

マトリックス樹脂にリサイクル炭素繊維と難燃剤を混合したCFRPの材料特性評価と内部観察

MATERIAL CHARACTERISTIC INVESTIGATION OF CFRPS USING RCF-& ATH-MIXED MATRIX RESIN AND X-RAY CT INSPECTION

田原慎太郎 — * 1 中島浩二 — * 2
田口 孝 — * 3 瀧内雄二 — * 4
松本幸大 — * 5

Shintaro TAHARA — * 1 Koji NAKAJIMA — * 2
Takashi TAGUCHI — * 3 Yuji TAKIUCHI — * 4
Yukihiro MATSUMOTO — * 5

キーワード：
CFRP, 難燃化, リサイクル炭素繊維, 材料試験,
水酸化アルミニウム

Keywords:
CFRP, Flame retardant, Recycled carbon fiber, Material test, Alumina tri-hydrate

CFRP, which is lightweight, high-strength, and highly durable, is rapidly being applied in automobiles, aerospace, and sports equipment fields. However, the recycling of waste after use is an issue. Moreover, FRP's combustible property is an issue for use in the construction field. In this study, alumina tri-hydrate (ATH) and recycled carbon fiber (rCF) were mixed with matrix resin in CFRP to evaluate their flame resistance and mechanical properties. Horizontal combustion tests were conducted in accordance with UL94 standards to confirm the effectiveness of ATH. Tensile tests confirmed that stiffness was improved by mixing ATH and rCF.

1. はじめに

軽量・高強度・耐食性に優れる炭素繊維強化プラスチック（以下、CFRP）は、航空宇宙分野・自動車分野をはじめとした多分野で使用されており、建設分野でも利用されつつある。FRP材を建設分野に応用する上での課題の1つに耐熱・耐火性に関する留意が挙げられ、文献1)では温度環境によるCFRPの物性値の変化が分析されている。耐熱・耐火性に影響を及ぼすのは主に樹脂の性質によるものであり、高温状態で軟化や着火時の延焼が懸念されている。この対策として、FRPのマトリックス樹脂に水酸化アルミニウム(Alumina tri-hydrate, 以下ATH)など難燃剤を付与する方法²⁾や、耐熱・耐火被覆を施す方法がある。前者のATHは高温下で脱水・吸熱反応を引き起こし、周囲の温度上昇を抑制することにより難燃剤として機能するものである。ATHが難燃効果を発揮するためにはFRPのマトリックス樹脂へのATHの多量添加が望ましいが、ガラス繊維強化プラスチック（以下、GFRP）では強度低下などの機械的特性への影響を及ぼすことが報告されている^{例えば3-5)}。後者は、近年の技術として、無機吸熱素材と有機材を積層する耐火被覆方法などが示されている^{6,7)}。

他方、CFRPは使用後の廃材のリサイクルと有効利用法が課題となっている⁸⁾。建築・土木分野では設備支持構造や仕上げ材料としてCFRPおよびGFRPを使用しているため、リサイクルした炭素繊維を多量に応用できる分野として期待されている。FRPは異方性を有する材料であり、繊維方向に比べ直交方向およびせん断方向に脆弱である^{9,10)}。筆者らは、ミルド化されたリサイクル炭素繊維（以下、rCF）をFRPのマトリックス樹脂に混合することで成形プロセスに影響を与えることなく、強度の異方性が著しいFRP材に対して、連続繊維の直交方向やせん断方向の機械的性質の向上を付与する方法を検討しており、ハンドレイアップ成形されたCFRP、GFRPにおいては機

械的性質の顕著な向上が確認できている¹¹⁾。

そこで本報告では、共にマトリックス樹脂に混合する粉体であるrCFとATHについて、前者はリサイクル材の有効利用を、後者はCFRP材の難燃性と機械的性質との関係を念頭に、ハンドレイアップ成形されたCFRPを対象として、材料特性データの収集を行う。まず、ATHを混合した含浸樹脂単体の燃焼試験による難燃性評価を行う。次に、rCFおよびATHを混合した含浸樹脂を用いて成形したCFRPの板材に対して、繊維方向および繊維直交方向の引張試験による力学特性評価、燃焼試験による難燃性評価を行い、強度特性と難燃性を相互に分析する。さらに、成形したFRPに対して、X線CT分析による内部非破壊観察を行うことで、rCFおよびATHの混合状況と物性値評価との関係を分析する。

