

アルカリ環境下におけるガラス繊維強化 プラスチックロッドの耐久性評価

勝木 太¹・魚本健人²

¹正会員 工修 東急建設(株) 技術本部 土木技術部 (〒150 東京都渋谷区渋谷1-15-21)

²正会員 工博 東京大学生産技術研究所 第5部 教授

本研究では、アルカリによるガラス繊維強化プラスチック(GFRP)ロッドの劣化メカニズムを明らかにするために、水酸化ナトリウム(NaOH)溶液による劣化促進試験を実施し、ロッド内部へのNaの浸透を電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて確認した。また、浸漬したロッドの静的引張試験を実施し、強度変化についても明らかにした。その結果、ロッド内部へのNaの浸透が確認され、高温・高濃度条件で浸漬したロッドは強度低下を生じることが分かった。特に、アルカリの浸透については、その浸透速度を拡散律速理論によって評価し、マクロ的ではあるが、劣化したロッド強度低下を定量的に推定した。

Key Words: GFRP, alkali, penetration, diffusion, quantitatively, tensile, strength

1. はじめに

コンクリート用補強材として用いられるガラス繊維強化プラスチック(以下、GFRPと略称)ロッドは、鋼材のような塩分による腐食を生じないことからコンクリート構造物の耐久性を著しく増加させる補強材料として期待されている。しかし、GFRPロッドはガラス繊維と樹脂の複合材料であることから、アルカリ等による化学的要因によって劣化する可能性もあり、必ずしも半永久的な構造材料として保証されているわけではない。

GFRPロッドが受ける化学的要因は、適用方法を考慮すると2点挙げられる。一つは、コンクリート中に配置した場合、長期的に高アルカリ環境に曝される。特に、海洋環境等において湿潤状態となることの多いコンクリート部材については、コンクリート中の水分が増加し、塩基が解離するためアルカリ度が高くなり、環境条件はさらに厳しくなる。もう一つは、アウトケーブル等の露出状態で使用する場合、酸性雨または排気ガス等の酸の影響を受けることである。このように化学的悪影響を受けることを考えると、コンクリート構造物を設計する上で、補強材であるGFRPロッドの耐化学薬品性を明らかにしておくことは非常に重要なことである。

現在、GFRPロッドの耐アルカリ性については、貴重な研究がなされ、アルカリ環境下においてロッドの力学的特性が著しく低下することが報告されている¹⁾。しかし、これらに関するデータ数は未だ少ないために、アルカリによる劣化のメカニズムを把握し、定量的に劣化の

進行を評価した報告はほとんどない。このため、劣化促進試験の結果から実際の環境における材料の劣化を正しく予測できないのが現状である¹⁾。

そこで筆者らは、GFRPロッドに使用されるガラス繊維自身の耐アルカリ性に注目し、アルカリによるガラス繊維の劣化メカニズムについて明らかにした²⁾。筆者らはこの段階で、アルカリによるGFRPロッドの力学的特性の低下が、ガラス繊維自身の耐アルカリ性不足に起因すると考えた。しかし、一般的にGFRPロッド内のガラス繊維は、マトリックスである樹脂によって保護されるため、ロッド内のガラス繊維がアルカリの影響を受けて劣化する可能性は非常に低いと考えられている¹⁾。

したがって本研究では、アルカリによるGFRPロッドの強度低下の原因を明らかにすることを目的とし、以下の項目について考察を加えた。

1) ロッド内へのアルカリの浸透を確認するために、劣化促進させたロッド断面のアルカリ分布状態を、電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて測定した。

