屋外暴露 33 年目までの CFRP 板の劣化状態

— CFRP 板の長期耐候性試験 —

米丸啓介 — * 1 桑原圭介 — * 2

キーワード:

CFRP, エポキシ樹脂, 耐候性試験, 屋外暴露

Keywords:

CFRP, Epoxy resin, Weathering test, Outdoor exposure

DEGRADATION STATE OF CFRP PLATES UNTIL 33 YEARS OF OUTDOOR EXPOSURE

— Long term weathering test of CFRP plates —

Keisuke YONEMARU — * 1

Keisuke KUWAHARA — * 2

Long-term weathering test of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) plates is ongoing. CFRP is made of PAN type carbon fiber and epoxy resin, and two types of test piece, unidirectional fiber reinforced composite plate and woven fabric reinforced composite plate, are used. Outdoor exposure test began in 1986, after which several series of tests were added. In this report, part of the results of observation and testing of CFRP plates carried out up to 33 years outdoor exposure are arranged and shown.

1. はじめに

軽量、高強度、錆びないなどの特徴を有する炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics、以下 CFRP) は、1980 年代には将来有望な新素材の一つとして様々な分野への適用が試みられていた。現在では、航空機や自動車、スポーツ用品などの分野では高性能材料の一つとして一般的な材料になっている。建築分野でも各方面で研究開発が行われ、これまでのところ、CFRP 製の立体トラス構造¹⁾や大型屋根パネル²⁾などが建築の主要な構造としていくつもの実際の建物に適用されてきたが、建築構造材料に関わる法規制や CFRP と従来の建材とのコスト差などの問題から積極的な展開には至っていない。しかし、昨今の省資源化や熟練した技能労働者の減少といった建築を取り巻く環境の変化は、建築の材料や工法について高耐久化や合理化といった変革を促し、将来に向けて耐久性が高く、軽量の CFRP のような建材の必要性を高めると考える。そのような際に、実環境での CFRP の長期耐久性を実証する屋外暴露試験のデータが有効である。

本暴露試験は財団法人高分子素材センター (現在の一般財団法人化学研究評価機構) が 1985 年に開始した「有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究」のなかで実施されたものである。調査研究が終了した 1996 年以降は、屋外暴露試験を一般財団法人日本ウエザリングテストセンター (JWTC) が引き継ぎ、自主研究として継続させている。本報では、暴露開始から 33 年目までに実施された CFRP 板の観察や試験の結果³⁾⁴⁾の一部を整理して示す。

2. 試験概要

2.1 使用材料

暴露試験に用いた CFRP 板は PAN 系炭素繊維とエポキシ樹脂の組み合わせで構成されており、炭素繊維が一方向に引き揃えられた一方強化板と織物状の織物強化板を用いた。表 1 に使用材料をまとめ

表 1 使用材料

炭素繊維			エポキシ樹脂 (記号)	成形方法	備考
記号	形態	プリプレグ			
T300B	平織り	F7373-06F F7373-06M	177℃硬化型 (#3601)	プレス	F7373-06Mは 質量測定用の 調整用 質量測定用
	一方向	P3060-15 Q-3113 -1450			
HTA7			121℃硬化型 (#2500)	オート クレーブ	

る。構成素材の比重は、炭素繊維の T300B (東レ製) と HTA7 (東邦テナックス製) はいずれも 1.76、エポキシ樹脂の #3601 と #2500 (いずれも東レ製) はそれぞれ 1.24 と 1.25 である。試験片寸法は試験項目により異なるためそれぞれの節で示す。試験片は厚みに応じた枚数のプリプレグを積層し、プレス成形またはオートクレーブ成形で成形した。なお、試験片に用いた CFRP 板には、一般的な FRP 材にみられる耐候性向上を目的とした表層の樹脂層や塗膜は無い。

2.2 暴露試験

暴露試験は銚子を中心に旭川、宮古島の 3 か所の暴露試験場で実施した。暴露試験の状況を写真 1 に示す。また、暴露地の概要を表 2 にまとめる。試験片の変化は外観、質量、力学的特性で検証し、通常の暴露試験に加えて、曲げ変形を与えた変形下暴露試験を実施

写真 1 暴露試験の状況 (銚子暴露試験場、2019/1/11 撮影)

*1 清水建設技術戦略室開発推進部 主査・博士 (工学)
(〒104-8307 中央区京橋 2-16-1)

*2 (一財) 日本ウエザリングテストセンター銚子暴露試験場 主任研究員

*1 Manager, Technology Planning Office, Shimizu Corp., Dr. Eng.

