研究論文

応力下におけるガラス強化プラスチックの腐食挙動

北 條 英 光*, 津 田 健**, 桑 原 諸 彰***

(1975 年 12 月 1 日受付)

Effect of Stress on Corrosion Behavior of Fiberglass
Reinforced Plastics in Chemical Environments

H. HOJO*, K. TSUDA** and M. KUWAHARA***

(Received December 1, 1975)

Numerous works concerning the chemical resistance of fiberglass plastics have been reported, while little information is available on the corrosion behavior under stressing. In this study, conventional immersion tests and creep-rupture tests in various chemical environments were made to correlate both test results and also to clarify the effects of stress and other factors on the corrosion behavior and the mechanism. The materials tested consisted of mainly a vinyl ester resin and E-glass chopped strand mat (G.C. 60 wt%). Corrosive environments used were H_2O and $NaCl$, HCl , H_2SO_4 and $NaOH$ solutions. As a result of testing, some correlations were found between immersion and creep-rupture tests, and two or three stage degradation mechanisms were recognized. However, the transition time (t_k) from the first degradation stage to the second one was remarkably affected by the stressing. Therefore, the effect is important from the designing points of view. To investigate the degradation mechanisms, weight measurements, scanning electron microscopy and infrared technique were further made. The first mechanism depends on the physical degradation by swelling and the hydrolysis of resin matrix. In the second mechanism, the degradation of the glass-resin interface becomes dominant. Then, t_k suggests the initiation of chemical degradation at the interface.

1. 緒 言

ガラス強化プラスチックは軽量高強度で、しかも耐食性に優れているため化学装置や公害防止機器の材料としても広く使用されている。本材料の耐食性に関しては、これまでにかなり多くの報告¹⁻⁵⁾がなされているが、こ

れらは無負荷の浸漬試験により行なわれたものがほとんどである。しかしながら、応力下で長時間連続して使用される化学装置などの場合には、浸漬試験だけでは不十分であり、とくに負荷の影響を明らかにすることが設計上重要と考えられる。このような実用上問題となる応力下での腐食挙動に関しては、水の場合を除いてはあまり研究がなされておらず⁶⁻⁸⁾、その劣化機構や寿命の推定などにはまだ多くの問題がある。

そこで、本文では、応力下における FRP の腐食挙動を明らかにするために、無機薬品中でのクリープ破断試験を行ない、通常行なわれる浸漬試験結果との相関関係を明らかにするとともに、環境液体の種類、濃度、応力の影響、さらにはその腐食劣化機構を検討するために行った結果について報告する。

*** 東京工業大学工学部化学工学科 (152 目黒区大岡山 2-12-1)

* 助教授 Associate Professor, ** 研究助手 Research Assistant.

Dept. of Chem. Engin., Tokyo Inst. of Technol., Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

*** 三菱油化(株) (510 四日市市東邦町1) Mitsubishi Petrochem. Co., Ltd., 1, Tohocho, Yokkaichi 510, Japan

2. 試験材料および実験方法

2.1 試験材料

実験に使用した材料は主としてEガラスマットで強化されたビニルエステル（ガラス含有率 60%）である。マトリックスとしてはビニルエステル樹脂（Derakane 470-45）⁹⁾以外にも、比較のため一般用およびビスフェノールタイプの樹脂も使用した。成形は積層および脱泡後室温でプレス成形し 24 hr 放置した後、80°C で 20 分後硬化を行ない板を作製した。

成形板より採取した引張試験片の形状は ASTM D638 に準拠した（Fig. 1 参照，全長 224 mm，平行部長さ 58 mm，平行部幅 10 mm，厚さ 2 mm）。各試験片とも，ASTM D618 に従い 50°C で 48 時間前処理を行なった後実験に供した。

2.2 浸漬試験

前処理を行なった引張試験片を秤量した後環境液体を入れた 2l の広口ビンに浸漬し，これを恒温水槽中で一定温度（50°C）に保持した。ある一定時間後に取り出し，流水で洗浄し，ろ紙で軽く表面をぬぐい 1 時間放置後重量を測定して重量変化を求めた。また，室温において引張速度 5 mm/min で引張試験を行ない引張強さを測定した。

2.3 引張クリーブ破断試験

試験片は Fig. 1 に示すようにガラス管にゴム栓により固定し，これを Fig. 2 に示すように金属用定荷重引張クリーブ試験機に設置された恒温試験槽にセットした。環境液体は外部に設置したタンクから流量 1cc/min の割合で流し，試験槽内で十分予熱し試験温度になってからガラス管に流入し上部からオーバーフローして外部に流出するようにしてある。

浸漬試験，クリーブ破断試験ともに試験温度は 50°C とし，使用した環境液体は主として H₂O（イオン交換水）および NaCl, HCl, NaOH の 10% 水溶液で，NaOH については，1~10% に濃度を変えた。なお，比較のため空気中でのクリーブ破断試験も行なった。

このほか，劣化機構の検討のため，全有機炭素分析計，赤外分光光度計による測定および走査電子顕微鏡による破面観察を行なった。

3. 浸漬試験結果

3.1 重量変化と樹脂の劣化

ビニルエステル樹脂のみを環境液に浸漬した際の重量変化を Fig. 3 に，また FRP の重量変化を Fig. 4 に

Fig. 1 Test specimen and vessel.

