

コンクリート補強用FRPロッドの
表外腐蝕化とクリープ破損に関する研究

山口 明 伸

①

コンクリート補強用 **FRP** ロッドの
紫外線劣化とクリープ破壊に関する研究

山 口 明 伸

コンクリート補強用 FRP ロッドの紫外線劣化とクリープ破壊に関する研究

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	3
第 1 章の参考文献	5
第 2 章 連続繊維補強材の耐久性	6
2.1 はじめに	6
2.2 連続繊維補強材の材料特性	8
2.2.1 概要	8
2.2.2 繊維補強材の種類	8
2.2.3 引張特性	9
2.3 繊維の耐久性	12
2.3.1 概要	12
2.3.2 炭素繊維	13
2.3.3 アラミド繊維	14
2.3.4 ガラス繊維	15
2.4 マトリックス樹脂の耐久性	17
2.4.1 概要	17
2.4.2 マトリックス樹脂の種類	18
2.4.3 耐水性	20
2.4.4 耐化学薬品性	22
2.4.5 耐熱性	24
2.5 連続繊維補強材の耐久性	25
2.5.1 概要	25
2.5.2 耐熱性	25

2.5.3 耐アルカリ性	26
2.5.4 耐候性 (耐紫外線性)	27
2.5.5 リラクセーション特性	27
2.5.6 クリープ特性	28
2.5.7 引張疲労特性	28
2.6 まとめ	30
第2章の参考文献	31
第3章 連続繊維補強材の各種耐久性試験方法	33
3.1 はじめに	33
3.2 使用材料の特性と試験体の概要	34
3.2.1 概要	34
3.2.2 繊維	34
(1)材料特性	34
(2)試験体と載荷条件	35
3.2.3 マトリックス樹脂	37
(1)材料特性	37
(2)試験体と載荷条件	38
3.2.4 連続繊維補強材	41
(1)材料特性	41
(2)試験体と載荷条件	42
3.3 耐紫外線性試験方法	43
3.3.1 概要	43
3.3.2 繊維およびマトリックス	43
3.3.3 連続繊維補強材	43
3.4 クリープ試験	45
3.4.1 概要	45
3.4.2 繊維のクリープ試験	45
(1)繊維単体のクリープ試験	45
(2)繊維束のクリープ試験	47

3.4.3	マトリックス樹脂と連続繊維補強材のクリープ試験	48
3.5	まとめ	50
	第3章の参考文献	51
第4章	FRP ロッドの耐紫外線性	52
4.1	はじめに	52
4.2	紫外線照射促進試験の結果と考察	53
4.2.1	概要	53
4.2.2	FRP ロッド	53
4.2.3	繊維	55
4.2.4	マトリックス樹脂	58
4.3	AFRP の紫外線劣化モデル	62
4.3.1	概要	62
4.3.2	紫外線劣化したアラミド繊維の強度推定	62
4.3.3	マトリックス樹脂の紫外線透過率	67
4.3.4	FRP ロッドの劣化モデル	70
4.4	まとめ	79
	第4章の参考文献	81
第5章	FRP ロッドのクリープ特性	82
5.1	はじめに	82
5.2	クリープ試験の結果と考察	83
5.2.1	概要	83
5.2.2	FRP ロッド	83
(1)	載荷応力とクリープ破断時間	83
(2)	各種ロッドのクリープひずみと破壊形式	86
5.2.3	繊維	89
(1)	繊維変形の時間依存性	89
(2)	繊維破断の時間依存性	93
5.2.4	マトリックス樹脂	99

5.3 FRP ロッドのクリープモデル	106
5.3.1 概要	106
5.3.2 繊維のクリープ破断時間の定式化	106
(1)ワイブル理論による破断時間の推定	106
(2)個々の繊維の応力比の算出	112
5.3.3 FRP ロッドのクリープモデル	115
(1)破壊曲線の概念	115
(2) 繊維束のクリープ破壊	117
(3) FRP ロッドへの拡張	122
5.4 まとめ	123
第 5 章の参考文献	125
第 6 章 結論	126
謝辞	127
付録	

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

高度経済成長の時代が過ぎ、これまで構築されてきた社会資本のメンテナンス・維持管理が一層重要となる時代を迎え、コンクリート構造物においては、コンクリート構造物の補強材である鉄筋やプレストレストコンクリート（PC）構造物の緊張材（高張力鋼材）の腐食をいかにして防ぐかが、その構造物のライフサイクルを左右する重要な要因の一つとなっている。これらの補強材・緊張材の腐食は、いずれも沿岸や海洋構造物などの海洋環境下に建設されている構造物か、融氷剤が多量に散布される橋梁などで生じており、その原因は主に塩分腐食である。鉄筋の場合にはエポキシ樹脂塗装鉄筋である程度対処することが可能となっているが、PC 鋼材の場合には現在有効な手段が確立していない。そこで、この問題の抜本的な解決策として、これまでの高張力鋼製緊張材の代替品として、これとほぼ同等の引張耐力を有する繊維強化プラスチック（FRP：fiber reinforced plastics）製緊張材を使用する手法が小林一輔らによって提案された^{1) 2)}。

一方、近年では磁気浮遊型のリニアモーターカーの実用化も間近に迫り、磁気による構造物への影響や電力消費を考えると、構造物の補強材として従来の鉄筋や PC 鋼材ではなく、非磁性体である材料が必要とされている。この要求に対しても、非磁性体である FRP の適用性は高く、現在その利用が試みられている。

このように従来の鋼材では対処できなかった問題を解決する一つの方法として、FRP は主にプレストレストコンクリートの分野で注目され、我が国では 1986 年以降、実用化のための研究が多く研究者によって進められてきた。1990 年頃から実施工への適用が報告され始め、初めて FRP をコンクリートの緊張材として適用した橋梁である新宮橋³⁾や、鋼材を全く使用していない橋梁である長津川人道橋⁴⁾などの建設が行われた。その後は、

各種構造物への用途の拡大、一件あたりの使用量の増大、海外における施工例の増加などにより、その実績は次第に多くなっている^{9) 9)}。また、同じ頃から建設省、土木学会、日本建築学会等において、より広範な調査研究が実施されはじめ、近年その成果もまとめられ、国内外で大きな反響を得ている^{7) 8) 10)}。土木学会ではこれらを受けて、さらなる普及のためには具体的な指針や基準が必要との観点から、FRP の品質規格および試験方法などの作成を目的とした小委員会が設置され、その成果は平成8年度に「連続繊維補強材を用いたコンクリート構造物の設計・施工指針(案)」としてまとめられている¹¹⁾。

このような活動により、FRP を用いた構造物の設計・施工に関する基準類についての一応の整備はできたと考えられるが、現状では実際の施工実績や研究実績などの情報が十分でないため、大まかな考え方を示すに留まり今後の研究の結果が待たれている部分も少なくない。特に、疲労特性やクリープ特性といった物理的要因、あるいは耐アルカリ性や耐紫外線性といった化学的要因等による FRP の長期耐久性などについては、実施工への適用の際にも十分考慮すべき問題で、その定量的な解明が強く求められている。

現在一般的に使用されている代表的 FRP ロッドは、ガラス繊維を用いたガラス繊維強化プラスチック (GFRP) ロッド、アラミド繊維を用いたアラミド繊維強化プラスチック (AFRP) ロッド、カーボン繊維を用いたカーボン繊維強化プラスチック (CFRP) ロッドの主に3種類であり、土木学会ではこれらを総称して連続繊維補強材として取り扱っている。これら高強度、軽量、非腐食性、非磁性等の特徴を有する FRP は、これまで主に航空・宇宙工学の分野で盛んに研究・利用されてきており、それらの分野における使用条件下での材料特性および耐久性に関しては、ほぼ明らかとなっている。しかし、土木分野においてコンクリート補強用として使用する場合、高引張応力の継続下での使用や、50年～100年といった長い供用期間等、これまでの FRP の適用条件とは大きく異なる点が多く、それらに対する耐久性には未だ不明な点が多い。しかも、FRP のような複数の構成材料から成る複合材料の劣化を考える場合、構成材料ごとの単独劣化とそれに伴う相互劣化を考慮する必要があり、その劣化機構の定量化は易しくない。そこで本研究では FRP ロッドをコンクリート用補強材として用いる際に必要な耐久性のうち、既にその複合材料としての劣化現象が問題となっている紫外線劣化と、クリープ破壊を例に取り実験的検討を行い、それぞれについて、各種 FRP ロッド、またこれらを構成する各種繊維とマトリックス樹脂に与える影響を定量的に明らかにするとともに、その複合材料としての劣化および破壊のモデルを構築することを目的とした。

1.2 本論文の構成

本研究では FRP ロッドをコンクリート用補強材として用いる際に問題となる耐久性のうち、紫外線照射による劣化と、持続応力によるクリープ破壊について、実験的に検討し、その劣化および破壊機構を明らかにするとともに、その機構のモデル化を図ることを目的としている。本論文の構成は以下のようになる。

「第1章 序論」においては、コンクリート用補強材としての FRP ロッドの利点および現状における適用例、また使用する際に問題となる耐久性上の問題点を列挙し、研究の背景と本研究の目的について概説した。

「第2章 既往の研究」においては、各種 FRP ロッドそのものと、その主な構成材料である炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維およびマトリックスとして用いられるビニルエステル樹脂の各種劣化要因に対する耐久性についての既往の研究をとりまとめた。

「第3章 実験概要」においては、本研究でおこなった FRP ロッド、繊維、マトリックス樹脂の耐紫外線性試験、およびクリープ試験の手順と方法について概説した。

「第4章 FRP ロッドの耐紫外線性」においては、まず始めに各種 FRP ロッド、繊維、マトリックス樹脂の耐紫外線性についての実験の結果を示した。この結果より、FRP ロッドの紫外線劣化を定量的に評価するためには、構成材料の繊維・マトリックス樹脂に関して劣化現象を定量化することが必要であると考え、以下の手法によってその定量化を試みた。繊維に関しては、特に劣化の著しいアラミド繊維について、その強度低下の原因は紫外線により分子構造中に欠陥が発生するためであると考え、強度低下モデルとしてワイプルの weakest-link 理論の適用を試み、劣化現象の定量化を図った。一方、マトリックス樹脂については、赤外顕微分光法による紫外線照射前後の分子構造の変化の観察結果から、樹脂の紫外線吸収量と深さ方向の透過率を算出した。以上の結果に基づき、FRP ロッドの紫外線による強度低下を、マトリックス樹脂および繊維の劣化を考慮する複合劣化モデルとして表現し、実験結果との比較によりその妥当性を示した。

「第5章 FRP ロッドのクリープ特性」においては、まず、これまでほとんど検討されていなかった繊維自体のクリープ破壊特性を実験的に検討するとともに、ワイプルの確率理論に基づく定量的評価を試みた。その結果、クリープ破壊を生じたアラミド繊維およびガラス繊維の時間依存的な破壊確率は、載荷応力によって変化する破壊対象結合部数 n を

算出することによって推定可能であることを提案した。さらに、クリープ破壊と静的破壊のように異なる破壊形態における繊維の破壊確率が等しいとき両繊維の引張強度は等しいと仮定すると、ワイブル理論によって求めたクリープ破壊確率を静的破壊確率へ変換することにより、クリープ破壊した個々の繊維の引張強度を推定し、それぞれの繊維の実質応力比を算出することができると考えた。その結果、繊維の実質応力比と破壊時間（対数）の関係は、応力比が異なる場合でも全てほぼ一つの近似式によって表現できることが明らかとなった。この関係をアラミド繊維の繊維束に対して適用した結果、クリープ破壊時間の推定と実験結果は極めて良く対応し、本モデルの妥当性を示した。最後に FRP ロッドのクリープ特性は、この破壊曲線に繊維の種類に応じた要因、例えば弾性係数の分布や強度分布、分担応力の経時変化等を導入することにより表現できる可能性を示した。「第6章 結論」においては、本研究を通じて得られた所見をまとめ、本論文の結論とした。

参考文献

- 1) 小林一輔：繊維強化複合材料プレストレストコンクリート用緊張材の開発研究，昭和59年度科学研究費（試験研究2）研究成果報告書
- 2) 小林，魚本，趙：FRP緊張材を用いたプレストレストコンクリート構造，プレストレストコンクリート，プレストレストコンクリート技術協会，Vol.30，No.5，pp.19-26，1988.9
- 3) 山下，木内，犬飼，岩崎：新素材によるPC橋-新宮橋の建設-，プレストレストコンクリート，No.2，1989
- 4) 半沢，小林，丸山，小林，西山：新素材を用いたノンメタル人道橋（その1）（その2）（その3），土木学会第44回年次学術講演会，1989.10
- 5) 特集：新素材-連続繊維によるコンクリートの補強，コンクリート工学，Vol.29，No.11，1991.11
- 6) 丸山武彦：連続繊維補強剤（FRP）を用いたコンクリートの現状と将来，コンクリート工学，Vol.35，No.5，pp.3-11，1997.5
- 7) 建設省土木研究所ほか：総合技術開発プロジェクト 建設事業への新素材・新材料利用技術の開発-FRP緊張材を用いたプレストレストコンクリート道路橋の設計・施工指針（案）-，共同研究報告書，第99号，1994.3
- 8) 建設省建築研究所，国土開発技術センター：建設省総合技術開発プロジェクト，建設事業への新素材・新材料利用技術の開発報告書，第99号，No.H3-1，1992.3，No.H4-1，1993.3
- 9) 土木学会：連続繊維補強材のコンクリート構造物への適用，コンクリートライブラリー72号，1992.4
- 10) 土木学会：State of the Art Report on the Continuous Fiber Reinforcing Materials コンクリート技術シリーズ，No.3，1993.10
- 11) 土木学会：連続繊維補強材のコンクリート構造物への適用，コンクリートライブラリー72号，1992.4

