

中間報告書

1. 研究の目的

近年、炭素繊維シートと CFRP プレートによる既存鋼構造物の補強事例が増加している。特に、疲労き裂や腐食で損傷した鋼部材に対する CFRP 補強方法については、損傷部材に対して高い断面補強効果を得られる。また、CFRP による補強方法は、環境負荷の低減、施工効率の向上、経済性などいくつかの観点からもメリットがある。しかし、エポキシ樹脂が紫外線や水分に長期間曝されると、補強端部の樹脂が先行劣化・剥離し、剥離部から水分や塩類などの腐食要因物質が侵入する。その結果、補強部のエポキシ樹脂は表面と剥離面の両面から劣化が進行することで、すきま腐食が生じると同時に、繊維シートが鋼材と電氣的に短絡し、進行性の早いガルバニック腐食も発生する。この状態に至ると、補強効果が著しく低減することになる。

先行研究では力学的視点に基づいた研究が多数行われているが、CFRP と鋼の接合部の長期力学性能と耐久性に関する知見がほとんど見当たらない。特に、大気環境で生じる樹脂劣化に伴う腐食の発生・進行メカニズムや、エポキシ樹脂と鋼材の接着界面の劣化特性については不明な点が多い。そこで、本研究では CFRP と鋼材の接合部に着目し、異なる鋼素地調整方法と環境劣化による影響を解明するために、付着引張試験を行った。また、複合材の初期硬化過程と接着剤の熱特性も究明するために、エポキシ樹脂の劣化の有無によるガラス転移温度 (T_g) の変化を測定した。

2. 試験方法

2.1 材料と複合材試験体

本研究には、JIS G3106 SM490A 鋼板を用い、寸法は 120mm×60mm×6mm とする。炭素繊維シート（高強度グレード MRK-M2-20、三菱ケミカル）にエポキシ（2 液型エポキシ樹脂 XL-800、三菱ケミカル）を含浸させることで鋼板表面に接着した¹。複合材試験体を作製手順は図-1 のように、ローラで鋼板表面を濡れ、エポキシは鋼板と繊維シートに浸透させる。炭素繊維シートを樹脂で完全に含浸したら、鋼板表面に敷設した。その後、ポリエステルフィルムを炭素繊維シートの表面に覆い、ワイパーで塗布量の調整や樹脂に発生した気泡を除去する。最後に、試験体を 35°C、85%RH 以下で 5 日間圧着して養生した。

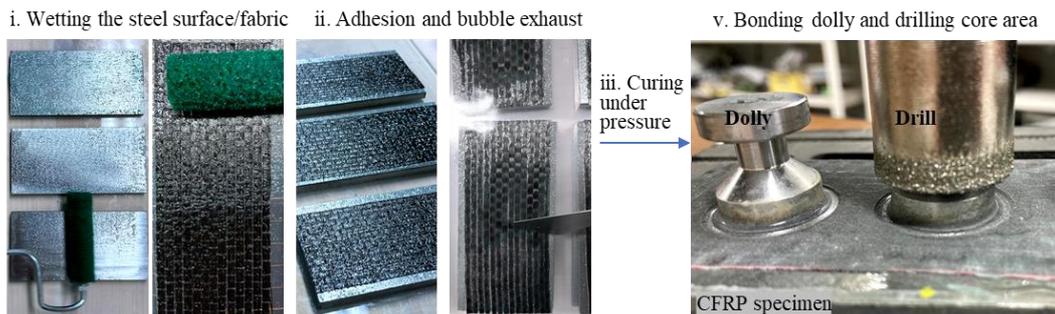


図-1 複合材試験体の作製手順

2.2 鋼素地調整方法

鋼板の初期表面状態を制御するため、各鋼板試験片を NC 機で機械加工（切削径：50mm、切削速度 215 m/min）し、以下の 3 種類の素地調整方法を行った。

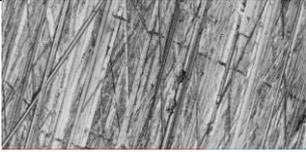
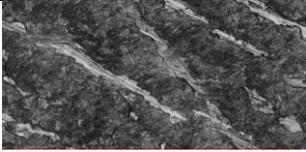
¹ *実際に、エポキシ樹脂の標準使用量は 600 g/m² とした。

①ディスクサンダー(DS)：電動回転ディスクサンダー (#120) を使用し、1~2 分間均一に研磨する。

②ワイヤブラシ(Brush)：電動回転ワイヤブラシ (ワイヤ直径は 3mm) を使用し、2~3 分間均一に研削する。

③ブラスト(Blast)：研磨剤はスチールグリット (モース硬度：10、JIS 粒度指数：52.6、比重 7.4)、投射距離 300mm、投射圧力 0.7MPa で制御した。下地調整程度は 1 種ケレン Sa2.5 (ISO 8501-1)と同等である。素地調整した鋼板の表面状態が接着性能に及ぼす影響を検討するために、3D レーザー顕微鏡 (LEXT, Olympus OLS4500)で表面粗さを測定した、20 倍率の対物レンズで測定した表面性状を表-1 に示す。線粗さは鋼板の中央領域 $0.6 \times 10\text{mm}^2$ で評価した。深さ方向の指標である Ra と Rzjis は、ABT、Brush、DS の順に小さくなっている。一方、RSm は粗さの幅方向の指標であるため、異なる素地調整方法による影響が小さくなっている。

