

# 腐食環境下における切欠付き GFRP 丸棒の劣化に関する研究

仙北谷英貴\* 富山禎仁\*\* 久保内昌敏\* 津田 健\* 小山充彦\*\*\*

## Degradation of GFRP Notched Bar Immersed in Corrosive Environment

by

Hideki SEMBOKUYA\*, Tomonori TOMIYAMA\*\*, Masatoshi KUBOUCHI\*,

Ken TSUDA\* and Mitsuhiko KOYAMA\*\*\*

Corrosion tests were carried out by using GFRP notched bar specimen in order to establish the guideline of FRP bolt design. Pure water, sulfuric acid solution and sodium hydroxide solution were used as corrosive environment. The change of weight and retention of tensile strength were investigated for these environments. The degree of the degradation was remarkable in order of sodium hydroxide solution, sulfuric acid solution, and pure water. Microscopic observation indicated that glass fiber/resin interfacial debonding was generated by sulfuric acid solution. In sodium hydroxide solution, dissolution of the glass component from glass fiber and decomposition of matrix resin were caused. Colored layer that observed in sodium hydroxide solution was identified with corroded layer that was formed by hydrolysis of esters. The thickness of corroded layer was affected by the orientation of fibers. The effects of notch number (1 ~ 5) and pitch of notches (2.5 ~ 12.5mm) on the retention of tensile strength was discussed. The degradation of specimens with small number of notches was more noticeable than that with many notches. On the other hand, the decrease of tensile strength was smaller for smaller pitch of notches. These results were supported by the geometry of corroded layer near notches.

**Key words:** Composite materials, Corrosion, Degradation, GFRP, Alkaline, Acid, Tensile strength, Notch, FRP bolt

### 1 緒 言

ボルト用の材料としては金属材料が主流であるが、酸やアルカリなどの厳しい腐食環境下や、金属イオンコンタミネーションが問題となる場合には使用できないことがある。このようなケースでは、ポリ塩化ビニル製あるいは PEEK 等のエンジニアリングプラスチック製のボルトや、特に保持荷重が大きい場合にはガラス繊維強化エポキシ樹脂などの FRP 製ボルトが使用される。一般的に、金属材料の腐食は接液面における電気化学的反応によって起こるのに対し、プラスチックおよび FRP の腐食は環境液の材料内への拡散と加水分解などの化学反応が並行して起こるために挙動が複雑である<sup>1)</sup>。さらに、拡散係数が強化繊維の積層構成によって変化することや<sup>2)</sup>、強化繊維として使用されているガラス繊維からの溶出物によって劣化が加速されること<sup>3)</sup>などが報告されており、腐食のメカニズムを複雑にしている。また、材料と環境液の組み合わせによっては、環境液が材料内部に十分に拡散した後、外観的な変化をほとんど伴わずに強度が急激に低下する場合もあり<sup>4,5)</sup>、目視等による評価だけでは危険であることを示している。近年では、FRP の酸応力腐食による劣化の問題が取り上げられ<sup>6)</sup>、酸環境下でのき裂伝ば特性<sup>7,8)</sup>やクリープ特性<sup>9)</sup>の向上の方

法が検討されている。これらの研究結果は FRP ボルトの設計に対して重要なデータを供するものと考えられるが、実際に FRP ボルトへの応用を目的とした化学的劣化の研究は少なく<sup>10)</sup>、疲労強度などの力学的特性に関する報告<sup>11,12)</sup>に限られている。現在、化学プラントや海洋構造物等において FRP ボルトが実際に使用されているが、腐食劣化についての最適設計は難しく、過剰設計となっている場合がほとんどである。

そこで本研究では、FRP 製ボルトをモデル化した比較的単純な形状の試験片を用いて酸・アルカリ中での腐食試験を行い、その腐食機構を解明して耐食 FRP ボルトの設計指針を与えることを目的とした。

