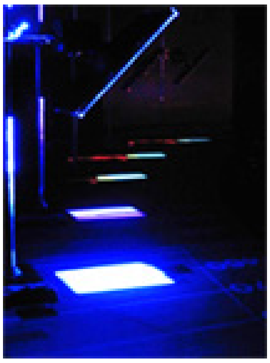
航空機複合材部品の紫外線劣化加速評価法の開発

Development of Accelerated UV Degradation Test Method for Aircraft Composite Parts



堀苑 英毅 *1 Hideki Horizono
石川 直元 *2 Naomoto Ishikawa

航空機の運用期間(20 年から 30 年)にわたる長期的な耐候性については，実環境での評価と加速試験による材料間での相対比較により評価を実施している。光劣化の加速試験において，照射方法や材料の違いにより加速の程度が異なることが経験的に知られており，加速試験が実環境の何倍の加速になっているかが明らかではない。このような観点から，太陽光による長期的な劣化を短時間で精度良く予測することが困難であった。本研究では，加速試験における加速倍率を設定する評価法の手法を提案するものである。加速試験の精度向上により，複合材部材の長期的な劣化を短時間で予測し，材料選定要領をはじめ，製造・運用管理要領への反映，管理コストの事前検討につなげることを目指している。

1. はじめに

航空機複合材としては，炭素繊維強化エポキシ樹脂マトリックス複合材(以下 CFRP と記載)が主として適用されている。この CFRP の長期運用(太陽光照射 20～30 年)による劣化を加速試験により再現し，強度，剛性等の特性の低下を定量化することで，短期間で CFRP の長期耐久性評価を行うことを目指している。本研究では，光照射による加速試験に着目した。その際，各種加速試験装置による加速条件(加速倍率)の明確化(精度向上)がキー技術となる。加速の照射方法や材料の違いにより加速の程度が異なる理由として，以下の要因が考えられる。[(1)]

(1) 各加速装置で，波長分布，照射強度が異なるため，通算の照射エネルギー量が同じでも，材料に与える影響が異なる。

(2) 材料ごとに，劣化しやすい波長としにくい波長があり，同じ照射エネルギー量を与えても劣化の程度が異なる。

これらの要因を考慮した加速試験における加速倍率設定法を検討した。

2. 加速試験の目途付け

加速試験法の目途付けとして，以下のような流れで試験，検討を行った。

① 代表的な加速照射装置の波長分布の明確化

② 材料ごとの劣化波長感受性(劣化の波長依存性)の把握

③ ①と②の組合せによる加速倍率の設定

2.1 照射装置の波長分布

図1に太陽光，キセノンランプ照射装置，メタルハライドランプ照射装置の照射光のエネルギー波長分布を示す。

*1 技術統括本部 名古屋研究所 主席チーム統括　　*2 技術統括本部 名古屋研究所 主席研究員

キセノンランプ照射装置は，比較的太陽光のエネルギー分布に近いが，照射エネルギー量としては高くない。一方，メタルハライドランプ照射装置は，エネルギー分布は太陽光とはかなり異なり，紫外線部にエネルギーが集中している。また，照射エネルギー量は高い。このように，照射装置（ランプ）により照射エネルギーの波長分布が異なることから，加速度が何倍になるかという点に注意が必要である。