表-1 素地調整後のマイクロ写真および表面粗さ

Samples		DS	Brush	Blast
Appearance				
Surface roughness parameters	$r=A/A_0$	1.028	1.034	1.266
	Ra (μm)	0.699	1.147	8.308
	RSm(μm)	89.963	259.330	165.447
	Rzjis(μm)	5.789	9.593	46.397

2.3 劣化促進試験

エポキシ樹脂の劣化に対する水分と乾湿サイクルの影響を明らかにするために、浸漬試験 (以下、IM) と乾湿サイクル試験 (以下、WD) で劣化促進を実施した。劣化促進に先立って、図-2(a)に示すように、接着端部や傷を想定し、回転ドリルを用いて付着引張試験のコア領域の近傍の鋼素地が露出するまで切削した。劣化促進条件を図-2(b)に示す。乾湿劣化条件は JIS K6857 接着剤の耐水性試験方法にしたがって、複合材試験体を 3.5wt%NaCl 溶液中に室温 48 時間、初期浸漬した後、8 時間 60°C の乾燥過程および 16 時間室温の浸漬過程の 30 サイクルに供した。なお、浸漬劣化の促進条件としては、同様な時間で浸漬のみとした。

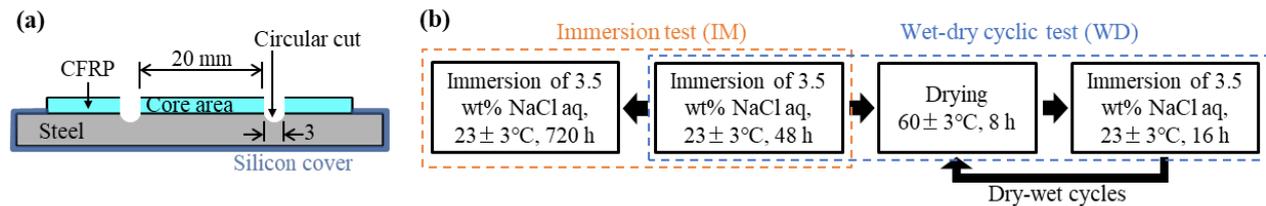


図-2 (a)劣化試験用複合材試験体の断面図、(b)環境劣化試験の浸漬条件と乾湿サイクル条件

2.4 付着引張試験

試験体表面における付着引張試験は、JIS K5600-5-7 に規定されるプルオフ法に基づき各試験体の片面の 3ヶ所を対象として行った。付着引張試験には、卓上引張圧縮試験機 (MSC-10/500-2、東京衡機試験機株式会社) を用い、引張速度は 0.5 mm/min とした。なお、ドリリーには Al 合金 A2017 (アルミニウム合金 A2017) を採用し、その直径は 20 mm とした。ドリリーの全表面を均一な粗さとするため、サンドペーパー (#120) で研磨した。ドリリーと試験体は、2 液混合接着剤 TB 2087 を用いて、ドリリーを対象面に

0.9MPa で 30 分間圧着することで接着した。また、ドリーを接着した試験体は、35°C下で 48 時間養生した。また、プレコーティングの効果を検討するために、鋼素地に低粘度のプライマー (E810LS) エポキシを塗布した試験体も使用した。プライマーについては、鋼素地に塗布して指触硬化に達した 24 h 後にプライマーの厚さを約 100 μm まで研磨した。以下、プライマーを塗布した試験体を (P) シリーズと呼ぶ。

2.5 エポキシ樹脂の DSC 測定

示差走査熱量計(DSC)は物質の熱容量を測定する熱分析の手法であり、物質の熱履歴を確認することができる。本研究では未劣化、浸漬劣化および乾湿劣化試験体から重量 5~10mg 程度のエポキシ樹脂を採集し、DSC (DSC7000, 日立ハイテック)により樹脂のガラス転移温度 T_g の変化を測定した。試料を Al サンプルパンに入れて、基準物質として空パンを用い、試料と基準物質の温度差を検出し、ヒートフローに換算する。DSC 測定は窒素雰囲気において、昇温速度を 10°C/min、測定範囲を 0°Cから 200°Cとすることで測定した。なお、熱履歴による T_g の差異を比較するために、一次昇温後に 0°Cまで冷却した試料に対して同様な条件で二次昇温を行った。