### 2 実 験

#### 2.1 試験材料および試験片

本研究で使用した材料は、一方向ガラス繊維強化エポキシ樹脂であり、ガラス繊維は E ガラスロービング、エポキシ樹脂は酸無水物系硬化剤で硬化させたビスフェノール A 型エポキシ樹脂である。これらを用いて引き抜き成形により公称直径 10mm の丸棒を作製し、長さが約 100mm になるように切断した。丸棒は、繊維が長さ方向のみに配向した一方向材である。繊維の体積含有率 Vf

+ 原稿受理 平成 年 月 日 Received

\* 正 会 員 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 〒152-8552 目黒区大岡山, Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

\*\* 東京工業大学大学院 〒152-8552 目黒区大岡山, Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

\*\*\* (株)東芝 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Chemical & Electrical Insulation Tech. Dept., Toshiba Corporation Power System & Service Company, Tsurumi-ku, Yokohama, Kanagawa 230-0045

は 58.7% であった。

この丸棒試験片に深さ 1.7mm の V 形環状切欠を機械加工した。切欠は 1 個のもの他にピッチを 2.5mm で一定とし切欠個数を 1~5 まで変化させたもの、切欠 2 つでピッチを 2.5~12.5mm まで 2.5mm 間隔で変化させたものを作製した。試験片の形状及び寸法を Fig. 1 に示す。

なお、酸・アルカリに対する耐食性の点からすると、本研究で使用した E ガラス繊維/エポキシ樹脂は必ずしも最適な材料ではない。このような材料を使用した理由は、腐食を早めることにより腐食機構の解明を容易にするためである。実際には、より耐食性に優れた C ガラス繊維/ビニルエステル樹脂などの材料が推奨される。

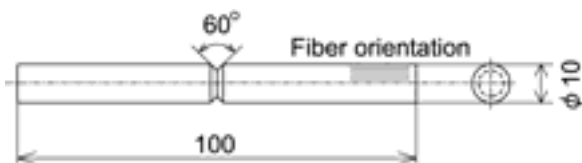


Fig. 1 Illustration of standard tensile test specimen (number of notch = 1).

## 2・2 試験方法

試験片の環境液中への浸せき試験は以下の方法により行った。環境液を満たしたビーカーの中に試験片を入れ、このビーカーを  $80 \pm 0.1$  に保たれた恒温水槽中に静置した。環境液はイオン交換水（以後単に水）、10wt% 水酸化ナトリウム水溶液、10wt% 硫酸水溶液を用いた。試験片は浸せき後適時取り出し、水で洗浄後表面の水分を拭き取り、空气中に 30 分間放置した後重量を測定し、これを湿潤重量とした。試験片の寸法を測定した後さらに 30 分間放置して引張試験を行った。これとは別に乾燥重量測定用の試験片を用意し、前述と同様に浸せきして湿潤重量を測定した後、50 の空気恒温槽で重量変化がほぼ平衡に達するまで乾燥させた。このときの重量を乾燥重量とした。

引張試験はインストロン型万能試験機を用い、クロスヘッドスピード 2mm/min、室温、大気中で行った。

## 3 実験結果および考察

### 3・1 試験片の外観および寸法変化

浸せき後約 500 時間の試験片の目視観察を行ったところ、水中に浸せきした試験片に目立った変化が見られなかったのに対し、硫酸水溶液中に浸せきした試験片表面には、軸方向に細長くくぼみが多数観察された。一方、水酸化ナトリウム水溶液に浸せきした試験片は、試験片表面全体が白く変色した。

浸せき後の試験片の直径の変化を調べたところ、いずれの環境液においても、寸法変化は非常に小さかったが、硫酸水溶液中に浸せきした試験片はわずかに直径が増加した。試験片は膨潤による寸法増加と材料の溶出による寸法減少の影響を受ける。後述の Fig. 3 で示すように、

硫酸では溶出量が小さいことから膨潤によるわずかな寸法増加が観測され、一方水酸化ナトリウムではこの両者がバランスしていたと推測される。

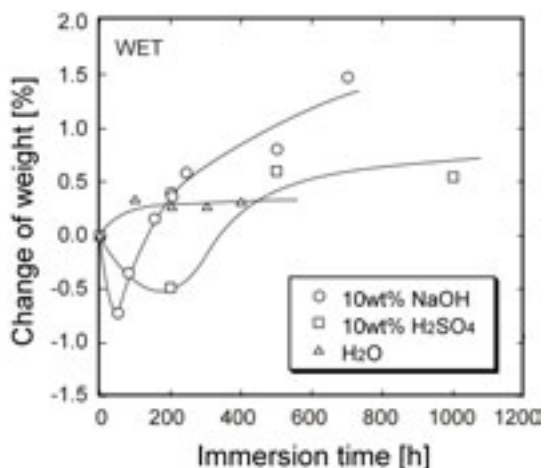


Fig. 2 Change of weight obtained in wet condition of specimens with one notch after immersion test.