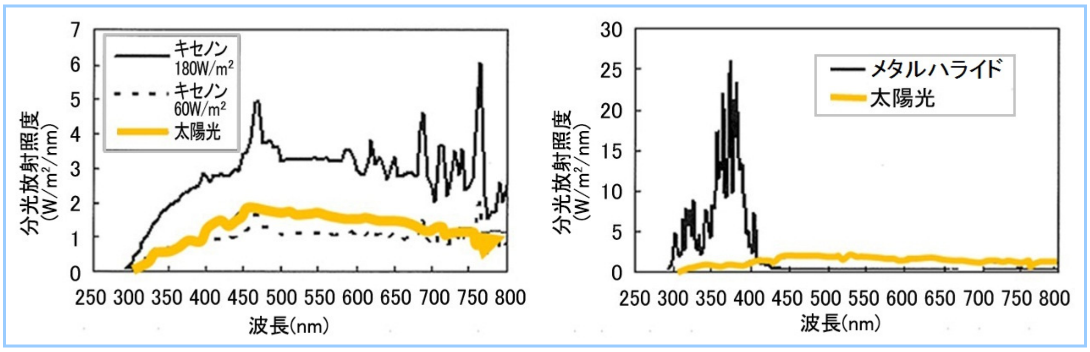


図1　太陽光，キセノン及びメタルハライドランプ照射装置の照射光のエネルギー波長分布

2.2　材料劣化の波長依存性

前述のように材料間でも劣化に寄与する照射波長が異なることが予想される。そこで，劣化波長感受性（劣化の波長依存性）の明確化を行った。対象部材はエポキシ樹脂マトリックス CFRP で，炭素繊維体積含有率（Vf）が約 60％のものである。

劣化の波長依存性を把握するためには，波長が明確な単色光線（紫外線，可視光）を，それぞれの波長で同じエネルギー量照射させて，劣化度合いを評価する必要がある。

単色光を同じエネルギー量照射するため，名古屋工業大学との共同研究により，基礎生物学研究所所有の大型スペクトログラフ（分光照射装置）を用い，分光した単色光を照射した。分光照射装置及び照射状況を図2に示す。

280nm から 400nm の紫外線波長領域から 400nm から 480nm の一部可視光領域について，波長 10nm ごとに単色光を照射した。照射に当たっては，波長ごとの照射エネルギー量を 200kJ/m^2 となるように照射条件を設定した。

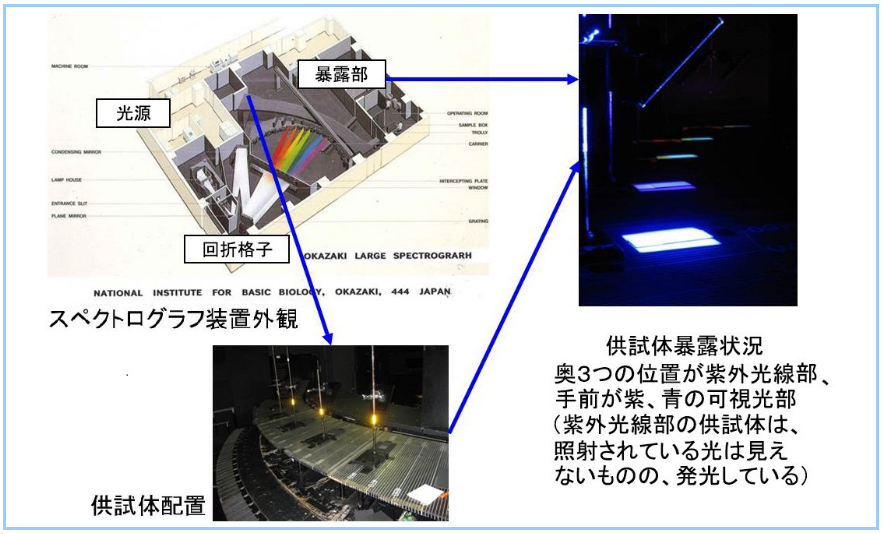


図2　分光照射装置及び照射状況

2.3　劣化評価

エポキシ樹脂マトリックス CFRP（CF/エポキシ複合材）の光劣化の程度を評価するため供試体の準備に注意を払った。成形後から照射開始まで（加工中を除いて），また，照射後から評価までアルミ箔で包み，光暴露を抑制した。

図3に代表的なエポキシ樹脂の主剤，硬化剤の化学構造式及び架橋構造の模式図を示す。この樹脂構造に光が照射，吸収されることにより，ラジカル（遊離基）が発生し，酸素と結びつくことで酸化反応が進行すると予想される。