2) 走査電子顕微鏡(SEM)を用いて劣化促進させたロッド内のガラス繊維の性状を確認した。

3) 拡散律速理論を用いて、アルカリによって劣化したGFRPロッドの強度低下をマクロ的ではあるが定量的に評価する手法を提案した。

2. 実験概要

図-1にGFRPロッドの浸漬試験本体を示す³⁾。本体

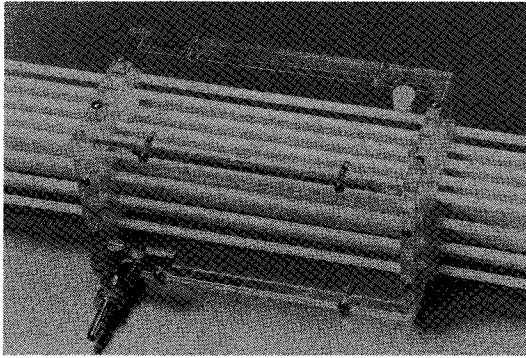


図-1 耐アルカリ性試験装置

表-1 GFRP ロッドの材料特性と養生条件

繊維の種類	Tガラス	溶液の種類	NaOH
マトリックス	ビニルエステル樹脂	濃度(mol/l)	1.0
直径(mm)	6.0	温度(°C)	40, 60
強度(MPa)	1640	養生期間(day)	7, 30, 60, 90, 120

表-2 T ガラス繊維の化学組成一覧

ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
0.8	65.1	23.9	.108	.296	9.74	.084

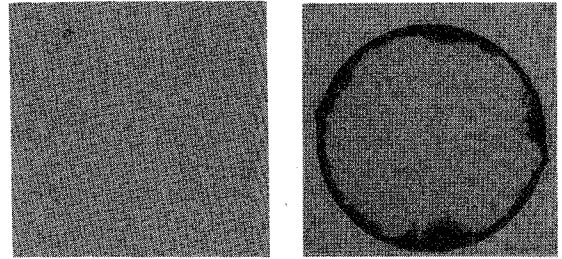
表-3 T ガラス繊維およびマトリックスの材料特性

	引張強度(MPa)	弾性係数(MPa)	破断時伸び率(%)
Tガラス繊維	2510	85510	---
マトリックス樹脂	86	3300	5.1

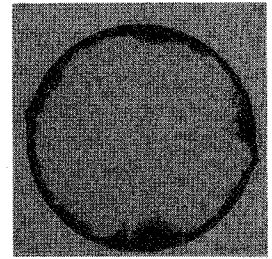
の寸法は10×10×20 cmで、1ケースで20本のロッドの浸漬試験が可能である。本体には耐化学薬品性に優れているアクリル板を使用し、ロッドおよびアルカリ溶液挿入口にはシリコン栓を利用して密閉した。また、ロッドの浸漬は静的引張試験において引張区間(20 cm)となる部分のみとし、定着部分(10 cm×2)はアルカリの影響を受けないようにした。

表-1にGFRPロッドの材料特性および養生条件を示す。表中の引張強度は、西村⁴⁾によって100本試験を行った結果の平均値である。浸漬試験においては、コンクリート中に存在する塩基および濃度(0.05 N程度)条件で試験するのがより現実的だが、本研究においては、アルカリによるGFRPロッドの劣化を促進させるために、水酸化ナトリウム溶液(1 N)を使用した。

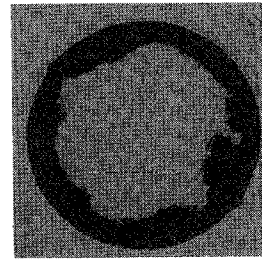
GFRPロッドに使用した繊維はTガラス繊維である。また、マトリックスには、複合されるTガラス繊維の伸び量を考慮して、ビス系ビニルエステル樹脂を使用している。表-2にTガラス繊維の組成一覧を、また、表-3



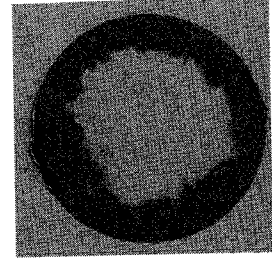
(浸漬前)



(浸漬 7日)



(浸漬 30日)