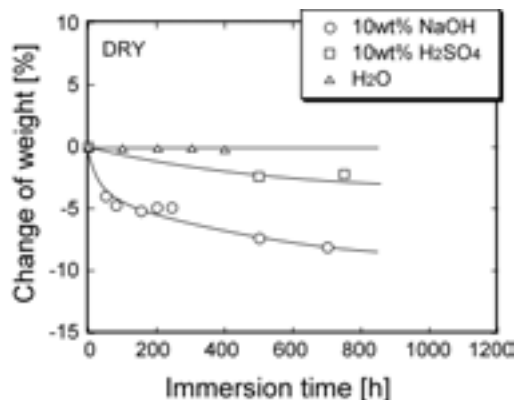


Fig. 3 Change of dried weight of specimens after immersion test.

### 3・2 湿潤重量および乾燥重量の経時変化

3 種類の環境液に浸せきした試験片の湿潤重量の経時変化を Fig. 2 に示した。水に浸せきした試験片は、わずかに湿潤重量が増加し、その後ほぼ平衡に達した。水酸化ナトリウム水溶液および硫酸水溶液では、浸せき直後に湿潤重量が減少し、その後増加に転じた。これは、未硬化の硬化剤等の樹脂成分の溶出、あるいはガラス繊維に含まれる可溶性成分の溶出等による重量減少とその後の吸液による重量増加に対応するものと考えられる。

Fig. 3 は 3 種類の環境液に浸せきした試験片の乾燥重量の経時変化を示したものである。水に浸せきした試験片の乾燥重量は変化がほとんど見られず、実験した時間の範囲内では水による樹脂成分の分解と溶出がほとんど起きていないことがわかる。一方、水酸化ナトリウム水溶液および硫酸水溶液中に浸せきした試験片では、乾燥重量が時間とともに減少している。乾燥重量は材料の

分解や溶出による重量減少に対応すると考えられることから、これらの環境液中では材料の溶出が起きていることがわかる。材料の溶出量は硫酸の場合と比較して水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきした場合の方が大きい。なお、材料内に浸入した水酸化ナトリウムおよび硫酸分子は乾燥によっても除去されないと考えられるため、実際の溶出量は乾燥重量の変化量よりも大きいと推測される。

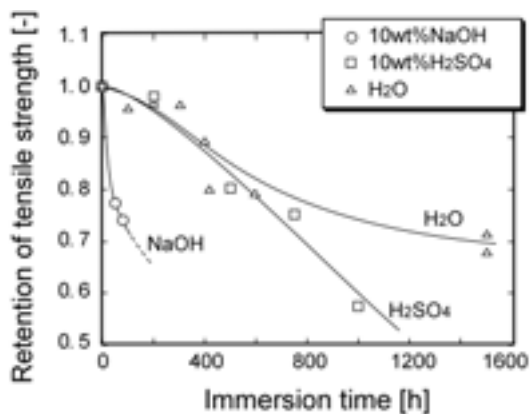


Fig. 4 Change of retention of tensile strength after immersion test.