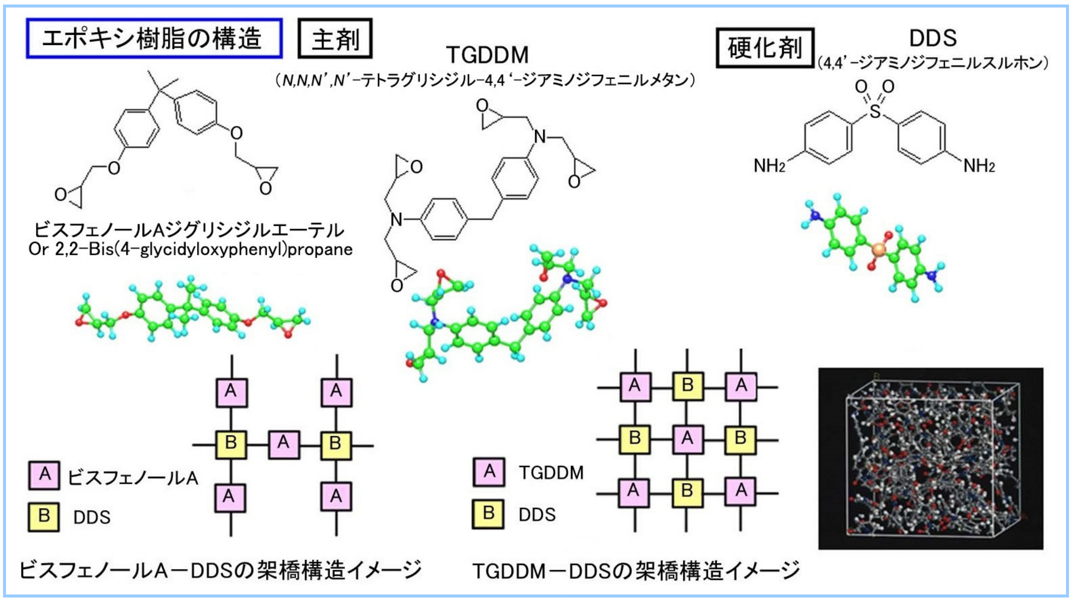


図3　代表的なエポキシ樹脂の主剤、硬化剤の化学構造式及び架橋構造の模式図

最初に2種類の CF/エポキシ複合材を準備し，光吸収の挙動を紫外－可視光（UV-Vis）吸収により評価した。図4に示すように，いずれのエポキシ樹脂も紫外線領域の吸収が顕著ではあるが，可視光領域でも吸収していることがわかる。

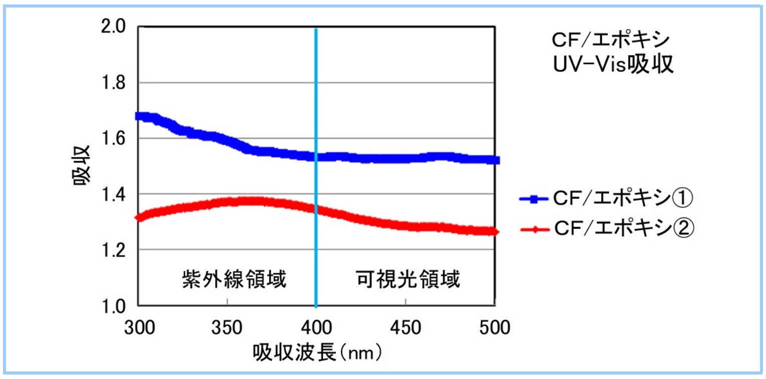


図4　エポキシ樹脂マトリックス CFRP の光吸収挙動

一方，紫外線部から可視光の一部までの単色光照射後の劣化の評価に当たり，まず分析手法の検討を行った。単色光ではない，280～800nm（紫外線～可視光），及びそれ以上の波長を含んだキセノンランプを 2000kJ/m^2（エネルギー量の比較で，太陽光 47 時間相当）照射した供試体を準備し，深さ方向の劣化度合いを評価した。赤外分光分析（IR 分析）及び紫外線照射蛍光分析（UV-FL）で評価した結果，表層の劣化は起きているが，この程度の照射量での劣化の深さは 1μm 以下の深さと推定できた。そこで，1μm の深さの劣化情報が評価できる，表層の IR 分析により劣化程度の評価を実施した。