2. 含浸樹脂の難燃性評価

2.1 試験体・試験概要

含浸樹脂の基本的難燃性評価は、FRPの含浸樹脂である連続繊維シート補強用高強度エポキシ樹脂(ガラス転移点43℃)を使用して、樹脂単体の燃焼試験を行った。難燃剤は平均粒径7μmの細粒水酸化アルミニウム(B103)とし、試験変数をATHの混合割合として、0wt%から40wt%までを10wt%ごとに添加した樹脂5パターンについて各4体(計20体)の難燃性評価を行った。なお、FRP産業における一般的な計算法に習い、100gの樹脂に10gのATHを混合した場合を10wt%とする。

試験方法はUL94規格(ASTM D635¹²⁾と同等の規格)に基づく水平燃焼試験とし、図1に示すような試験体(125mm×13mm)を作成し、端から25mmおよび100mmの位置に標線を描き、図2,3のようにクランプに取り付けた。なお、試験体は長軸を水平に、短軸を45°傾

*1 豊橋技術科学大学大学院工学研究科建築・都市システム学専攻 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

*2 福井ファイバータック㈱

*3 矢作建設工業㈱エンジニアリングセンター 副センター長・博士(工学)

*4 豊橋技術科学大学建築・都市システム学系 准教授・博士(工学)

*5 島根大学学術研究院環境システム科学系 教授・博士(工学)

*1 Graduate Student, Dept. of Arch. and Civil Eng., Toyohashi Univ. of Tech.

*2 FUKUI FIBERTECH Co., LTD.

*3 Engineering Center, YAHAGI CONSTRUCTION CO., LTD., Dr. Eng.

*4 Assoc. Prof., Dept. of Arch. and Civil Eng., Toyohashi Univ. of Tech., Dr. Eng.

*5 Prof., Inst. of Env. Systems Sci., Shimane Univ., Dr. Eng.

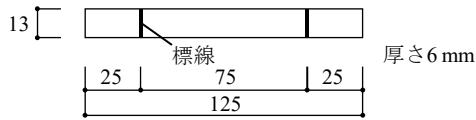


図1 試験体図 [単位: mm]

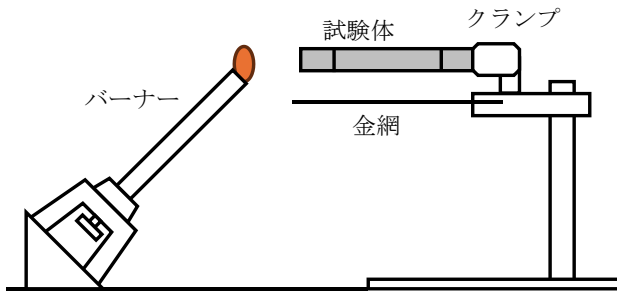


図2 試験概要



図3 燃焼試験の様子

斜させている。最初に 20 mm 炎による 30 秒接炎を行い、その後、標線間 75 mm の燃焼時間を計測し、それに要した時間から直線燃焼速度を算出することで評価を行った。

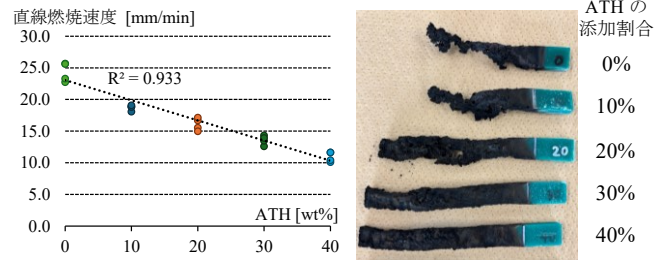
2.2 試験結果

図4に燃焼試験の試験結果を示す。図4(a)より、ATHの添加量が増加するにつれて試験体の直線燃焼速度は減少しており、ATHにより難燃性が付与されることが確認できた。また、図4(b)より、ATHの添加割合が0、10%の試験体では、接炎位置の付近において全断面が燃え落ちている部分が観察されたが、添加割合が20%を超える試験体では表面のみが燃え、添加割合の増加に比例して試験後の形状も保持できている。

3. CFRPの難燃性および力学的特性評価

3.1 試験概要

試験体は一方向高強度炭素繊維シート(400gsm, 5ply)と前章と同じエポキシ樹脂を含浸樹脂として使用した一方向強化材とし、繊維直交(90°)方向および繊維(0°)方向について引張試験および燃焼試験を行った。試験変数は表1に示す通りで、樹脂、rCF、ATHの比重をそれぞれ1.15¹³⁾、1.8¹⁴⁾、2.42¹⁵⁾と仮定してrCFは繊維体積含有率が10 vol%になるように混合し、ATHはエポキシ樹脂の重量に対して添加重量が0、20、40 wt%となるように混合し、成形を行った。試験体名は、樹脂および繊維の種類(EP:エポキシ樹脂、CF:炭素繊維)、rCFの繊維体積含有率(C00:0%, C10:10%), ATHの添加割合、(A00:0%, A20:20%, A40:40%), 燃焼および荷重方向に対する



