

# 論文 アラミド繊維の耐アルカリ性および耐酸性の評価方法に関する一試案

勝木太\*<sup>1</sup>・魚本健人\*<sup>2</sup>

要旨：一方向繊維強化プラスチック (FRP) ロッドを構成するアラミド繊維が、酸性およびアルカリ性の溶液によってどのような劣化を生じるのかを走査電子顕微鏡を用いて微視的に観察し、アラミド繊維の劣化メカニズムについて明らかにした。さらに、アラミド繊維は HCl および NaOH 溶液によって繊維中に欠陥部分を不規則に生じることから、材料の破壊を鎖の破断と考えたワイブルの weakest link 仮説を用いて、劣化したアラミド繊維の強度推定を行った。

キーワード：FRP ロッド、アラミド繊維、定量化、ワイブル分布、劣化促進試験

## 1. はじめに

一般に材料の耐久性を明らかにするために、劣化促進試験が行われ、材料特性の変化についてチェックされる。しかし、この評価方法は非常に定性的であるために、実際にうける環境条件での劣化を正しく評価することができないのが現状である [1]。したがって、今後行われる劣化促進試験においては、材料特性のみならず、劣化メカニズムについて明らかにし、劣化の進行を定量的に評価することが必要であると考えられる。既に筆者らは、アルカリによるガラス繊維の劣化メカニズムを明らかにし、その進行を定量的に評価した [2]。一般に、アラミド繊維は酸性およびアルカリ性溶液に対して優れた耐久性を持つと考えられている [1]。しかし、高分子材料であるアラミド繊維は、分子結合内に結晶質部分と非結晶質部分が存在するため、何らかの要因によって結合能力の低い非結晶質部分が影響を受け、繊維内に欠陥部分を生じる可能性が高いと考えられる。

そこで本研究では、一方向繊維強化プラスチック (FRP) ロッドを構成するアラミド繊維の耐アルカリ性および耐酸性を明らかにするために劣化促進試験を実施し、試験後の強度特性や劣化性状について報告するとともに、アルカリおよび酸性の溶液によって劣化したアラミド繊維の強度を推定するための解析手法を提案する。

## 2. 実験概要

実験に用いたアラミド繊維 (テクノーラ) の浸漬前の材料特性および浸漬条件を表-1 に示す。表中の引張強度は Hodhod 氏によって 100 本試験を行った結果の平均値である [3]。また、アラミド繊維の浸漬条件は劣化を促進させる目的で、温度条件を 60℃ に設定した。さらに、アルカリ溶液には、高いアルカリ濃度で試験可能とするために NaOH 溶液を、酸性溶液には代表的な HCl 溶

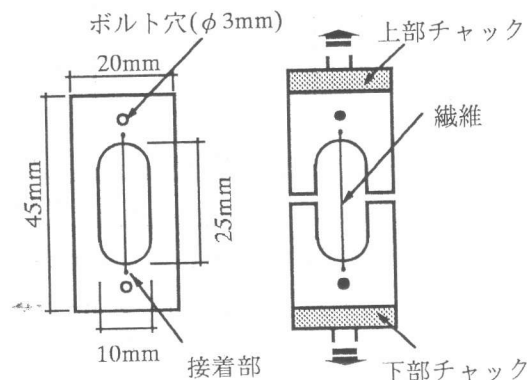


図-1 供試体概略図

\*1 東急建設 (株) 技術本部土木技術部技術第一課、工修、(正会員)

\*2 東京大学教授 生産技術研究所 第5部、工博 (正会員)

液を使用した。浸漬期間は、それぞれ 14, 30, 60, 90 日とし、所要日数経過後、繊維浸漬溶液から取り出し、蒸留水で洗浄後、1 日間デシケータの中で乾燥させた。乾燥後の試料は繊維 1 本ずつのモノフィラメントとし、図 -1 に示す試験用紙にセットし、変位制御型オートグラフ (5kgf) を用いて室温 (20 ± 3 °C) で試験を行った。また、測定項目は破断荷重 (gf) と伸び量 (mm) である。なお、試験本数はいずれの条件も 50 ~ 60 本とし、クロスヘッドスピードを 0.5mm/min とした。