*2 Senior Researcher, Choshi Exposure Test and Research Center, Japan Weathering Test Center (JWTC)

した。繊維強化プラスチックの主な劣化要因の一つとされる紫外線量⁵⁾については、各暴露地で暴露期間を通して継続的な測定を行い日毎のデータとして蓄積した。図1～図3に各暴露地の紫外線量データ（波長範囲 300nm～400nm, 2001 年 1 月以降は 315nm～400nm, 一部例外あり）を示す。機器の故障や停電による欠測データは合理的に推定し補った。紫外線量の年間値の年毎のばらつきは、その年の天候等の影響を反映している。砂塵の飛来による摩耗等、その他の

表2 暴露試験場の概要

暴露地	緯度 経度	暴露 角	標高 (m)	気温 (°C)	紫外線量 (MJ/m ² /年)	備考
銚子	35°43' N 140°45' E	南面 30°	53.6	14.7	307.3	
旭川	43°52' N 142°16' E	南面 30°	137	7.0	251.8	曲げ変形下 暴露のみ
宮古島	24°44' N 125°19' E	南面 20°	50.0	23.6	350.5	曲げ変形下 暴露のみ

※気温と紫外線量は1987年～2017年の平均値

※紫外線計は試験片と同じ暴露角で設置（一部期間を除く）

図1 銚子暴露試験場の紫外線量（1987年～2017年）

図2 旭川暴露試験場の紫外線量（1987年～2017年）

図3 宮古島暴露試験場の紫外線量（1987年～2017年）

劣化因子の影響も考えられるが、本研究では考慮していない。

3. 試験結果

3.1 外観の変化

銚子で通常の暴露試験に供された曲げ試験用の暴露試験片（300mm 角, t=2mm）の外観観察を行った。試験片は織物強化板と一方向強化板の2種類、炭素繊維の体積含有率（Vf）はいずれも60%、暴露期間は約31年10か月（1986年3月20日～2018年1月22日）である。

外観観察に先立ち、回収後の試験片の表裏面には汚れや苔が付着していたため、柔らかいスポンジを用いて流水で洗浄した。その際、一方向強化板では表面の炭素繊維の脱落がより多く確認された。洗浄後の試験片を室内保管体と比較すると、織物強化板と一方向強化板のいずれも表裏に関わらず表面の光沢が失われ、炭素繊維の露出が確認できた。暴露試験片を曲げ試験片に切断加工した際の切断面を室内保管体のそれと比較して写真2に示す。暴露後の一方向強化板では、断面の表層付近の輪郭が不明瞭であり、表層付近の炭素繊維がばらけて表面に露出している様子が観察できる。織物強化板では、炭素繊維より表層側の樹脂が失われ蛇行する縦方向炭素繊維と横方向炭素繊維の断面による凹凸が試験片表面に露出している。織物強化板表層の炭素繊維のばらけ具合は一方向強化板に比べると少ないが、これは織物では縦と横の炭素繊維がお互い組み合わされているためと考えられる。試験片の厚みについては、大きな変化はないが、ばらけた炭素繊維をノギスで押えたり、断面画像の不明瞭な輪郭を基準にしたりして測定すると、若干厚めの値が得られることがある。

写真2 曲げ試験片の切断加工面（曲げスパン方向, 50倍）

3.2 質量の変化

CFRPの質量変化を測定するため、織物強化板と一方向強化板の試験片（100mm 角, t=2mm）とステンレス板上で樹脂だけを硬化させた樹脂試験体（図4）を銚子で暴露試験に供した。試験片や試験体の詳細を表3にまとめる。暴露期間はCFRP試験片が約24年9か月（1993年9月1日～2018年6月1日）、樹脂試験体が約4年11か月（1988年4月1日～1993年3月18日）である。

図4 樹脂試験体のイメージ

表3 試験体の概要

エポキシ樹脂	種類	Vf (%)	暴露面積 (cm ²)
121℃硬化型	樹脂試験体	—	91.4
	一方向強化板	60	100
177℃硬化型	樹脂試験体	—	98.2
	一方向強化板	60	100
	織物強化板	50, 55, 60	100