(浸漬 120日)

図-2 GFRP ロッド断面のNa分布測定結果

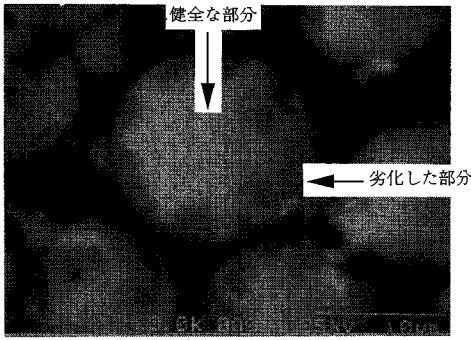
にはTガラス繊維およびマトリックスの材料特性を示す。

供試体は、所要日数経過後アルカリ溶液から取り出し、蒸留水で洗浄後1日間デシケータの中で乾燥させた。また、静的引張試験は変位制御型オートグラフ(10 tf)で行い、クロスヘッドスピードは5.0 mm/minとした。なお、ロッドの定着部分には保護被膜を施し、定着具は小林一輔⁵⁾によって開発された2つ割りチャックを使用した。

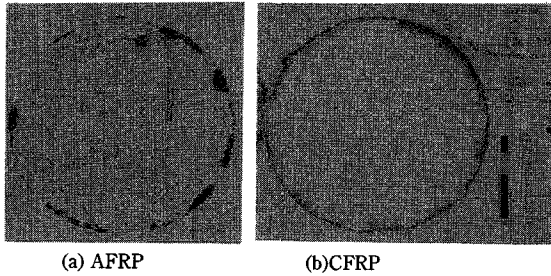
3. GFRP ロッドに及ぼすアルカリの影響

(1) EPMAによる観察

図-2には、EPMAを用いて、浸漬前および温度40°CのNaOH溶液に7~120日間浸漬したGFRPロッド断面内のNaを測定した結果を示す。図中の黒い部分がNaのカウント領域である。図中の浸漬前の測定結果より、ロッド断面には全くNaがカウントされておらず、ロッド内にはNaが存在していないことが分かる。しかし、NaOH溶液に浸漬したロッド断面の測定結果においてはNaがカウントされていることから、EPMAによって測定されたNaは明らかに外部より浸透したものであることが分かる。さらに、浸漬したロッドのNaカウント領域は浸漬日数が増加するにしたがいロッドの内部方向へ拡大していることが確認される。以上のことから、本実験に使用したロッドは、表面の樹脂層およびロッド内部の繊維間の樹脂厚が非常に薄くアルカリに対して完全



図一三 Na 浸透部分のガラス繊維 (3000 倍)



図一四 AFRP および CFRP ロッドの Na 分布測定結果

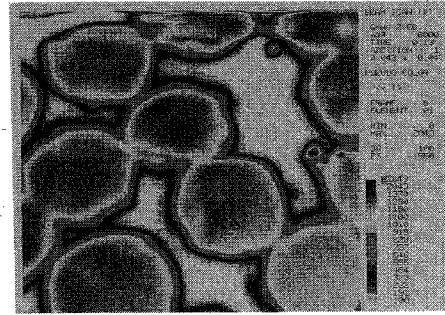
な保護材の役割を果たすことができないことが分かった。

(2) SEM による観察

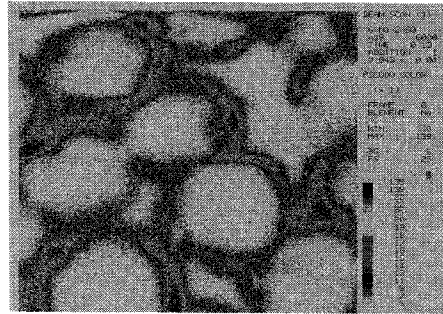
図一三には EPMA で Na がカウントされた領域 (Na 浸透部分) に存在するガラス繊維を, SEM によって観察した結果を示す。健全なガラス繊維断面は, きれいな円形を成しているが²⁾, アルカリ溶液に浸漬したロッド内のガラス繊維は明らかに浸食されマトリックスとの付着切れを生じていることが確認される。以上のことから, ロッド内のガラス繊維は, 外部から浸透したアルカリによって浸食されることは明らかであり, アルカリ溶液に浸漬した GFRP ロッドの力学的特性の低下は, 少なくともガラス繊維の劣化に起因すると考えられる。