Fig. 2 Testing chamber.

示す。

Fig. 3 に示す樹脂の浸漬ではいずれの環境液においても重量の増加が見られ，浸漬初期では浸漬時間の 1/2 乗に比例することから Fick 型の拡散により液が浸入し重量増加を示すことがわかる。FRP の場合は樹脂のみの場合に比べ重量変化が激しいが全般的な傾向としては一致している。H₂O, NaCl 10% の場合は樹脂のみの場合とほぼ同じ挙動を示すが NaOH 10% の場合はある時間から重量増加の割合が急激に増す傾向にある。また HCl や H₂SO₄ 10% においては逆にかなりの重量減少を示す。これは樹脂が液中に溶出するためである。Fig. 5 に樹脂のみを浸漬した場合の液中の全有機炭素量を全

有機炭素分析計により測定した結果を示すが、HCl や NaOH では明らかに何らかの形で炭素が溶け出ていることがわかる。また H_2O においては溶出する炭素量はほとんどない。

以上の結果から、 H_2O では液は浸入するのみであるが、HCl や NaOH では液が浸入し一方では何らかの形で樹脂が溶出していることになる。このように酸やアルカリにおいて溶出するのは樹脂が加水分解されるためと考えられる。そこで樹脂の加水分解について、赤外分光光度計 (IR) を用いて検討を行なった。得られた赤外吸収スペクトルの一例を Fig. 6 に示すが、ここで 1600 cm^{-1} (A) に見られる吸収はベンゼン環によるもので、 1718 cm^{-1} (B) のものはエステル基、また 1580 cm^{-1} (C) のものはカルボキシレートによるものである。ベンゼン環の切断は生じないと考えられるから、この吸収を基準にして考えると、NaOH に長時間浸漬した樹脂では、エステル基が減少し、逆にカルボキシレートが増加するのがわかる。そこで、まず表面反射型の IR を用い、表面近傍のエステルピークの経時変化を求めたのが Fig. 7 である。すべての環境液でエステル基が減少し、とくに NaOH

はカルボキシレートによるものである。ベンゼン環の切断は生じないと考えられるから、この吸収を基準にして考えると、NaOH に長時間浸漬した樹脂では、エステル基が減少し、逆にカルボキシレートが増加するのがわかる。そこで、まず表面反射型の IR を用い、表面近傍のエステルピークの経時変化を求めたのが Fig. 7 である。すべての環境液でエステル基が減少し、とくに NaOH

Fig. 3 Percentage change in weight for vinyl ester resin when immersed in various environments (50°C).

Fig. 4 Percentage change in weight for FRP specimen when immersed in various environments.

Fig. 5 Amount of dissolved organic carbon in various environments.

Fig. 6 Infrared spectrum of vinyl ester resin before and after immersion test.

10%ではかなりの減少が認められる。つぎに、試験片の深さ方向の変化を表面から数十 μ ずつけずりながらKBr法により測定した結果が Fig. 8 である。いずれの環境液においても、エステル基が減少し、一方カルボキシレートが増加することがわかる。この結果より、Fig. 8 の

Fig. 7 Change of ester peak in infrared spectrum for various environments.

右下に示したのが本実験で使用した樹脂の構造式であるが、この中で破線の部分が加水分解により切断されることがわかる。

3.2 浸漬による強度劣化

浸漬後の引張強度保持率と浸漬時間の関係を片対数でプロットすると、Fig. 9 に示すように H_2O では本実験範囲内では1本の直線で示され、酸やアルカリにおいてはある時間からその傾きが急激に大きくなる2本の直線で示される。いま、浸漬初期に見られる傾きの小さな期間を第1劣化域、傾きが急激に大きくなる期間を第2劣化域としておく。引張強さを σ 、浸漬時間を t とすると各領域とも

$$\sigma = A - B \log t \quad (1)$$

で表わすことができる。なお、Fig. 9 には破線で NaOH 10%における一般用およびビスフェノール型のポリエステル樹脂をマトリックスとした場合の結果を示す。また、他の環境下における第1劣化域のAの値を Table 1 に示すが、これらの結果より浸漬試験からはビニルエステル樹脂が最も耐食性に優れているのがわかる。