3. 試験結果および考察

3.1 素地調整方法による鋼素地の付着性能

鋼素地表面に対する付着引張試験後における破断面については、支配的な破壊モードは鋼板とエポキシ界面の剥離になっていた。一方、プライマーを有する P シリーズの破壊モードでは界面剥離とプライマーの凝集破壊であった。鋼素地と P シリーズ試験体の付着強度 σ_{ad} の結果を図-3 に示す。DS と Brush 試験体は同程度であり、小さい表面粗さにより付着力は Blast の約 60%であった。プライマープレコーティングをした場合、Blast 試験体については σ_{ad} がプレコーティングしていない場合とほぼ同様であるが、DS-P と Brush-P 試験体ではそれぞれ約 28%、67%増加した。比較的に粗さが小さい DS と Brush 試験体については、プライマープレコーティングにより鋼素地とエポキシ樹脂の界面付着強度が増加したと考えられる。また、図-4 に示した破断面の SEM 写真から、接着剤 TB2087 が Blast 表面に滲透したため、そのアンカー効果で付着力が高くなったと考えられる。Blast と Blast-P の破断面における樹脂の残留状態はほぼ同様になっている。一方、Brush 試験体では、接着剤 TB2087 のみに比して、プライマーが表面のブラシ跡に良く浸透し付着したことで、界面付着力が増加した。

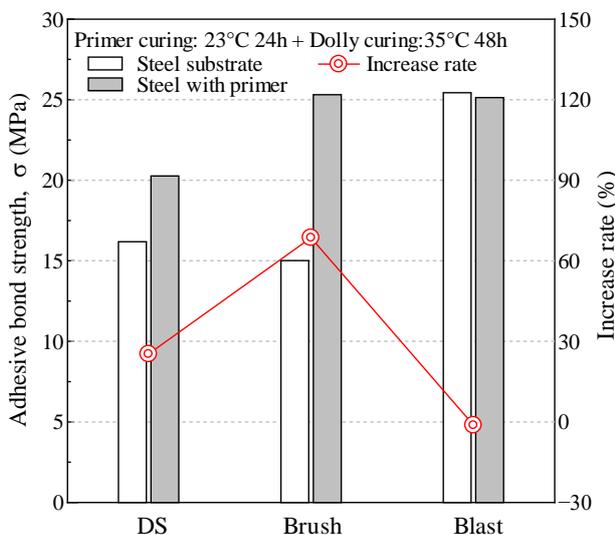


図-3 鋼素地表面の付着引張試験結果

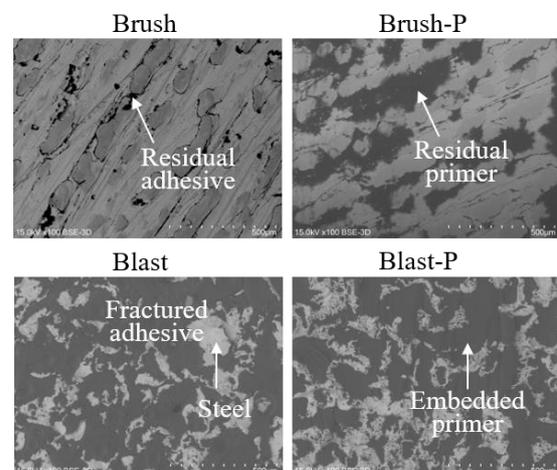


図-4 破断面の SEM 写真

3.2 複合材接着部の接着強度

劣化促進試験に用いた試験体の炭素繊維シートの積層数が1層である未劣化の試験体の σ_{ad} は素地調整方法によらず 20MPa 程度になっており、いずれも CFRP の層間破壊であった。なお、**図-5(a)** に示すように、IM グループの DS、Brush と Blast 試験体の σ_{ad} は未劣化試験体に比してそれぞれ 30.6%、36.1% および 35.7% 低下した。また、WD グループの σ_{ad} については、未劣化試験体に比してそれぞれ 47.1%、42.9% および 44.9% 低下した。

IM と WD によらず、支配的な破壊モードは CFRP の層間破壊であるが、境界部からの界面剝離も生じた。例えば、浸漬劣化した IM-DS 試験体は軽度な界面剝離が発生し、乾湿劣化した WD-DS 試験体は境界部から界面剝離および鋼素地の腐食が観察された。SEM-EDX を用いて界面剝離が生じた場所の元素分布を **図-6** に示す。IM 試験体に比して、WD 試験体は緻密な腐食生成物層が観察され、多くの Cl が腐食生成物の存在する部分に集中している。

一方、プライマーを塗布した場合、**図-5(b)** から、未劣化の σ_{ad} は素地調整方法によらず、プライマーを塗布していない試験体に比して低くなっている。これは、プライマー指触硬化後 CFRP を接着することで、プライマーと含浸材（両方ともエポキシ樹脂）の間に界面破壊が発生したためと考えられる。Blast-P の場合は、他の表面処理に比して σ_{ad} が下がるのはエポキシ樹脂の厚さの影響と推察される。この原因はプライマーの厚さを抑制していないため、粗い表面の厚い樹脂に気泡などの内部欠陥が多量に生じたことで接着強度が低下したと考えられる。