(3) アルカリ浸透のミクロ的観察

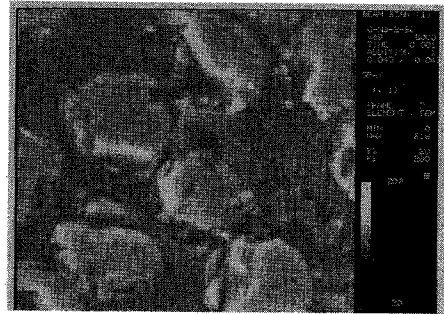
GFRP ロッド内へアルカリが浸透することは上述した。では, ロッド内へアルカリはどのように浸透するのか, 興味があるところである。そこで筆者らは, まず, GFRP ロッドと同様に他の繊維を用いたロッドにもアルカリの浸透が起こるかを確認するために, 温度 40℃ で 2N の NaOH 溶液に 60 日間浸漬したアラミド繊維強化プラスチック (AFRP) ロッドおよび炭素繊維強化プラスチック (CFRP) ロッドの 2 種類について同じように Na の測定を行った (図一四参照)。ただし, マトリック



(a) Al 分析



(b) Na 分析

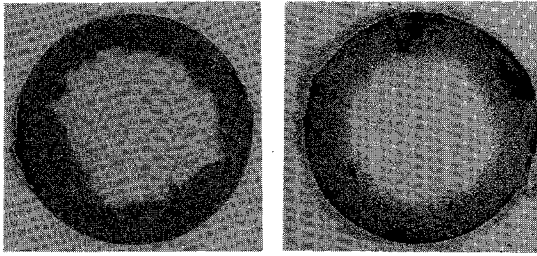


(c) 測定部分の SEM 像

図一五 GFRP ロッドの劣化部分のマイクロ分析

ス樹脂は同じビニールエステルである。図一四より, AFRP および CFRP ロッドは, GFRP ロッドの浸漬に使用した 2 倍のアルカリ濃度で劣化促進させたにも関わらず, GFRP ロッドと比べ, 両者とも Na の浸透量が非常に少ないことが確認された。ただし, AFRP ロッドについては, 表層部に多少 Na の分布が確認される。これは, Na の浸透が, ロッド中の繊維の耐アルカリ性不足に起因すると考えると, アラミド繊維の耐アルカリ性は炭素繊維よりもやや劣ることから⁵⁾, Na が AFRP ロッド表面に確認されたと推測される。以上のことから, FRP ロッドの耐アルカリ性はロッド中の繊維の耐アルカリ性に大きく左右されることが明らかとなった。

次に, GFRP ロッド中のガラス繊維の劣化進行を把握



(a) 温度 40 °C 120 日浸漬 (b) 温度 60 °C 60 日浸漬

図一6 温度の影響による浸透速度

するため、ロッド内部の Na 分布状態を微視的に観察した。図一5 (a), (b)には GFRP ロッド断面で Na がカウントされた部分を拡大し、ミクロ的に Al および Na を分析した結果を示す。また(c)には測定部分の SEM 像を示す。ここに示す SEM 像から、図一3と同様にロッド中のガラス繊維がアルカリによって浸食を受けていることが確認される。これは図中(a)の劣化した部分の Al カウント数が繊維中心部よりも少ないことから判断できる。すなわち、Al のカウント数が少ないことは、ガラス繊維中の Al が溶出していることを意図しており、明らかにその部分の分子構造が破壊されて劣化している。また(b)において Na は繊維が劣化した部分に多く存在し、樹脂層にはほとんど Na が分布していない。さらに、ガラス繊維の劣化は界面に近い部分に起こっており、繊維内部まで劣化は進行していない。したがって Na は繊維と樹脂の界面に生じた拡散能力の高い劣化層を通して内部に浸透したと考えられる。

