腐食環境下におけるエポキシ樹脂のキャビテーション・エロージョン損傷機構*

金 東 燮**, 津 田 健**, 北 條 英 光***

** 東京工業大学工学部化学工学科

*** 日本大学生産工学部管理工学科

Cavitation Erosion Mechanism of Epoxy Resin in a Corrosive Environment*

Dongseop Kim**, Ken Tsuda** and Hidemitsu Hojo***

** Dept. of Chem. Eng., Fac. of Eng., Tokyo Institute of Technology

*** Dept. of Industrial Eng. and Mang., College of Industrial Tech., Nihon University

In order to investigate the simultaneous attack behavior of erosion and corrosion of alicyclic epoxy resin, cavitation erosion tests were made by using a magnetostiction vibratory apparatus in pure water and NaOH solution. The results obtained were as follows: (1) By promoting crack initiation and growth, the erosion damage was accelerated by corrosion. (2) By enlarging surface area and removing corrosive products, the corrosion damage was promoted by erosion. (3) It was also found that the synergistic effect in cavitation erosion-corrosion markedly depended on the relative intensity of cavitation erosion to the concentration of corrosive liquids. (4) Based on the theory of crack propagation, an equation for predicting the damage loss was proposed.

Key words: alicyclic epoxy resin, cavitation erosion test, corrosion, erosion-corrosion, crack propagation

1. 緒 言

高分子材料にも環境条件によっては金属材料と類似の腐食挙動を示し¹⁾, これにエロージョン損傷が加わると腐食とエロージョンとの相互作用によりその損傷速度が加速される“エロージョン・コロージョン”のような現象が認められる²⁾。

エロージョン・コロージョン損傷については既に金属材料を中心にその損傷機構などの面から多くの研究^{3),4)}がなされているが高分子材料の場合, この分野に関する研究はほとんど行われていない。

前報²⁾では材料のエロージョン性の迅速試験法として慣用されている磁歪振動法を用いて腐食環境下でエポキ

シ樹脂のキャビテーション・エロージョン試験を行ったところ, エロージョンだけの場合やコロージョンだけの場合に比べ損傷量はかなり大きくなり, 明らかに腐食はエロージョン損傷を助長することを明らかにした。

本報では, 前報の結果を踏まえ, エポキシ樹脂のキャビテーション・エロージョン損傷に及ぼす腐食の影響およびその損傷機構についてさらに詳しく検討を加えた。

2. 試験材料および試験方法

試験装置はすでに報告したものと同一振動数 6.5 kHz の磁歪振動法試験装置で, 振幅は 25~40 μm に変化させた。試験液としては純水と水酸化ナトリウム水溶液 (濃度 7~20 wt%) を用い, 環境液の温度は 40°C 一定に保った。試験材料は無水フタル酸で硬化した脂環式エポキシ樹脂で, 試験片は直径 14.3 mm, 厚さ 3 mm の円板状のものを使用した。また, 損傷の評価には重量変化のほかに光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡等を用いてき裂の進

* 第 36 回腐食防食討論会 (広島, 1989) にて発表

** 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan)

*** 〒275 千葉県習志野市泉町 1-2-1 (1-2-1, Izumicho, Narashino-shi, Chiba-ken, 275 Japan)

展や損傷表面の観察も加えた。

その他の試験条件および方法はすべて前報と同様である。

3. エロージョン・コロージョン損傷

3.1 損傷速度

本実験で用いた脂環式エポキシ樹脂はアルカリ水溶液中に単純浸せきした場合、主鎖および架橋部のエステル結合が加水分解し切断されることにより、試験片全面が均一に腐食し溶出していくいわゆる“表面反応型腐食”の形態を示す¹⁾。

まず、材料のエロージョン・コロージョン損傷を調べるために、振幅を $30\text{ }\mu\text{m}$ 一定にし、純水中およびアルカリ水溶液中でキャビテーション・エロージョン試験を行い、損傷速度と試験時間の関係を示したのが Fig. 1 である。純水中での損傷速度はキャビテーション・エロージョン損傷において通常認められる挙動と同様の時間依存性を示す。すなわち、損傷速度がある時間で極大値を示した後、次第に減少しやがて定常状態に達する。一方、アルカリ水溶液中では試験初期を除いてかなり大きな損傷速度を示しており、これは腐食効果に起因すると考えられる。

Fig. 1 Progressive change in damage rate of epoxy resin in pure water and 10 wt% NaOH solution at 40°C .