第2章 連続繊維補強材の耐久性

2.1 はじめに

連続繊維補強材をコンクリート用補強材として使用する際の最大の利点は、耐久性上のメリットであり、特に鋼材のような腐食形態をとらないことである。しかし、炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維あるいはその他の繊維を用いた連続繊維補強材の中には、使用する条件や環境下における耐久性に不安があるものがあり、耐久性が良好と考えられている場合でも、それを実証するデータが不十分であるのが現状である。したがって、連続繊維補強材の長所を最大限に生かし、安全で高い耐久性を有するコンクリート構造物を建設していくためには、連続繊維補強材の物理的および化学的な耐久性に対する詳細なデータと知識、およびそれらに基づいた連続繊維補強材の耐久性に対する定量的な評価手法が必要である。このような研究を押し進めていくことによって、耐久性上の欠点がある場合にそれを改善し、問題を最小限に押さえることが可能となる。

土木学会では、連続繊維補強材の耐久性評価手法の一例として、図 2.1.1、図 2.1.2 に示すように、構成材料である連続繊維と繊維結合材の耐久性をそれぞれ（標準試験①）および（標準試験②）に示す手順に従い評価した上で、最終的な連続繊維補強材の耐久性の評価を（標準試験③）に従って検討する方法を示している¹⁾。しかし、現状では連続繊維補強材そのものの耐久性はもちろん、連続繊維および繊維結合材の耐久性についても十分な情報があるとはいえない。

そこで、本章では、連続繊維補強材そのものと、その主な構成材料である繊維およびマトリックス樹脂の耐久性について既往の研究をまとめた。まず 2.2 には、連続繊維補強材の材料特性に関する知見をまとめ、その後 2.3 に各種繊維の耐久性を、2.4 に各種樹脂の耐久性を、2.5 に連続繊維補強材の耐久性を、それぞれまとめた。

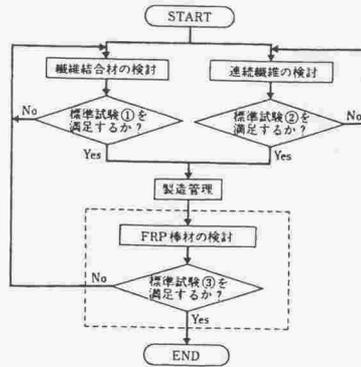


図 2.1.1 FRP 棒材の耐久性検討の考え方¹⁾

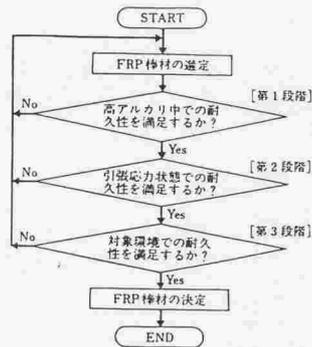


図 2.1.2 標準試験③の一検討方法¹⁾

2.2 連続繊維補強材の材料特性

2.2.1 概要

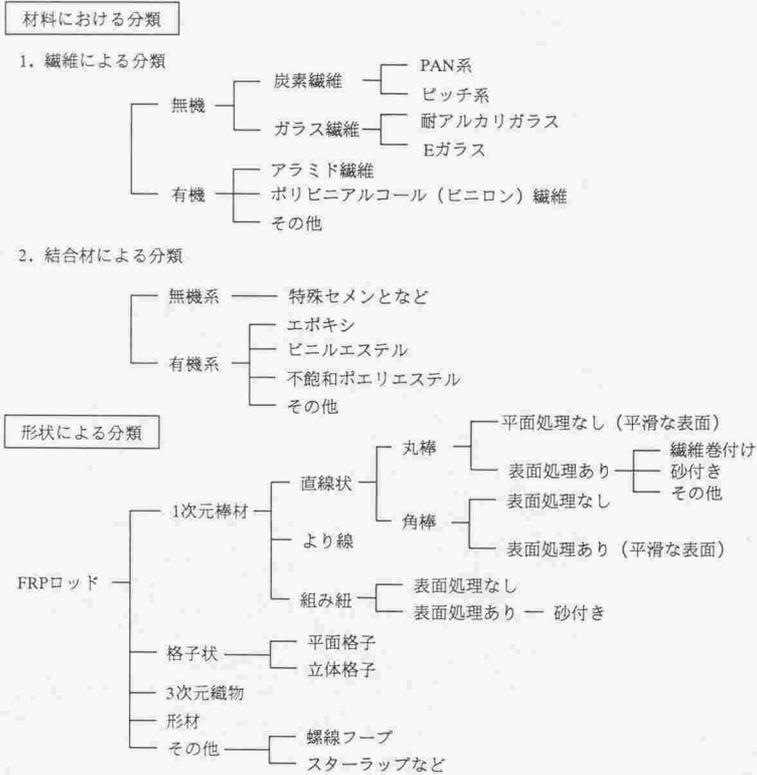
一般に、土木分野においてコンクリート用補強材あるいは緊張材としての繊維の利用方法は、二つの形態がある。

一つは長さが繊維径に比べて比較的短い繊維、すなわち短繊維としての利用形態である。これは、モルタルやコンクリート等に2次元あるいは3次元的に混入させることにより、補強することができ、コンクリート部材のじん性を向上させ、ひび割れを抑制することができる。これらの短繊維としての利用は、道路舗装や高層ビルの外装カーテンウォールなどに広く実用化されている。

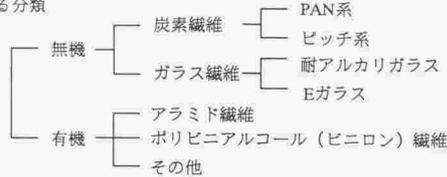
もう一つは連続繊維としての利用形態であり、一般に、樹脂などの繊維結合材により集束されたロッド状あるいは格子状の補強材として用いる。これらを鉄筋や金網代替の補強材、あるいはプレストレストコンクリート用緊張材として用いるため、現在広く研究・開発がなされつつある。ここでは、後者の連続繊維補材に関して、その種類と基本的物性である引張強度についての知見をまとめた。

2.2.2 連続繊維補強材の種類

連続繊維補強材の分類を図 2.2.1 に示す¹⁾。各種繊維を連続繊維補強材として利用するには、樹脂やセメント等の繊維結合材によって繊維を集束させる場合がほとんどであるが、その形状については、1次元材、2次元格子状材、3次元立体織物、繊維結合材については、合成樹脂の他に、特殊セメントやシリカフェウムなど、その種類は多岐にわたっている。そのため、鋼材のように素材が同じであれば引張強度等の物理的性質が同じであることはまれで、素材が同じでも繊維結合材の種類ならびに成型方法や補強材の形状によって物理的性質が異なるのが普通である。



1. 繊維による分類



2. 結合材による分類



形状による分類



図 2.2.1 連続繊維補強材の分類¹⁾

2.2.3 引張特性

連続補強材の引張試験では、鉄筋のように直接補強材をつかんで力を加えることが難しいため、つかみ部または外力部をもうける場合が多い。一般に、棒状に成形された補強材のつかみ具としては、鋼管と棒材とのすき間に樹脂または静的破砕剤を注入したもの、あるいはくさびと外とう管から成る定着具を使用するものがある。また、2次元3次元状

に成形された補強材では、コンクリートを応力部としている。

連続繊維補強材の引張強度および弾性係数は、繊維、マトリックス、繊維含有率、断面形状などによって左右されるが、一般的には、引張強度が 500~2000 MPa で、弾性係数が 30~150 GPa である¹⁾。一方連続繊維補強材の引張強度は繊維強度とマトリックス強度との複合則によって表すことができると報告されている²⁾。また、応力-ひずみ関係は図 2.2.2 に示すように、最大応力時までほぼ直線で近似することができ、その傾向は使用している繊維素材のものとはほぼ同じである。例えば、炭素繊維を用いた補強材 (CFRP) は、繊維素材の場合と同様に、他の連続繊維補強材よりも弾性係数が大きく、破断ひずみが 1%前後と小さいため、脆性的な破壊を生じる。一方、アラミド繊維補強材 (AFRP) ならびにガラス繊維補強材 (GFRP) は、破断時の伸びが 2~4%を示し、炭素繊維補強材に比べて伸び能力が高い。

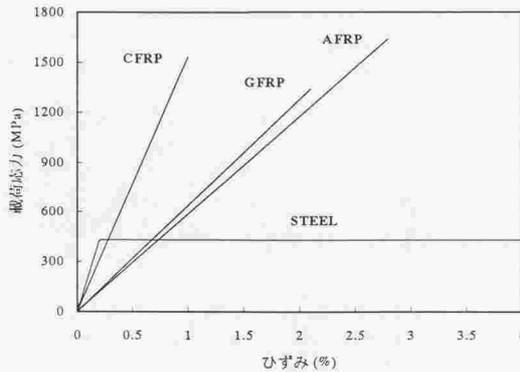


図 2.2.2 FRP ロッドの引張応力-ひずみ曲線³⁾

連続繊維補強材の設計強度を定める場合に特に問題となるのが引張強度試験結果のばらつきである。素材の異なる 3 種類の連続繊維補強材をそれぞれ 100 本の試験片について行い、引張強度のばらつきについての報告⁴⁾によると、図 2.2.3 のように、AFRP ロッドおよび GFRP ロッドでは、引張強度はいずれも正規分布であると言えるが、AFRP ロッドは強度のばらつきが少ない (標準偏差 57 MPa) のに比べて、GFRP ロッドはばらつきの幅が

大きい (標準偏差 122 MPa)。一方 CFRP ロッドの引張強度は正規分布を示さず、特異なばらつきが見られる。これは、CFRP ロッドの破壊の形式が 1 通りではないことが原因と考えられている。

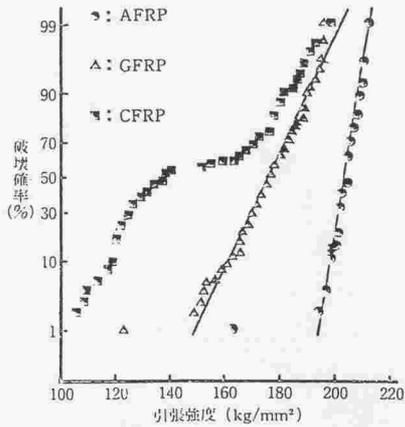


図 2.2.3 FRP ロッドの引張強度と破壊確率の関係⁴⁾

2.3 繊維の耐久性

2.3.1 概要

連続繊維補強材として一般的に使用されている繊維としては、炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維の3種類が挙げられる。これらの各種繊維の物理的性質および耐化学薬品性を示すと表 2.3.1 のようになる⁹⁾。各繊維とも鉄の8~10倍程度の引張強度を有しており、高強度繊維と呼ばれる。また、炭素繊維は鋼材と同等以上の引張弾性係数を有しており、高弾性材料でもある。一方、アラミド繊維、ガラス繊維の引張弾性係数は、鋼材の1/2~1/3程度であり、炭素繊維に比べて伸び能力が大きい。

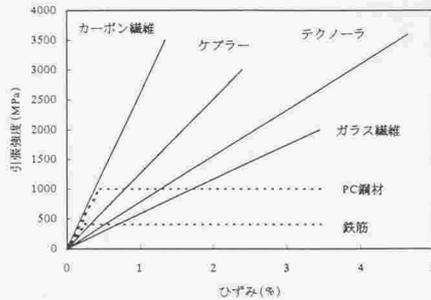
表 2.3.1 FRP用繊維の一般的性質⁹⁾

特性	ガラス繊維		アラミド繊維		カーボン繊維				
	E-ガラス	耐アルカリガラス	テクノール	ケブラー49	GP grade ビッチ系	HP grade ビッチ系	HT型 PAN系	HM型 PAN系	
物理的性質	繊維径直径 (μm)	4~12	4~12	12	12	7~20	8~14	7~8	7~8
	密度 (g/cm ³)	2.5	2.27	1.39	1.45	1.5~1.8	1.8~2.2	1.7~1.8	1.8~1.9
	引張強度 (MPa)	3300	1300~3400	3040	27502	500~1200	2450~3430	3500~4500	2500~2700
	引張弾性 (GPa)	73	63~74	70	131	50~100	177~785	230~240	350~400
耐化学薬品性	伸度 (%)	4.8	2.6~2.0	4.4	2.3	2.0~2.5	0.4~1.5	1.4~1.5	0.6~0.8
	耐酸性								
	塩酸	×	—	○	×	○	◎	◎	◎
	硫酸	×	—	○	×	◎	◎	◎	◎
	硝酸	×	—	○	×	○	◎	◎	◎
	耐アルカリ性								
	水酸化ナトリウム	△	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	耐海水性	△	—	○	○	◎	◎	◎	◎
	耐有機溶剤性								
	アセトン	◎	—	—	◎	◎	◎	◎	◎
ベンゼン	◎	—	○	◎	◎	◎	◎	◎	
ガソリン	◎	—	○	◎	◎	◎	◎	◎	

(注) ◎:優, ○:良, △:可, ×:不可

図 2.3.1 に各種繊維の応力ひずみ曲線を示す。比較のために示した鉄筋の応力-ひずみ曲線と比べると、いずれの繊維も破断時までほぼ直線的な挙動を示す、いわゆる弾性材料である。したがって、これらの繊維の破壊は、鉄筋の場合のような降伏域を持たない脆性的な破壊性状となる。