表-1 アラミド繊維の材料特性および浸漬条件

直径 (μm)	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	S.D. (kgf/mm <sup>2</sup> )	C.O.V.
12.2	389	36	0.092
使用溶液	濃度 (mol/l)	浸漬期間 (day)	温度 (°C)
HCl	1.0	14, 30, 60, 90	60
NaOH	2.0	14, 60, 90	60

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 浸漬後の繊維強度

表 -2 に静的引張試験によって得られた各浸漬日数ごとの繊維強度、標準偏差および変動係数をまとめて示す。ただし、表中に示す繊維強度は、試験より得られた破断荷重を浸漬前の繊維断面積で除した値である。HCl 溶液に浸漬したアラミド繊維の強度は、浸漬日数が増加するにしたがい徐々に低下し、浸漬日数 90 日では約 32.4% 程度低下した。また、浸漬前の強度の変動係数が 0.092 であるのに対して、浸漬したアラミド繊維の変動係数は 0.230 ~ 0.295 と劣化することによって強度にばらつきを生じることが確認できる。

NaOH 溶液に浸漬したアラミド繊維は、HCl 溶液に浸漬したアラミド繊維ほどの強度低下は示さなかったが、浸漬日数 90 日で強度低下率が約 20% 程度と明らかに強度の低下が確認された。また、強度のばらつきについては HCl 溶液に浸漬した場合と同様に、劣化することによる強度のばらつきが確認された。

表-2 静的引張試験結果 (試験長=25mm)

溶液の種類	特性	浸漬前	14日	30日	60日	90日
HCl	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	389	313	309	275	263
	S.D. (kgf/mm <sup>2</sup> )	36	92	71	78	76
	C.O.V.	0.092	0.295	0.230	0.284	0.288
NaOH	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	389	353	-	283	317
	S.D. (kgf/mm <sup>2</sup> )	87	60	-	92	77
	C.O.V.	0.092	0.168	-	0.325	0.241

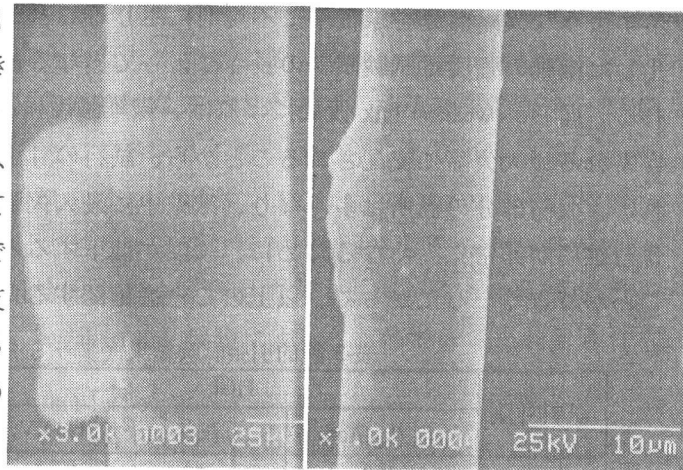
#### 3. 2 走査電子顕微鏡 (SEM) による観察結果

写真 -1 の (a) には NaOH 溶液に、(b) には HCl 溶液に 60 日間浸漬したアラミド繊維の SEM 像を示す。写真には明らかに両者の溶液に浸漬することによって生じた考えられる欠陥部分が観察される。この欠陥部分は、NaOH 溶液に浸漬した場合と HCl 溶液に浸漬した場合とでは損傷程度は異なるものの、これらの劣化形態はほぼ類似しているものと考えられる。即ち、これらの劣化は繊維のある部分が膨張し表面剥離が生じてできたものと考えられる。また、両者ともに繊維中に何カ所か同じような欠陥部分が生じており、その損傷程度は様々であった。

