曲げ弾性率( $E_{m,i}$ )の比( $E_{m,i} / E_{m,0}$ )と、促進サイクル数の関係を示す。なお、添字*i*は10~100のサイクル数である。Fig.1の実線および点線は負荷暴露および無負荷暴露による実験値の最

小二乗近似の結果である。両材における $E_{m,i}$ の減少率を2次曲線で示し、図中の近似式を以下の式(1)および式(2)に代入する。

[2] 炭素繊維の縦弾性率 $E_{fL}=225.4\text{GPa}$ 、横弾性率 $E_{fT}=20.58\text{GPa}$ 、せん断弾性率 $G_{fLT}=41.16\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu_{fL}=0.31$  および繊維体積含有率 $V_f=64.90\%$ は暴露の影響を受けないものとする。

[3] Fig.2 に示すCFRP90°材の樹脂体積含有率( $V_{m90,i}$ )の減少率を式(2)に用いる。なお、図には表していないが、CFRP0°材の $V_{m0,i}$ も90°材とほぼ同様な傾向であり、それらを式(1)に代入する。

[4] CFRP0°材の弾性率は複合則に基づき、記号 $E_{0,i}$ として次式より算出する。

$$E_{0,i} = E_{fL} V_f + E_{m,i} V_{m0,i} \quad (1)$$

[5] CFRP90°材の弾性率は次式<sup>6)</sup>を用いる。

$$E_{90,i} = (1 - C_i) \frac{E_{fT} E_{m,i}}{E_{m,i} V_f + E_{fT} V_{m90,i}} + C_i \{ E_{fT} V_f + E_{m,i} V_{m90,i} \} \quad (2)$$

ここで、隣接係数 $C_i=0.375-0.4V_{m90,i}$ とする。

[6] Fig.3 は暴露を受けるCFRP90°材の劣化部分の深さ(厚さ)を $t_{d90,i}$ で示す。図中にはないが、CFRP0°材の結果は90°材とほぼ同等な傾向である。したがって、CFRP各材の劣化部分の厚さ( $t_{d\theta,i}$ )における弾性率( $E_{\theta,i}$ )を式(1)、(2)で求めた値とし、非劣化部分は初期の弾性率( $E_{\theta,0}$ )のまま保持していると考え、CFRP各材の曲げ弾性率( $\hat{E}_{\theta,i}$ )は次式で求めた。

$$\hat{E}_{\theta,i} = k_1 E_{\theta,i} + k_2 E_{\theta,0} \quad (3)$$

ここで、添字 $\theta$ は0°または90°を表す。また、式(3)の $k_1$ 、 $k_2$ は劣化係数および非劣化係数で

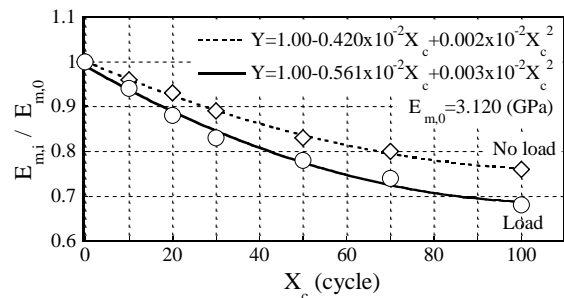


Fig.1 Results of flexural modulus ratio under steady load and no load of accelerated exposure for EP

あり，それらの式を以下に示す。

$$k_1 = \frac{1}{2} \left[ (2 - N_R)^3 - \left\{ 2 \left( 1 - \frac{t_{d0,i}}{t_{\theta,i}} \right) - N_R \right\}^3 \right] \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{1}{2} \left[ N_R^3 + \left\{ 2 \left( 1 - \frac{t_{d0,i}}{t_{\theta,i}} \right) - N_R \right\}^3 \right] \quad (5)$$

なお，式(4)，(5)の  $t_{\theta,i}$  は CFRP 各材の全体の板厚を示し，CFRP90°材の場合は Fig.4 の結果を用いる。さらに，式中の  $N_R$  は中立軸の位置係数であり，次式で求めた。

$$N_R = \frac{E_{\theta,0} (1 - t_{d0,i}/t_{\theta,i})^2 + E_{\theta,i} (t_{d0,i}/t_{\theta,i})^2}{E_{\theta,0} (1 - t_{d0,i}/t_{\theta,i}) + E_{\theta,i} (t_{d0,i}/t_{\theta,i})} \quad (6)$$