Fig. 2 Effect of corrosion on erosion damage of epoxy resin at 40°C .

3.2 エロージョンに及ぼすコロージョンの影響

前報で述べたように腐食環境下でキャビテーション・エロージョン試験を行った場合、損傷量は試験初期を除いては純エロージョンと純コロージョンの各々の損傷量の単純な和より大きなものになる²⁾。これはエロージョンとコロージョンとの相互作用に起因すると考えられる。そこで、腐食がエロージョン損傷に及ぼす影響を調べるために、次のような実験を行った。まず、試験片を 150 分間アルカリ水溶液中に浸せきした後取り出し、純水中でキャビテーション・エロージョン試験を行った。その時の損傷量の経時変化を示したのが Fig. 2 である。縦軸は純エロージョン損傷量すなわち、試験片をアルカリ水溶液中に浸さないでそのまま用いた場合の損傷量 (W^*) に対する、あらかじめ浸せきを行った試験片のエロージョン損傷量 (W) の比を示す。エロージョン試験初期はあらかじめ腐食を生じた試験片の損傷が大であり、時間の経過につれ腐食の影響を受けた部分が取り去られるため、次第に純エロージョンの損傷量に近付くことが

Fig. 3 Optical micrographs of eroded surface after 5 min exposure to cavitation in pure water (a) before testing, (b) after immersing in 10 wt% NaOH solution for 150 min at 40°C .

Fig. 4 Variation of IR spectra of resin surface (a) before testing, (b) after 300 min immersion in 10 wt% NaOH solution, (c) after removing corrosive products formed on the surface of (b).

Fig. 5 Progressive change of surface roughness of epoxy resin immersed in 10 wt% NaOH solution at 40°C, (a) before testing, (b) after 90 min immersion, (c) 180 min, (d) 300 min

わかる。次に、光学顕微鏡を用いてアルカリ水溶液中での予浸せきの有無による表面状態の違いを比較した。Fig. 3 は、各条件において5分間キャビテーション損傷を与えた時の損傷表面の顕微鏡写真である。予浸せきを行わず腐食の影響がない純水での損傷表面 (a) に比べ、あらかじめ腐食液中に浸せきを行った場合 (b) においては多数のき裂が生じている (このようなき裂は単純浸せきの場合には見られなかった)。このように、エロージョンに腐食が加わると材料が腐食の影響を受けき裂が生じやすくなり損傷量が増大することがわかる。

この原因を調べるために、全反射法 (ATR 法) による試験片表面の IR 分析を行った。その吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。この図からわかるように、浸せき前に見られた 1720 cm^{-1} のエステル結合のピーク^{1),5)} (a) がアルカリ水溶液中に浸せきを行った場合、(b) のように減少している。しかし、樹脂の表面層を約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 削って測定した結果、(c) のようにもとの樹脂と同様のピークが現れた。この結果を踏まえ試験片の腐食面を $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度研磨した後キャビテーション損傷を与えてみると、その損傷量および損傷状態は純エロージョンの場合と全く同様であった。また、Fig. 5 はアルカリ水溶液中に単純浸せきした場合の試験片の表面粗さの経時の変化を示すが、時間とともにわずかながら腐食の影響で表面の凹凸が増していくのがわかる。

以上の結果より、腐食環境下では高分子鎖の切断による欠陥や表面の荒れなどがエロージョンを促進すると考えられる。

3.3 コロージョンに及ぼすエロージョンの影響

エロージョンがコロージョンに及ぼす影響としては、まずエロージョンによる表面積の増加が挙げられる。キ

Fig. 6 Effect of apparent surface area and surface roughness of specimen on corrosion loss in 10 wt% NaOH solution at 40°C, (a) surface roughness of specimen used, (b) test results.

ャビテーション・エロージョン実験を行った後で、コロージョン実験をしたところエロージョンを与えた時間とともにコロージョン量が増加するのが確認され、表面の荒れの増大に伴う表面積の増加により腐食量が増すことが予想される。そこで、エメリー紙により表面粗さの異なる3種類の試験板を作り、これから種々の大きさの試験片を切り出し、キャビテーション・エロージョン・コロージョン試験と同一の環境条件下 (10 wt% NaOH 水溶液, 40°C) で3時間の静止浸せき実験を行った。その結果を Fig. 6 に示す。ここで、図 (b) 中の A, B, C は各々図 (a) に示すような粗さを有する試験片について得られた結果である。同図は大きさおよび粗さの程度がもっとも小さい試験片 (表面積 S^*) の損傷量 W^* を基準とし、試験片寸法から計算した見かけの表面積 (S) と損傷量 (W) の関係を示したものであるが、同一表面粗さの場合は見かけの表面積とともに腐食量が増加し、また見かけの表面積が同じ場合には表面粗さの増加とともに腐食量が増加することがわかる。したがって、エロージ

Table 1 Average damage rate of corrosion and erosion.