#### 4. 劣化したアラミド繊維の強度推定

##### 4.1 強度推定方法

HCl および NaOH に浸漬したアラミド繊維の強度は、浸漬前の繊維強度よりも大きなばらつきを生じることを 3.1 で述べた。これは写真 -1 の劣化性状から判断すれば、破壊が繊維中に存在する欠陥を起点として発生し、繊維強度が繊維の平均的な性質ではなく繊維中に含まれる最大欠陥により支配されるために生じるものと考えられる。そこで筆者らは、材料の破壊を鎖の破断と考えたワイブル [4] の weakest link



(a) NaOH 浸漬

(b) HCl 浸漬

写真-1 アラミド繊維

仮説を用いて強度を推定した。この仮説によれば、ある荷重  $x$  で一つの結合が破壊する確率  $F$  が分かれば  $n$  個の結合を持つ鎖の

破壊確率  $F_n$  が求まる。 $n$  個の結合のうちどれか一つが破壊しても鎖は破壊することから、 $n$  個の結合を持つ鎖が破壊しない確率  $(1-F_n)$  は  $n$  個の結合全てが破壊しない確率  $(1-F)^n$  に等しい。

$$1 - F_n = (1 - F)^n \quad (1)$$

また、ワイブルは (1) 式中の  $F$  を試料内の結合点の応力  $\sigma$  を最大応力  $\sigma_0$  との比を用いて表した。

$$F = \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (2)$$

ここで、 $m$  : ワイブル係数

したがって、(2) 式を (1) 式に代入すれば、(3) 式が得られる。

$$1 - F_n = \left( 1 - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right)^n \cong \exp \left[ -n \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] = \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\alpha} \right)^m \right] \quad (3)$$

$$\text{ただし、} \alpha = n^{-\frac{1}{m}} \sigma_0 \quad (4)$$

また、平均強度  $\bar{\sigma}$  は (5) 式によって与えられる。

$$\bar{\sigma} = \alpha \Gamma \left( 1 + \frac{1}{m} \right) \quad (5)$$

そこで、(5) 式中の未知数である  $m$  および  $\alpha$  の値を決定するために、まず、(3) 式の両辺を 2 度対数をとると

$$\ln (1 - \ln (1 - F_n)) = m \ln (\sigma) - m \ln (\alpha) \quad (6)$$

$$\text{即ち、} Y = mX + b \quad (7)$$

となり、(6) 式は (7) 式のような一次式になる。したがって、未知数  $m$  および  $\alpha$  は直線式 (7) から求まる。

#### 4. 2 強度に及ぼす寸法効果の影響

NaOH および HCl 溶液によってアラミド繊維は、写真 -1 に示すような欠陥部分を繊維中に不規則に生じることから、劣化した繊維の強度は試験試料の長さによって異なると考えられる。即ち、weakest link 仮説によれば、繊維強度は繊維中に含まれる最大欠陥に支配されることから、試料の寸法が長ければ、欠陥部分の箇所は多くなり、繊維中に最大欠陥部分を含む確率が非常に高くなるために、強度が低下すると考えることができる。したがって、以上のことを確認するために、

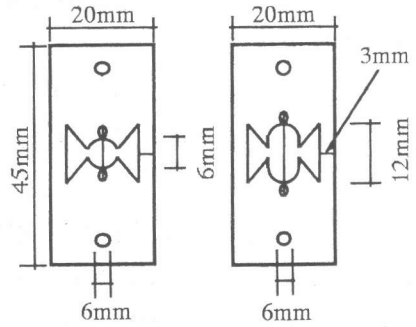


図-2 引張試験用供試体

表-3 静的引張試験結果 (アラミド繊維、浸漬日数90日)

試料寸法	HCl			NaOH		
	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	S.D. (kgf/mm <sup>2</sup> )	C.O.V.	強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	S.D. (kgf/mm <sup>2</sup> )	C.O.V.
6 mm	338	52	0.153	377	54	0.143
12 mm	304	71	0.235	360	58	0.162
25 mm	263	76	0.288	317	77	0.241