[7] 曲げ強度は複合はり理論の最大曲げ応力 ( $S_{\theta,i}$ ) とし，式(1),(2)および(3)を式(7)に代入して求めた。また，断面二次モーメント ( $I_{\theta,i}$ ) および中立軸から最外層端部までの距離 ( $z_{e,i}$ ) は Fig.4 に示す CFRP90°材の板厚比の減少率を用いた。

$$S_{\theta,i} = \frac{M_{\max} E_{\theta,i} z_{e,i}}{\hat{E}_{\theta,i} I_{\theta,i}} \quad (7)$$

ここで， $\hat{E}_{\theta,i} I_{\theta,i}$  は各々の暴露期間における等価曲げ剛性， $M_{\max}$  は実験で求めた最大曲げモーメントである。

#### 4. 曲げ強度比の解析結果と実験値の比較および相関性

促進暴露における CFRP 各材の曲げ強度比 ( $S_{\theta,i}/S_{\theta,0}$ ) の解析結果と実験値の比較を Fig.5 に示す。図中の○印および△印は無負荷による CFRP0°材および CFRP90°材の実験平均値であり，解析の近似結果を一点鎖線と点線で示す。また，負荷のそれぞれの実験値を◇印と▽印，解析結果を実線と長い点線で示す。なお，CFRP0°材と CFRP90°材の初期値を図中に示している。無負荷 CFRP0°材の曲げ強度比は 30 サイクルまで直線的に低下するが，それ以上は低下傾向が少なくなっている。最長 100 サイクルの平均曲げ強度比の低下率は約 3% であり，初期の変動係数が約 4% であるため，ばらつきの範囲内において曲げ強度比は減少している。負荷 CFRP0°材

の曲げ強度比は，無負荷と比べ 30 サイクルから差が表れ，50 サイクルで約 4.5% とばらつきの範囲外で低下し，100 サイクルでは約 5.7% の強度低下を示している。また，CFRP0°材の解析結果はほぼ実験値と一致している。同図中において，無負荷 CFRP90°材の曲げ強度比の 10 サイクル経過において 0°材より低下が大きい。50 サイクルから低下傾向が徐々に少なくなるが，70 サイクルでは約 13.5%，100 サイクルでは約 14.8% の強度低下が表れている。解析結果の場合も同様な傾向が得られ，これは母材の曲げ弾性率 (Fig.1) の低下が支配的である。負荷 CFRP90°材は無負荷と比べて 10 サイクル経過で既に差が表れている。100 サイクルの低下率は約 20% であり，解析結果とほぼ同等な結果が

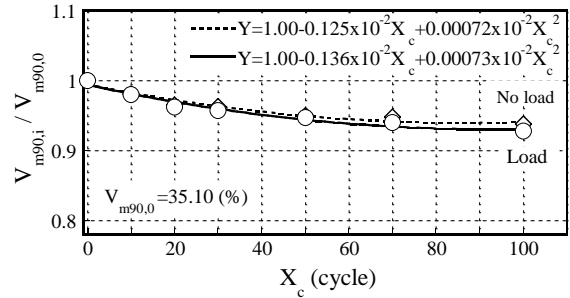


Fig.2 Results of matrix volume fraction ratio under steady load and no load of accelerated exposure for CFRP90°

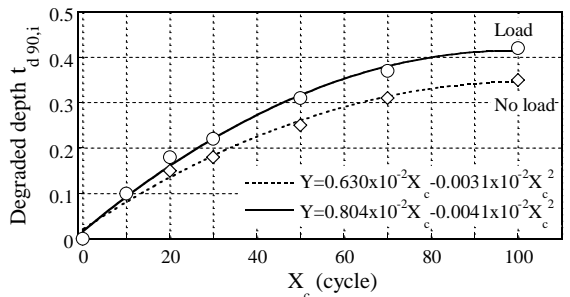


Fig.3 Results of degraded depth under steady load and no load of accelerated exposure for CFRP90°

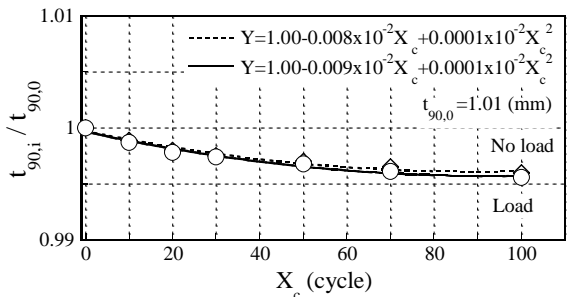


Fig.4 Results of thickness ratio under steady load and no load of accelerated exposure for CFRP90°