IR 分析による光照射前と 300nm 単色光（200kJ/m^2）照射後での分析結果を図5に示す。照射後では，カルボニル基に相当する吸収（1650cm^{-1} 付近）が増加している。そこで，各波長での照射後のカルボニル基の増加量を評価した。各波長での CF/エポキシ複合材劣化の波長依存性評価結果を図6に示す。図6の縦軸は，各波長での吸収ピークを，基準波長での吸収ピークに対する相対強度で整理し，かつ，450nm 以上の波長領域部分をベースとして差分をとった値である。評価の結果，以下のことが判明した。

① 対象のエポキシ樹脂マトリックス CFRP では，420nm 以下の光で，光劣化が起き，かつ短波長(紫外線領域部)ほど劣化が顕著である。

② エポキシ樹脂の違いにより，劣化の波長依存性に若干の差がある。

③ 光吸収挙動を比較すると，可視光領域でも光吸収するが，劣化に寄与するのは主に紫外線部である(吸収した一部の波長が劣化に寄与する)。

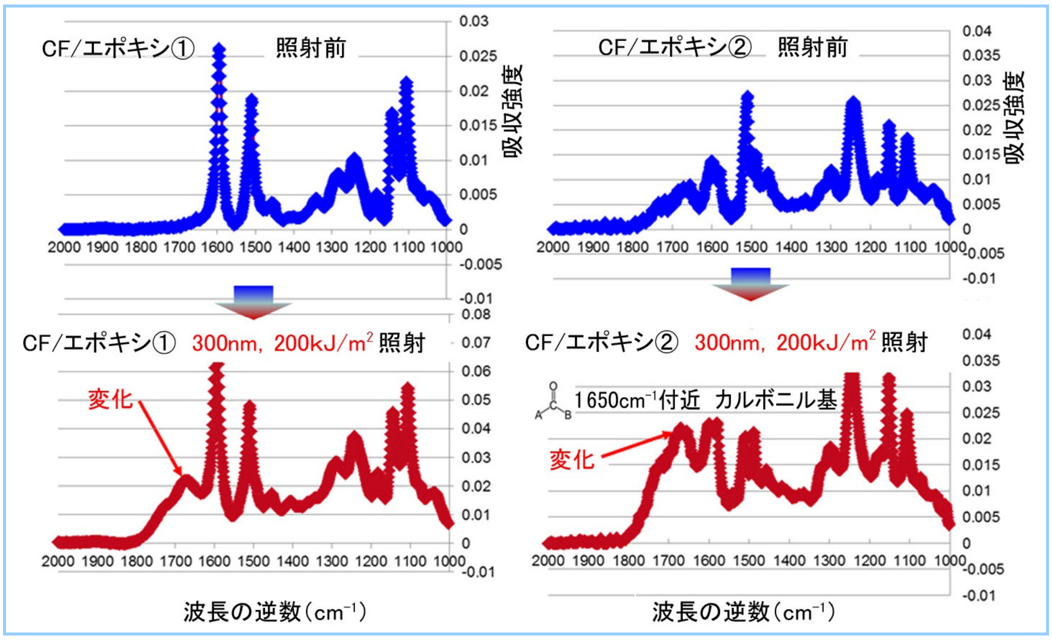


図5 光照射前と 300nm 単色光(200kJ/m²)照射後での IR 分析結果

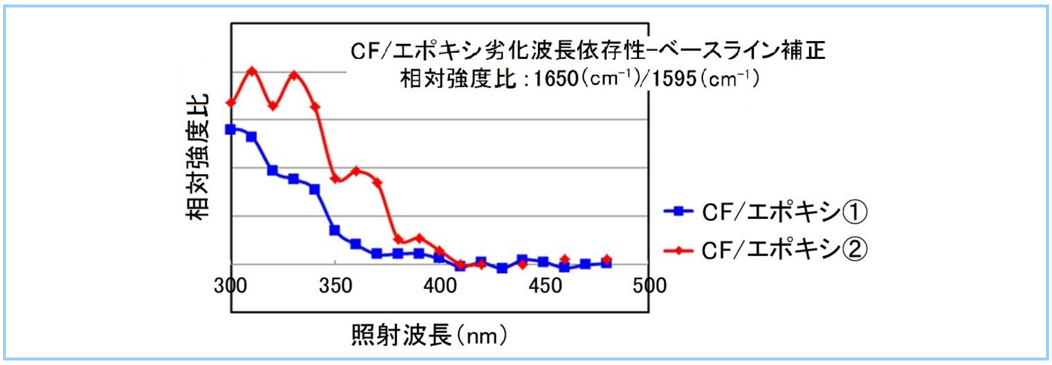


図6 CF/エポキシ複合材劣化の波長依存性
(縦軸の値は，ピークを相対強度で整理し，450nm 以上の波長領域部分をベースとして差分をとった。)

3. 加速倍率の検討