試料の寸法を 6mm および 12mm と変化させて追加試験を行った。試料に用いたアラミド繊維は、NaOH および HCl 溶液に 90 日間、温度 60℃ で浸漬したものを使用した。図 -2 に試料の概略図を示すが、静的引張試験は試料長さが 25mm の場合と同じ条件で行った。表 -3 に試料長さごとの引張試験結果を示すが、強度は明らかに試料の寸法が長くなるほど低下し、その変動は大きくなっている。そこで、図 -3 に (6) 式を用いて実験値をプロットしたものを示す。試料寸法が長くなれば実験値の分布は左へ移行し、ばらつきが大きくなることが明らかである。さらにすべての試料もほぼ直線的な分布を示すことから、試験によって得られた強度の分布はワイブル分布にほぼ従うと判断できる。以上のことから、weakest link 仮説によって劣化したアラミド繊維の強度に及ぼす寸法の効果を説明できることが分かった。

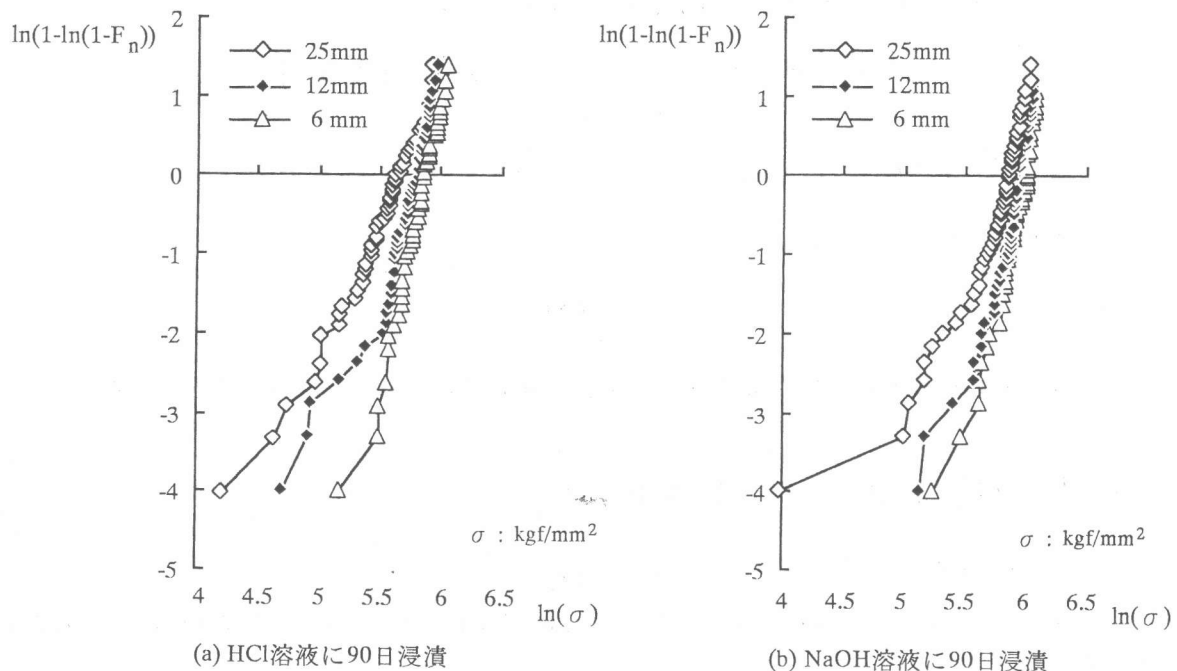


図-3 試料寸法ごとの繊維強度分布

#### 4. 3 強度に及ぼす浸漬期間の影響

前節では、強度に及ぼす寸法の効果を weakest link 仮説によって説明できることを明らかにした。ここではこの手法を応用して、浸漬期間の違いによる繊維強度の変化を定量化することを試みる。