

## 曲げ負荷暴露が GFRP 材の耐候性曲げ強度に与える影響に関する研究

邊 吾 一 (機械工学)

工 藤 亮 (防大・航空)

### 1. 緒 言

ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は、比強度、比剛性、耐食性に優れ、航空・宇宙をはじめ車両や船舶、浄化槽およびクーリングタワーなど各種の構造部材として利用されるにつれて、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なく、複雑な複合作用による劣化が考えられる。また GFRP 材を用いた製品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、その製品の信頼性や耐久性という観点から寿命を予測するためにも、耐候性強度を明らかにする必要があり、環境問題において技術的に重要な検討課題である。

従来の研究では、自然環境における太陽光の紫外線、雨、霧、露の湿気および海水の塩雰囲気が GFRP 材に浸入して強度の減少が起こり<sup>1)</sup>、またそれら一連の暴露を受けると表面の樹脂の減少と共にガラス繊維が露出する形態現象を捉えた報告<sup>2)</sup>がある。一方、GFRP 材のガラス繊維は耐酸性を有する無機材料であるため、暴露の影響において繊維強度および含有量が変わることはないと思われる。したがって、マトリックスが劣化して GFRP 材の強度に影響することが考えられ、この劣化機構を明らかにする必要がある。また、構造体として利用される場合には負荷を受けながら暴露するため、同様な条件における GFRP 材の耐候性試験方法が必要とされている。特に、材料が曲げ負荷を受ける場合は、表面が暴露と負荷の影響により直ちに強度劣化となって現れると考えられる。また、屋外暴露は周知の通り長時間を要する実験であり、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ため、短期間の材料評価が必要不可欠となり、実際の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確立し、さらに屋外暴露と促進暴露の相関性を求めなければならない。

そこで、従来使用されてきた促進暴露試験機では紫外線をカーボンアーク灯で発光されてきたが<sup>2)</sup>、より効率の良い試験方法として、最近ではキセノンランプを使用するようになり、またキセノンランプの紫外線スペクトルはカーボンアーク灯よりも太陽光の紫外線に近い<sup>3)</sup>、本研究ではこの方式を用いて促進暴露実験を行なう。また、GFRP 材が負荷を受けながら暴露する条件と、無負荷の条件の 2 種類を行い、所定の暴露期間を経た GFRP は曲げ強度とそれに関連する曲げ弾性率、硬さ、板厚および樹脂体積含有率の結果から強度劣化の要因を明らかにする。さらに、屋外暴露の場合でも同じ条件で実験を行い、促進暴露の結果との相関性についても報告する。

### 2. 供試板および実験方法

暴露実験に用いた供試板はマトリックスをイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂とし、強化材をガラスチョップドストランドマットとする GFRP 材と、マトリックスと同種類の樹脂単体材 (UP 材) を用いたが、それらの 2 種類の材料構成および寸法を Table 1 に示す。それぞれの供試板に初期曲げ強度の約 40% の応力が発生するように、Fig.1 の曲げ負荷治具を用いて、供試板に負荷を与えながら促進暴露または屋外暴露実験を行い、また、負荷を与えずに暴露試験を行い、計 4 種類の供試板について評価試験を行った。

Table 1 Chemical composition and dimension of specimens

Specimen	GFRP	UP
Reinforcement	Glass fiber chopped strand mat, 2plies	—
Matrix	Isophthalic unsaturated polyester resin	
Dimension (L×b×t)	150×70×1.5 [mm]	150×70×3.0 [mm]