4. クリープ破断特性

浸漬試験の結果、最も少ない強度劣化を示したガラス強化ビニルエステルについて、環境液体中でのクリープ破断試験を行なった。その結果を Fig. 10 に示すが、この場合も σ を負荷応力、 t を破断時間とすれば浸漬試験の場合と同様式(1)が成立する。また、ある時間からその傾きが急激に大きくなり、浸漬の場合の第1、第2劣化

Fig. 8 Changes in ester and carboxyrate peak ratio after immersion of 1027 hours vs. specimen depth.

Fig. 9 Reduction of tensile strength with immersion test at 50°C.

Table 1 Values of A in Eq. (1) for various types of resins.

	Vinyl ester type	Bisphenol type	General type
H ₂ O	94	74	94
NaOH 10%	80	43	—
HCl 10%	80	65	—
H ₂ SO ₄ 10%	80	58	—

Fig. 10 Stress-rupture curves of FRP in various environments at 50°C.

域に相当する劣化機構が存在することがわかる。H₂O, NaCl 10% では、浸漬の場合と同様第1劣化域のみで、劣化の度合はわずかである。NaOH 10% では、初期における劣化の度合は H₂O 等の場合と同じであるが、ある時間からその傾きが急激に増大する。クリープの場合、浸漬実験の場合と異なるのは、液に接している時間が長くなる（荷重が小さくなる）と、再び傾きが小さくなる第3の劣化機構が現われることである。このことは HCl においてより顕著に見られる。すなわち、HCl では劣化の度合が激しく、ごく短時間のうちに第2の機構が現われ0.5時間程度から第3劣化域へ移行する。

NaOH では濃度を 1~10% に変えて実験を行なっているが、濃度の影響は第1劣化域から第2劣化域への移行する時間に顕著に現われている。この時間と濃度との関係を示したのが Fig. 11 で、この結果から移行する時間 t_k と濃度 C の間には、

$$\log t_k = -\log C + 1 \quad (2)$$

$$\text{あるいは} \quad t_k = 10/C \quad (3)$$

の関係が成立する。

5. 浸漬試験とクリープ破断試験との相関性

Fig. 9 と Fig. 10 に示すように浸漬試験とクリープ

Fig. 11 Transition time of stress rupture curve vs. concentration of NaOH aqueous solution.

破断試験における応力と時間の間には、いずれも式(1)が成立し二つあるいは三つの劣化機構が観察された。ここで、両者を比較するために、縦軸を空気中での引張強度に対する比で表わし一つのグラフにまとめたのが Fig. 12 であり、実線が浸漬、破線がクリープ破断試験の結果を示す。これを見ると、 H_2O では負荷が加わり強度が低

下している。一方 NaOH, HCl では第1劣化域では負荷の影響はほとんど見られないが、第2劣化域へ移行する時間が負荷により大幅に短縮されるのがわかる。したがって実際に FRP を使用する場合には、この t_k を予測することが重要となろう。また、いずれの試験法においても各領域の直線の傾きは HCl の浸漬の場合を除くとほぼ一致することから、両試験法における劣化機構は各劣化域で本質的には同じであると考えられる。すなわち、二つの試験法において各領域での A, B の値を求めると Table 2 のようになる(添字 1, 2 はそれぞれ第1および第2劣化域を示す)。 A_1 の値は劣化の比較的小さい H_2O では負荷により低下するが、劣化の激しい液では両試験法で差はない。また B_1 の値は液の種類によらずほぼ等しい値を示す。さらに B_2 の値は HCl 10% の場合を除きほぼ同一の値を示している。このことから、 A_1 は樹脂と環境液によって決まり、 B_1 は樹脂のみによって決まる材料定数であるといえる。また負荷の影響は、 A_1 および B_2 に現われるといえる。

Fig. 12 Correlation between immersion test and creep-rupture test.

Table 2 Values of A and B in Eq. (1) for various environments.

	Creep-rupture test			Immersion test		
	A_1	B_1	B_2	A_1	B_1	B_2
H_2O	80	7	—	94	7	—
NaCl 10%	80	7	—	—	—	—
NaOH 2%	80	7	26	80	6	27
NaOH 10%	80	7	26	80	6	27
HCl 10%	—	—	28	80	6	50
H_2SO_4 10%	—	—	—	80	6	50

Fig. 13 Stress-rupture curve of vinyl ester resin in various environments at 50°C.

Fig. 14 Scanning electronmicrographs of glass fiber in fractured surface.