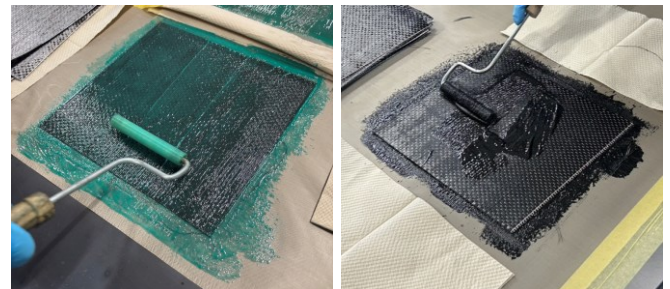
(a) 直線燃焼速度の比較

(b) 試験後の様子

図4 試験結果

表1 試験変数

試験体名	rCF	ATH	繊維角度
	[vol%]	[wt%]	
EPCF-C00-A00-90	0	0	90°
EPCF-C00-A20-90	0	20	90°
EPCF-C00-A40-90	0	40	90°
EPCF-C10-A00-90	10	0	90°
EPCF-C10-A20-90	10	20	90°
EPCF-C10-A40-90	10	40	90°
EPCF-C00-A00-0	0	0	0°
EPCF-C10-A40-0	10	40	0°



(a) EPCF-C00-A40-90

(b) EPCF-C10-A40-90

図5 成形の様子

繊維角度(0:0°, 90:90°)としている。

成形の様子を図5に示す。成形方法は、ATHやrCFの混合に伴う樹脂の粘度変化にも対応が容易なハンドレイアップ法とし、塗装用ローラーで各層に樹脂を塗布し、ネジローラーを用いて含浸脱泡を行う。所定の炭素繊維シート5plyを含浸脱泡後、ピールプライを被せて脱泡することで余分な樹脂を除去している。硬化後、ウォーターカッターを用いて引張試験体(250 mm×25 mm)および燃焼試験体(125 mm×13 mm)を切り出し、引張試験体には試験機のチャック部分で局所破壊しないようにアルミタブを貼り付けた。

3.2 燃焼試験法および結果

図6に試験体の様子を示す。燃焼試験は含浸樹脂の難燃性評価と同様にUL94規格に基づく水平燃焼試験とし、各試験で5体ずつ行った。

図6(b)に試験後の様子を示す。また、表2に試験結果を示す。30秒の接炎後の時点、その後の炎の25 mm 標線への到達時点および100 mm 標線への到達時点について、炎が確認されたものは有、確認されなかったものは無、5体のうちの一部の試験体で確認されたものは一部有としてそれぞれ評価している。また、表中において「燃焼時間」は、30秒の接炎後、25 mm 標線へ炎が到達してから消えるまで、または100 mm 標線へ到達した時までの時間である。「損傷距離」は、

表 2 燃焼試験結果

試験体名	試験 No.	30 秒の接炎後の 炎の有無	25 mm 標線 への到達	100 mm 標線 への到達	燃焼時間 [sec]	損傷距離 [mm]	直線燃焼速度 [mm/min]	平均値 [mm/min]
EPCF-C00-A00-90 (平均板厚 2.7 mm)	1, 2, 3, 4, 5	有	有	一部有	372, 431, 372, 380, 291	75, 68, 62, 75, 53	12.1, 9.5, 10.0, 11.9, 10.9	10.9
EPCF-C00-A20-90 (平均板厚 2.7 mm)	1~5	有	無	無	0	0	0.0	0.0
EPCF-C00-A40-90 (平均板厚 3.0 mm)	1, 3	有	無	無	0	0	0.0	0.0
	2, 4, 5	無	無	無	0	0	0.0	0.0
EPCF-C10-A00-90 (平均板厚 2.6 mm)	1, 2, 3, 4, 5	有	有	一部有	181, 392, 92, 161, 172	26, 75, 11, 23, 26	8.6, 11.5, 7.2, 8.6, 9.1	9.0
EPCF-C10-A20-90 (平均板厚 3.0 mm)	1	有	有	無	178	23	7.8	7.8
	2, 3, 4, 5	有	無	無	0	0	0.0	0.0
EPCF-C10-A40-90 (平均板厚 3.2 mm)	1, 3	有	無	無	0	0	0.0	0.0
	2, 4, 5	無	無	無	0	0	0.0	0.0
EPCF-C00-A00-0 (平均板厚 2.5 mm)	1, 4	無	無	無	0	0	0.0	0.0
	2, 3, 5	有	無	無	0	0	0.0	0.0
EPCF-C10-A40-0 (平均板厚 4.4 mm)	1, 2, 3	無	無	無	0	0	0.0	0.0
	4, 5	有	無	無	0	0	0.0	0.0