一般に連続繊維補強材をコンクリート補強材として用いる場合の環境においては、繊維としてあらゆる化学薬品に対して耐久性が必要となる場合はむしろ少なく、特殊な環境における耐久性を必要とする場合の方が多いと考えられる。

図 2.3.1 各種繊維の応力-ひずみ曲線⁶⁾

炭素繊維の場合は、酸性、アルカリ性、有機溶剤のいずれに対しても高い抵抗性を有しており、耐化学薬品性に関して問題になることは少ない。しかしながら、ガラス繊維の耐アルカリ性、アラミド繊維の耐紫外線性などの点における耐久性は劣ることが知られているので注意を要する。

2.3.2 炭素繊維

炭素繊維は、軽量・高耐食性・高強度・高弾性などの特徴を有し、先端複合材料を支える繊維として中心的役割を果たしている。原料としては、レーヨン、石油または石油ピッチ、ポリアクリルニトリル (PAN: poly acrylic nitrile) の3つがあるが、原料によりそれぞれ特徴のある性質を示す。炭素繊維は、直径 7μ 程度で、不完全な黒鉛微結晶の集合体からなり、炭素網面が繊維軸に平衡に配列した構造を持つ。炭化程度が高いほど黒鉛結晶の網面が周方向に並んだ年輪構造を示し、外側ほど配向が進んでいるため、高価格ではあるが高強度の繊維が得られる。現在の炭素繊維の代表的な原料はポリアクリロニトリルとピッチであり、それぞれ PAN 系およびピッチ系炭素繊維と称されている。

PAN 系炭素繊維は、有機繊維を連続的に延伸しながら、空気中で $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ の加熱による耐炭化 (酸化過程) を経て、分子配向を行って製造される。ピッチ系炭素繊維は、ピッチを液晶紡糸もしくは溶液紡糸によって得たものを不融化处理し、さらに不活性雰囲気中で焼成して製造される。前者を液晶ピッチ系炭素と区別することがある。炭素繊維では炭化温度あるいは熱処理する温度によって種々の性質の異なる炭素繊維が得られることに

なる。

PAN 系炭素繊維は一般には高性能 (high performance grade : HP) であり、高強度タイプと高弾性タイプがあるが、高価であり経済性に問題がある。一方、ピッチ系炭素繊維は汎用タイプ (general purpose grade : GP) と高性能タイプ (HP) があるが、セメント複合材用としては汎用タイプが主流である。汎用タイプのピッチ系炭素繊維は、物理的性質はやや劣るものの経済的優位性を有している。高強度タイプや高弾性タイプの炭素繊維は鉄よりも弾性係数が高いが、一般に破断ひずみが小さい。

以上のように炭素繊維は、密度が小さく、高強度、高弾性であるため、構造材料としての期待が高まっているが、他の物理的性質としても、熱膨張係数が低いこと、耐熱衝撃性に優れていること、電気伝導性および電磁遮断性が高いなど、優れた特徴を持つ。また、製造方法から分かるように、耐熱性に優れており、200°C以上の高温に耐えうる。さらに、表 2.3.1 に示したように、ほとんどの化学薬品に対して不活性であり、耐腐食性も優れている。

2.3.3 アラミド繊維

アラミド繊維は、全芳香族ポリアミド繊維として 1970 年代に米国デュボン社によりケブラーの商標名で開発されたもので、ナイロンとは異なりベンゼン核がアミド結合 ($-CO \cdot NH-$) で直線的に結ばれており、その他の有機繊維と比較して、引張強度、弾性率、耐熱性が格段に大きい点を特徴とする⁷⁾。芳香族ポリアミドの高濃度硫酸溶液を乾湿式紡糸することにより製造される。芳香族ポリアミドは溶液中では剛直な棒状構造であり、希薄溶液中では無秩序配列であるが、適当なポリマー濃度で液晶を形成し、さらに濃度が上昇すると分子鎖が一方方向に配列したネマチック状態となる。この溶液を口金から押し出すと、剪断力で液晶ドメインが繊維軸方向に規則正しく配列するようになり、高度の結晶性と高度な配向が起こる。このように、ケブラーでは、通常の紡糸行程で行われる延伸行程なしに高強度・高弾性率化が起こる⁸⁾。結合によりパラ系とメタ系があるが、パラ系は高強度、高弾性、メタ系は耐熱性難燃性であり、繊維補強材用としてはパラ系が用いられる。同じアミド結合を有する繊維として脂肪族ポリアミド繊維であるナイロンがあるが、ナイロンは耐熱性難燃性を有するものの、強度特性が劣るため複合材料の補強材として使用されることはない。

一方、帝人 (株) により開発されたテクノーラは、芳香族ポリエーテルアミド繊維であ

り、湿式紡糸、熱延伸方式が採用されている。分子構造中にエーテル結合を有し、耐化学薬品性や耐熱性、耐湿性にも優れている。図 2.3.2 にテクノールの化学構造を示す。

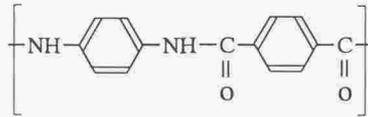


図 2.3.2 テクノールの化学構造

これらのアラミド繊維の耐化学薬品性は表 2.3.1 に示す通りである。ほとんどの化学薬品に不溶であり、かなり安定しているものの、炭素繊維に比べるとやや劣る。また、耐紫外線性が一般的に劣るといわれており、使用環境によっては注意が必要とされているが、それに関するデータは不足している。

2.3.4 ガラス繊維

ガラス繊維は、1930 年代に開発され、その中期以後には工業的生産技術が確立されている。製造方法は、原理的にはあまり変化しておらず、近年では、加熱溶解した無機質原材料を直接紡糸するダイレクトメルト法が主流である⁹⁾。現在主に使用されている 3 種類のガラス繊維の特性を表 2.3.2 に示す⁹⁾。

表 2.3.2 ガラス繊維の特性⁹⁾

		耐アルカリ ガラス繊維	E-ガラス	A-ガラス
化学組成	SiO ₂	62.5	52.8	71.8
	ZrO ₂	16.8	—	—
	Al ₂ O ₃	0.3	14.5	1.7
	MgO	—	0.4	3.5
	CaO	5.7	20.6	9.4
	Na ₂ O	14.2	0.3	12.9
	K ₂ O	0.3	0.1	0.2
B ₂ O ₃	—	10.7	—	
物性	密度 (g/cm ³)	2.78	2.54	2.46
	引張強度 (kg/mm ²)	250	250	210
	弾性率 (kg/mm ²)	7 500	7 400	6 500
耐アルカリ性	100℃アルカリ溶液中での直達減少率 (%)	1N-NaOH 1.5hr	5	59
		飽和Ca(OH) ₂ 溶液 4hr	1以下	9

ガラス繊維の特徴としては、比強度が高く伸びが少ないこと、溶解軟化するが不燃であり耐熱性に優れていること、生産性に優れており経済性が高いことなどがあげられるが、摩擦と屈折に対して弱く、耐アルカリ性に劣るなどの短所がある。

セメント系マトリックスのアルカリ性によるガラス繊維の浸食を防止するために、ジルコニア (ZrO_2) を添加した耐アルカリガラス繊維が 1970 年代に英国のビルキントン・ブラザーズ社で開発実用化され、旭硝子、日本板硝子、小野田セメントが技術導入している。一方、日本電気硝子、セントラルガラス、日東紡績では独自の技術で耐アルカリガラスを開発・製造している。これらの耐アルカリガラスは、FRP に広く使用される硼珪酸ガラス系の E ガラス繊維や蓄電池用マット等に使用されるアルカリ金属系酸化物を多く含む A ガラス繊維と比較すると、密度・引張強度・弾性率についてはほとんど差はないが、耐アルカリ性が大きく向上していることが特徴である。

2.4 マトリックス樹脂の耐久性

2.4.1 概要

一般に FRP の耐久性は、使用する樹脂の耐久性に支配される。すなわち、樹脂は繊維よりも一般に耐久性が劣るため、樹脂の劣化によって、繊維との結合あるいは保護機能が損なわれたとき、FRP としての機能を失うとされている。従って、FRP の耐久性を十分確保するためには、使用するマトリックス樹脂が優れた耐食性を有していることが必要となる。

耐食性に優れた樹脂をマトリックス樹脂に使用している FRP は、総じて耐食 FRP と称される。我が国では、特に防食分野において早くから実用化されており、現在の多くの分野における耐食 FRP の発展をみるに至っている。耐食 FRP に使用されている樹脂には大きく分けて不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂などがある。これらはいずれも長年月においては劣化を生じるが、その劣化挙動や機構については未だ十分には解明されていない。この劣化の原因には、膨潤等や応力負荷による物理的劣化や紫外線劣化、さらに溶液的な環境における化学的劣化等が挙げられるが、連続繊維補強材としてコンクリート補強材に用いられる場合に問題となる化学的劣化の中で代表的なものが、アルカリによるエステルの加水分解である。これをプラスチックの分野では樹脂の腐食と称し、この形態としては、図 2.4.1 に示す 3 つのタイプがある¹⁰⁾。(a)、(b)については、比較的早期に樹脂が劣化するものと考えられ、コンクリートとの付着においても早期に問題を生じる可能性がある。

ここでは、連続繊維補強材に用いられるマトリックス樹脂の種類およびそれらの各種耐食性についてまとめた。

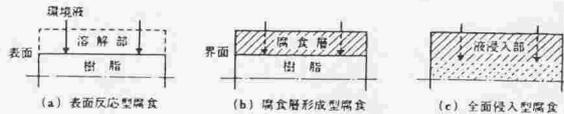


図 2.4.1 樹脂の腐食形態¹⁰⁾

2.4.2 マトリックス樹脂の種類

コンクリート補強材用 FRP に用いられる代表的な耐食性樹脂について、その特性を以下に説明する。

(1) エポキシ樹脂

一般用のエポキシ樹脂はビスフェノールAとエポクロロヒドリンの反応生成物である。エポキシ樹脂の耐薬品性は硬化剤の種類によってかなり変化するが、加水分解の原因となるエステル骨格を含まないため、一般に耐酸性、耐アルカリ性に優れている。一般に腐食環境においては、脂肪族アミンより芳香族アミンを使用する機会が多い。無水物硬化の場合にはエステル結合を作り、アミン硬化に比べて耐酸性に劣るが、耐アルカリ性は向上する。また、リユースイ酸で硬化したエポキシ樹脂はエーテル結合を作り、酸、アルカリの両方に対して良い抵抗性を示す。

一般的にエポキシ樹脂は、他の耐食性樹脂材料に比べて耐アルカリ性に優れ、さらに接着性にも優れている。

(2) 不飽和ポリエステル樹脂

原料によって樹脂の性能に特徴があり、分類として、オルソ系（一般耐食用）、イソ系（中耐食性）、ビスフェノール系（高耐食用）などがある。粘度、硬化性、強化材への含浸性など作業性が良好で、常温硬化から加熱硬化まで多様な成形方法が可能である。

一般に樹脂中のエステル基の含有率が高ければ加水分解を起こしやすくなり、耐食性は悪くなるが、オルソ系からイソ系、ビスフェノール系の順でエステル基が少なくなり、耐食性が増加する。また、オルソ系とイソ系が主鎖中にベンゼン骨格を含んでいるのに対して、ビスフェノール系では分子量の大きいビスフェノール骨格を主鎖中に持っているため、相対的にエステル基の濃度が小さくなり、耐酸、耐アルカリなどの耐薬品性が良くなる。

(3) ビニルエステル樹脂

耐食 FRP 用の代表的な樹脂であり、一般的に不飽和ポリエステル樹脂と同様ビスフェノール系、ノボラック系、臭素化ビス系ビニルエステル樹脂などの様に性能を特徴づける原料エポキシ樹脂のタイプにより分類されている。作業性、成型方法などは不飽和ポリエステル樹脂と同様である。

耐食用として、ビスフェノール系は耐酸、耐アルカリに優れ、ノボラック系は耐酸、耐溶剤性に優れ、かつ耐熱性に優れる特徴があるほか、不飽和ポリエステル樹脂に比べ織

維との密着性、韌性に優れる。ビニルエステル樹脂はベースとなるエポキシ樹脂の分子量（型）を変えることによって、種々のエポキシベースのビニルエステルを作ることができるが、上記の2種類が最も代表的なビニルエステル樹脂である。

一般にエポキシベースのビニルエステルは、ベースとなるエポキシ樹脂よりも優れた耐酸性を示す。これはエステル含有量が少なくエーテル含有量が多く、末端には反応性基が用意されており、内部に不飽和を持っていないためである。

各FRP用樹脂の一般的特性を表2.4.1に、またその化学構造を図2.4.2に示す¹¹⁾。

表2.4.1 FRP用マトリックスの特性比較¹¹⁾

特性 マトリックス	環境剤				硬化剤	特長
	酸	酸化性物質	アルカリ	溶剤		
イン系UP	○	△	×	△	一般には有機過酸化物-金属塩	非酸化性の酸、低濃度の酸化性の酸、塩類、石油類に使用される。 耐アルカリ性は劣る。耐熱性あり。
ビス系UP	◎	○	◎	×	同上	酸、アルカリには優れているが、耐溶剤性はとくに劣る。
ヘット酸系UP	◎	◎	×	×	同上	耐酸、とくに酸化性の酸に優れている。 耐アルカリ性は劣る。
ビス系VE	◎	○	◎	×	同上	伸び率が大きく、耐酸、耐アルカリに優れ、耐食、物性のバランスがとれているが、耐溶剤性は劣る。接着性は優れる。
ノボラック系VE	◎	○	△	◎	同上	架橋密度が高く三次元網目構造が密となるため、耐熱、耐溶剤および耐酸に優れるが、耐アルカリ性は劣る。
EP (常温) (加熱)	△ ◎	×	◎ ◎	×	アミン系	低温硬化性に乏しい。樹脂、硬化剤の選定により耐食性が変わるのに注意。
フラン樹脂	◎	×	○	◎	酸系	酸、アルカリ、溶剤に良く耐えるが、酸化性の薬品には弱い。
フェノール樹脂	◎	×	×	◎	熱、酸系	耐酸、耐溶剤性、耐熱性に特に優れているが、アルカリ、酸化性の薬品には耐用しない。