前2項の結果を受け，加速試験における加速倍率の試算を行った。試算の流れのイメージを図7〜8に示す。図7は照射波長と照射エネルギーとの関係(照射エネルギー波長分布)を示したグラフであり，照射ランプごとに異なる。図8は材料の劣化の波長依存性を示したものであり，材料による特徴を模式的に示したグラフである。

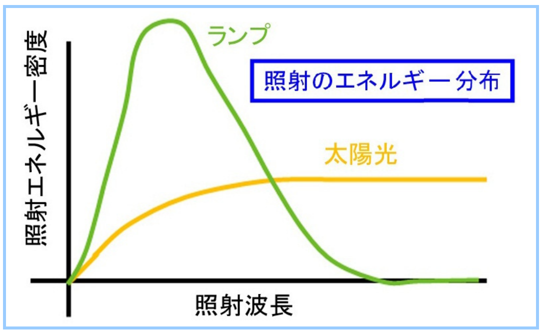


図7 照射エネルギー波長分布

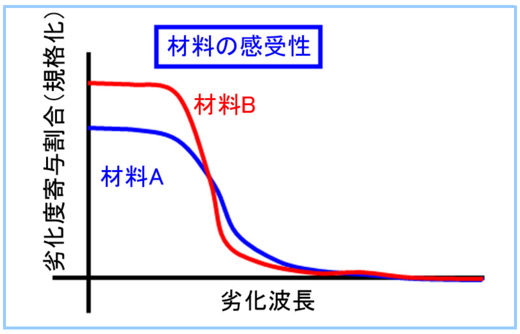


図8 劣化の波長依存性

従来，図7の照射エネルギーのエネルギー量（面積）で太陽光との比較を行ってきたが，それに加えて，図8の材料による劣化波長依存性を重みづけ関数の意味合いで組み合わせることを提唱する。図9にそのコンセプトを示す。材料の劣化波長依存性という重みづけ関数をエネルギー量と組み合わせ，劣化の寄与度を導出する。それを，太陽光を基準とした倍率で再評価し，加速倍率として試算する。以上のコンセプトにより，太陽光，キセノンランプ照射，メタルハライドランプ照射による加速倍率を試算した。

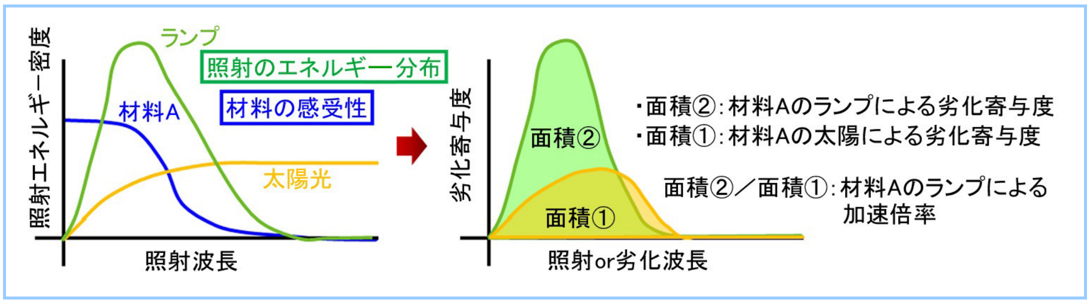


図9　劣化の寄与度算出

CF/エポキシ①について劣化の波長依存性から，全領域の面積に対する 10nm ごとの面積比により，各波長での劣化の寄与割合を算出した。各加速試験における照射エネルギー波長分布，劣化の寄与割合の波長依存性，及びこれらを組み合わせて算出した重みづけエネルギー分布（劣化寄与度）を図 10 に示す。また，CF/エポキシ②についても同様に算出した結果を図 11 に示す。