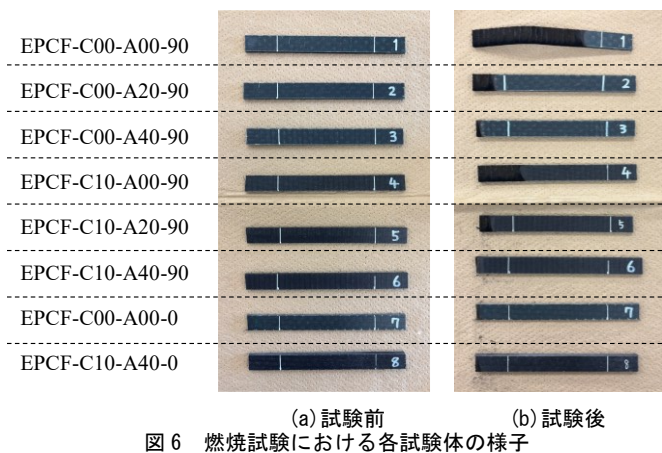


図 6 燃焼試験における各試験体の様子

燃焼時間までの間に 25 mm 標線から進んだ距離であり 100 mm 標線に到達した時点で消火するため最大 75 mm である。「直線燃焼速度」は、損傷距離を燃焼時間で除した値である。なお、25 mm 標線に到達しなかった試験体は、直線燃焼速度を 0 mm/min として評価している。表 2 から、EPCF-C00-A00-90 の直線燃焼速度は約 11 mm/min であり、樹脂単体に ATH を 40 wt% 添加した試験と同等の結果となっていた。このことから、CFRP の直線燃焼速度は樹脂単体に比べて大幅に低下することがわかる。また、ATH を添加することで 100 mm 標線への到達はみられず、25 mm 標線への到達も ATH の添加割合が 20 wt% のひとつの試験体を除いて確認されなかった。EPCF-C10-A00-90 では、直線燃焼速度が EPCF-C00-A00-90 よりも減少しているため、rCF を添加することによって直線燃焼速度が減少する可能性が考えられる。EPCF-C00-A00-90 では、図 6 に示すように燃焼に伴い試験体が面外に曲がる様子が確認された。これは、燃焼の過程で樹脂が炭化し、試験体の幅方向にのみ繊維方向を有するため、試験体が自重に耐えられなくなり生じた現象だと考えられる。また、EPCF-C00-A00-0 および EPCF-C10-A40-0 の試験では ATH の有無に関わらず 25 mm 標線への到達は確認されなかった。燃焼方向と繊維方向が平行である場合、試験中に FRP が曲がることはなかった。燃焼方向と繊維方向が直交している試験体は、変形により内部への酸素の供給が生じることで、直線燃焼速度が繊維方向と平行な場合に比べ、燃えやすい可能性が

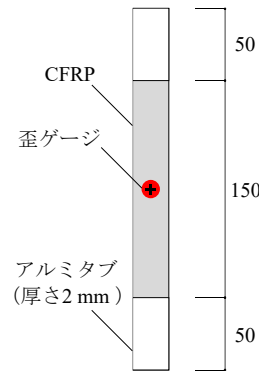


図 7 引張試験片寸法 [単位:mm]

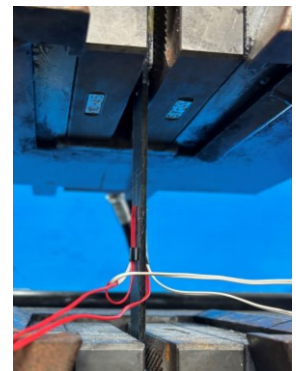


図 8 引張試験の様子

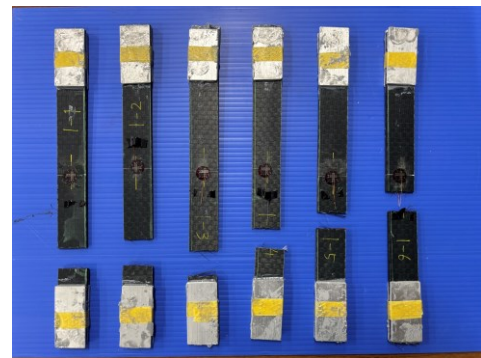


図 9 引張試験後の様子 (EPCF-C00-A00-90)