[注] ◎:優, ○:良, △:可, ×:不可。

樹脂の種類	タイプ	代表的な化学構造
不飽和ポリエステル樹脂	オルソフタル酸系	$\text{H} \left\{ \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{C} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} \right\}_n \text{OH}$ <p>オルソフタル酸基 グリコール基 フタル酸基</p>
	イソフタル酸系	$\text{H} \left\{ \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{C} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} \right\}_n \text{OH}$ <p>イソフタル酸基 グリコール基 フタル酸基</p>
	ビスフェノール系	$\text{H} \left\{ \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{C} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} \right\}_n \text{OH}$ <p>ビスフェノール基 フタル酸基</p>
	ハロゲン系	$\text{HO} \left\{ \left[\text{芳香族ハロゲン置換基} \right] - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{C} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} \right\}_n \text{OH}$
ビニルエステル樹脂	ビスフェノール型	$\text{CH}_2 = \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \right) - \text{O} - \left\{ \text{C} - \text{C} - \text{O} - \left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} \right\}_n - \text{C} - \text{C} - \text{O} - \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{C} - \text{H}$ <p>メタアクリル酸 (MMA) ビスフェノール型エポキシ (BPA) メタアクリル酸 (MMA)</p>
	ノボラック型	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right) - \text{O} - \text{H}$ <p>エポキシ樹脂 メタアクリル酸</p>

図 2.4.2 FRP 用マトリックスの化学構造¹¹⁾

2.4.3 耐水性

樹脂における加水分解による劣化の主因は、樹脂中のエステル基の加水分解によるものである。赤岡らは、樹脂の分子構造と加水分解による耐水性との関係を樹脂中のエステル基濃度で調べている¹²⁾。図 2.4.3 は硬化樹脂中のエステル基濃度と耐水時間（加水分解が始まるまでの時間）を示したものである。エステル基濃度が半減すると、耐水時間は約 20 倍になることがわかる。赤岡らは、エステル原料の選択の如何にかかわらず、耐水性を決定する主要因は、樹脂中に含有されるエステル基の濃度に依存すると結論づけている。なお、一般的な不飽和ポリエステル樹脂はエステル濃度が $4 \sim 10 \times 10^3 \text{ mol/ml}$ であり、代表的な耐食ビスフェノール系不飽和ポリエステル樹脂でも $2.6 \times 10^3 \text{ mol/ml}$ となる。一方、

ビスフェノール系ビニルエステル樹脂の場合、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/ml}$ で不飽和ポリエステル樹脂の半分以下である。

また、図 2.4.4 は、ビスフェノール系ビニルエステル樹脂とイソ系不飽和ポリエステル樹脂の長期煮沸吸水量を比較したものであるが、赤岡らはこの吸水過程を次のように説明している。まず初期段階は、樹脂内部への水の拡散で一定量吸水し平衡状態となる。その後、侵入した水により樹脂内部のエステル結合が次第に進行し、内部に COOH 基、OH 基、H⁺などが発生し、平衡状態がくずれ再度吸水が始まる。この状態になると、加水分解が急速に促進され、最終的には加水分解された成分が溶出してくるため、重量減少となって現れてくる。不飽和ポリエステル樹脂の場合、100 時間程度でこの傾向が現れているのに対し、ビニルエステル樹脂の場合は 1000 時間単位でも現れていない。

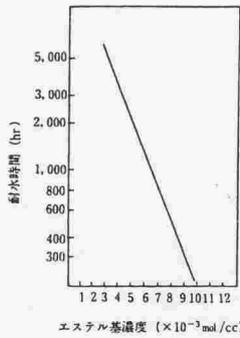


図 2.4.3 エステル基濃度と耐水性¹²⁾

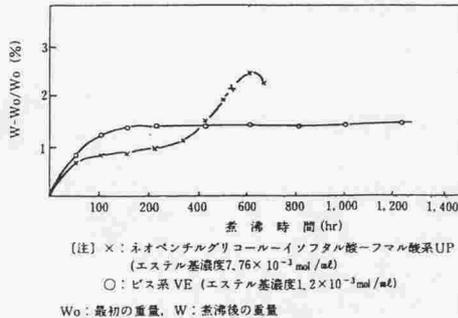


図 2.4.4 ビス系ビニルエステルとイソ系不飽和ポリエステルの長期煮沸吸水量¹²⁾

2.4.4 耐化学薬品性

樹脂のような高分子材料の腐食となる化学劣化は、環境液体との化学反応による分子鎖の切断を意味する。そのうち、水溶液中で生じる腐食の代表的なものが、酸やアルカリによるエステル基の加水分解反応であることは既に述べたが、エステル基濃度と加水分解の関係を実際の耐薬品性でみると、アルカリに対してはその影響が大きくなるが、酸の場合には必ずしもその通りではない。これは図 2.4.5 に示すように、酸の場合、H⁺は単独で存在せず H₃O⁺ として働き、かつ数分子の水と水素結合で結び付き、立体障害をより受けやすいとされている。また、酸によるエステル基の加水分解は可逆的であるが、アルカリの場合には非可逆的であることもその原因である。図 2.4.6 にビスフェノール系のビニルエステル樹脂と不飽和ポリエステル樹脂の水、酸類、アルカリなどに対する曲げ強度保持率を示すが、明らかに酸類よりも水、アルカリの場合、ビニルエステル樹脂に優位性があることが分かる¹³⁾。図 2.4.7 に樹脂中のスチレン量を変化させた場合の耐水性、耐アルカリ性を示すが、スチレン量が増すにしたがい樹脂中のエステル基濃度が希釈され、耐水、耐アルカリ性が向上する¹⁴⁾。同様にエポキシ樹脂のアルカリ水溶液に対する耐食性を改善するためには、エステル濃度を低くすること以外に、樹脂中のカルボン酸の濃度を低くしなければならないとの報告がある¹⁵⁾。

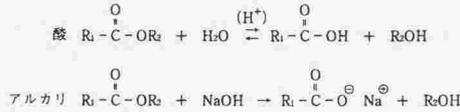


図 2.4.5 酸、アルカリの加水分解

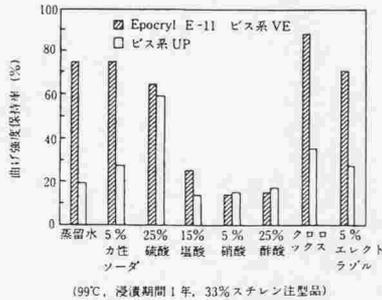


図 2.4.6 ビス系ビニルエステルとビス系不飽和ポリエステル樹脂の耐薬品性¹³⁾

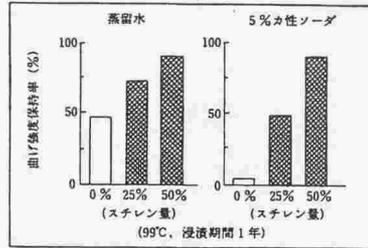


図 2.4.7 スチレン量によるビニルエステルの耐水性，耐アルカリ性¹⁴⁾

コンクリート補強材としての連続繊維補強材に用いる樹脂は、特にアルカリ環境下において耐久的でなければならないことは当然だが、高分子材料では、金属の腐食のような腐食速度という概念がないため、FRP の合理的な防食設計が困難であった。この問題に対して北条らは、アルカリ水溶液中で樹脂の浸漬試験を行い、樹脂の化学構造、環境駅との反応性、および環境液の侵入性について表 2.4.2 のようにまとめている¹⁵⁾。その結果、樹脂においても金属と類似の腐食形態が認められることから、腐食速度の考え方を適用することにより、定量的な防食設計や合理的な寿命予測が可能であるとしている。

表 2.4.2 樹脂の腐食の形態と速度式¹⁵⁾

化学構造	腐食の支配因子	腐食形態	樹脂：環境液	腐食の速度式	
弱	反応	表面反応型	メチルテトラヒドロ無水フタル酸 硬化型エポキシ樹脂：NaOHsoln.	$x = k_1 t$	
弱	拡散 反応	強度のない腐食層形成型	オルソフタル酸系ポリエステル樹脂：NaOHsoln.	$w = k_1 (t - t_0)^{1/2}$	t ：浸せき時間 t_0 ：潜伏期間 x ：腐食深さ y ：液侵入深さ w ：溶出量
			イソフタル酸系ポリエステル樹脂：NaOHsoln.	$x = k_2 t^{1/2}$	
			イソフタル酸系ポリエステル樹脂：KOHsoln.	$z = k_3 t$	
強	拡散	強度のある腐食層形成型	ノボラック型ビニルエステル樹脂 ：NaOHsoln., KOHsoln.	$x = k_4 t^{1/2}$	
—	拡散	全面投入型	オルソフタル酸系ポリエステル樹脂：沸騰水 メンタンジアミン硬化型エポキシ樹脂：H ₂ SO ₄	$w = k_1 (t - t_0)^{1/2}$ $y = k_2 (t - t_0)^{1/2}$	

2.4.5 耐熱性

連続繊維補強材は、その使用環境によっては高温の環境にさらされる場合もあり、その耐熱性についても検討が必要である。表 2.4.3 に示すように、一般に樹脂の高温における耐熱性は小さく、また、表 2.4.4 に示すように、長期間の耐熱温度はさらに低くなる¹⁶⁾。

表 2.4.3 樹脂の耐用温度¹⁶⁾

材 料	充 填 材	戻 復 使 用	連 続 使 用
フェノール樹脂	アスベスト	180	150
フ ラ ン 樹 脂	アスベスト	150	120
ポ リ エ ス テ ル	ガラス繊維	135	105
エ ポ キ シ 樹 脂	ガラス繊維	150	120
A B S 樹 脂		80	70--20
高密度ポリエチレン		120	105--20
ポリ塩化ビニル I		75	65--40

表 2.4.4 樹脂の長期耐熱温度¹⁶⁾

材 料	長 期 耐 熱 温 度 (90 日 以 上) (°C)
フェノール樹脂 フィラーなし	120-130
フェノール樹脂 アスベスト	160
不飽和ポリエステル樹脂 キヤスト	90
アクリル樹脂 キヤスト	90
エポキシ樹脂	95-100
成形ポリウレタン	110
硬質 塩化ビニル樹脂	80-90
軟質 塩化ビニル樹脂	60-70
塩ビ酢ビ共重合体	80

2.5 連続繊維補強材の耐久性

2.5.1 概要

連続繊維補強材の耐久性は、前節までに示したような各構成材料ごとの耐化学薬品性や耐熱性等の各種耐久性に影響されることはもちろんだが、その複合効果により、複合材料全体としての各種耐久性が、個々材料の耐久性に比べて向上あるいは低下する可能性がある。さらに、コンクリート用補強材として利用する場合に必要となる、特有の耐久性、すなわち、高い持続応力下におけるクリープ破壊や振幅応力による疲労等に対する長期耐久性、などが要求される。

以上のことを踏まえて、連続繊維補強材をコンクリート用補強材として使用する場合に特に問題となる耐久性には、主に以下のものが考えられる。それぞれの耐久性に関する既往の研究をまとめた。

- (1)耐熱性
- (2)耐アルカリ性
- (3)耐候性 (耐紫外線性)
- (4)リラクセーション特性
- (5)クリープ特性
- (6)疲労性状

2.5.2 耐熱性

赤岡らは、CFRP、AFRP、GFRP について、環境温度を、-10、0、20、40、60°C の5段階とした場合の、弾性係数および引張強度の変化を実験的に検討し、その結果、いずれの棒材も温度の上昇に対して、弾性係数および引張強度が低下する傾向が見られるが、とくに AFRP の場合、その傾向が大きいとしている¹⁷⁾。

また、日本建築学会等の報告によると、CFRP と AFRP の乾熱式 (熱風高温炉) と湿熱式 (オートクレーブ) の条件下における暴露後の引張強度変化は、CFRP の場合、ほとんど強度低下がみられないのに対して、AFRP の場合、暴露温度が 220°C までは強度保持率が 95%前後と高いが、それ以上の温度になると湿熱式による強度低下が著しくなるとしている^{1), 18)}。

白石らもほぼ同様の結果を得ているが、弾性係数については、いずれの繊維を用いた連続繊維補強材とも、増加する傾向があることを示している¹⁹⁾。

2.5.3 耐アルカリ性

連続繊維補強材のアルカリ耐久性試験に関する既往の研究から、GFRP の耐アルカリ性は最も低く、AFRP は最も高い、また、耐アルカリ性は、荷重レベルと温度の影響が大きいが分かっており、緊張力の大きい方および環境温度の高い方が劣化速度が大きくなることなどが確認されている²⁰⁾。

市川らは、図 2.5.1 のように連続繊維補強材のアルカリ劣化について、無応力状態の連続繊維補強材を、pH13、温度 60°C のアルカリ溶液中に浸漬した結果である²¹⁾。CFRP には強度低下がなく、AFRP にはやや低下する傾向があり、GFRP の場合は、明らかに強度低下することが認められる。同様の条件で、連続繊維補強材を引張強度の 50% の応力比で緊張したまま浸漬した場合も図 2.5.2 に示すような結果が渡辺らにより報告されており²²⁾、CFRP と AFRP については無応力状態と同様の結果であるが、GFRP の場合は、アルカリ劣化が顕著になり、浸漬日数 5 日以後に著しく強度が低下し、14 日間の浸漬では残存強度がほぼゼロになっている。