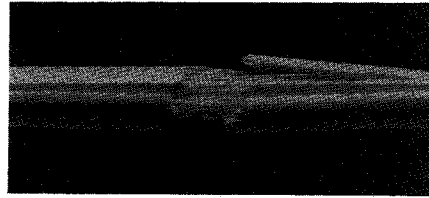
一般に、ガラス繊維の分子構造は OH 基によって破壊される。したがって、ロッド中のガラス繊維が劣化していることを考えると、明らかに外部から OH 基が浸透しガラス繊維を浸食している。しかし、この現象を EPMA を用いて視覚的にとらえることができない。そこで我々は、OH 基と Na は水分子と同時にロッド内に浸透したと考え、Na の浸透を OH 基の浸透に置き換えて評価した。したがって、本論文では、ロッド内部に浸透した Na の分布領域を、OH 基の浸透領域と仮定し、ガラス繊維が劣化している層として取り扱った。

(4) 環境温度がアルカリの浸透速度に与える影響

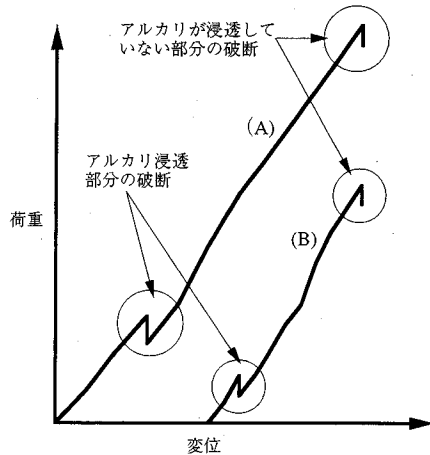
図一6 (a), (b)にそれぞれ温度 40 °C および 60 °C で劣化促進させた GFRP ロッド断面の Na 分布測定結果を示す。温度 60 °C で 60 日間浸漬したロッドの Na 浸透距離 (図中(b))は、温度 40 °C で 120 日間浸漬したロッドの Na 浸透距離 (図中(a))とほぼ等しく、温度が高いほどアルカリの浸透が早いことが分かる。すなわち、ロッド内への Na 浸透速度は温度の影響により変化することが分かる。

表一4 静的引張試験結果

温度	浸漬日数(day)	7	30	60	90	120
40°C	破断強度(MPa)	1260	910	-	560	480
	標準偏差(MPa)	82	157	-	163	94
60°C	破断強度(MPa)	-	664	577	-	-
	標準偏差(MPa)	-	88	51	-	-



図一7 GFRP ロッドの破断状況



図一8 荷重一変位曲線の一例

4. 静的引張試験結果

表一4に静的引張試験結果を示す。表中に示す浸漬日数ごとの実験値は、試験本数 20 本の平均値である。表より NaOH 溶液に浸漬した GFRP ロッドは明らかに強度低下を起こし、また、浸漬日数が増加するにしたがいその強度低下率は増加していることが確認される。

ここで、図一7に40°Cで、90日間浸漬したロッドの破断状況を示す。また、図一8には静的引張試験における荷重と変位の関係の一例を示すが、図中には Na の浸透量が少ないもの(A)と浸透量が多いもの(B)の2種類示した。図中に示す荷重一変位曲線は、両者とも載荷荷重の低い段階で一旦荷重の低下が起り、その後再度荷重が付加され破断に至ることが認められる。また、載荷荷重の低い段階で低下する荷重のポイントは、浸透量が増加するにしたがい低下していく。これは、浸透時間が長いほど Na 浸透領域のダメージが大きいことに起因する