本研究の促進暴露試験は実際の屋外暴露に近い条件を再現するため、過去5年の銚子市の気象データを基にして、3つの行程から成る複合サイクル促進暴露試験を行った。この行程は塩水噴霧試験（塩水濃度5%，塩水噴霧量48ml/cycle）を24時間、キセノンランプ式耐候性試験（紫外線量28MJ/m<sup>2</sup>/cycle, 降水量2.4ℓ/cycle）を100時間、恒温恒湿乾燥（温度23℃，湿度50%）を44時間行い、合計168時間（1週間）の行程を1サイクルとして4, 8, 12, 16, 20サイクルごとに供試板をサンプリングした。なお、耐候性試験中に紫外線を照射しているときはブラックパネル温度約63℃であり、水噴射のときは20℃程度に温度低下する。供試板は、まず端末からの影響を避けるため、全周を約6mm切り取ってから、長さ138mm，幅10mmの試験片を一枚の供試板から5本採取し、まず、1本の試験片について板厚、硬さを3箇所測定して平均値を求めた。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、曲げ強度および曲げ弾性率の変化を求めた。さらに、それぞれの試験片から10mm角の小試験片を切り出して燃焼法による樹脂体積含有率の測定を行い、樹脂の減少割合を検討した。

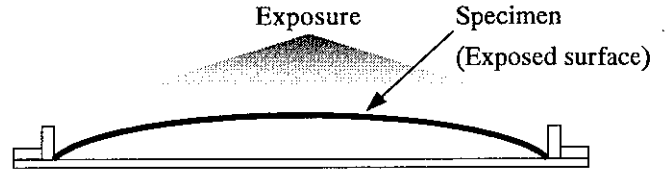


Fig.1 Flexural load equipment (cross section)

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 GFRP 材の無負荷暴露と負荷暴露における各種実験結果の比較・検討

促進暴露におけるGFRP材の初期の曲げ強度( $\overline{S_{G,0}}$ )と、各サイクル数ごとの曲げ強度との比( $\overline{S_{G,i}/S_{G,0}}$ )と、サイクル数 $X_c$ との関係をFig.2に示す。また、図中の○印は無負荷暴露の実験値の平均であり、●印は負荷暴露の実験値の平均を示している。さらに、実線は両暴露の最小二乗近似の結果である。促進暴露における無負荷の場合の曲げ強度比は最長20サイクルでは初期値より約14.7%減少している。初期の曲げ強度の変動係数は4.9%程度であり、近似式では約7サイクルからばらつきの範囲外で低下している。無負荷暴露に対して負荷暴露は、20サイクルにおいて初期値より約20.2%減少しており、約5サイクルから初期値のばらつきの範囲外で低下している。

無負荷暴露の曲げ強度比を基準とすると、負荷暴露の曲げ強度比の減少倍率は約1.37倍であり、負荷を受けるGFRP材のほうが減少率は大きい。これは、無負荷の場合は紫外線と急激な温度変化により表面樹脂の割れが生じて劣化するが、さらに曲げ負荷の影響を受けると、割れの裂け目が開いて水分が浸入しやすくなり劣化が早まることが考えられる。次に、屋外暴露における無負荷および曲げ負荷の実験結果をFig.3に示す。図の形式はFig.2と同様であるが、最小二乗近似の結果のみ点線で示す。まず3ヶ月後は初期の曲げ強度よりも約1.05倍増加している。負荷では1.02倍増加している。これは成形後の樹脂の後硬化が考えられるが、前述した促進暴露では曲げ強度が増加した傾向は表れず、促進を開始して4サイクルでは、すでに後硬化を経て劣化の傾向に進んでいることが考えられる。さらに、6ヶ月以上は減少して、無負荷の曲げ強度比は48ヶ月において初期値より約14.9%減少している。また、初期のばらつきの範囲外で低下している時期は約17ヶ月からである。負荷暴露の曲げ強度比は48ヶ月に

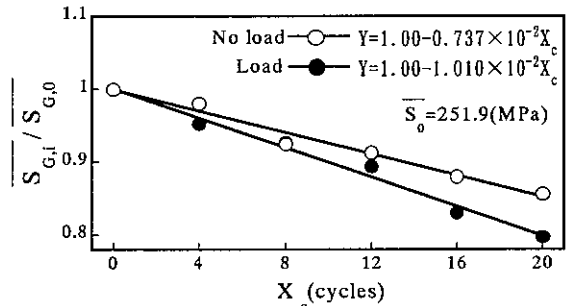


Fig.2 Results of flexural strength ratio for GFRP under accelerated exposure of no load and load