試算の結果を表1に示す。CF/エポキシ①の太陽光基準の加速倍率は，キセノンランプ照射で 2.9 倍，メタルハライドランプ照射で 15.3 倍と試算できた。同様の手法で，CF/エポキシ②についても試算した結果，太陽光基準の加速倍率は，キセノンランプ照射で2.7倍，メタルハライドランプ照射で 15.4 倍となった。

表1　加速倍率試算結果

	対象材料	太陽光	キセノン（$180W/m^2$）	メタルハライド
加速倍率	CF/エポキシ①	1	2.9	15.3
	CF/エポキシ②	1	2.7	15.4

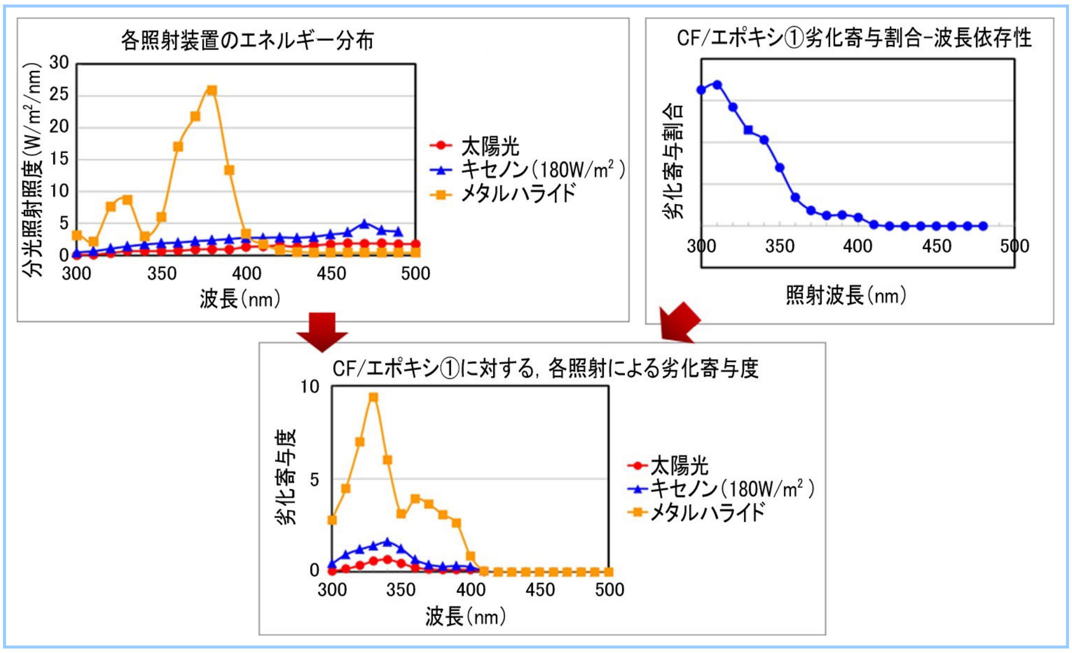


図 10　照射エネルギー波長分布，劣化の波長依存性，及びこれらを組み合わせて算出した劣化寄与度（CF/エポキシ①）

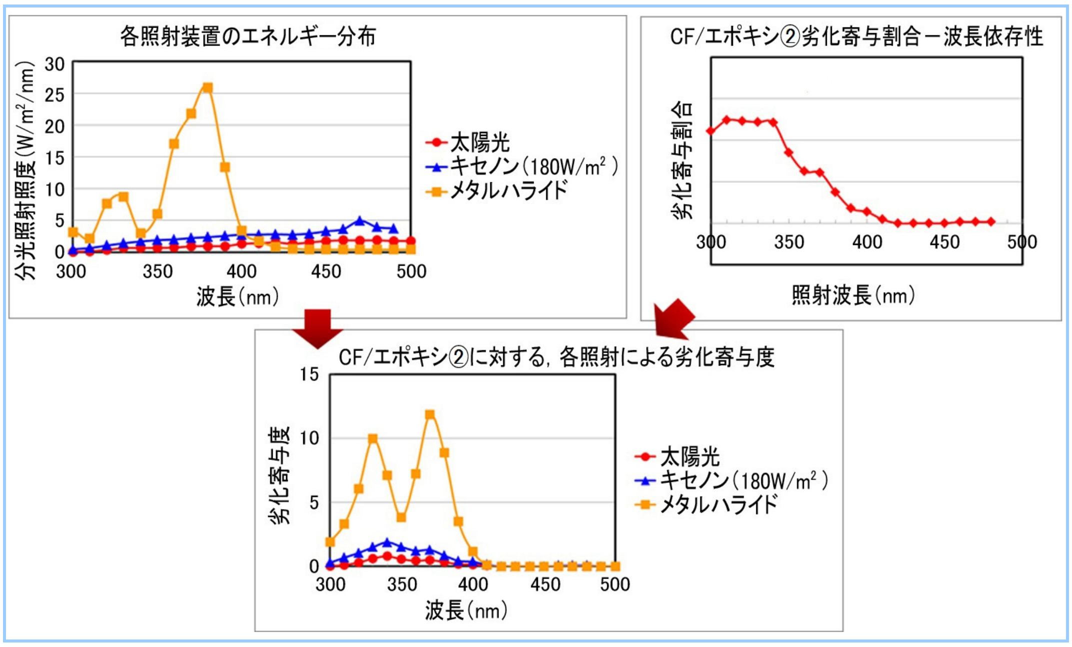


図 11　照射エネルギー波長分布，劣化の波長依存性，及びこれらを組み合わせて算出した劣化寄与度（CF/エポキシ②）

比較のため，重みづけを行わず，各照射装置の照射エネルギーのみを考慮した方法でも加速倍率を算出した。280nm から 400nm の紫外領域部分のみのエネルギー量に着目した CF/エポキシ①の加速倍率は，キセノンランプ照射で 2.6 倍，メタルハライドランプ照射で 16.4 倍となり，紫外線部で太陽光の波長分布からのずれが大きいと，重みづけを行う場合の加速倍率と，エネルギー量のみに着目した加速倍率との差が大きくなると予想される。