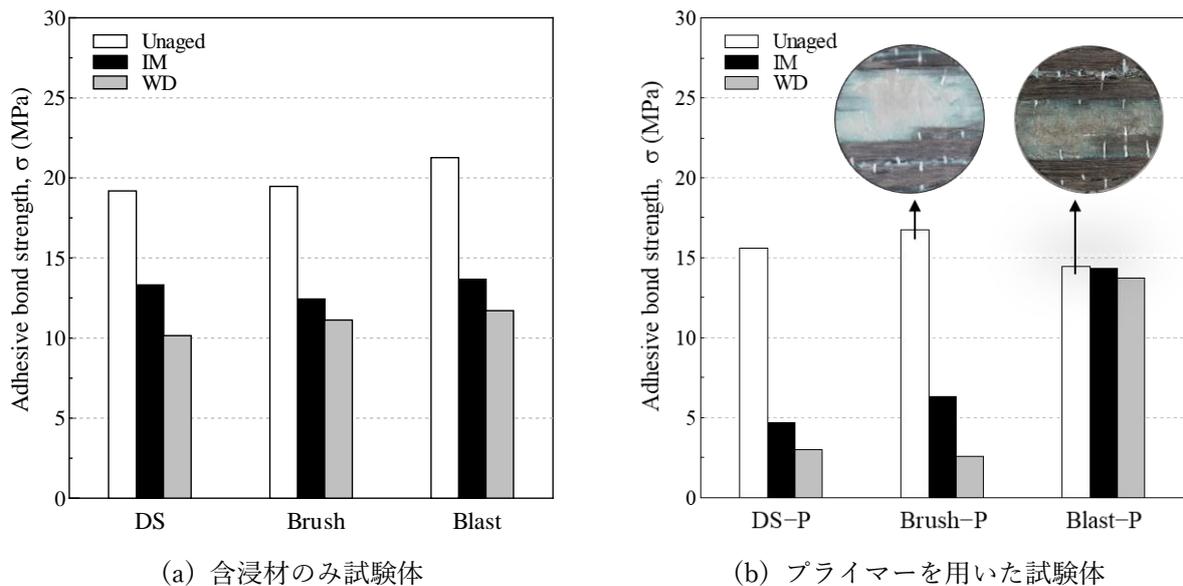


図-5 複合試験体の付着引張試験結果

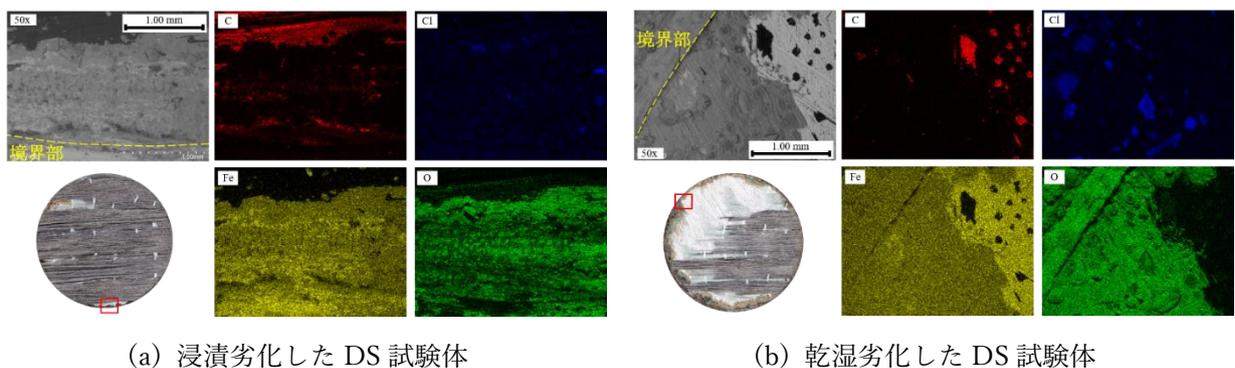


図-6 試験体の破断面に界面剝離が生じた場所の元素分布 (30 cycle)

劣化後の P シリーズ複合試験体の引張試験結果から、鋼板の表面粗さが強度に及ぼす影響が著しく大きくなっている。DS-P と Brush-P の支配的な破壊モードは界面剥離であり、Blast-P の破壊モードは未劣化とほぼ同様になっている。エポキシ樹脂と金属の熱膨張率に差異があるため、環境温度変化や樹脂の吸水膨張により、エポキシ樹脂/鋼素地界面に変位が生じる。この変位は粗い表面によるアンカー効果でエポキシ樹脂に伝達されると考えられる。また、比較的小さい表面粗さや厚い樹脂層の場合は、エポキシ樹脂/鋼素地の界面剥離が発生しやすくなると考えられる。試験体に界面剥離が生じた領域では、鋼の表面に接着剤が付着しないため、比較的大きな腐食領域が観察される。これは微小な界面剥離が生じることで、水が侵入し、樹脂早期的な加水分解と金属のすき間腐食が生じるためと推察される。したがって、プライマープレコーティングした後、未劣化の場合の σ_{ad} は低下するおよび CFRP-鋼界面の耐久性が低下する。この改善策を提案することを今後の研究目的とする。