※樹脂試験体の暴露面積は実測値

図5 121℃硬化型エポキシ樹脂を用いた試験体の質量変化

図6 177℃硬化型エポキシ樹脂を用いた試験体の質量変化

各試験片、試験体の質量の変化をエポキシ樹脂の種類ごとに整理して図5と図6に示す。質量の変化については暴露面の面積で除して比較した。また、両方で暴露試験の時期が異なっているため、横軸は紫外線量の累積値で整理した。樹脂試験体は暴露期間を通して受けた紫外線量に対して概ね一定の勾配で質量が減少した。累積紫外線量が1000MJ/m²のときの質量変化量を図から読み取ると、121℃硬化型で約-5.4 mg/cm²、177℃硬化型で約-9.0 mg/cm²と、後者の減少量が多かった。CFRP板と樹脂試験体の比較では、暴露試験の初期段階では同じような負勾配で質量が減少しているが、ある時点からCFRP板の勾配が緩やかになる。図6より、炭素繊維のVfが異なる織物強化板の質量減少の傾向を比較すると、Vfが高い方がこの変化

点が早期に訪れ変化後の勾配も緩やかである。変化点より前は炭素繊維より表層側にある樹脂だけの減耗と考えられ、Vfが高いほどその量が少ないため変化点の時期が早くなっている。変化点より後は炭素繊維周りの樹脂の減耗と考えられ、炭素繊維が紫外線の影響を遮るためVfが高いほど質量変化の勾配が緩やかである。Vfが同じ60%の織物強化板と一方向強化板の比較では、織物強化板の変化点が早く訪れ変化後の勾配も緩やかである。同じVfでは、織物強化板の炭素繊維が蛇行し組み合わせられているので一方向強化板に比べて表層側にある樹脂だけの部分が少ないと考えられる。また、一方向強化板は劣化により露出した炭素繊維がばらけやすく、洗浄時に多めに脱落が見られたことなどからも、炭素繊維周りの樹脂を紫外線の影響から遮る度合いが小さいと考えられる。

3.3 力学的特性の変化

CFRPの力学的特性の変化を検証するため、銚子で通常の暴露試験に供した織物強化板と一方向強化板の曲げ試験と引張試験を行った。炭素繊維のVfはいずれも60%、暴露期間は31年10か月（1986年3月20日～2018年1月22日）である。曲げ試験片はJIS K 7074（炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法）のA法に準拠して行い、暴露試験片（300mm角、t=2mm）から短冊状の曲げ試験片（15mm×100mm）

図7 曲げ強度の経年変化

図8 引張強度の経年変化

図9 引張弾性率の経年変化

を切り出し、暴露面を下にした3点曲げ载荷を行った。引張試験は旧 JIS K 7073(炭素繊維強化プラスチックの引張試験方法)に準拠し、あらかじめ引張試験片(繊維強化板がⅡ形[200mm×25mm, t=2mm]、一方向強化板がⅠ形[200mm×12.5 mm, t=1mm])形状に成形され、GFRP タブを付けて暴露されていた試験片の引張载荷を行った。

曲げ強度、引張強度、引張弾性率の経年変化を図7から図9に示す。それぞれの暴露水準の試験片数は5体(一部3体)である。暴露31年10か月時の繊維強化板と一方向強化板のそれぞれの値の平均値は初期値に対して、曲げ強度で111%と82%、引張強度で110%と94%、引張弾性率で101%と95%であった。繊維強化板では力学的特性の低下が確認できなかったが、一方向強化板では若干の低下がみられた。この原因としては、3.2節で述べたように一方向強化板は炭素繊維周りの樹脂を紫外線の影響から遮る度合いが小さく、繊維強化板に比較して耐候性が劣ること。また、炭素繊維が一方向にのみ直線状に配されている一方向強化板では、力学特性への炭素繊維の寄与率が高く CFRP の表層からの部分的な劣化に対して敏感であることなどが考えられる。

これまでの試験データの経年変化から総合的に判断すると、一方向強化板の力学的特性には暴露20年目以降に低下する傾向がみられ、その傾向は引張強度よりも曲げ強度の方が顕著である。CFRP 板の劣化は、3.1節、3.2節から紫外線によるエポキシ樹脂の減耗により表層から徐々に進行し、厚みを実測してもほとんど変化がみられないが、健全な CFRP の部分の厚みが減少していく現象であると推測できる。厚みの1次関数となる引張強度よりも2次関数となる曲げ強度のほうが CFRP の健全部分の厚みの変化に対しては感度が高いため、このような差が生じると考えられる。