また勝木らは、ガラス繊維のアルカリ反応を温度に依存した拡散律則モデルとして定量化することにより、GFRP のマクロ的な強度低下を評価する手法を提案している²³⁾。

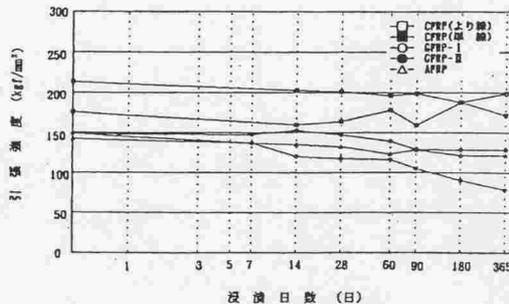


図 2.5.1 無応力状態における浸漬日数と引張強度の関係²¹⁾

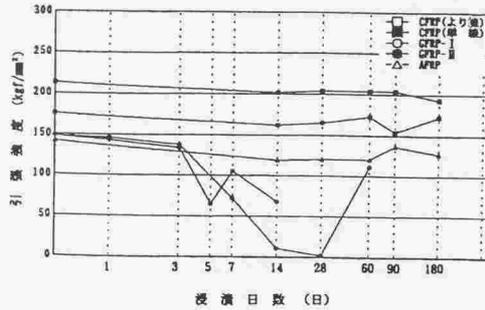


図 2.5.2 緊張状態における浸漬日数と引張強度の関係²⁴⁾

2.5.4 耐候性 (耐紫外線性)

連続繊維補強材を構造物のアウトケーブルとして使用する場合、あるいは屋外にストックされる場合などにおいては耐候性も考慮されなければならない。

山下らにより CFRP の耐候性に関して、これを緊張材として使用した新宮橋の建設の際に、海上暴露により実環境暴露実験が行われたが、2 年経過時においても劣化の兆候は全く認められなかったと報告されている²⁴⁾。

一方、有機繊維であるアラミド繊維の場合は紫外線劣化が心配されている。西村らは、CFRP、AFRP、GFRP の内陸部および海洋における 3 年間の暴露試験を行っている。その結果によると、CFRP、GFRP は内陸暴露試験において若干の強度低下が認められるのに対して、AFRP は内陸・海洋ともに、3 年間で 30% 程度の強度低下が生じており、特に、暴露初期におけるの強度低下が顕著であることが報告されている²⁵⁾。

したがって、AFRP を長期間屋外暴露状態で使用する場合は耐力の劣化に留意すべきであるが、その劣化の進行やメカニズムについては不明な点が多い。

2.5.5 リラクゼーション特性

連続繊維補強材を緊張材として使用する場合、においては連続繊維補強材のリラクゼーション特性は重要な要素である。

小林らは、CFRP、AFRP、GFRP について初期荷重を最大荷重の 70~80% とし、常温 20°C

におけるリラクゼーション試験を行っている²⁶⁾。その結果によると、純リラクゼーション率は経過時間の対数と線形関係にあり、この関係が30年後までも成立すると仮定した場合の各連続繊維補強材の純リラクゼーション率は約14%程度であるとしている。

一般に、AFRPは、他の連続繊維補強材に比べて、リラクゼーションによる応力損失が大きいといわれ、その低減方法が提案されている^{27), 28)}。一方、CFRPは、PC鋼より線よりもリラクゼーション率が小さいという結果も報告されているが、データ量が十分ではない²⁹⁾。

以上のように、PC用緊張材としての重要な材料特性である連続繊維補強材のリラクゼーション特性に関する報告は、まだ非常に少ないのが現状である。

2.5.6 クリープ特性

PC緊張材として連続繊維補強材を使用する場合は、プレストレスのロス、ひび割れ荷重の低下、部材の変形等に与えるクリープの影響は非常に大きい。しかし、今のところクリープに関しては不明な点が多く、今後の研究とデータの蓄積が望まれる。

魚本らは、クリープ試験を静的破壊現象として扱い、CFRP、AFRP、GFRPを対象として、一定の引張荷重を維持させ、破断する時間を調べている³⁾。これによると、いずれの連続繊維補強材の場合も、載荷荷重を引張強度の87~98%とした場合、載荷応力と対数表示された破断時までの載荷時間の間には直線的な関係があり、載荷荷重が増大するにつれて破断までの載荷時間が減少することが認められている。また、この研究においては、載荷期間中のAE計測も合わせて行われており、破断の直前に急激にAEの発生率が増大すると報告されている。

2.5.7 引張疲労特性

連続繊維補強をPC用緊張材として用いる場合は、かなり高い引張応力域において繰り返し作用を受ける場合が多く、したがって連続繊維補強材の引張疲労性状について十分な資料があることが重要であるが、実際にはこれらのデータの蓄積が待たれている状況である。

魚本らは、より線型のCFRPに対して、200万回繰り返しにおける引張疲労特性を実験的に検討している。その結果、CFRPの場合は、応力振幅が大きくても、平均応力が相当高い範囲まで疲労強度が変わらないこと、PC鋼線より線の場合よりも3倍程度の応力振

幅に耐えられることなど、優れた疲労特性を有していると報告している³⁰⁾。また、CFRPの疲労は、応力振幅で左右される領域と、最大応力で左右される領域とに分けられると考えられ、疲労による破壊機構の解明が待たれている。

石田らは、AFRPの引張疲労試験において、下限応力を一定として上限応力を変化させた場合、100万回繰り返しの疲労強度は引張強度の約45%で、PC鋼線の場合とほぼ同じであるとしている³¹⁾。一方、組紐状AFRPの場合、下限応力を引張強度の50%とした場合の200万回疲労強度は、上限応力が引張強度の80%程度にあると報告されている³²⁾。

さらに、村山らは、帯版状のAFRPを緊張材として使用したPC橋梁において、初期緊張力を $0.4 \sim 0.5 P_u$ 、応力振幅を $0.3 P_u$ 以内で行った疲労試験の結果、400万回以上の繰り返し回数でも疲労破壊には至らず、PC鋼材に比べて遜色のない疲労強度を有しているとしている。

2.6 まとめ

本章では、まず、連続繊維補強材を構成する強化材と結合材、すなわち、各種繊維と各種マトリックス樹脂の中で、現在一般的に使用されているものについて、材料特性および耐久性についての知見をまとめた。さらに、それらの材料によって構成される連続繊維補強材そのものの材料特性と耐久性についての既往の研究をまとめた。

土木材料としての連続繊維補強材の耐久性は、未だ明らかとなっていないことも少なく今後の研究とデータの蓄積が急がれている。本論文では、本章で挙げたこれらの耐久性のうち、特に不明な点の多い、連続繊維補強材の耐候性（耐紫外線性）およびクリープ特性を研究対象としている。

参考文献

- 1) 土木学会：連続繊維補強材のコンクリート構造物への適用，コンクリートライブラリー 72号，1992.4
- 2) 魚本，西村：FRP ロッドの静的強度と弾性係数，土木学会論文集，No.472，V-20，pp.77-86，1993.8
- 3) 魚本，西村：プレストレストコンクリート用 FRP ロッドの静的および動的疲労特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.12-1，1990
- 4) 魚本，西村：プレストレストコンクリート用 FRP 緊張材の特性 (1) -引張強度とバラツキ-，生産研究，Vol.42，No.5，pp.12-15，1990.5
- 5) 日本建築学会 連続繊維複合材料研究委員会：新補強材のコンクリート構造物への利用の現状と問題点，pp.3-4，pp.33-34
- 6) (財)鉄道総合技術研究所：アラミド繊維シートによる鉄道高架橋柱の耐震補強工法設計・施工指針，p.13，1996.11
- 7) 工業調査会：プラスチックデータハンドブック，pp.6-9，pp.234-236，pp.768-773
- 8) D. Tanner, et al. : Aramid Fiber Structure/property Relationship and Their Application to Industrial Materials, ISF-85, 1985
- 9) 瀬川，島：「FRP20年の歩み-強化材」，強化プラスチック，Vol.20，No.5，pp.193，1974
- 10) 北条ら：耐食 FRP 用樹脂の腐食形態と腐食速度，強化プラスチック，Vol.34，No.2
- 11) ビニル樹脂研究会編：ビニルエステル樹脂，化学工業日本社，1993.6
- 12) 赤岡ら：強化プラスチック，Vol.16，No.70
- 13) C. A. May, et al. : 2-D, 20th Ann. Conf., SPI, PR/C, 1965
- 14) M. B. Launikitis : 2-D, 20th Ann. Conf., SPI, PR/C, 1965
- 15) 北条，小笠原，石塚：エポキシ樹脂の腐食に及ぼす硬化条件の影響，強化プラスチック，Vol.36，No.4
- 16) 工業調査会：プラスチックデータハンドブック，pp.6-9，234-236，768-773
- 17) 赤岡，渡辺：不飽和ポリエステル樹脂の腐食に及ぼす硬化条件の影響，強化プラスチック，Vol.34，No.2
- 18) 岡本，松原，田村，谷垣：アラミド繊維による組紐状棒材の基本的特性，コンクリート工学年次論文報告集，10-2，1988
- 19) 白石，棚野，辻，浜田：らせん糸巻き型 FRP ロッドの熱耐久性に関する実験的研究，土木学会関西支部年次学術講演会，1991
- 20) 藤井，宮川，井上，吉田，岩本：連続繊維補強材のアルカリ耐久性に関する研究，土木学会関西支部年次学術講演会，1991
- 21) 市川，藤井，渡辺：無応力状態でのアルカリ促進試験による各種 FRP ロッドの耐久性，土木学会第 46 回年次学術講演会，1991.9
- 22) 渡辺，藤井，田代：緊張状態でのアルカリ促進試験による各種 FRP ロッドの耐久性，土木学会第 46 回年次学術講演会，1991.9
- 23) 勝木，魚本：アルカリ環境下におけるガラス繊維強化プラスチックロッドの耐久性評価，土木学会論文集，No.544，V-32，pp.101-107，1996.8
- 24) 山下，木内，犬飼，岩崎：新素材による PC 橋-新宮橋の建設-，プレストレストコンクリート，No.2，1989

- 25) 西村, 魚本, 加藤, 勝木: 異なった環境条件で暴露した各種 FRP ロッドの引張強度特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, 1996
- 26) 小林, 魚本, 趙: FRP 緊張材を用いたプレストレストコンクリート構造, プレストレストコンクリート, pp.19-26, 1988
- 27) 小林, 趙, 西村, 中井: アラミド繊維を用いた FRP ロッドのリラクセーション特性, 生産研究, Vol.40, No.8, 1988
- 28) 浅井, 中井, 迎, 水谷: アラミド製 FRP ロッドの応力緩和特性, 土木学会第 46 回 年次学術講演会, 1991.9
- 29) A. Gerritse, E. Maatjes, H. Schurhoff: Prestressed Concrete Structure with High Strength Fibers, pp.425-432, IABSE (Paris-Versailles), 1987
- 30) 榎本, 白鳥: 炭素繊維複合材料ケーブル (CFCC) の引張疲労特性, 土木学会第 45 回 年次学術講演会, 1990.29
- 31) 石田, 小林, 趙, 則武: FRP ロッドを用いたプレストレストコンクリート構造に関する研究, 第 8 回コンクリート工学年次講演会論文集, 1986
- 32) 岡本, 松原, 田村, 谷垣: アラミド繊維による組紐状棒材の基本的特性: コンクリート工学年次論文報告集, 10-2, 1988,

第3章 連続繊維補強材の各種耐久性試験方法

3.1 はじめに

前章に示したとおり、土木材料としての連続繊維補強材の各種耐久性に関しては、未だ明らかとなっていない点も多く、今後の研究とデータの蓄積が急がれている。本研究で対象とした、耐候性（耐紫外線性）およびクリープ特性は、前章で挙げた各種耐久性のうち、連続繊維補強材をコンクリート補強材として用いる場合に特に重要でありながらも、その耐久性能に不明な点が多い。これらの耐久性に関して、現在土木分野で一般的に使用されている3種類の連続繊維補強材、すなわち、CFRP、AFRP、GFRPと、これらの連続繊維補強材を構成する材料である炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、およびビニルエステル樹脂を研究対象として実験および解析的な検討を行った。

本章では、まず、検討の対象となる各種繊維、マトリックス樹脂、連続繊維補強材の材料特性を示し、それらの引張強度試験方法と、各種耐久性試験方法を説明する。

3.2 使用材料の特性と試験体の概要

3.2.1 概要

本節では、本研究で使用した、各種繊維、樹脂、および連続繊維補強材についてその物理化学的特性と、これらの材料の耐久性を検討する際に製作した試験体の概要を示す。

3.2.2 繊維

(1) 材料特性

試験に使用した繊維は、一般の連続繊維補強材に使用されている炭素繊維 (PAN 系)、アラミド繊維 (テクノーラ) およびガラス繊維 (T ガラス) の 3 種類である (写真 3.2.1 参照)。それぞれの材料特性を表 3.2.1 に示す。なお、表中の繊維直径および引張強度は、各々 100 本の繊維による測定結果の平均値である³⁾。



アラミド繊維

ガラス繊維

炭素繊維

写真 3.2.1 各種繊維の外観

表 3.2.1 各種繊維の材料特性

繊維の種類	Tガラス 繊維	アラミド 繊維	炭素 繊維
繊維の直径 (mm)	12.77	12.15	6.68
引張強度 (MPa)	2460	3812	3283
標準偏差 (MPa)	853	353	510
変動係数 (%)	34.7	9.2	15.5
弾性係数 (GPa)	84	82	223
品目	RST110 PA-535	HFY6000 T-240(テカーラ)	T300B 6000-50B
メーカー	日東紡績	帝人	東レ