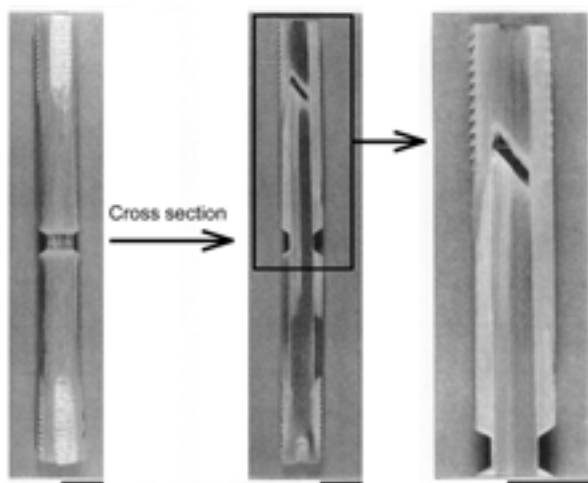


Fig. 5 Macroscopic observation of fractured tensile specimen before immersion.

### 3・3 引張強度保持率の経時変化

引張強度保持率の経時変化を比較したものを Fig. 4 に示す。水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきした試験片は、浸せき直後から強度保持率が急激に低下した（100 時間以降では表面がもろくなり引張試験が困難となった）。硫酸水溶液中に浸せきした試験片では、水酸化ナトリウム水溶液の場合と比較すると緩やかであるが、浸せき時間の増加に伴って引張強度保持率が低下した。これらの強度低下の原因は前述のように樹脂あるいは繊維の分解によるものであるが、詳細については後述する。

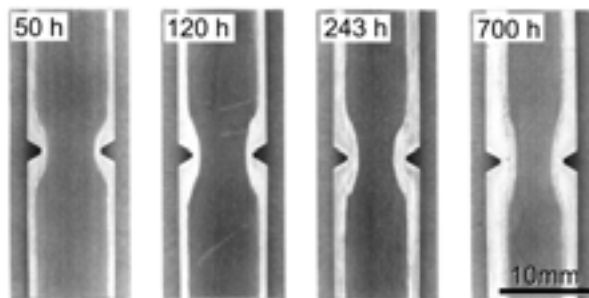


Fig. 6 Cross section of specimen immersed in NaOH solution.

水に浸せきした試験片については、浸せき後 600 時間までは硫酸とほぼ同様に緩やかに減少し、その後一定値に近づくという結果を示した。水に浸せきした場合の湿潤重量はわずかに増加しているのに対し、乾燥重量に変化が現れていないことから、水の浸入が可逆的な変化であったことがわかる。樹脂内に水が浸入した場合、延性化も起こると考えられるが、樹脂の延性化による一方 FRP の強度の低下への寄与は小さいと考えられるため、強度の低下は主として繊維/樹脂界面における接着力の低下によるものと推測される。

Fig. 5 は浸せきを行う前の試験片による引張破壊後の外観と断面写真である。試験片は、切欠先端からき裂が横断面方向に進展して破壊するのではなく、つかみ部の内部で破壊した。腐食環境液浸せき後の破壊形態も同様であった。このような破壊形態は、切欠部での応力集中によって繊維の引張応力が増加し、これに伴って繊維に沿ったせん断破壊が起こることに起因するものと考えられる。

### 3・4 腐食機構の検討

Fig. 6 に、水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきした試験片の縦断面（矩形断面）写真を示す。試験片表面からほぼ均一な厚さの白色の変色層が形成されている。水および硫酸水溶液中では、このような明瞭な変色層は観察されなかったが、わずかながら色が濃く変化している均一厚さの層が観察された。

この変色層近傍の試験片横断面（円形断面）の電子顕微鏡（SEM）写真を Fig. 7 に示す。浸せき前の様子(a)と比較すると、硫酸に浸せきした試験片(b)では、ガラス繊維とマトリックス樹脂の界面のはく離が観察され、このはく離を起点として、マトリックスにき裂が発生している様子が観察される。水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきした試験片の SEM 写真(c)を詳細に観察したところ、ガラス繊維の断面が真円ではなくており樹脂との境界が不明瞭になっていることがわかった。これは、ガラス成分の溶出と、樹脂の分解によるものと考えられる。

微視的な腐食のメカニズムを解明するため、上述の試験片断面についてエネルギー分散型 X 線分析（EDS）を用いて元素分析を行った。水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきした試験片では、試験片表面付近のガラス繊維中の Si 元素がわずかに減少していることがわかった。硫酸に