Amplitude (μm)	Corrosion rate R_c ($1 \times 10^{-3} \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{h}$)	Erosion rate R_E ($1 \times 10^{-3} \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{h}$)	R_E/R_c
25	7.8	5	0.6
30		16	2
40		39	5

Fig. 7 Effect of amplitude on weight loss and W_{EC} .

ンによる表面積の増大に伴い、腐食量が増加することが推察できる。

また、“表面反応型”とは言え、純コロージョン試験では材料表面に高粘度の腐食生成物を生ずることが観察された。ところが、振動試験片では腐食生成物は認められなかった。すなわち、振動により表面の腐食生成物が除去され、これが腐食を促進することも考えられるので、その影響を見るためにエロージョンの影響が無視できる流速域で回転棒実験を行った。その結果、表面に付着している腐食生成物は単純浸せぎに比べ、回転棒の方が量的に少なく、腐食量が多いことが認められた。このことから、振動試験片では振動により腐食生成物が除去され、それにより腐食量が増加することも考えられる。

3.4 相互作用に及ぼす影響因子

前節までで、エロージョンとコロージョンとの相互作用により、損傷量は各々単独の場合に比べ大となることを述べた。そこで、この相乗効果について検討してみる。

Fig. 8 SEM of specimen surface (a) central region, (b) circumferential region tested in pure water, and (c) central region, (d) circumferential region tested in 10 wt% NaOH solution at 40°C.

腐食環境下でエロージョンを生じるときの損傷量 W_t は純エロージョン損傷量 W_E (腐食が無視できる純水での損傷量) と純腐食量 W_C および見かけの両者の相互作用による相乗効果分 W_{EC} の和により

$$W_t = W_E + W_C + W_{EC} \quad (1)$$

となり、相乗効果 W_{EC} は

$$W_{EC} = W_t - (W_E + W_C) \quad (2)$$

で与えられる⁹⁾とする。この式を用いて W_{EC} を振幅に対してプロットしたのが Fig. 7 である。 W_{EC} は、振幅によって異なり、ある振幅で最大となる傾向を示している。これは Table 1 に示すように振幅が大きくなると、エロージョン損傷速度が腐食速度に比して相対的に大きくなり、損傷はエロージョンに支配されるためであると考えられる。一方、振幅が小さくなるとエロージョン効果が小さくなり、損傷量はおもに腐食に依存することになる。また、純水およびアルカリ水溶液中での損傷表面(試験時間: 5 時間)を走査型電子顕微鏡によって観察した結果を Fig. 8 に示す。前報でも述べたように損傷面は、試験片の中央部の損傷が激しい部分(以下損傷穴と称する)と荒れの激しい周辺部とに大別できる。損傷穴での損傷状態には、環境液の種類による大きな違いは見

Fig. 9 Effect of amplitude on damage area of central region (A) and circumferential region (B).

Fig. 10 Effect of concentration of an aqueous NaOH solution on W_{EC} .

られないが、周辺部ではかなり違いが認められ、とくに周辺部での腐食効果が大きいことがわかる。Fig. 9 に損傷穴の表面積（図中のA）および周辺部（図中のB）の面積を測定した結果を示す。周辺部の面積は 30 μm で最大となりこの振幅で W_{EC} は最大値を示すことになる。

しかし、環境液濃度の影響については Fig. 7 のような傾向とは異なり Fig. 10 に示すように W_{EC} は濃度とともに増加する傾向が認められた。

4. 損傷機構の考察

脆性的な材料である脂環式エポキシ樹脂のエロージョン損傷は基本的にはき裂の発生と進展により損傷が進行する。これに腐食が加わると、前節で明らかにしたように材料の表面での穴の生成やき裂の発生と進展が促進されるためにその損傷量も大きくなる。そこで、き裂について詳細に観察した結果、穴の底に生じたき裂は腐食環境下ではより長くかつ鋭くなる²⁾。読み取り顕微鏡を用い、損傷穴の底に発生したき裂のうち最大のものに注目

Fig. 11 Progressive change of crack length in pure water and an aqueous NaOH solution at 40°C.