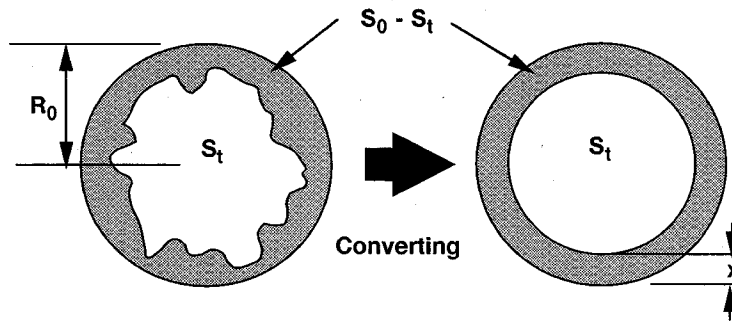


図-9 浸透領域の単純モデル化

と考えられる。したがって、載荷荷重の低い段階で低下する荷重のポイントは、ロッドが破断する前に必ず起こることから、浸漬したロッドの破断強度において、劣化した部分 (Na の浸透部分) は引張荷重を負担しないと考えることにした。

一方、図-7 より、劣化促進された GFRP ロッドの破壊形式は表層部と内部とは異なることが確認される。すなわち、アルカリが浸透した部分のガラス繊維は劣化しており、載荷荷重の早い段階で局所的に破断したと考えられる。ところが、アルカリが浸透していない部分においては、ガラス繊維が健全であるため、浸漬前の破断性状⁹⁾と同じ「ほうき状」に破断したと考えられる。

以上のことから、アルカリによって劣化促進を受けた GFRP ロッドは、まずアルカリの影響を受けた部分の破断が先行し、その後アルカリの影響を受けていない部分の破断によって最終破断に至ると考えられる。

したがって、アルカリによって劣化した GFRP ロッドの最終破断強度はアルカリの影響を受けていない部分のみによって評価することにした。

5. 劣化した GFRP ロッドの強度低下予測

本章では、GFRP ロッドの耐アルカリ性の一指標としてロッドの引張強度を取り上げ、アルカリ溶液に浸漬した GFRP ロッドの経時的な引張強度の低下量を定式化することを目的とした。

3 および 4 章の結果を基に、劣化した GFRP ロッドの強度低下を予測するための計算手法を提案する。劣化したロッドの破断強度は、アルカリの影響を受けていない健全な部分によってのみ評価されることから、ロッド断面への経時的なアルカリの浸透を予測し、アルカリの影響を受けていない部分の面積を推定すれば、マクロ的ではあるが定式化できると考えられる。そこで筆者らは、ロッド内への Na の浸透を一種の拡散現象と考えフィックの拡散方程式を簡略化した一次元モデル式 (1) を利用し、ロッド内への Na の浸透を予測した。

式 (1) 中の拡散係数 k は、図-2 (温度 40 °C) および図-6 (温度 60 °C) で Na がカウントされていない部分の面積を図-9 に示すように単純な円の面積に換算して半径を算出し、式 (1) を用いて求めた。ここでは、求められた円の半径 (アルカリの影響を受けていない部分) からロッドの半径 (3.0 mm) を差し引いた値を Na の浸透距離 x とする。このようにして求められた拡散係数は、温度 40 °C で $2.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hrs}$ 、温度 60 °C で $7.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hrs}$ である。

$$x = \sqrt{2 \cdot k \cdot C \cdot t} \quad (1)$$

ただし、 x 、 t および C は、それぞれ一次元浸透距離 (cm)、浸漬時間 (hrs) およびアルカリ濃度 (N) である。また、 k は拡散係数 (cm^2/hrs) である。