3.3 DSC 試験によりエポキシ樹脂の熱特性

環境温度（養生温度）がエポキシ樹脂の硬化度に及ぼす影響を図-7 に示す。参照した方法と計算過程は補足資料 (A) を示す。本研究の養成条件により含浸樹脂の硬化度は 99.9% 以上達したと言える。

各試料の DSC 曲線および接線法により求めた各試料の T_g を図-8 に示す。2 次昇温の T_g は架橋密度が 100% に近い T_g であり、未劣化試料 2 次昇温の T_g は 69°C になっている。これは本研究に養生したエポキシ樹脂の T_g は 46°C であるため、完全架橋に達しないためと考えられる。このガラス状態²の系を T_g (46°C) 以上に加熱すると、分子運動が活発になってさらに反応が進行する。その後、再びガラス状態に達した後、初期より高反応率の状態では反応が停止する。すなわち、後硬化により T_g が増加することで、樹脂の耐熱性が改善されていると言える。後硬化の効果について、今後の研究で検討する予定である。

IM と WD 試料の一次昇温の T_g については、未劣化に比してそれぞれ 4.1°C と 3.0°C 低下した。水が接着剤に浸透する時、自由水と結合水としてポリマーに吸収される。結合水としてはポリマー鎖と単一または複数の水素結合を形成し、この場合、強度とガラス転移温度の両方の低下をもたらす。先行研究では I 型結合水（弱いファンデルワールス力で結合する）の量が T_g の低下に寄与し、II 型結合水（強い水素結合）が T_g に及ぼす影響はほとんどないと示唆されている。

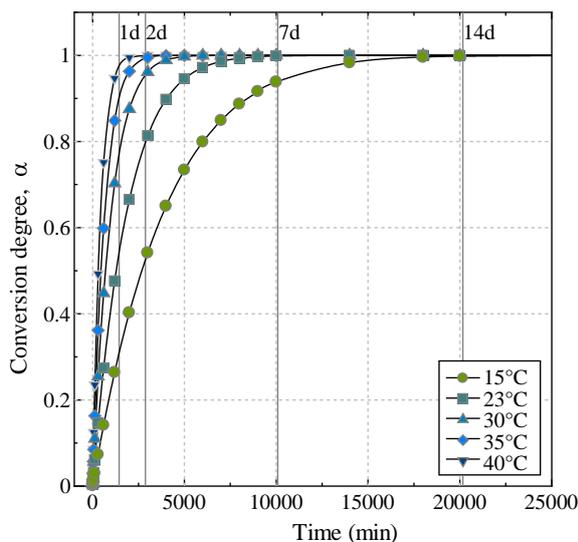


図-7 エポキシ樹脂の養成温度と硬化度

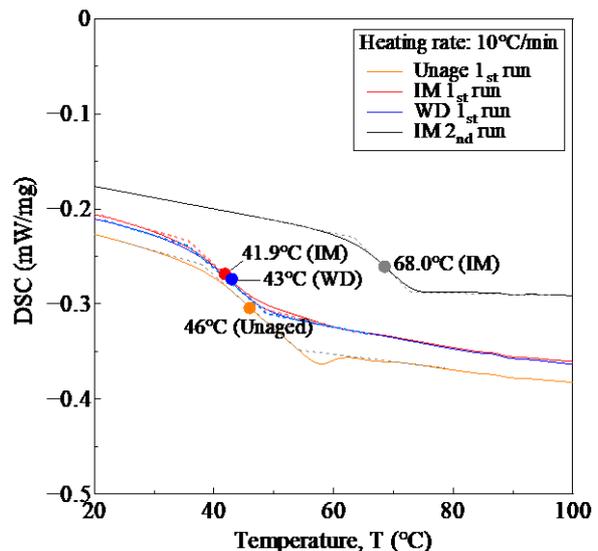


図-8 各試料の DSC 分析結果

² ガラス状態では分子運動が凍結されるため、ポリマー中に未反応の官能基が存在しても反応はほとんど進行しない。

IM グループには長期的な浸漬で多くの I 型結合水が吸収されることで、 T_g が未劣化に比して低下したことから、樹脂のヤング率や強度も低下し、CFRP の層間破壊強度が低下すると考えられる。一方、乾湿劣化の高温乾燥過程における、吸収された I 型結合水の脱着および II 型結合水の含有量の増加に起因して、乾湿劣化の T_g が浸漬の場合に比して高くなっている。しかし、II 型結合水がエポキシ樹脂の機械的性能を低下させことに加え、高温で加速された加水分解により、CFRP の層間破壊強度は浸漬に比してさらに低くなっている。また、結合水が引き起こされるポリマーの不可逆的な損傷について、2 次昇温により熱履歴を除去した IM と WD の試料の T_g はそれぞれ 68°C、67°C になっており、未劣化の完全架橋 T_g に達していない。なお、以前の調査では、水が樹脂を可塑化する添加剤を抽出するため、接着剤の延性が徐々に消失することが示されている。乾湿繰り返しの影響によりエポキシ接着剤の弾性率が低下することも考えられることから、今後の研究で検討する予定である。