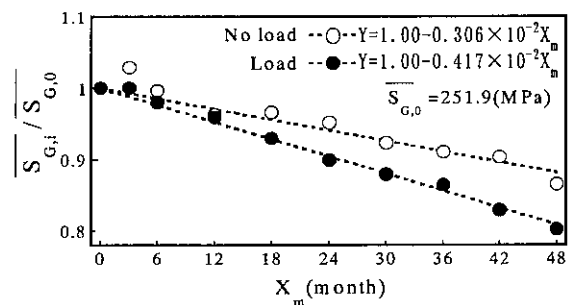


Fig.3 Results of flexural strength ratio for GFRP under outdoor exposure of no load and load

において初期値より約 20%減少しており、約 12 ヶ月から初期のばらつきの範囲外で低下している。したがって、促進および屋外暴露とも最長暴露期間の曲げ強度比はほぼ一致し、負荷の有無による減少傾向に違いがあることを示した。

次に、Fig.4 は促進暴露における曲げ弾性率比( $\overline{E_{G,i}}/\overline{E_{G,0}}$ )について述べる。図の形式は曲げ強度と同様である。Fig.4 の曲げ弾性率比は 20 サイクルにおいて無負荷では約 10.1%減少し、負荷では約 14.0%減少している。無負荷と負荷での曲げ弾性率比の割合は 1.39 倍となり、曲げ強度比とはほぼ同様な結果が得られた。

Fig.5 の屋外暴露の曲げ弾性率比は、曲げ強度と同様に成形後の樹脂の後硬化が現れ、その後、減少傾向を示し、無負荷の場合における最長 48 ヶ月の曲げ弾性率比は初期よりも約 10.0%低下し、負荷を与えた場合は約 13.9%低下しており、無負荷と負荷の曲げ弾性率比の割合は約 1.39 倍である。

Fig.6 は促進暴露における樹脂の体積含有率比( $\overline{V_{mG,i}}/\overline{V_{mG,0}}$ )とサイクル数の関係を示す。曲げ強度と同様に減少傾向を示し、無負荷の場合における最長 20 サイクルの樹脂体積含有率比は初期よりも約 3.10%低下している。負荷を与えた場合では約 4.0%低下しており、無負荷と負荷の樹脂体積含有率比の割合は約 1.30 倍である。樹脂体積含有率比でも曲げ負荷を受けたほうが大きく、これは負荷暴露を受けた GFRP 材は表面樹脂の割れに塩水が多く浸入して、加水分解した樹脂は降水で流され、樹脂量が無負荷の場合よりも多く減少したためと考えられる。Fig.7 の屋外の場合も樹脂の減少は明らかである。これは促進暴露と同様に雨、露などによって流出して、無負荷の場合における最長 48 ヶ月の樹脂の体積含有率比は初期よりも約 3.2%低下している。負荷を受けた場合では約 4%低下しており、無負荷と予負荷の樹脂体積含有率比の割合は約 1.24 倍である。したがって、無負荷および負荷暴露における曲げ強度比の傾向は促進暴露、屋外暴露ともに減少傾向を示し、曲げ弾性率と樹脂体積含有率の結果も負荷を受ける GFRP 材の強度低下と関連性があることを示した。

### 3.2 促進暴露と屋外暴露の相関性

Table 2 は GFRP 材の全ての実験結果を近似式の減少率で表したものであり、3.1 節で示さなかった硬さ比および板厚比の結果も含めて表のようにまとめた。これらの各種評価試験の結果より無負荷および負荷の促進暴露と屋外暴露との相関結果は屋外 1 年が促進 5 サイクル程度に相当している。これはキセノン促進暴露試験を行うことにより、GFRP 材の樹脂部分の劣化