考えられる。

3.3 引張試験法および結果

図 7, 8 に試験体寸法および引張試験の様子を示す。試験は 6 体ずつ行い、試験区間は 150 mm とし、歪は試験体中央の両面に設置した歪ゲージにより測定した。

図 9 に試験後の様子を示す。すべての試験体において、試験区間内での破断を確認した。また、図 10 に応力-歪関係を示す。歪は試験体両面に設置した 2 枚の歪ゲージから得られた値の平均としている。ハンドレイアップ成形にしたことから、表 2 に示すように使用した炭素繊維シートの量は等しいにもかかわらず試験体によって厚みが異なったため、応力は試験機荷重を試験体幅で除したもので評価し、

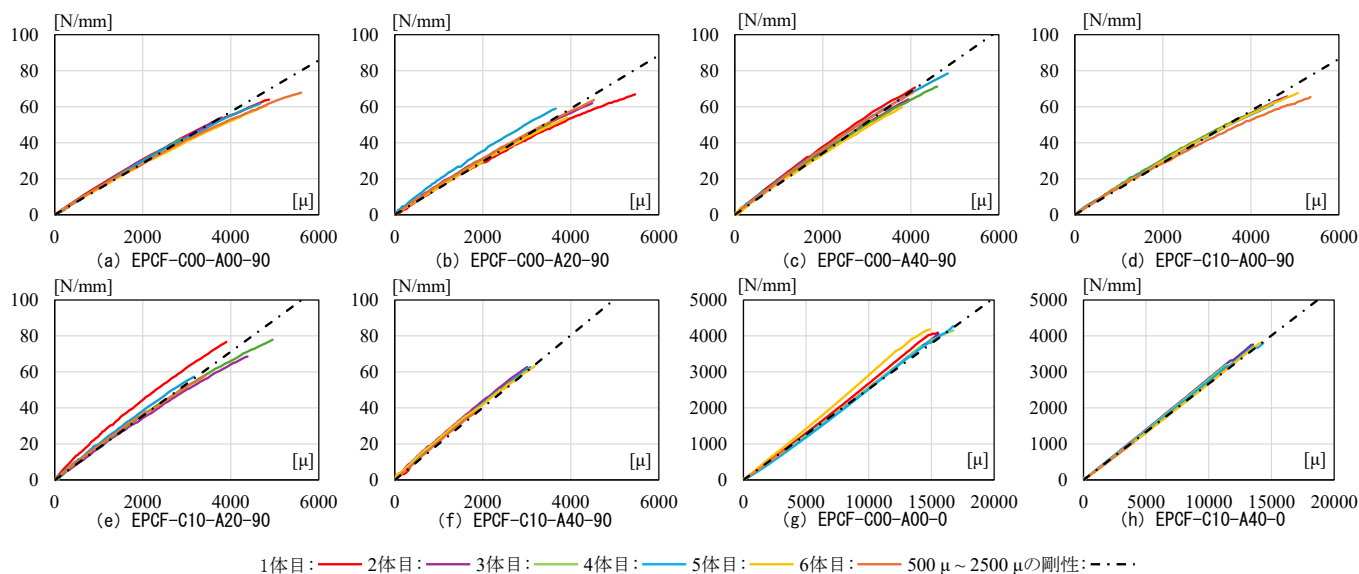


図 10 応力-歪関係

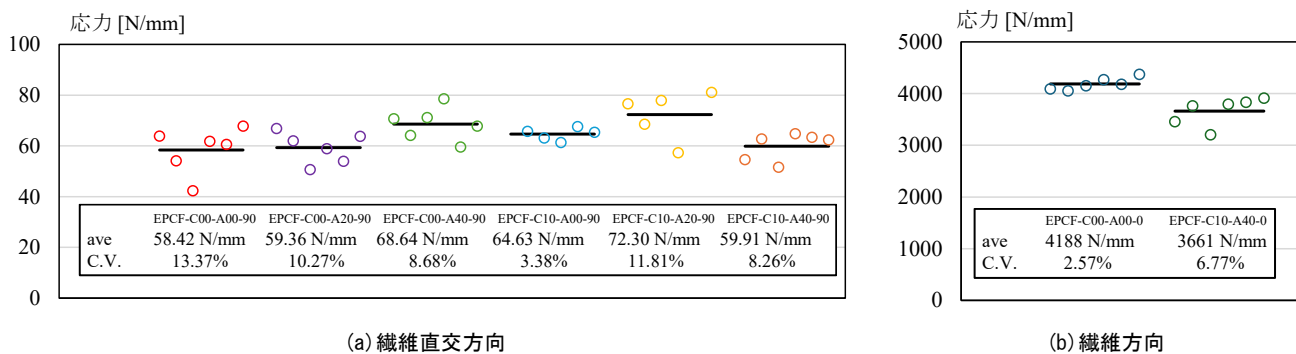


図 11 試験結果 (最大応力)