4. まとめ

- 1) 3 種類の素地調整方法とプライマープレコーティングを行った、鋼素地の表面状態が付着性能に及ぼす影響を評価した。
- 2) 未劣化試験体の支配的な破壊モードは CFRP の層間破壊である、WD と IM 劣化した試験体の境界部からの界面剥離も生じた。は微小な界面剥離が生じることで、水が侵入し、樹脂早期的な加水分解と鋼材のすき間腐食が劣化要因と推察される。
- 3) IM 試験体に比して、WD 試験体は緻密な腐食生成物層が観察され、多くの Cl が腐食生成物の存在する部分に集中している。
- 4) 含浸エポキシ樹脂の熱特性により養成時間と硬化度の関係を推定した。後硬化プロセスが耐久性向上に与える影響を今後、検討する必要がある。

5. 今後の予定

- 炭素繊維シートの電気化学特性および CFRP-鋼の間にガルバニック腐食の検討
(進行中、30%完了)
- 湿熱環境に接着剤樹脂と CFRP の吸水拡散および損傷進行特性の検討
(進行中、40%完了)
- 腐食鋼板を着目して (図 9)、鋼表面除錆方法により界面接着性能向上および耐久性の改善
(進行中、10%完了)

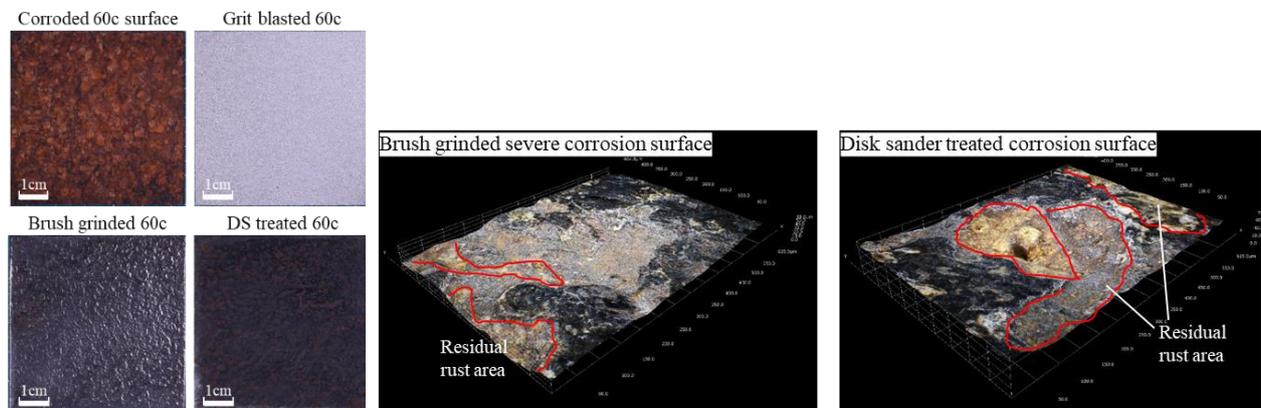


図-9 腐食鋼表面における除錆方法による表面状態の差異

補足資料 (A)

Conversion degree of epoxy resin according to DSC test results

The curing temperature not only affects the initial curing process of a CFRP but also the curing kinetics and final strength of the composite. The curing kinetics and thermal properties of the epoxy resin were investigated by DSC analysis. The curing reaction parameters were calculated using the phenomenological kinetic model.

The conversion degree, α , can be obtained by calculating the ratio of the exothermic peak area, ΔH , and the total curing reaction heat, ΔH_{total} . It varies between 0 and 100% (fully cured) and is expressed in **Eq. (1)**.

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{total}}} \quad (1)$$

One condition for the validity of the Kissinger method is the expression of the rate of reaction as a function of temperature T and conversion α is separable. From **Eq. (1)**, the reaction rate ($d\alpha/dt$) can also be derived as expressed in **Eq. (2)**.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

where $K(T)$ represents the temperature-related reaction rate constant, which can be obtained from Arrhenius equation, as expressed in **Eq. (3)**. $f(\alpha)$ represents a reaction-order model with an independent variable α and is expressed in **Eq. (4)**.

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

where A is the frequency factor, E_a is the activation energy (kJ/mol) of the kinetic process, R is the gas constant (8.314 J/(mol·K)), T is the absolute temperature (K), and n is the reaction order.

Thus, $d\alpha/dt$ is as follows:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

The integral of this function is yields **Eq. (6)**.

$$\alpha = 1 - [1 - (1 - n)A \cdot t \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})]^{\frac{1}{1-n}} \quad (6)$$

Parameters n , A , and E_a in this n^{th} kinetic model are the parameters that need to be solved using non-isothermal DSC data, and the common approaches are the Kissinger and Ozawa methods. There are two major methods for studying the thermal decomposition kinetics of polymers: differential and integral methods [1]. In this study, activation energy E_a and pre-exponential factor A_0 were studied following the Kissinger method [2], which is a conventional differential method, and were verified by the Ozawa method [3], which is an integral method.