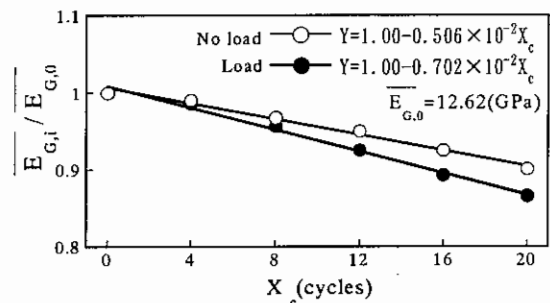


Fig.4 Results of flexural modulus ratio for GFRP under accelerated exposure of no load and load

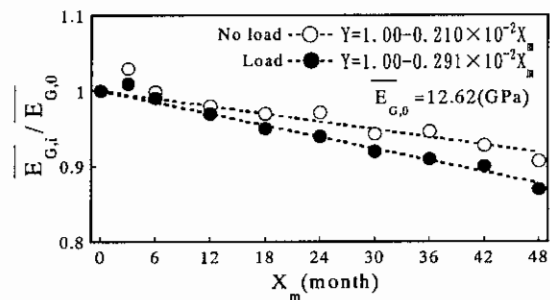


Fig.5 Results of flexural modulus ratio for GFRP under outdoor exposure of no load and load

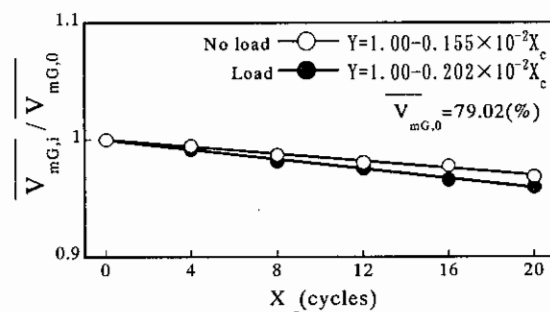


Fig.6 Results of matrix volume fraction ratio for GFRP under accelerated exposure of no load and load

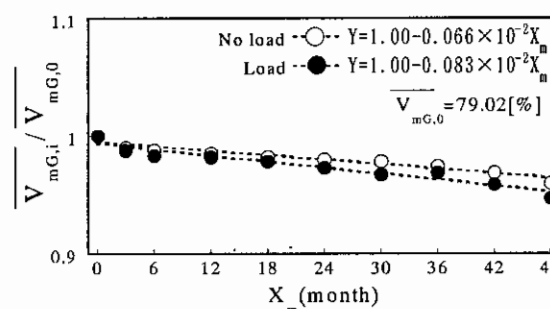


Fig.7 Results of matrix volume fraction ratio for GFRP under outdoor exposure of no load and load

を短時間で再現できることが可能であり、サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験とほぼ同様な結果である<sup>(2)</sup>。

### 3.3 GFRP 材と不飽和ポリエステル樹脂単体材の曲げ強度比の比較

Fig.8 は促進暴露における不飽和ポリエステル樹脂単体材(UP 材)の曲げ強度比( $\overline{S_{U,i}}/\overline{S_{U,0}}$ )とサイクル数( $X_c$ )の関係を示すが、特に GFRP 材のマトリックスと同等の材料であり、単体材のみの強度がどのような傾向を示すか比較する必要がある。そこで、Fig.1 で述べた GFRP 材の促進暴露における無負荷の曲げ強度比の減少率( $-0.737X_c$ )と UP 材の曲げ強度比の減少率( $-1.330X_c$ )を比較すると、UP 材は GFRP 材よりも約 1.81 倍低下している。さらに、負荷を与えた場合において GFRP 材の曲げ強度比の減少率( $-1.010X_c$ )と UP 材の曲げ強度比の減少率( $-1.850X_c$ )を比較すると、UP 材は GFRP 材よりも約 1.83 倍低下しており、負荷の有無に関わらずほぼ同じ倍数で UP 材のほうが減少率は大きい。屋外暴露における無負荷の場合において GFRP 材の曲げ強度の減少率( $-0.306X_m$ )と UP 材の曲げ強度の減少率( $-0.552X_m$ )を比較すると、UP 材は GFRP 材よりも約 1.80 倍低下することがわかる。また、負荷を受けた場合は GFRP 材の曲げ強度の減少率( $-0.417X_m$ )と UP 材の曲げ強度の減少率( $-0.740X_m$ )を比較すると、UP 材は GFRP 材よりも約 1.83 倍低下することがわかる。屋外暴露においても促進暴露と同程度の倍数の強度減少比である。したがって、今後は樹脂単体材のみで GFRP 材の暴露の影響を推定可能な方法を検討する。