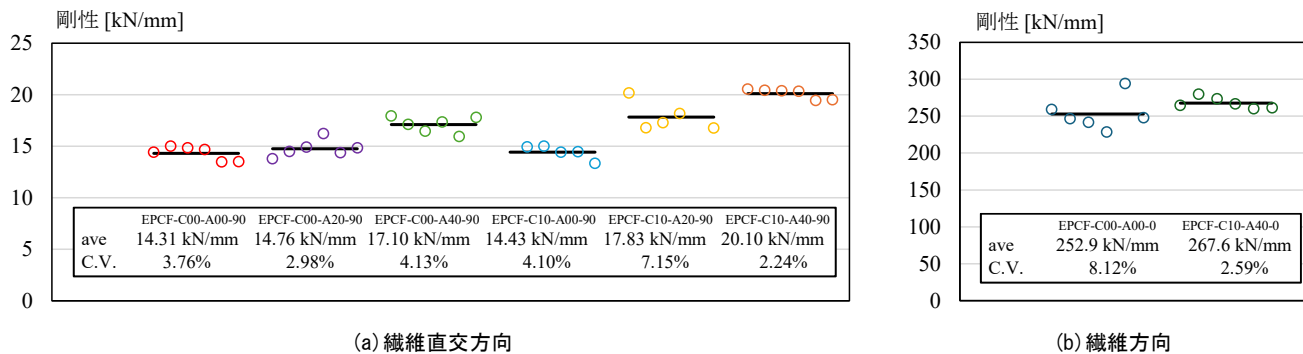


図 12 試験結果 (剛性)

剛性はその応力と歪との傾きとしている。なお、EPCF-C10-A00-90 と EPCF-C10-A20-90 については、それぞれ 1 体がゲージ不良によりデータが計測できなかったため図に記載していない。

図 11 に引張試験の最大応力の結果を示す。最大応力はどの試験体もばらつき大きい結果となったが、いずれの試験体も 65 N/mm 前後となっていた。ATH の添加重量が増加すると最大応力も増加する傾向がみられるが、EPCF-C10-A40-90、EPCF-C10-A40-0 では、最大応力が大きく低下していた。文献 3)では含浸樹脂に対して 25, 50 wt% の ATH を添加した場合に最大引張応力がそれぞれ約 10, 50%減少しており、rCF および ATH の両方を添加したことにより、後述する炭素繊維束での含浸不足によって最大応力の結果に影響した可能性が

ある。図 12 に剛性の結果を示す。剛性は JIS K 7164 に基づき、試験体長手方向の歪が 500 μ ~ 2500 μ の範囲で最小二乗法により求めた。ATH を添加した試験体では剛性が上昇する傾向がみられた。また、ATH を添加し rCF を加えた試験体については、ATH の添加割合が同じ試験体と比較すると、剛性が約 20%程度上昇しており、文献 11)でみられた rCF による効果が確認された。

4. X 線 CT 分析

図 13 に ATH を添加した 5 つの試験体についての X 線 CT 観察結果画像を示す。X 線 CT 画像は、あいちシンクロトロン光センターの BL8S2 で取得した。それぞれの試験体を比較すると、EPCF-C10-A20-