The DSC data acquired from the first round of temperature rise scanning with heating rates β of 5, 15, and 20 °C/min are shown in Fig.A-1. The resin sample (mixed epoxy matrix) is completely cured after the first run, and the temperature drop is followed by a second round of temperature rise scanning with a heating rate 20 °C/min to obtain the glass transition temperature, $T_{g\infty}$.

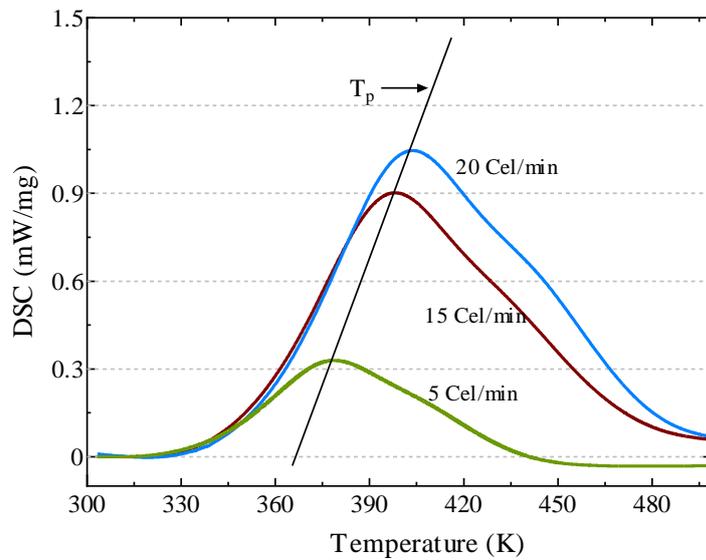


Fig.A-1 DSC curves at different heating rates (first run of temperature rise scanning).

For a series of non-isothermal tests under several conditions [4], Kissinger demonstrated the following:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left(\frac{A_0 R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (7)$$

where A_0 is a pre-exponential factor and T_p is the peak temperature in the DSC curves.

Kissinger argued that the activation energy is constant. Plots of $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T$ were fitted, as shown in Fig.A-2(a). Activation energy E_a and pre-exponential factor A_0 can be

calculated based on its slope ($-E_a/R$) and intercept $\ln(A_0R/E_a)$, respectively. The DSC data and fitting parameters of the epoxy resin obtained using the Kissinger method are listed in **Table A-1**.

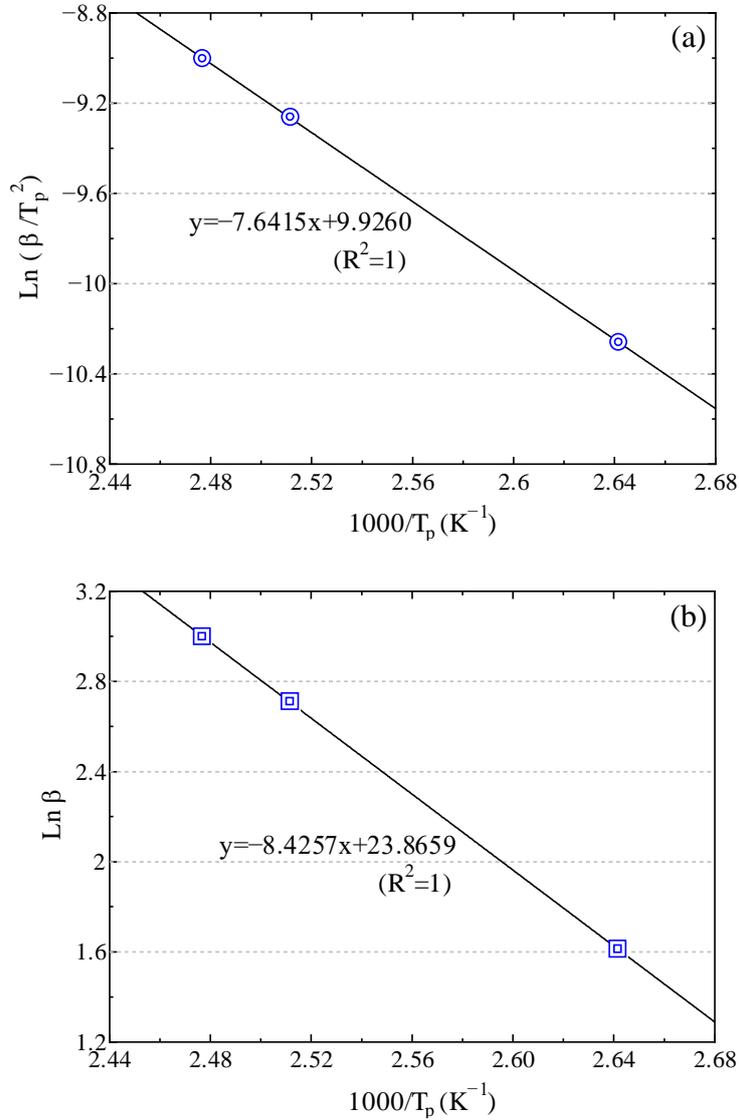


Fig.A-2 Fitting curves based on peak temperatures at different heating rates. (a) Kissinger method, (b) Ozawa method.