また，280nm から 480nm までの紫外線から可視光部分まで含んだ波長域のエネルギー量から試算した CF/エポキシ①の加速倍率は，キセノンランプ照射で 2.3 倍，メタルハライドランプ照射で 6.0 倍となり，劣化に寄与しない可視光部分まで含んで議論すると，かなりずれが大きくなる。

今後は，実環境での太陽光照射（実暴露）による劣化度合いと，加速試験による加速倍率試算結果との整合性検証を進めていく予定である。

4. まとめ

本研究では，加速試験における代表的な加速照射装置の波長分布を明確化し，材料ごとの劣化波長感受性（劣化の波長依存性）の把握，及びそれらの組合せによる加速倍率の設定を行うことにより，加速試験法の手法を提案した。本研究により，以下のことが判明した。

① 対象のエポキシ樹脂マトリックス CFRP では，420nm 以下の光で，光劣化が起き，かつ短波長（紫外領域部）ほど劣化が顕著である。

② エポキシ樹脂の違いにより，劣化の波長依存性に若干の差がある。

③ 太陽光と比較して，キセノンランプ照射，メタルハライドランプ照射による加速倍率を試算した。

今後は，実暴露での劣化程度と比較することで，太陽光劣化を基準にした加速倍率の検証を進めたい。最後に，本研究は名古屋工業大学との共同研究の成果によるものであり，ご支援，ご指導に対し深く感謝致します。

参考文献

(1) 財団法人　日本ウェザリングセンター，促進暴露試験ハンドブック，[Ⅰ]促進耐候性試験（2009）p.17