5. 劣化機構の検討

応力下における FRP の環境中での劣化に対し、三つの劣化域が存在することを示したが、以下各劣化域における劣化機構について検討する。

Fig. 13 にビニルエステル樹脂のみの3種の環境液中でのクリープ破断試験の結果を示すが、比較的短時間内では液の違いによる劣化の度合の差はほとんど認められず Fig. 10 の第1劣化域の挙動と一致する。したがって、第1劣化域は樹脂のみの劣化、すなわち、液の浸入による膨潤などの物理的劣化および加水分解による化学劣化が支配的な領域と考えられる。そのうちでもとくに、Fig. 5 あるいは Fig. 7 に示すように液により加水分解の程度がかなり異なるにもかかわらず、液の違いに

よる劣化の度合がほとんど変わらないことから、液の浸入による物理的劣化がより支配的であると推察される。荷重を負担しているのはガラス繊維であるため樹脂が劣化しても強度低下は比較的少なく、第1劣化域における直線の傾きはそれほど大きくない。これに対し、第2劣化域では Fig. 9 や Fig. 10 に見られるように第1域にくらべ直線の傾きが急激に大きくなる。これは活性化体積の変化すなわち力の伝達に関与する部分が劣化したためと考えられる。また Fig. 4 に見られるように浸漬量が急激に増す期間と対応することなどから、この領域はガラスと樹脂の界面が劣化する領域と考えられる。この点を確認するために、走査型の電子顕微鏡により試験片の破断部におけるガラス繊維表面を観察した。Fig. 14(a) に浸漬試験の場合、Fig. 14(b) にクリープ破断試験の場

合の結果を示す。浸漬、クリーブ破断の両者とも、第2劣化域で破断したガラス繊維の表面は、第1劣化域の場合にくらべて付着している樹脂量が少なく、明らかにガラス繊維と樹脂の界面の劣化を示している。また Fig. 14(b) の HCl 10% の場合には、とくに繊維そのものにもクラックが観察され、界面および繊維の劣化が認められる。Fig. 12 において第2劣化域の傾きが、HCl の場合のみ大であるのは、この電顕写真の結果から推察すると、界面およびガラス繊維の劣化が同時に進行しより脆化するためと考えられる。最後に HCl および NaOH で見られた第3劣化域であるが、この場合は、液への浸漬時間が長いいため劣化がかなりの程度まで進行していると思われ、荷重が小さいため樹脂の果たす役割も大きくなり、再び樹脂の劣化の影響が現われてくる領域と考えられる。その結果、直線の傾きも第1劣化域のものに近い値を示している。

6. 結 言

環境液体下における FRP のクリーブ破断試験および浸漬試験を行なった。その結果、両試験とも応力と時間の対数の間には直線関係が成立し、各直線域に対応して第1、第2および第3の三つの劣化機構が存在することを示した。

浸漬による重量変化、赤外分光光度計あるいは走査電顕などによる検討から、第1の劣化機構は液の浸入による物理的劣化あるいは加水分解による劣化が、また第2の劣化機構は樹脂と界面の劣化が支配的であることを明

らかにした。

クリーブ破断試験と浸漬試験の間には相関性が存在するが、負荷の影響により第1から第2劣化域へ移行する時間がかかなり短縮され、実際の使用にあたっては、浸漬試験のみでは不十分であり、この移行時間(t_k)の予知が重要であることを指摘した。

付記：本研究を行なうにあたり、試料を提供くださった中国工業部に謝意を表する。また実験に協力された小山充彦、片岡正樹両君の労を感謝する。

参 考 文 献

- 1) R.E. Heitman & R.S. Lindstrom : *Proc. 19th Ann. Tech. Conf. RP/Comp. Div.*, SPI, 4-F (1964).
- 2) P.J. Trent, D.L. Edwards & P. Von Bramer : *Mod. Plast.*, 43, 8 (1966), 172-182.
- 3) R.F. Regester : *Corrosion*, 25, 4 (1969), 157-167.
- 4) H.E. Atkinson : *Mech. Eng.*, 84, 6 (1969), 62-65.
- 5) T.R. Bott & A.J. Barker : *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 47 (1969), T188-193.
- 6) D.J. Steel : *Trans. J. Plast. Inst.*, 33, 10 (1963), 161-167.
- 7) B.D. Raffel : *Proc. 23rd Ann. Tech. Conf. RP/Comp. Div.*, SPI, 4-B (1970).
- 8) O. Ishai & A. Mazor : *Rheologica Acta.*, 13, 3 (1974), 381-394.
- 9) C.M. Vettters : *Proc. 25th Ann. Tech. Conf. RP/Comp. Div.*, SPI, 4-B (1970).