(2) 試験体と载荷条件

各繊維の引張試験は、静的方向引張試験を JISR7601 に準拠して行った。図 3.2.1 に試験体の概要を示す。試験体は繊維 1 本ずつのモノフィラメントとし、JISR7602 にしたがった試験用紙に張り付けた試験体を用いた。なお、後述する繊維のクリープ試験では、繊維長の影響を検討するために、繊維長を変えた試験体を一部使用した（写真 3.2.2 参照）。

引張試験に際しては、変位制御型オートグラフ（50N）と磁気浮遊型マイクロサーボ（10N）を用いて室温（20±3°C）において行い、破断時までの荷重と伸び量を測定した。写真 3.2.3、写真 3.2.4 に両試験機の外観と試験状況を示す。前者は、主に繊維の耐紫外線性試験において紫外線照射後の引張強度の測定に、後者は、主に繊維のクリープひずみの測定に使用した。なお、変位制御の場合は載荷速度を 0.5 mm/min とし、荷重制御の場合は 0.3N/min とした。また、繊維のクリープ試験においては、分銅による載荷試験も行ったが、これについては後述のクリープ試験の項で説明する。

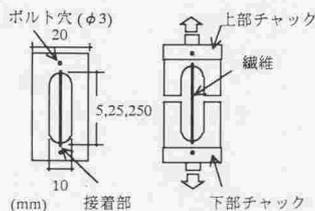


図 3.2.1 試験体の概要

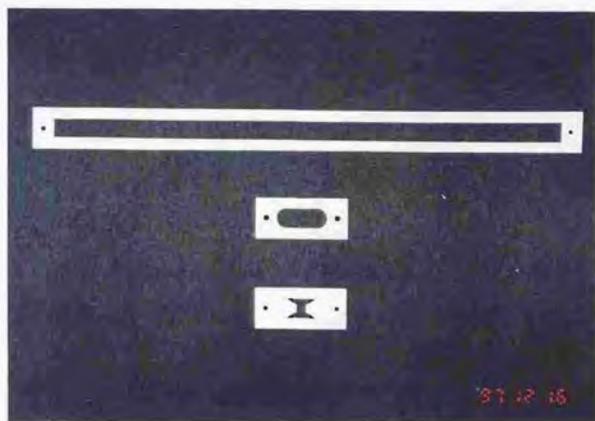


写真 3.2.2 試験体の外観（上から繊維長 250mm, 25mm, 5mm）



写真 3.2.3 変位制御型オートグラフ (50N)



写真 3.2.4 磁気浮遊型マイクロサーボ (10N)

3.2.3 マトリックス樹脂

(1) 材料特性

本研究で対象としている連続繊維補強材に使用しているマトリックス樹脂は、すべてビニルエステル樹脂であり、本研究ではこのマトリックス樹脂の耐紫外線性も確認する。表3.2.2にマトリックス樹脂の配合を、また表3.2.3にそれぞれの材料特性を示す。また、表中の試験データはメーカーの保証値である。マトリックス樹脂の選定には、複合される繊維の伸び能力が考慮されており、CFRP用マトリックス樹脂にはノボラック系ビニルエステル樹脂(H-600)、AFRPおよびGFRP用にはビス系ビニルエステル樹脂(R-802)が使用されている。図3.2.2に示す各種マトリックス樹脂の応力-ひずみ曲線から分かるように、弾性係数の比較的低いアラミド繊維およびガラス繊維には伸び能力のあるビス系ビニルエステル樹脂を、また、弾性係数の高い炭素繊維には高弾性のノボラック系ビニルエステル樹脂を使用している。これは、伸び能力の違いによって生じるマトリックス樹脂と繊維との界面に発生する応力を極力低減させ、マトリックス樹脂と繊維の界面が剥離しないようにするためである。

表 3.2.2 マトリックス樹脂配合表

品名	メーカー	配合比		
		GFRP	AFRP	CFRP
R-802 (ビス系)	昭和高分子	100	100	0
H-600 (ノボラック系)	昭和高分子	0	0	100
パーヘキサ3M	日本油脂	1.5	1.5	1.5
パーロイルMSP	日本油脂	1.0	1.0	1.0
トリゴノックス22B-75	化薬スーリー	0.5	0.5	0.5
ステアリン酸	新日本理科	3.0	1.5	1.5
ステアリン酸亜鉛	旭電化工業	0.4	0.4	0.4
炭酸カルシウム	備北粉化工業	(10)	-	-

表 3.2.3 マトリックス樹脂の材料特性

マトリックス樹脂	引張強度 (MPa)	弾性係数 (MPa)	破断時伸び率 (%)
R-802(ビス系)	84.3	3234	5.1
H-600(ノボラック系)	74.5	4010	2.3

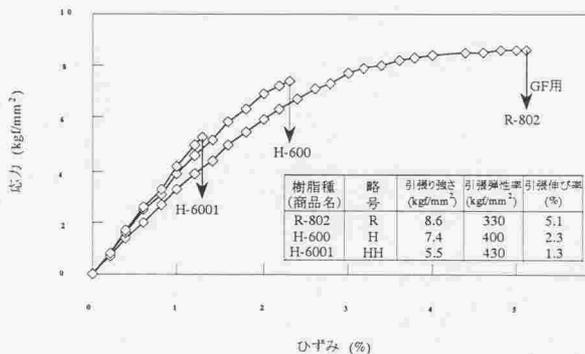


図 3.2.2 各種マトリックス樹脂の応力-ひずみ曲線

(2) 試験体と載荷条件

各種マトリックス樹脂の試験体は、JISK7113 に準拠した 1 号試験片、つまり、図 3.2.3 および写真 3.2.5 に示すような断面が 10 mm×3 mm、引張区間が 50 mm となるものを使用し、試験体端部をチャックで定着して試験を行った。

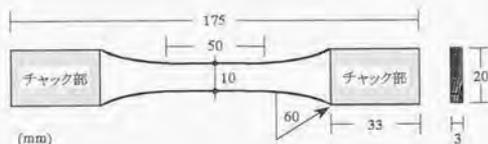


図 3.2.3 マトリックス樹脂の試験体概要



写真 3.2.5 マトリックス樹脂の試験体外観

引張試験は、変位制御型オートグラフ（100kN）と荷重制御型サーボバルサー（100kN）を用いて室温（ $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ）において行い、破断時までの荷重と伸び量を測定した。写真 3.2.6、写真 3.2.7 に両試験機の外観を写真 3.2.8 に試験状況を示す。前者は、主にマトリックス樹脂の耐紫外線性試験において紫外線照射後の引張強度の測定に、後者は、主にマトリックス樹脂のクリープひずみの測定に使用した。なお、変位制御の場合は荷重速度を 2.0 mm/min とし、荷重制御の場合は 200N/min とした。

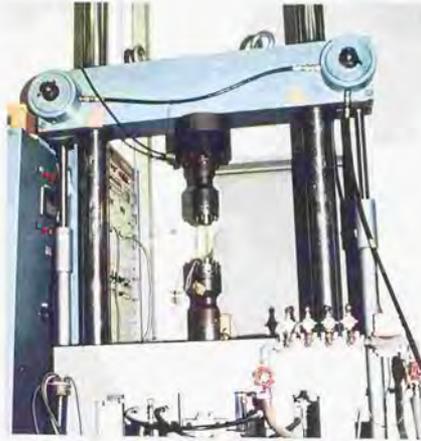


写真 3.2.6 変位制御型オートグラフ (100kN)



写真 3.2.7 荷重制御型サーボバルサー (100kN)



写真 3.2.8 マトリックス樹脂の試験状況

3.2.4 連続繊維補強材

(1) 材料特性

本試験で使用する連続繊維補強材は、既に示した各繊維およびそれに対応したマトリックス樹脂を用いて一方向強化された丸棒状ロッドであり、CFRP、AFRP、およびGFRPロッドの3種類である。各種連続繊維補強材の材料特性を表3.2.4に示す。なお、表中の引張強度は、各々100本の引張試験を行った結果の平均値である²⁾。

表 3.2.4 各種連続繊維補強材の材料特性

項目	GFRPロッド	AFRPロッド	CFRPロッド
試料の長さ (mm)	400	400	400
試料の直径 (mm)	φ6	φ6	φ6
繊維の種類	Tガラス繊維 RST110 PA-535	アラミド繊維 HFY6000 T-240	炭素繊維 T300B 6000-50B
マトリックス種類	R-802 (ビス系)	R-802 (ビス系)	H-600 (ノボラック系)
繊維の体積含有率 (%)	55	55	55
ロッドの引張強度 (MPa)	1656	1656	1313
破断時の伸び量 (%)	5.5	4.4	1.4

(2) 試験体と載荷条件

各種連続繊維補強材の引張試験は、マトリックス樹脂と同様に、変位制御型オートグラフ (100kN) と荷重制御型サーボバルサー (100kN) を用いて室温 ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) において行い、破断時までの荷重と伸び量を測定した (写真 3.2.6, 写真 3.2.7 参照)。前者は、主に連続繊維補強材の耐紫外線性試験において紫外線照射後の引張強度の測定に、後者は、主に連続繊維補強材のクリープ試験と疲労試験に使用した。なお、変位制御の場合は載荷速度を 2.0 mm/min とし、荷重制御の場合は 200N/min とした。また、写真 3.2.9 に示すように、ロッドの定着部には保護皮膜を施し、定着は小林らが開発した2つ割りチャックを用いて行った⁹⁾。保護皮膜は、不飽和ポリエステル樹脂を下地処理として塗布したのち、不飽和ポリエステル樹脂に鉄粉 (300mesh) を重量比で約 1 : 1.8 の割合で混合したものを均一に塗布したもので、皮膜厚さは約 300 μm 程度である⁹⁾。



写真 3.2.9 ロッド用定着具の外観

3.3 耐紫外線性試験方法

3.3.1 概要

本節では、本研究で行った、各種繊維、マトリックス樹脂、および連続繊維補強材の耐紫外線性試験の実験方法と実験条件を示す。なお、使用した繊維、マトリックス樹脂、および連続繊維補強材は、それぞれ前節で説明した試験体を用い、所定の照射時間経過後の引張強度等を測定した。結果および考察等の詳細は第4章に示す。

3.3.2 繊維およびマトリックス樹脂

各種繊維とマトリックス樹脂の耐紫外線性試験は、写真 3.3.1 に示す紫外線照射試験装置を用いて行った。実験は温度 26°Cで行い、ランプはキセノンランプを用い、1時間当たりの紫外線照射量は 0.2 MJ/m^2 (銚子における6月の平均照射照度)とした。また紫外線照射時間は、10, 50, 100, 500, 1000 時間とし、紫外線がなるべく均一に照射されるよう、それぞれの照射時間の半分が経過した時点で試料を反転させ、一試料あたりの紫外線照射時間の合計をその試料の紫外線照射時間として扱った。

なおサンプル数は、各条件で、繊維の場合は20~30本、マトリックス樹脂の場合は10片とした。

3.3.3 連続繊維補強材

各種連続繊維補強材の耐紫外線性試験は、写真 3.3.2 に示す紫外線照射促進試験装置を用いて行った。促進条件は、実温 26°C、湿度 $52 \pm 2\%$ で102分間の乾燥、室温 26°C、湿度 $90 \pm 2\%$ で18分間噴霧を1サイクルとして紫外線を照射した。ランプは繊維およびマトリックス樹脂と同様に、キセノンランプを用い、放射照度は 60 W/m^2 とした(1時間当たりの紫外線照射量は 0.2 MJ/m^2)。紫外線照射時間は500, 1500, 2000時間とし、紫外線がなるべく均一になるように照射させた。なお、サンプル数は各条件で20本とした。



写真 3.3.1 紫外線照射試験装置 (FRP ロッド)



写真 3.3.2 紫外線照射試験装置 (繊維, マトリックス樹脂)

3.4 クリープ試験

3.4.1 概要

本節では、本研究で行った、各種繊維、マトリックス樹脂、および連続繊維補強材のクリープ試験の実験方法と実験条件を示す。なお、使用した繊維、マトリックス樹脂、および連続繊維補強材は、それぞれ前節で説明した試験体を用い、所定の载荷条件において破断に至るまでの時間およびひずみ等を測定した。結果および考察等の詳細は第5章に示す。

3.4.2 繊維のクリープ試験

繊維のクリープ試験は、(1) 繊維単体と(2) 繊維束の2種類の場合についてそれぞれ試験を行った。以下にそれぞれの実験概要を示す。

(1) 繊維単体のクリープ試験

表 3.4.1 に示すように各繊維単体のクリープ試験は、载荷中における(I) 繊維のクリープ変形を計測するための変形試験(各荷重で5本程度)と、(II) 繊維がクリープ破壊するまでの時間のばらつきを調べるための破断試験(各荷重で30~40本)の2種類の試験を行った。(I)の変形試験は、磁気浮遊型マイクロサーボ(10N)を用いて実施し、载荷中の荷重と変位の経時変化を計測した(写真3.2.4参照)。また、(II)の破断試験は、分銅を用いて一定荷重を加える方法で行い、繊維破断までの経過時間を、分銅の落下音をAEセンサーで記録することにより測定した(写真3.4.1, 図3.4.1参照)。両試験とも室温($20 \pm 3^{\circ}\text{C}$)において行い、载荷応力は各繊維の静的引張試験における平均強度の60~100%程度の範囲で行った。なお、実験には図3.2.3に示した試験体を用いており、クリープ破断における繊維長の影響を調べるために、(II)の破断試験では繊維長5, 10, 250mmの3種類の試験体を使用した(写真3.2.2, 写真3.4.2参照)。