Fig. 12 Effects of corrosion (a) and amplitude (b) on propagation rate of crack.

し、その長さを経時的に測定した結果を Fig. 11 に示すが、この図からき裂が周期的に速度を変えながら進展していく様子がうかがわれ、またき裂の進展速度は環境液の濃度の増加とともに増していくことがわかる。

腐食環境下におけるエロージョン損傷について、腐食液と常に接している材料表面にき裂が生じ、それに周期的に衝撃圧が作用すると考えて検討してみる。

エロージョンを代表するものとして振幅 A を、またコロージョンを代表するものとして W_c すなわち、300 分後のコロージョン損傷量を考えると、き裂進展速度は

$$dh/dt = f(A, W_c) \quad (3)$$

のように表せる。ここで、振幅一定のもとでは Fig. 12 (a) に示すように

$$dh/dt \propto (W_c)^{1/2} \quad (4)$$

になる関係が成立している。この図は、Fig. 11 のき裂進展が平均的には時間とともに直線的に増加して行くと見なし、その傾きすなわち、き裂の進展速度 dh/dt を 300 分後のコロージョン損傷量 W_c に対してプロットし

Fig. 13 Relation between total weight loss and crack length in an aqueous NaOH solution at 40°C.

Fig. 14 Relation between total weight loss and $AW_c^{1/2}$.

たものである。

また、濃度一定のもとでは、Fig. 12 (b) に示すように

$$\frac{dh}{dt} \propto A \quad (5)$$

の関係がある。(4) 及び (5) 式より (3) 式は

$$\frac{dh}{dt} \propto A \cdot (W_c)^{1/2} \quad (6)$$

となり、したがって、き裂の長さは

$$h \propto (A \cdot (W_c)^{1/2} \cdot t) \quad (7)$$

となる。ここで、また腐食環境下での全損傷量 W_t の経

時変化²⁾とき裂長さ h の経時変化 (Fig. 11) とから、 W_t と h の関係は Fig. 13 のようになり、 W_t はき裂の長さ h のほぼ 2 乗に比例する。したがって、(7) 式は

$$W_t \propto h^2 \propto ((A \cdot (W_c)^{1/2} \cdot t)^2) \quad (8)$$

となる。

そこで、 $t=300$ min において、 W_t を $A \cdot (W_c)^{1/2}$ に対してプロットしたのが Fig. 14 である。各条件における損傷量 W_t が $A \cdot (W_c)^{1/2}$ の 2 乗に比例し、(8) 式が成立しているのがわかる。

したがって、振幅 A および各環境下における純腐食量 W_c がわかればその環境下でのエロージョン損傷速度を予測することが可能となる。

5. 結 言

脂環式エポキシ樹脂を用いて腐食環境下でキャビテーション・エロージョン試験を行い、その損傷挙動について検討し、次の結果を得た。

1) エロージョンに及ぼすコロージョンの効果として、腐食により樹脂表面の荒れの増大や穴の生成のためき裂の発生や進展が促進され、常に腐食はエロージョン損傷量を増大させる。

2) コロージョンに及ぼすエロージョンの影響はエロージョンによる表面積の拡大、腐食生成物の除去など、損傷を増加させる効果を有する。

3) エロージョンとコロージョンとの相互作用による相乗効果 W_{EC} はエロージョンとコロージョンの相対的大きさ (環境液の濃度と振幅) に依存する。

4) 腐食環境下でのキャビテーション・エロージョンに対して簡単なモデルを考え、き裂の進展に基づき、損傷量を与える式を提出した。

文 献

- 1) 北條英光, 津田 健, 小笠原 強: 強化プラスチック, **34**, 49 (1988).
- 2) 北條英光, 津田 健, 金 東燮: 防食技術, **38**, 639 (1989).
- 3) S. Hogmark, A. Hammarsten & S. Sonderberg: Proc. 6th Int. Conf. Erosion by Liquid and Solid Impact, 37-1 (1983).
- 4) 松村昌信, 岡 良則: 防食技術, **31**, 67 (1982).
- 5) 小笠原 強, ビーナ・リジャール, 北條英光: 材料科学, **22**, 280 (1986).
- 6) 津田 健, 末沢慶忠: 化学工学論文集, **1**, 213 (1975).