次に、アルカリ溶液に浸漬した GFRP ロッドの破断強度を求めるための予測式を導くことにするが、以下の 2 つの仮定条件のもとで行うものとする。

1) ロッドの最終破断強度は、Na が浸透していない部分の強度のみで評価する。すなわち、Na が浸透している部分の強度は無視する。

2) Na が浸透していない部分の強度は、浸漬前のロッドの強度と同等である。

仮定条件 1)、2) より、

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{P_0}{S_0} = \frac{P_t}{S_t} \\ \therefore P_t &= S_t \cdot \sigma_0 \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、

σ_0, σ_t : 浸漬前および浸漬日数 t 日のロッド強度 (MPa)

P_0, P_t : 浸漬前および浸漬日数 t 日の破断荷重 (kN)

S_0 : ロッド断面積 (cm^2)

S_t : アルカリが浸透していない部分の面積 (cm^2)

$$\begin{aligned} \sigma_t &= \frac{P_t}{S_0} \\ &= \sigma_0 \cdot \frac{S_t}{S_0} \end{aligned}$$

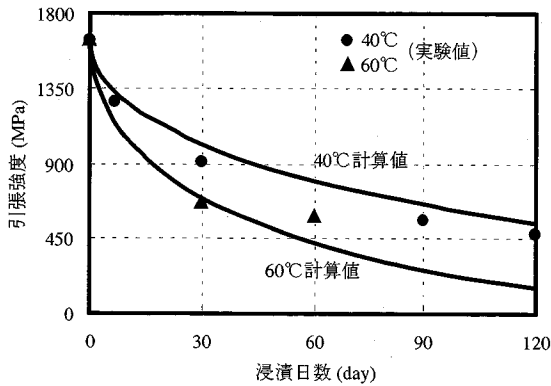


図-10 引張試験結果

$$= \sigma_0 \cdot \frac{\pi \cdot (R_0 - x)^2}{\pi \cdot R_0^2} \quad (3)$$

したがって、式(3)に式(1)を代入すると式(4)を得ることができる。

$$\sigma_t = \left(1 - \frac{\sqrt{2 \cdot k \cdot C \cdot t}}{R_0}\right)^2 \cdot \sigma_0 \quad (4)$$

ただし、 R_0 はロッドの半径(=3 mm)である。

図-10にロッドの破断強度と浸漬日数の関係を示す。図中の実験値は表-3より、また、計算値は式(4)を用いて計算した結果である。ただし、温度40°Cおよび60°Cにおける拡散係数 k は、図-9に示すモデルで計算された値を用いた。また、アルカリ濃度 C は1.0 Nとした。図中の実験値と計算値はよく一致しており、マクロ的な評価ではあるがアルカリによるGFRPロッドの強度低下を十分推定できることが確認された。

6. 実環境下における劣化予測

Naの浸透速度が温度に依存することは4節で述べた。一般に、反応速度の温度依存性についてはアレニウスの実験式(5)が用いられる。

$$\log_{10} k = -\frac{E}{R \cdot T} + \log_{10} F \quad (5)$$

ただし、

k : 反応速度定数

R : 気体定数

F : 頻度因子

T : 絶対温度

E : 活性化エネルギー

図-11には、5節で求めた温度40°Cおよび60°Cにおける拡散係数をアレニウスプロットしたものを示すが、この2つの実験値をもとに、アレニウス式を用いて温度20°Cにおける拡散係数を求めると、 $9.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{hrs}$ となる。したがって、①拡散係数がアルカリ濃度