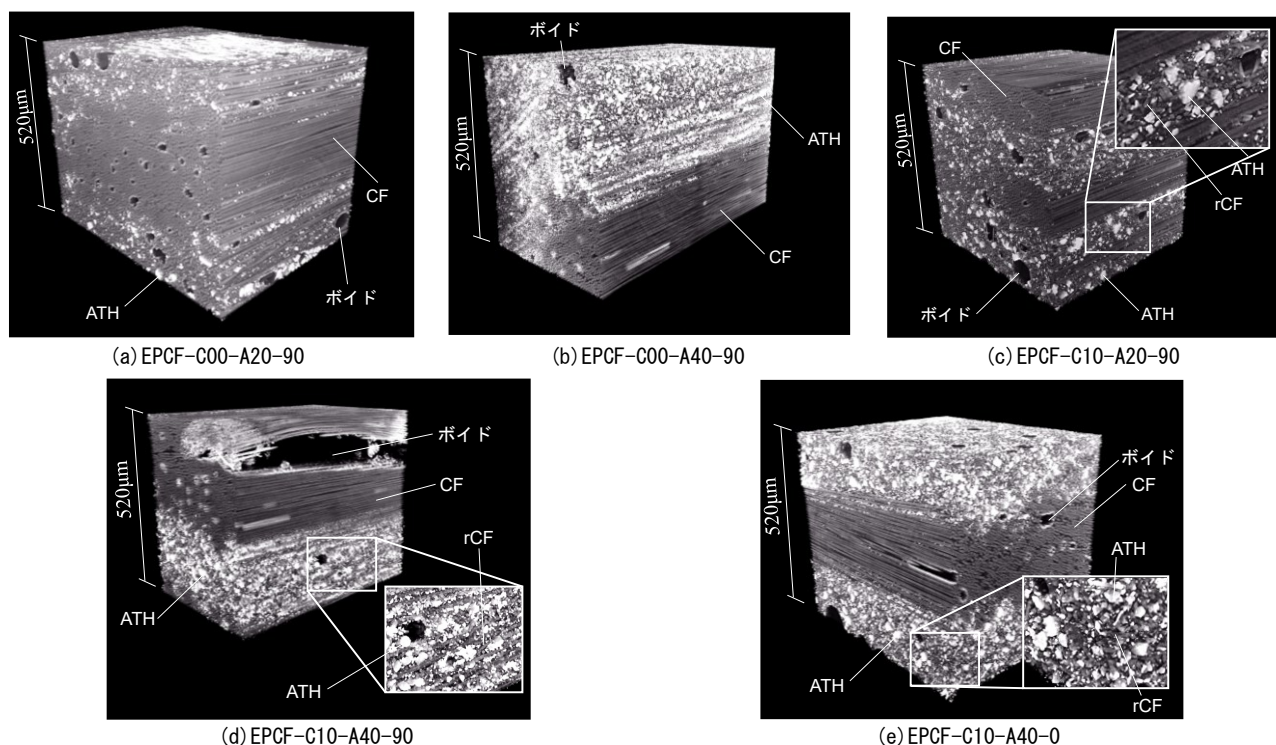


図 13 X 線 CT 観察結果画像

90, EPCF-C10-A40-90, EPCF-C10-A40-0 の試験体では EPCF-C00-A20-90 および EPCF-C00-A40-90 の ATH のある位置に rCF が混ざっていることが確認できる。ATH の添加割合が 20 wt% の試験体では繊維内にも ATH がまばらに点在しているが、40 wt% の試験体では繊維内に ATH はほとんど確認されなかった。また、どの試験体においても同程度のボイドがみられるが、EPCF-C10-A40-90 では、内部の炭素繊維束に大きなボイドがみられた。3.3 節に記述した EPCF-C10-A40-90 において最大応力が減少していた原因はこのためであると考えられる。EPCF-C10-A40-0 においても最大応力は減少していたため、EPCF-C10-A40-0 の内部にも同様のボイドが存在する可能性が考えられる。従って、ハンドレイアップ成形用の樹脂は、粘度が高いものが多くその樹脂に rCF や ATH を過度に混合すると、含浸不足により機械的性質の悪影響が考えられるため、混合物の量に応じた樹脂の選定や成形工程について検討する必要がある。

5. まとめ

本研究では、ハンドレイアップ成形された CFRP を対象として、ATH を混合した含浸樹脂単体の燃焼試験、rCF および ATH を混合した含浸樹脂を用いた CFRP の燃焼試験による難燃性評価および引張試験による力学特性評価を行った。その結果より以下の知見が得られた。

- 樹脂単体に ATH を加えた場合と、ATH を混合した樹脂を使用した CFRP とでは、ATH の添加割合の増加による難燃性の変化は同様な傾向を示すが、直線燃焼速度は CFRP の方が遅い。
- 含浸樹脂に rCF および ATH を添加することにより、CFRP の難燃性が向上し、剛性に対する悪影響は確認されなかった。
- 含浸樹脂に rCF および ATH を添加することにより、CFRP の剛

性・最大応力は向上する傾向がみられた。ただし、最大応力については ATH の添加重量が 40wt% の場合に低下する結果が確認され、これは樹脂粘度の増加による成形不良が原因であること、また、混合物によって成形後の厚さの変化が生じるため、それらの定量的評価が必要となることが示唆された。