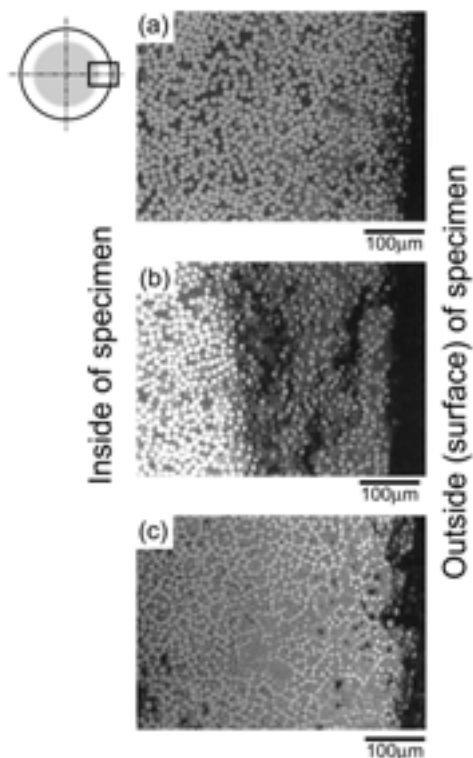


Fig. 7 Scanning electron microscopic observation of the cross section of specimens (a) before immersion, (b) after 200h immersion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, (c) after 200h immersion in NaOH solution.

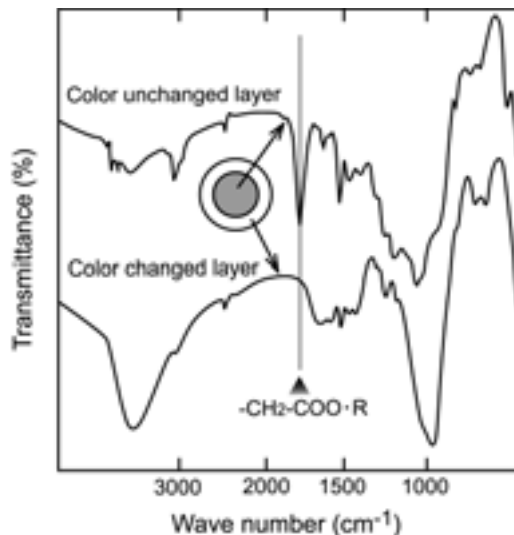


Fig. 9 FT-IR spectrum of specimen immersed in NaOH.

る。浸せき試験後の硫酸環境液を室温まで冷却したところ白色の結晶が析出した。これを分析した結果、硫酸カルシウムであることが明らかになった。これらのことから、ガラス繊維中の Ca 成分が硫酸と反応し、硫酸カルシウムとなって環境液に溶出したと考えられる。

次に、Fig. 6 で観察された変色層と非変色層の一部を削り取り、赤外線 (IR) 吸収スペクトル分析を行った結果を Fig. 9 に示す。非変色層の IR チャートでは、1700cm<sup>-1</sup> 付近にエステル結合のカルボニル伸縮振動による強いピークが現れたが、変色層のチャートではこのピークがほぼ完全に消滅している。これは、Fig. 10 に示すような加水分解反応により、樹脂中のエステル結合がカルボン酸（あるいはその塩）とアルコールに変化したためと考えられる。以上のことから、変色層は加水分解を起こした腐食層であり、非変色層は未腐食層であると言える。

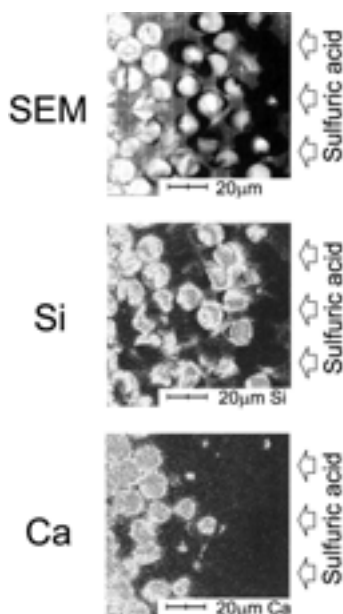


Fig. 8 SEM image and results of EDS analysis. Calcium and silicon element mapping images.