得られた。負荷暴露の強度低下率が無負荷よりも大きく表れる原因は、主に表面樹脂から内部にわたって劣化深さの進行が早いためであることが考えられる。

次に、屋外暴露における CFRP 各材の曲げ強度比 ( $S_{0,i}/S_{0,0}$ ) の解析結果と実験値の比較を Fig.6 に示す。図中の●印および▲印は無負荷による CFRP0°材および 90°材の実験平均値であり、◆印および▼印は負荷暴露のそれらの結果である。両材の実験値で最長 96 ヶ月(8 ヶ年)の強度低下率と Fig.5 の促進暴露の結果との相関関係は約 39 サイクルであり、屋外 1 年が平均 4.85 サイクルに相当している。CFRP 各材の相関結果を Table 2 に示す。この関係を利用して、Fig.1 の促進暴露によるエポキシ樹脂単体材の実験結果を屋外暴露の解析式に用いた。図には示していないが、屋外暴露における樹脂体積含有率比、劣化深さおよび板厚比の結果は促進暴露との相関において屋外 1 年が平均 5.1 サイクルに相当している。それぞれの

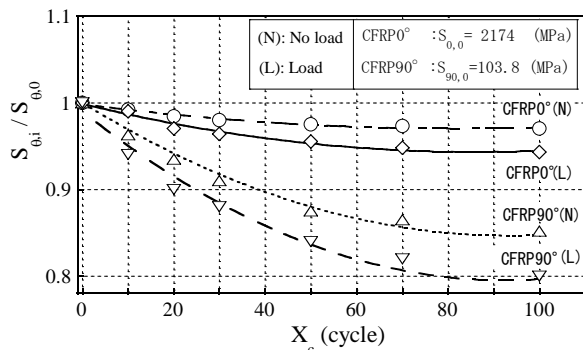


Fig.5 Comparison with flexural strength ratios of analysis to experimental ones under steady load and no load of accelerated exposure for CFRP0° and 90°

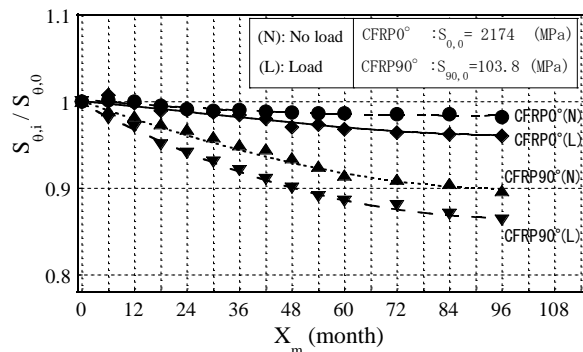


Fig.6 Comparison with flexural strength ratios of analysis to experimental ones under steady load and no load of outdoor exposure for CFRP0° and 90°

Table2 Correlations of accelerated and outdoor exposure for CFRP

Flexural strength ratio		Correlative value $C_r$ (cycle/year)
CFRP0°	No load	4.90
	Load	4.82
CFRP90°	No load	4.88
	Load	4.80

データから求めた屋外暴露の解析結果を Fig.6 の線図に示し、実験値と比較すると低下傾向は一致している。

## 5. 結論

長期の暴露を受ける一方向 CFRP 材の 0°材および 90°材の強度低下を探究し、以下のような結論を得た。

- (1)促進暴露における樹脂の劣化データはどれも漸近的な傾向であることがわかった。これらのデータを用いて、CFRP 各材の耐候性曲げ強度の解析結果は実験値との一致が得られ、曲げ強度の低下は 30 サイクルを越えると緩和の傾向が認められた。
- (2)促進および屋外の負荷暴露による曲げ強度の低下率は、無負荷よりも大きく、主因は樹脂のみの曲げ弾性率の低下の違いによるものである。
- (3)屋外暴露の CFRP 各材の実験値および解析結果は促進暴露と同様な傾向を示し、両暴露の相関結果は屋外 1 年が約 4.85 サイクルに相当することがわかった。

## 参考文献

- 1) Norris, J.F. et al., Composite (1976), 165-172
- 2) Gibbins, M.N., Hoffman, D.J., NASACR-3502, (1982), 50-110
- 3) 松井醇一, 強化プラスチック協会, **43**, 12, (1997), 485-492
- 4) Ben, G., Kudo, A., Journal of Composite Science and Technology, **61**, 13, (2001), 1913-1921
- 5) 工藤亮, 邊吾一, 日本大学生産工学部ハイテクリサーチセンター平成 15 年度研究報告書, (2004), 9-12
- 6) 植村益次, 山田直樹, 材料学会誌, **24**, 257, (1975), 156-161