謝辞

試験では、豊橋技術科学大学 大槻桃子氏、榊原美咲氏の協力を頂いた。rCF はソブエクレ株式会社 野村一樹氏に提供頂いた。試験体の切断ではあいち産業技術総合センター三河繊維技術センター 原田真氏、松田喜樹氏の協力を頂いた。X 線 CT 分析では産業技術総合研究所中部センター 今井祐介氏の協力を頂いた。本研究は知の拠点あいち重点研究プロジェクト「高機能複合材料 CFRP の繊維リサイクル技術開発と有効利用法」の一部として行われた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- Keisuke Yonemaru, Tadashi Fujisaki, Kenichi Sugizaki, Teruyuki Nakatsuji, Hiroyuki Suzuki: Basic Study to Apply CFRP Pipes to Structural Use, Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ), Vol. 66, No. 542, pp. 195-202, 2001. (in Japanese)
米丸啓介, 藤崎忠志, 杉崎健一, 中辻照幸, 鈴木弘之: CFRP パイプを構造材料に適用するための基礎的研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 66, No. 541, pp. 195-202, 2001.
- 西尾晃: 水酸化アルミニウムの技術動向, 日本ゴム協会誌, Vol. 75, No. 8, pp. 330-332, 2002.
- Michaela R. Petersen, An Chen, Mark Roll, S.J. Jung, Mastafa Yossefi: Mechanical properties of fire-retardant glass fiber-reinforced polymer materials with alumina tri-hydrate filler, Composites Part B: Engineering, Vol. 78, pp. 109-121, 2015.
- 菅井美柚, 小山昌志: 二粒子径粒子を添加した GFRP の機械特性と破壊

- メカニズムの関係, 材料, 2022, Vol. 71, No. 12, pp. 983-988, 2022.
- 5) Pavan Hiremath, H.S. Arunkumar, Manjunath Shettar: Investigation on effect of aluminium hydroxide on mechanical and fire retardant properties of GFRP-hybrid composites, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 4, Issue 10, pp. 10952-10956, 2017.
 - 6) 服部敦志, 阪井由尚, 藻川哲平: 新材料を利用したロングスパン架構及び効率化施工の挑戦, 日本建築学会大会学術講演梗概集(東海), pp. 905-906, 2021.
 - 7) 緒方誠二郎, 天野良太郎, 軽賀英人, 抱憲誓: 有機基材の構造要素に対する薄く軽量の耐火被覆方法に関する基礎検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), pp. 1445-1446, 2024.
 - 8) Jin Zhang, Venkata S. Chevali, Hao Wang, Chun-Hui Wang: Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 193, 108053, 2020.
 - 9) 強化プラスチック協会: FRP 構造設計便覧, 1994.
 - 10) Yukihiro Matsumoto, Chito Satake, Yuya Inoue, Kenji Nishida: Study on Axial Strength of a Channel-Shaped Pultruded GFRP Member, *Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ)*, Vol. 82, No. 733, pp. 485-491, 2017. (in Japanese)
松本幸大, 佐竹ちとう, 井上侑也, 西田賢二: 引抜成形 GFRP 溝形断面材の軸圧縮耐力に関する考察, 日本建築学会構造系論文集, 82 巻 733 号, pp. 485-491, 2017.
 - 11) Annisa Prita Melinda, Rino Yamamoto, Yuichi Miyasaka, Fengky Satria Yoresta, Yusuke Imai, Yoshiki Sugimoto, Kazuki Nomura & Yukihiro Matsumoto: Improvement of lateral property of unidirectional-strengthened CFRP laminates using recycled carbon fiber, *Scientific Reports*, 13, 40813, 2023.
 - 12) ASTM. D635-22.: Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position, 2022.
 - 13) コニシ株式会社, PRODUCT GUIDE & TECHNICAL DATA ボンド E2500 : <https://www.bond.co.jp/bond/catalog/pdf/download/1000020> (2025 年 2 月 6 日閲覧)
 - 14) Toray Composite Materials America, Inc., T800S INTERMEDIATE MODULUS CARBON FIBER : <https://www.toraycma.com/wp-content/uploads/T800S-Technical-Data-Sheet-1.pdf> (2025 年 2 月 6 日閲覧)
 - 15) 日本軽金属株式会社, 標準水酸化アルミニウム : https://www.nikkeikin.co.jp/pdf/products/chemical/aluminum_hydroxide.pdf (2025 年 2 月 6 日閲覧)

[2025 年 4 月 28 日原稿受理 2025 年 7 月 29 日採用決定]