Table A-1 DSC data and fitting parameters of epoxy resin using Kissinger method.

β (K/min)	T_p (K)	$1000/T_p$ (K ⁻¹)	$\ln(\beta/T_p^2)$	E_a (kJ/mol)	A_0
5	378.5	2.64	-10.26		
15	398.1	2.51	-9.27	63.59	156309597.5
20	403.7	2.48	-9.01		

In addition, the apparent activation energy can be directly calculated using the Ozawa method, which assumes that the conversion degree is constant at T_p under different heating rates β . The integral formula of the Ozawa method [5] is provided in **Eq. (8)**.

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{A_0 E_a}{RG(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT_p} = -1.052 \frac{E_a}{RT_p} + \text{Const} \quad (8)$$

Because the value of $\ln(A_0 E_a / RG(\alpha))$ is approximately constant when the values of α are the same at different heating rates β , it is easy to obtain $E_a = 66.62$ (kJ/mol) from the fitting curves, which are shown in **Fig.A-2(b)**, where $\ln(\beta)$ versus $1/T$ curves are plotted at a certain conversion degree α .

The apparent activation energy obtained using the Ozawa method is similar to that calculated using the Kissinger method. This further proves that the kinetic equation of the epoxy curing reaction conforms to a first-order linear relationship. The average activation energy, $E_a=65.10$ (kJ/mol), obtained using the Kissinger and Ozawa methods was used in the following calculations. The Crane kinetic model [6] is used to determine the reaction order, which is expressed in **Eq. (9)**.

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (9)$$

By plotting $\ln\beta$ versus $1/T_p$, the reaction order of the system, n , is determined as 0.93. In particular, substituting the values of A_0 , E_a , and n in **Eq. (6)**, the n^{th} kinetic model becomes as follows:

$$\alpha = 1 - [1 - 10941671.8 \cdot t \cdot \exp(-\frac{7823.2}{T})]^{14.29} \quad (10)$$

The isothermal curing degree curves of the system are presented in **Fig.A-3**. They show that at a certain temperature, the required time corresponds to a certain percentage of conversion, i.e., a longer curing time is necessary to reach the same conversion degree at lower temperatures. The growth rate is basically linear when the conversion degree is below 50%, whereas the curing process is significantly decelerated owing to the effects of material vitrification and diffusion control in the late curing stages [7].

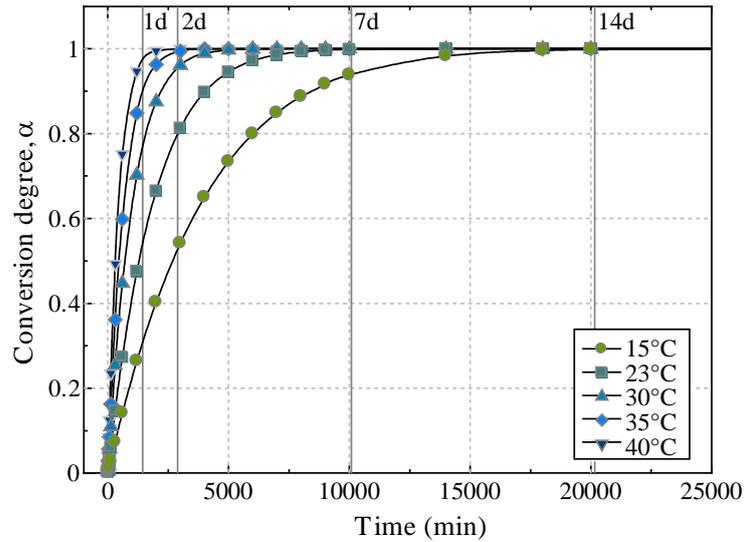


Fig.A-3 Degree of conversion as function of temperature in isothermal curing.

Reference

- [1] Zhang L. Thermal stability and decomposition kinetics of polysuccinimide. *Anal Chem* 2013; 4(12): 749.
- [2] Criado J M, Ortega A. Non-isothermal transformation kinetics: remarks on the Kissinger method. *J Non Cryst Solids* 1986; 87(3): 302-311.
- [3] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer* 1971; 12(3): 150-158.
- [4] Wellen R M R, Canedo E L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polym Test* 2014; 40: 33-38.
- [5] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J Therm Anal* 1970; 2(3): 301-310.
- [6] Yin H, Sun D W, Li B, Liu Y T, Ran Q P, Liu J P. DSC and curing kinetics study of epoxy grouting diluted with furfural-acetone slurry. *IOP Conference Series: MS&E* 2016; 137(1): 012001.
- [7] Xia L, Zuo L, Zha S, Jiang S, Guan R, Lu D. Kinetic research on low-temperature cure of epoxy adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, 50: 255-264.