浸せきした試験片についての EDS の結果を Fig. 8 に示す。図は、表面近傍の断面の SEM 画像と、同じ位置におけるケイ素およびカルシウムの元素マッピング画像である。硫酸に浸せきした試験片では、試験片表面付近のガラス繊維中の Ca 元素が著しく減少していることがわか

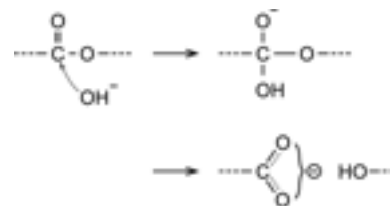


Fig. 10 Hydrolysis reaction of ester in epoxy resin.

### 3.5 腐食速度

Fig. 6 に示したように環境液中への浸せき時間の増加に伴い、変色層すなわち腐食層の厚さは増加する。Fig. 11 は試験片の腐食層厚さの経時変化を示したものである。試験片は引抜成形によりガラス繊維を長さ方向にのみ配向させた一方向材であるため、試験片側面における腐食層厚さの変化と、両端面における腐食層厚さの変化は大きく異なっていた。そこで、この両者を別々に測定し、図にプロットした。両端面における腐食層厚さ（以後、

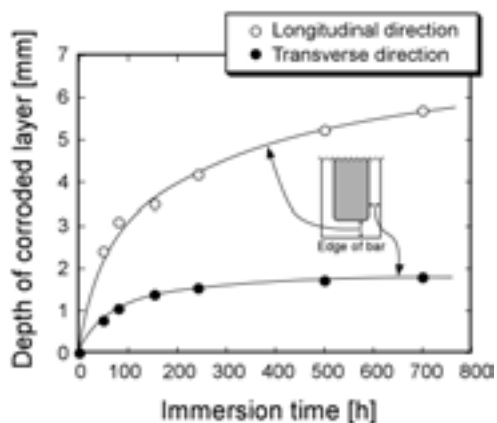


Fig. 11 Comparison of depth change of corroded layer after immersion test for longitudinal and transverse direction of the GFRP specimen.

0度腐食層厚さ)は、側面における腐食層厚さ(以後、90度腐食層厚さ)と比較すると、いずれの時間においても約3倍ほど0度腐食層厚さの方が大きい。

### 3・6 引張強度に及ぼす切欠個数の影響

緒言で述べたように、FRP製耐食ボルトの設計指針を与える目的のため、切欠相互の影響を把握する必要がある。そこでまず、切欠個数の影響を検討した。Fig. 12は水酸化ナトリウム水溶液に浸せき開始後50時間経過した試験片の引張強度を切欠個数に対してプロットしたものである。切欠のピッチは2.5mm一定で、切欠個数を1~5個とした。浸せき前の試験片のデータも併せて示した。概略的には引張強度に及ぼす切欠個数の影響は小さいが、詳細に見ると浸せき前の試験片では切欠個数が多いほど強度が小さく、一方で50時間浸せき後では切欠個数が多いほどむしろ強度が大きくなっており興味深い。浸せき前の試験片における強度低下については、切欠を加工する際の材料の損傷や、材料強度の確率的現象として説明できる。一方、腐食させた試験片については、次のように考えられる。切欠が1個および3個の場合の腐食層の形状をFig. 13に示したが、腐食層部分の強度が非腐食部分と比較して著しく小さいと考え、切欠近傍の応力状態は、腐食層/未腐食層界面の形状の影響を受ける。すなわち、この界面を自由端面とみなしたときの応力集中係数を考えると、切欠が1個の場合は曲率半径が小さく、切欠が3個の場合は曲率半径が大きくなっており、応力集中係数は切欠が3個の方が小さい値となる。このように、切欠個数が多いほど腐食層/未腐食層界面における応力集中がむしろ軽減されるため、引張強度が大きくなったと考えられる。

### 3・7 引張強度に及ぼすピッチの影響

切欠個数を2個で一定とし、ピッチを2.5~12.5mmまで2.5mm間隔で変化した試験片の、浸せき前および水酸化ナトリウム水溶液50時間浸せき後の引張強度をFig. 14に示す。浸せき前の試験片では、ピッチに関係なく強