表 3.4.1 繊維のクリープ試験条件

使用繊維	アラミド	ガラス	炭素
繊維長	5, 25, 250mm		
応力レベル	各平均強度の60~100%		
変形特性試験	各応力レベルで3~5本		
破断時間試験	各応力レベルで30~40本		

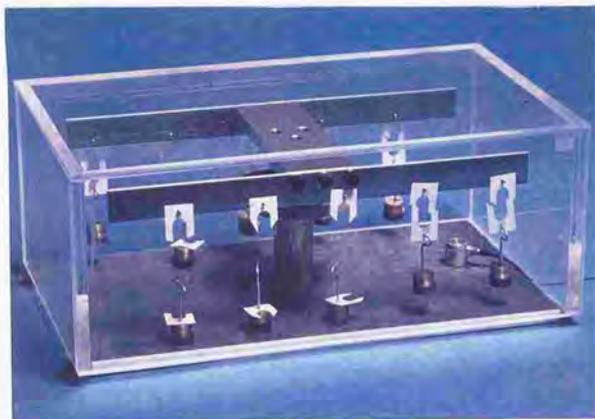


写真 3.4.1 繊維のクリープ破断試験

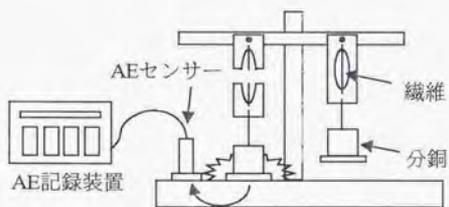


図 3.4.1 繊維のクリープ破断試験概要



写真 3.4.2 繊維長 250mm のクリープ破断試験

(2) 繊維束のクリープ試験

繊維束のクリープ試験は、繊維単体の場合の変形試験を繊維の束で行ったものである。

試験体は、繊維単体の場合と同様の試験用紙を用いて作成した。繊維の本数は、重量を基に約 1000 本として試験用紙に張り付けた (写真 3.4.3 参照)。

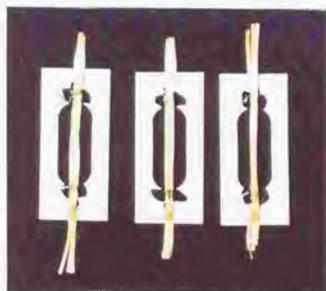


写真 3.4.3(a) アラミド繊維

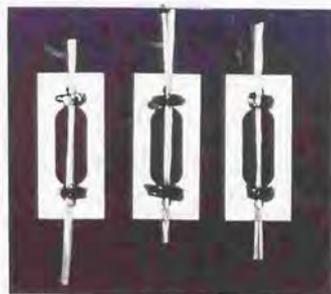


写真 3.4.3(b) ガラス繊維

3.4.3 マトリックス樹脂と連続繊維補強材のクリープ試験

マトリックス樹脂と連続繊維補強材のクリープ試験は、荷重制御型サーボハルサー（10tf）を用いて行った（写真 3.2.5 参照）。載荷条件を、表 3.4.2 および表 3.4.3 に示す。載荷応力は静的引張強度の 40～100%とし、試験本数は各条件で 5～10 本とした。試験は室温（20±3℃）において行い、クリープ破断時あるいは 1000 時間経過までのひずみを経時的に測定した。なお、マトリックス樹脂の場合も定着具には 2 つ割れチャックを用いた（写真 3.4.3 参照）。

表 3.4.2 マトリックス樹脂の実験条件

使用マトリックス	アラミド用樹脂	ガラス用樹脂	カーボン用樹脂
応力レベル	各平均強度の40,60,80%		
試験体数	各応力レベルで3～4本		

表 3.4.3 連続繊維補強材の実験条件

AFRP(Vf=55%) $\sigma=1656\text{MPa}$		GFRP(Vf=55%) $\sigma=1656\text{MPa}$		CFRP(Vf=55%) $\sigma=1335\text{MPa}$	
応力比 (%)	応力 (MPa)	応力比 (%)	応力 (MPa)	応力比 (%)	応力 (MPa)
90.0	1490	94.5	1565	106.0	1415
85.0	1408	88.9	1472	101.2	1351
80.0	1325	83.4	1381	96.4	1287
75.0	1242	77.8	1288		
70.0	1159	72.3	1197		
65.0	1076	66.7	1105		



写真 3.4.3 マトリックス樹脂用治具の外観

3.5 まとめ

本章では、検討の対象とした各種繊維（炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維）、マトリックス樹脂（ノボラック系ビニルエステル樹脂、ビスフェノール系ビニルエステル樹脂）、連続繊維補強材（CFRP、AFRP、GFRP）のそれぞれの材料特性と試験体の概要を説明した。さらに、それらの材料に関して本研究で行った、引張強度試験、および耐候性（耐紫外線性）、クリープ特性といった各種耐久性試験の方法を説明した。

これらの方法による各種耐久性試験の結果およびその考察等は、4～5章に示す各種耐久性に関する章の中に示した。

参考文献

- 1) T. Uomoto, H. Hodhod: Properties of Fiber Plastic Rods for Prestressing Tendons of Concrete (2) - Behavior of Fibers for FRP Rods Under Tensile Loading -, SEISAN-KENKYU, Vol.43, No.3, 1991.3
- 2) 魚本, 西村: プレストレストコンクリート用 FRP 緊張材の特性 (1) - 引張強度とバラツキ -, 生産研究, Vol.42, No.5, 1990.5
- 3) 小林一輔: 繊維補強複合材料プレストレストコンクリート用緊張材の開発研究, 昭和 59 年度科学研究費 (試験研究 2) 研究成果報告書, 1984
- 4) 小林一輔: FRP 製プレストレストコンクリート緊張材用定着装置, 生研リーフレット, No.158, 1987
- 5) 小林, 趙, 西村: アラミッド繊維を用いた FRP 緊張材の樹脂皮膜が引張強度に及ぼす影響, 生産研究, No.41, Vol.4, 1989.4

第4章 FRP ロッドの耐紫外線性

4.1 はじめに

第2章に示したように、FRP ロッドの自然環境下における耐候性は、本格的に実用化するために検討を要する課題の一つであるが、現在までのところ、それに関する研究報告はあまりみられない。そのうちの一つである西村らの研究では、CFRP、AFRP、GFRP について、いくつかの環境条件下（内陸部暴露、海洋暴露、凍結融解）で、耐久性試験を実施し、塩分、紫外線、乾湿繰り返し、および温度変化などが、各種 FRP ロッドに及ぼす影響について実験的に検討している。その結果、凍結融解作用や塩分の浸透による FRP ロッドの強度低下はほとんど認められなかったが、内陸暴露の場合は、いずれの FRP ロッドについても、やや引張強度が低下する傾向にあったとしている¹⁾。特に AFRP の場合は、内陸暴露および海洋暴露のいずれの暴露条件に対しても 20～32%の明確な強度低下が認められている。このような AFRP の内陸暴露による強度低下は、アラミド繊維の紫外線劣化が主な原因であると考えられる。すなわち、高分子材料であるアラミド繊維は、その分子結合内に結晶部分と非結晶部分とを有するが、紫外線により結合能力の低い非結晶部分が何らかの影響を受け、繊維内に欠陥部分を生じている可能性が高い。

そこで、本章では、定量化すべき FRP ロッドの耐久性の一つである、各種 FRP ロッドの紫外線暴露実験を行い、その劣化性状を明らかにするとともに、紫外線による強度低下を定量的に予測することを試みた。

4.2 紫外線照射促進試験の結果と考察

4.2.1 概要

本節では、3章に示す試験方法に従って行った、FRP ロッド、およびその構成材料である各種繊維とマトリックス樹脂のそれぞれの耐紫外線性試験の結果を示すとともに、それらの結果に対する考察を行った。

4.2.2 FRP ロッド

各種 FRP ロッドの紫外線照射時間と引張強度の平均値、標準偏差、変動係数および弾性係数を表 4.2.1 にまとめて示す。図 4.2.1, 図 4.2.2 は、各種 FRP ロッドの引張強度と紫外線照射時間の関係および弾性係数と紫外線照射時間の関係を示したものである。

表 4.2.1 紫外線照射後の FRP ロッドの強度と弾性係数

	種類	照射時間	0hour	500hour	1500hour	2500hour
			引張強度(GPa)	AFRP	1656	1507
		標準偏差	148.4	13.0	36.4	30.1
		変動係数	0.09	0.01	0.03	0.02
	GFRP	平均値	1656	1559	1662	1648
		標準偏差	85.3	67.4	79.7	72.6
		変動係数	0.05	0.04	0.05	0.04
	CFRP	平均値	1313	1343	1360	1342
		標準偏差	112.0	71.1	122.9	89.0
		変動係数	0.09	0.05	0.09	0.07
弾性係数(Gpa)	AFRP	平均値	46	46	43	44
	GFRP		52	52	52	52
	CFRP		135	138	141	138

図 4.2.1 に示したように、CFRP ロッドは紫外線照射時間が増加しても引張強度低下はほとんど変化がみられなかった。

GFRP ロッドは、紫外線照射 500 時間で約 8% (131MPa) 強度低下するが、その後照射時間を増加させても強度低下せず逆に若干ではあるが強度が増加する傾向となった。

一方、AFRP ロッドは、紫外線照射 500 時間で約 11% (180MPa) の強度低下、2500 時間では約 13% (216MPa) の強度低下を示しており、CFRP ロッドおよび GFRP ロッドとは異なり強度低下が大きく、紫外線による影響を最も受けやすいことが明らかとなった。

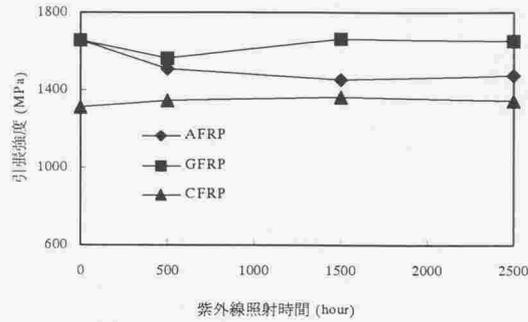


図 4.2.1 紫外線照射時間と FRP ロッドの引張強度

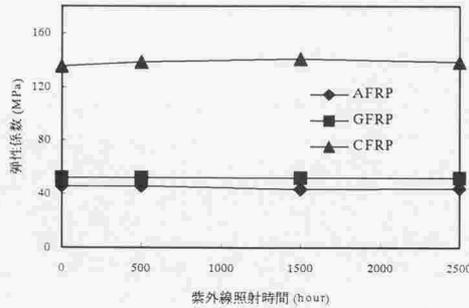


図 2.4.2 紫外線照射時間と FRP ロッドの弾性係数

表 4.2.1 から分かるように、引張強度のばらつきに関しては、いずれのロッドの場合も引張強度の標準偏差が減少する傾向がある。特に AFRP ロッドは、紫外線照射前の標準偏差 148MPa に対して、紫外線照射 2500 時間後では標準偏差が 30MPa となり大きく減少している。一般に材料が諸要因により劣化した場合、その劣化部分が原因となる破壊が生じやすくなることにより、強度のばらつきが小さくなる傾向がある。つまり、AFRP ロッドをはじめ、各 FRP ロッドとも紫外線により何らかの劣化現象を呈していると考えられることができる。

4.2.3 繊維

表 4.2.2 に静的引張試験によって得られた各種繊維の紫外線照射後の平均繊維強度、標準偏差および変動係数を示す。また、図 4.2.3 は各種繊維の引張強度と紫外線照射時間との関係を示したものであり、図 4.2.4 は各繊維の破壊確率の密度分布と累積分布を示したものである。なおこれらの図表中には、比較のために実施した各繊維単体の屋外曝露 15 ヶ月後におけるデータを併せて示した。本実験の一時間当たりの紫外線照射量は 0.2 MJ/m^2 であり、東京における紫外線の平均年間日射量は $264.3 \text{ (MJ/m}^2)$ であることから、屋外曝露試験は本実験の約 1650 時間に相当する。

表 4.2.2 紫外線照射後の繊維の引張強度

照射時間(hours)		0	10	50	100	500	1000
アラミド	AVG (MPa)	3580	3030	2500	2380	1830	1600
	標準偏差 (MPa)	535	373	417	463	447	380
	変動係数 (%)	0.15	0.12	0.17	0.19	0.24	0.24
カーボン	AVG (MPa)	3480	3450	3520	3490	3110	4010
	標準偏差 (MPa)	747	1360	815	745	672	691
	変動係数 (%)	0.21	0.39	0.23	0.21	0.22	0.21
ガラス	AVG (MPa)	3210	2680	3420	2540	2600	2600
	標準偏差 (MPa)	565	659	547	743	742	742
	変動係数 (%)	0.18	0.25	0.16	0.29	0.29	0.29

図のように、炭素繊維については紫外線照射後の強度にほとんど変化がみられなかった。これは屋外曝露に関しても同様であり、炭素繊維が耐紫外線性だけでなく、高い耐候性も持っていることが確認された。

ガラス繊維の場合には、紫外線照射 10 時間後で約 13% (530MPa) の強度低下がみられるが、その後は強度が一定となることや、各促進試験後の強度変化がほぼ標準偏差内であることから紫外線照射による明確な強度低下とは認められなかった。しかしながら、屋外曝露約 15 ヶ月後のガラス繊維にはある程度の強度低下がみられた。この屋外曝露におけるガラス繊維の強度低下は、紫外線以外の要因、すなわち降雨や温度、湿度等が影響していると考えられる。