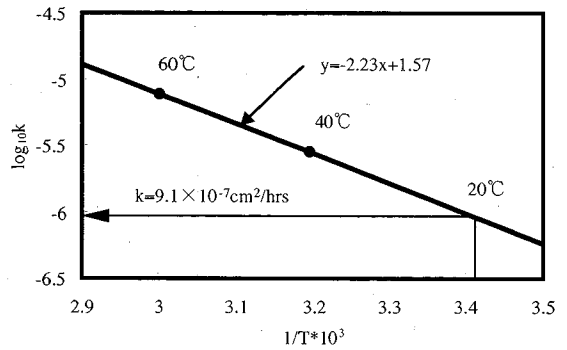


図-11 アレニウスプロット

表-5 実環境におけるGFRPロッドの劣化予測

期間(年)	3年	6年	9年	15年
強度低下率(%)	30.0	40.8	48.6	59.7

の違いによって変化しないこと、②コンクリート中のアルカリ濃度が0.05 N(pH=12.7)で一定であることを仮定し、式(4)を用いて実際の環境下での強度推定を行った結果を表-5に示す。この計算結果は実測データで確認はされていないが、ガラス繊維の場合を考慮すると、今回実験で使用したGFRPロッドは約15年で60%強度低下すると推定できる。

7. まとめ

本研究の目的は、アルカリによるGFRPロッドの強度低下の原因を明らかにすると共に、その強度低下を定量的に評価することであった。以下にその結論を述べる。

1) EPMAによるNa分布測定結果から、GFRPロッドには明らかにアルカリが浸透することが確認された。また、AFRPおよびCFRPロッドにはアルカリがほとんど浸透しないことが分かった。

2) アルカリはガラス繊維と樹脂との界面を浸食しながらロッド内に浸透する。これは、ガラス繊維の耐アルカリ性不足に起因するもので、耐アルカリ性に優れるアラミド繊維および炭素繊維を混入したAFRPおよびCFRPロッドにはアルカリの浸透は起こらない。

3) GFRPロッド内に浸透したアルカリは、ロッド内部に存在するガラス繊維を浸食し、ロッドの強度低下を引き起こす。

4) GFRPロッドのNa浸透速度は、繊維のみの場合と同様に温度の影響を受ける。

5) アルカリ溶液に浸漬したGFRPロッドは、Naが浸透した部分が先行破断し、その後Naが浸透していない部分の破断が起こり、最終破断に至る。

6) マクロ的な評価ではあるが、アルカリの浸透を拡

散問題に置き換えることで、アルカリによる GFRP ロッドの強度を推定できる。

謝辞：本研究は、平成5年度吉田研究奨励賞を授与して実施したものである。ここに謝意を表します。

また、本研究費の一部は、平成7年度科学研究費（一般(A)代表：魚本健人）によったものであることを付記する。

参考文献

1) 連続繊維研究小委員会：連続繊維補強材の耐久性に関する

考え方，連続繊維補強材のコンクリート構造物への適用，コンクリートライブラリー72，土木学会，1992.4.

- 2) 魚本，勝木：各種繊維の耐アルカリ性の評価法に関する基礎研究，土木学会論文集，No.490/V-23，1994.5.
- 3) 勝木，魚本：FPP ロッドの耐アルカリ性試験方法，生研リーフレット，No.242，1994.
- 4) 魚本，西村：プレストレストコンクリート用 FRP 緊張材の特性(1)，生産研究，42 巻5号，1990.5.
- 5) 小林一輔：FRP 製プレストレストコンクリート緊張材用定着装置，生研リーフレット，No.158，1987.

(1995.6.14 受付)

EVALUATION FOR ALKALI-RESISTANCE OF GFRP RODS

Futoshi KATSUKI and Taketo UOMOTO

In the present study, accelerated tests of GFRP were carried out in order to clarify the penetration of alkali in GFRP rods. Sections of GFRP rods were observed using an Electron Probe Microscope Analyzer.

From experimental result, it was known that Alkali penetrated into GFRP and corroded glass fibers in the rod. And it was clarified that the deterioration of GFRP accompanied by the decrease in tensile strength is due to the penetration of alkali depending on the glass fibers present in them. The alkali penetration process of model based on Fick's first law. The decrease in tensile strength of GFRP due to alkali could be estimated by the proposed model.