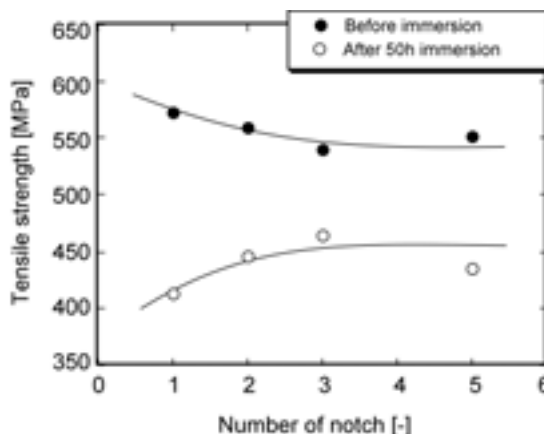


Fig. 12 Effect of the number of notch on tensile strength.

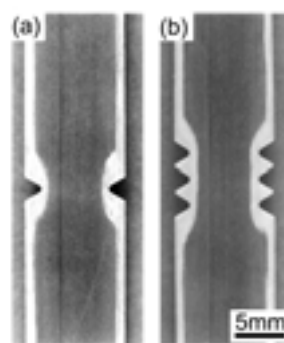


Fig. 13 Cross section view of specimens with (a) 1 notch and (b) 3 notches after immersion in NaOH.

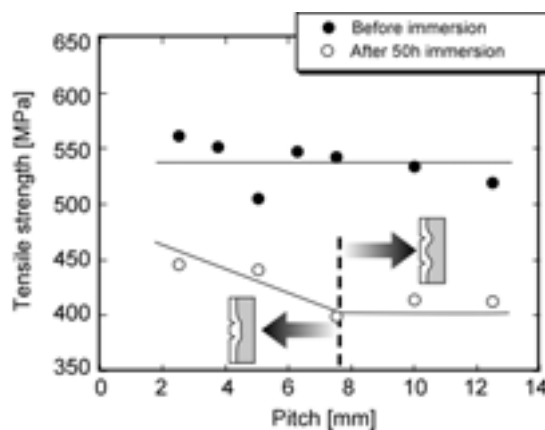


Fig. 14 Effect of pitch on tensile strength.

度がほぼ一定であったのに対し、浸せき後の試験片では、ピッチが7.5mmまでは緩やかな減少傾向にあり、それ以上では一定と見ることができる。試験片断面を観察したところ、ピッチが小さい試験片では2つの切欠周辺の腐食層が合っており、ピッチが7.5mm以上ではピッチの腐食層が独立して存在する。このことから、ピッチ間隔の小さい領域で引張強度が大きい値となる現象は、切欠個数の影響のところでも述べたのと同様に、腐食層/未腐食層界面の曲率半径の影響と考えることができる。

### 3・8 FRP ボルトの設計と使用における注意点

現在、工業的に使用されている長繊維タイプのFRP ボルトについて製作方法を大きく分類すると、引抜成形によるものと、積層板からの削り出しによるものの2種類がある。前者は、ボルトの軸の部分が一方繊維強化材となり、これにネジ部を機械加工する。比較的安価であり、ボルトの軸方向の強度に優れている反面、異方性によりネジ山部分の強度が低いという欠点がある。後者は、擬似等方積層板からボルトを削り出すことで、強度の異方性を大きく低減できることから、ネジ部の強度については引き抜き成形より優れた製品となる。しかし、製作コストが高く、軸の強度は引抜材よりも劣る。

本研究では、引抜成形によるGF/エポキシ樹脂製丸棒に周方向の切欠を設けて、その腐食挙動について検討を行った。著者らはこれまで、本研究で使用したような酸無水物系硬化剤で硬化したエポキシ樹脂はアルカリ環境下で腐食劣化を受けやすいことを報告しており<sup>13)</sup>、本研究の結果もこれを裏付けている。しかしながら、硫酸水溶液中においても、繊維/樹脂界面のはく離やガラス繊維からのCa元素の溶出などによる劣化が生じており、樹脂単体の耐食性だけでは評価できないことがわかった。