3.4 曲げ変形下暴露試験

JIS K 7081(炭素繊維強化プラスチックの屋外暴露試験方法)には、曲げ変形を与えたままの状態では暴露する応力下暴露試験についても規定されている。応力の程度に依存するであろうが、CFRP 断面に常時曲げ応力が生じたままの暴露試験は、通常の無応力の暴露試験より厳しい条件であると考えられる。

写真3 曲げ変形下暴露の状況(銚子暴露試験場、2018/8/31撮影)

表4 曲げ変形下暴露試験の期間と累積紫外線量

暴露地	暴露開始日	2018年の回収日	暴露期間	累積紫外線量(MJ/m ²)
銚子	1986年3月20日	6月26日	32年3か月	9960
旭川		10月18日	32年7か月	8267
宮古島		10月31日	32年7か月	11526

図10 通常暴露と曲げ変形下暴露の曲げ強度の比較(繊維強化板、銚子試験場)

図11 3暴露試験場の曲げ強度の比較(曲げ変形下暴露試験、繊維強化板)

験より厳しい条件であると考えられる。本研究では繊維強化板の曲げ変形下暴露試験を旭川、銚子、宮古島の3か所で実施した。繊維強化板の暴露試験片(300mm角, t=2mm)を295mm間隔の枠に強制的に曲げ変形を与えて固定した(写真3)。炭素繊維のVfは60%である。暴露試験を行った3か所での暴露期間とその期間中の累積紫外線量を表4にまとめる。これらの試験片を3.3節と同様の曲げ試験に供し、曲げ強度の経年変化を検証した。

銚子の曲げ変形下暴露試験片の曲げ試験の結果を通常の暴露試験の結果と比較して図10に示す。各暴露水準の試験片数は5体(一部3体)である。それらの平均値をそれぞれの色の直線で結んだ。いずれの暴露試験方法も全暴露期間を通して曲げ強度が低下する傾向が見られず、両者に差はない。3か所の暴露地の曲げ変形下暴露試験片の曲げ試験の結果を図11に示す。暴露33年目では、宮古島の曲げ強度データに低下の傾向がみられる。この原因としては、表4に累積値で示した宮古島の紫外線量の多さに加えて、表2に示した平均気温の違いも影響を与えていると考えられる。今後、曲げ変形下暴露試験において、宮古島暴露試験場以外で力学的特性の低下がみられたタイミングには、CFRPの劣化に対して気温差が与える影響について検証を行う予定である。

4. まとめ

1986年に開始されたエポキシ樹脂をマトリックス樹脂とするCFRPの暴露試験について、暴露33年目までに実施された観察や試験の結果の一部を整理し、次の知見を得た。

- 銚子で31年10か月暴露されたCFRP板の外観を観察し、マトリックス樹脂の減耗や露出した炭素繊維の状態を確認した。

- CFRP 板の質量減少は主にマトリックス樹脂が劣化し減耗するためであり、その速さは炭素繊維の密度や形態に依存する。
- 一方向強化板の CFRP では、暴露 20 年目以降に力学的特性が低下する傾向がみられた。
- 織物強化板の CFRP では、宮古島暴露試験場での曲げ変形下暴露試験において、暴露 33 年目に力学的特性が低下する傾向がみられた。

本屋外暴露試験は現在も継続中である。残存している試験片を可能な限り活用できるよう、今後も試験片の観察や検証を計画的に実施する予定である。

参考文献

- 1) 例えば、米丸啓介ら：CFRP トラス部材の圧縮特性に関する研究、日本建築学会構造系論文集、第 556 号、日本建築学会、pp. 197~204、2002.6
- 2) 例えば、立石寧俊ら：CFRP サンドイッチ版屋根の開発、日本建築学会技術報告集、第 14 号、日本建築学会、pp. 133~138、2001.11
- 3) 山口富三雄：CFRP 板及び GFRP 板の長期耐候性試験結果、平成 18 年度ウエザリング技術研究成果発表会テキスト、日本ウエザリングテストセンター、pp. 51~60、2006.11
- 4) 米丸啓介、桑原圭介：CFRP 板の長期耐候性試験 - 銚子における暴露 31 年の試験結果、構造Ⅲ、日本建築学会大会学術講演梗概集、日本建築学会、pp. 1511~1512、2018.9
- 5) 強化プラスチック協会：FRP 構造設計便覧、1994.10

[2019 年 6 月 5 日原稿受理 2019 年 7 月 22 日採用決定]