### 4. 結 言

曲げ負荷暴露における GFRP 材の耐候性曲げ強度の研究として促進暴露試験および屋外暴露試験を行い、各暴露期間の曲げ特性と各種の評価試験の結果から以下のような結論を得た。

- (1) 曲げ負荷を受ける GFRP 材の耐候性曲げ強度は無負荷と比べて減少率は大きく、暴露期間に対してほぼ線形的な関係にあり、劣化要因は表面樹脂の劣化と負荷による割れの水分浸入が考えられる。
- (2) 促進及び屋外の暴露の相関結果は無負荷および負荷ともに屋外 1 年が促進の約 5 サイクルに相当している。
- (3) GFRP 材と UP 材の曲げ強度の比較結果について、UP 材は促進および屋外暴露の負荷・無負荷ともに GFRP 材より約 1.8 倍の減少傾向が得られた。今後は UP 材のみで GFRP 材の暴露の影響を推定することを考える。

### 参考文献

- 1) 邊, 工藤 他: 日本機械学科論文集 A 編, Vol. 62, No. 601 (1996), pp.2143-2148
- 2) 工藤, 邊 他: 日本機械学会第 76 期全国大会講演論文集-I (1998), pp. 595-596
- 3) 須賀: 耐候光と色彩, 共同印刷 (1988), pp. 53-69

Table 2 Correlations of accelerated and outdoor exposure for GFRP (No load or load)

Experimental item		Gradient ratio		Correlative value (cycle/year)
		Acceleration ( $\times 10^{-2}$ ) (1/cycle)	Outdoor ( $\times 10^{-2}$ ) (1/month)	
Flexural strength ratio	No load	-0.737	-0.306	4.982
	Load	-1.010	-0.417	4.954
Flexural modulus ratio	No load	-0.506	-0.210	4.980
	Load	-0.702	-0.291	4.974
Hardness ratio	No load	0.039	0.016	4.923
	Load	0.050	0.021	5.040
Matrix vol. fraction ratio	No load	-0.155	-0.066	5.110
	Load	-0.202	-0.083	4.931
Thickness ratio	No load	-0.028	-0.012	5.143
	Load	-0.031	-0.013	5.032

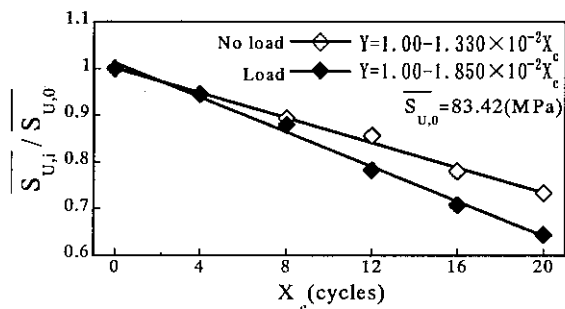


Fig.8 Results of flexural strength ratio for UP under accelerated exposure of no load and load

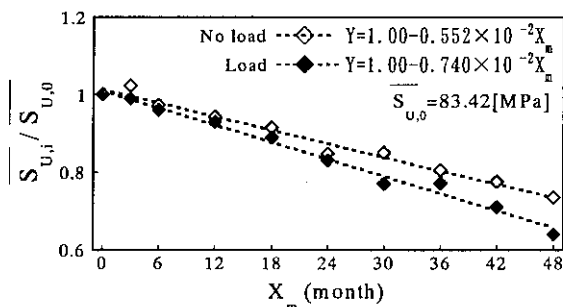


Fig.9 Results of flexural strength ratio for UP under outdoor exposure of no load and load