さらに、アラミド繊維の場合は紫外線照射時間が増加するにしたがい確実に強度が低下しており、紫外線による繊維の劣化を生じているものと考えられる。図あるいは表から分かるように、アラミド繊維の場合、曝露初期に強度が大きく低下し、紫外線照射 10 時

間後で約 16% (550MPa), 1000 時間照射後には約 55% (1980MPa) の強度低下が生じていることが分かる。

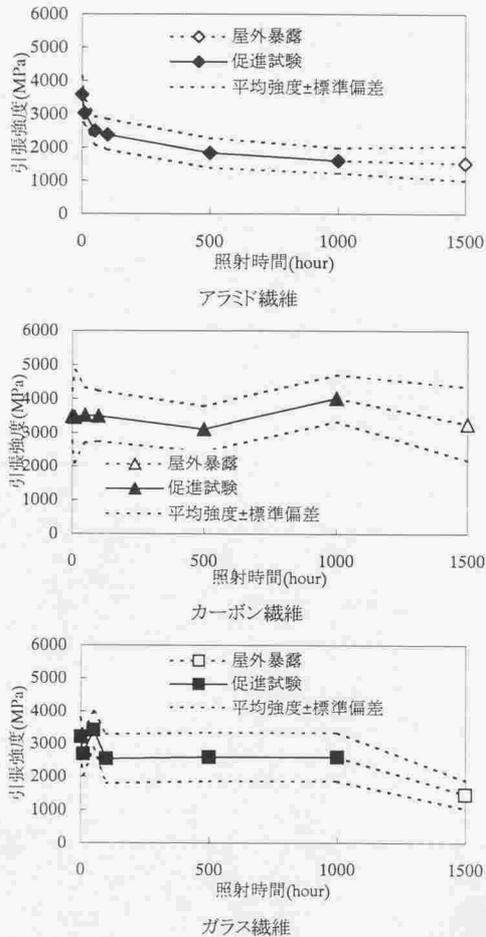


図 4.2.3 紫外線照射時間と各種繊維の引張強度

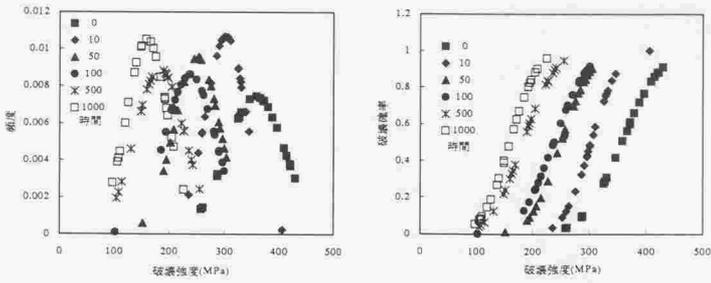


図 4.2.4(a) アラムド繊維の紫外線照射後の破壊確率

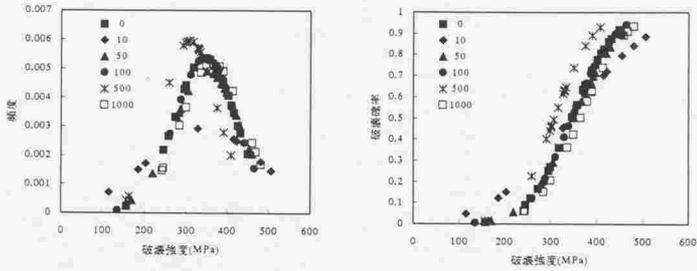


図 4.2.4(b) 炭素繊維の紫外線照射後の破壊確率

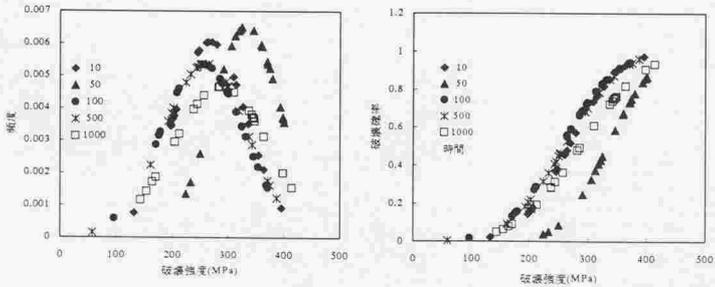


図 4.2.4(c) ガラス繊維の紫外線照射後の破壊確率

写真 4.2.1 は、各種繊維の紫外線照射前と紫外線照射 1000 時間後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。ガラス繊維および炭素繊維の場合は、いずれの繊維とも繊維表面に大きな変化はみられないが、アラミド繊維の場合は、繊維表面に剥離のような現象が認められる。SEM 写真でも明らかなように、アラミド繊維の強度低下の原因としては、紫外線によって繊維の劣化が生じているためであると考えられる。

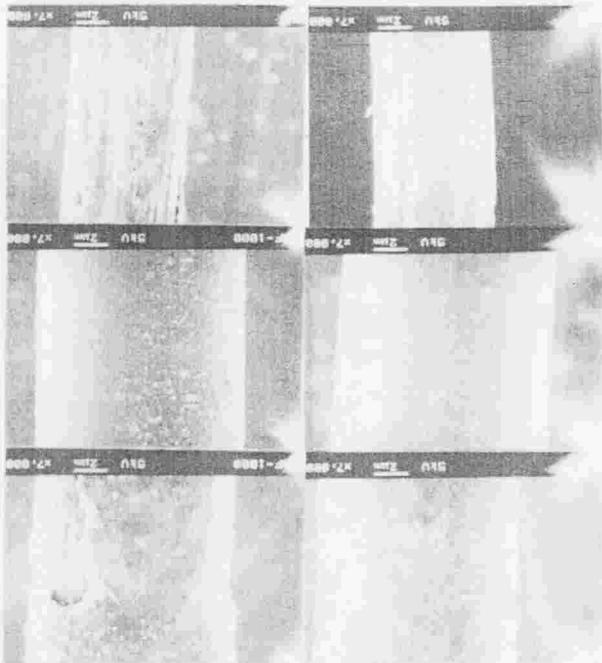


写真 4.2.1 紫外線照射前と照射 1000 時間後の SEM 写真

4.2.4 マトリックス樹脂

各種マトリックス樹脂の紫外線照射時間と引張強度の平均値、標準偏差、変動係数、ならびに弾性係数、ポアソン比、破断時の伸び、ビッカース硬さ試験による硬度 (HV) を表 4.2.3 にまとめて示す。また、図 4.2.5 は、各種マトリックス樹脂の引張強度と紫外線照射時間との関係を示したものである。

表 4.2.3 各種マトリックスの紫外線照射後の特性

	種類	0hour	1000hour	2000hour
引張強度 (MPa)	平均値	71	58	65
	標準偏差	3.0	11.0	4.4
	変動係数	0.04	0.19	0.07
弾性係数(GPa)	平均値	2.88	3.70	3.27
ポアソン比(ν)	平均値	0.323	0.343	0.341
破断時伸び(%)	平均値	3.25	1.47	1.95
硬 度(HV)	平均値	18.0	21.4	21.1

	種類	0hour	1000hour	2000hour
引張強度 (MPa)	平均値	78.26	75.64	81.33
	標準偏差	8.378	17.811	10.195
	変動係数	0.11	0.24	0.13
弾性係数(GPa)	平均値	3.65	4.26	3.90
ポアソン比(ν)	平均値	0.328	0.334	0.355
破断時伸び(%)	平均値	2.47	1.50	2.20
硬 度(HV)	平均値	26.5	26.0	25.6

	種類	0hour	1000hour	2000hour
引張強度 (MPa)	平均値	63.6	57.8	63.5
	標準偏差	1.492	8.550	3.643
	変動係数	0.023	0.148	0.057
弾性係数(GPa)	平均値	3.35	3.78	3.73
ポアソン比(ν)	平均値	0.332	0.32	0.332
破断時伸び(%)	平均値	2.53	1.70	1.80
硬 度(HV)	平均値	18.3	23.3	23.0

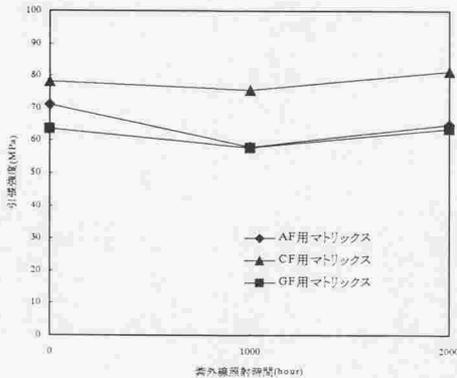


図 4.2.5 紫外線照射時間とマトリックスの引張強度

図のように、紫外線照射 1000 時間後で、AFRP および GFRP 用マトリックス樹脂であるビスフェノール系ビニルエステル樹脂 (Ripoxy-R802) は、約 9%~18% (5.8~13 MPa) の強度低下、CFRP 用マトリックス樹脂であるノボラック系ビニルエステル樹脂 (Ripoxy-H600) は、約 3% (2.62MPa) の強度低下を示した。しかし、紫外線照射時間 2000 時間ではいずれのマトリックス樹脂でも、紫外線照射前の強度と比較すると、同等もしくは若干上まわる結果となったことから、各種マトリックス樹脂の強度は紫外線により低下する傾向を示すものの、その低下の程度はわずかであると考えられる。

また表 4.2.3 のように、マトリックス樹脂に紫外線を照射することにより、破断時の伸び量の減少、微小硬度計のマトリックス樹脂表面のピッカース硬さ試験での硬度 (HV) 増加および弾性係数の増大など材料特性に変化がみられた。つまり、マトリックス樹脂は紫外線を照射することにより、強度低下は少ないものの、その剛性は増大すると考えられる。

これらマトリックス樹脂の物性の変化は、紫外線によるマトリックス樹脂の化学的組成の変化に起因するものと考え、紫外線照射前後におけるマトリックス樹脂の赤外顕微鏡による光吸収分析をおこなった。

図 4.2.6~図 4.2.8 に各マトリックス樹脂表面層における赤外スペクトルを示す。図の 1500 cm^{-1} 辺りに現れる $>\text{C}=\text{C}<$ 結合の吸収スペクトルと、1740 cm^{-1} 辺りに現れる $>\text{C}=\text{O}$ 結合の吸収スペクトルに注目すると、いずれのマトリックス樹脂についても、紫外線照射の前後で $>\text{C}=\text{C}<$ 結合の吸収スペクトルが減少し、 $>\text{C}=\text{O}$ 結合の吸収スペクトルが増加していることが分かる。これは、高分子材料であるマトリックス樹脂の持つ $>\text{C}=\text{C}<$ 結合が、紫外線の影響により分解・酸化したことを示しており、高分子材料の劣化を意味すると考えられる³⁾。この現象は、CFRP 用のノボラック系ビニルエステル樹脂よりも、AFRP および GFRP 用のビスフェノール系ビニルエステル樹脂に顕著であった。これは両者の化学組成の違いによるものであり、ビスフェノール系の方が酸化の対象となる $>\text{C}=\text{C}<$ 結合を多く持っているためであると考えられる³⁾。また、紫外線照射時間が 1000 時間と 2000 時間の場合の赤外スペクトルにほとんど差がないことから分かるように、これらの樹脂の劣化は、アラミド繊維の場合と同様に、曝露初期が最も劣化しやすいものと考えられる。

図 4.2.9 は、紫外線照射 2000 時間後における AFRP 用ビスフェノール系ビニルエステル樹脂の赤外スペクトルを、表面から 20, 30, 100 μm の 3 点の深さでそれぞれ測定した結果であり、図のように、測定箇所が表面層に近いほど、 $>\text{C}=\text{C}<$ 結合の吸収スペクトル

ルは少なくなっており、紫外線促進試験による樹脂の劣化の進行が、深さ方向に対して指数関数的に減少していることが分かる。これは、紫外線の樹脂透過率に依存していると考えられる。

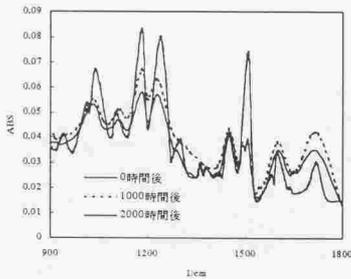


図 4.2.6 AFRP 用樹脂の赤外スペクトル

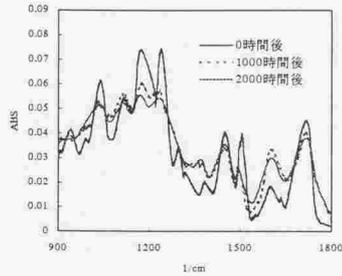


図 4.2.7 CFRP 用樹脂の赤外スペクトル

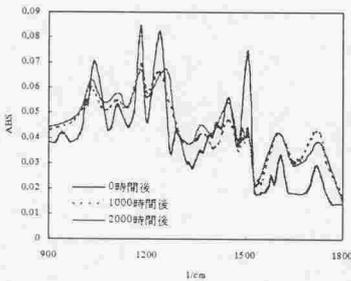


図 4.2.8 GFRP 用樹脂の赤外スペクトル

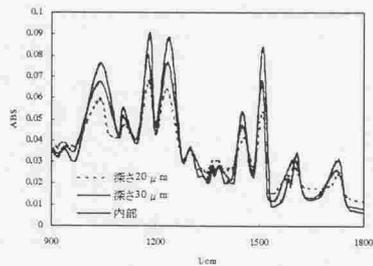


図 4.2.7 AFRP 用樹脂の深さ赤外スペクトル