また、特に注意すべき事項に、腐食速度の異方性が挙げられる。引抜材の場合には、基本的に環境液の侵入方向に対して繊維が90度に配向しているため、軸の部分については、繊維/樹脂界面への侵入の影響が小さい。しかし、ネジ部については0度方向のガラス繊維が露出しており、腐食速度は大きくなる。これにより、ネジ部での繊維に沿ったせん断破壊が起こる可能性が高く、層間せん断強さやモード 層間破壊じん性についての検討も必要である。一方、積層板からの削り出しによって製作したネジの場合には、軸の内部にまで0度方向の繊維が存在するため、環境液が繊維に沿って材料内部に浸入し、外観的にはあまり劣化が観察されないにもかかわらず破壊に至る可能性もあり、設計および使用上注意を要する。

本研究で用いた試験片については、引張強度に及ぼす切欠個数やピッチ間隔の影響は概して小さかった。これは、浸せき直後から切欠先端近傍に環境液が侵入して強度を著しく低下させるために、応力集中が低減しているためと考えられる。

## 4 結 論

引抜成形された切欠付きGFRP丸棒の引張強度に及ぼす腐食劣化の影響について検討を行った結果、以下の知見を得た。

1) 腐食環境液に浸せき後の乾燥重量については、純水に浸せきさせた試験片では、重量変化がほとんど見られなかったのに対し、10wt%硫酸水溶液および10wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸せきさせた試験片では重量減少が観察された。水酸化ナトリウム水溶液の方が重量

の減少が大きかった。

2) 引張強度については、水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきした試験片の強度の低下が最も大きかった。純水中では強度の低下が小さく、硫酸中ではそれよりやや大きかった。破面の電子顕微鏡写真より、硫酸水溶液中ではガラス繊維および界面の劣化が、水酸化ナトリウム水溶液中ではガラス繊維のガラス成分の溶出と樹脂の分解が起こっていることが明らかになった。

3) IR分析等により、アルカリ環境下で形成される巨視的な変色層は、加水分解によってエステル結合が切断された腐食層であることが明らかになった。腐食層の経時変化を調べたところ、繊維の配向に依存する異方性が存在することが明らかになった。

4) 浸せき前および浸せき後の引張強度について、切欠個数および切欠ピッチの影響を調べたところ、切欠個数が多いほど強度はわずかに増加し、ピッチが大きいほど強度は低下する傾向を示した。この傾向は、切欠近傍の腐食層の形状とそれに起因する応力集中によって説明できることがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) 久保内昌敏, 津田健: PETROTECH, **19**, 410-414 (1996)
- 2) R. Pai and M. R. Kamath: J. Reinforced Plastics and Compos., **16**, 1002-1012 (1997)
- 3) L. Prian and A. Barkatt: J. Mater. Sci., **34**, 3977-3989 (1999)
- 4) 津田健, 久保内昌敏: 日本海水学会誌, **52**, 14-21 (1998)
- 5) H. Hojo, K. Ogasawara, W. L. Chang and K. Tsuda: Adv. Compos. Mater., **3**, 341-353 (1994)
- 6) A. Akdemir, N. Tarakcioglu and A. Avci: Composites, Part B, **32**, 123-129 (2001)
- 7) H. Kawada and V. K. Srivastava: Compos. Sci. Techn., **61**, 1109-1114 (2001)
- 8) L. Kumosa, D. Armentrout and M. Kumosa: Compos. Sci. Techn., **61**, 615-623 (2001)
- 9) 溝口真知子, 小川貴光, 森井亨, 藤井善通, 濱田泰以: 第30回記念FRPシンポジウム講演論文集, 53 (2001)
- 10) 向井喜彦, 西村新: 材料, **39**, 266-270 (1990)
- 11) 西村新, 向井喜彦: 材料, **40**, 1056-1060 (1991)
- 12) 津田健, 久保内昌敏, 富山禎仁: 第4回材料科学若手研究者討論会講演予稿集, 40-43 (1997)
- 13) 北條英光, 津田健, 石塚弘: 日本複合材料学会誌, **17**, 243-248 (1991)