即ち、浸漬日数が増加すれば、単位長さ当たりが発生する欠陥部分の箇所が増加し、単位長さ当たりの繊維中に最大欠陥部分を含む確率が高くなると考えれば、寸法効果の場合と同様、浸漬日数が増加すると繊維強度が低下することになる。ここで、NaOH および HCl 溶液に浸漬したアラミド繊維を 25mm の長さで試験した結果を図-4 に示す。HCl および NaOH 溶液に浸漬した繊維の強度分布はほぼ直線的な分布を示しており、浸漬日数が増加するにしたがい分布は左へ移行していく。この傾向は、試料寸法を変化させた場合と同じであることから、繊維強度に及ぼす浸漬期間の影響を寸法効果の場合と同様、weakest link 仮説によって評価できると判断される。

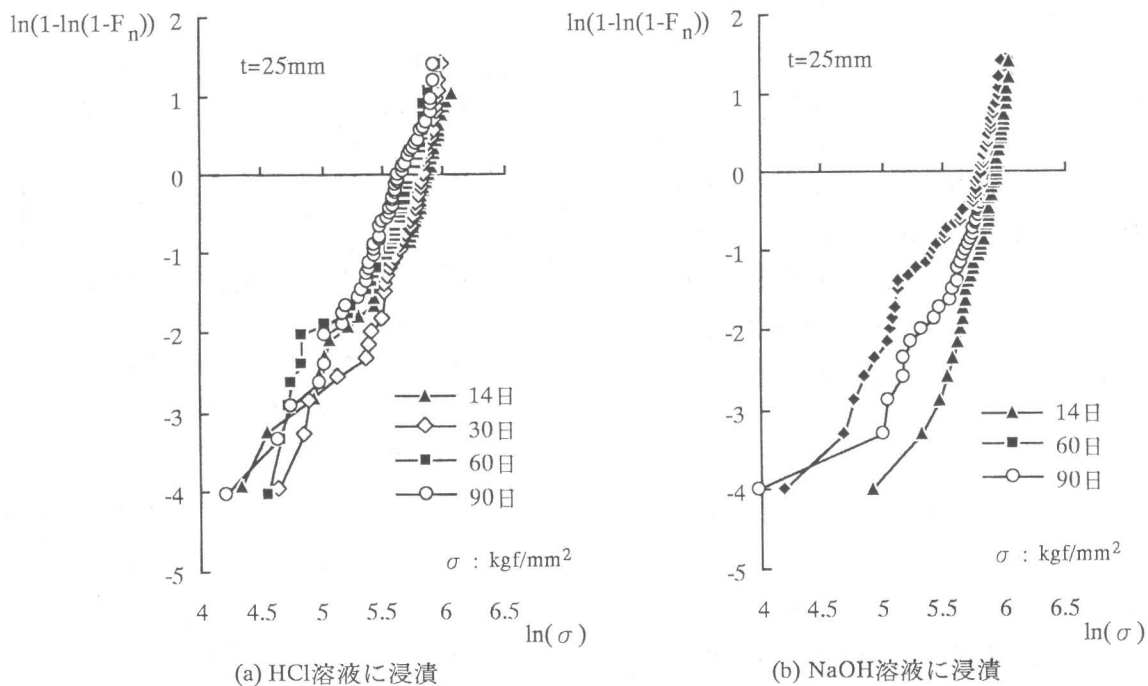


図-4 浸漬日数ごとの繊維強度分布

そこで、図-4の結果と(6)式を利用して、各浸漬日数ごとのワイブル係数  $m$  および  $\alpha$  の値を算定した結果を表-4に示す。アラミド繊維は浸漬日数が増加するとともに、強度のばらつきが大きくなることを考えれば、ワイブル係数  $m$  は大きくなると予想される。しかし表中のワイブル係数  $m$  は、NaOH 溶液に浸漬した繊維は 2.83 ~ 5.55、HCl 溶液に浸漬した繊維は 2.85 ~ 3.38 とほぼ変化が無いことから、長期材令においてもさほど差がないと考え、解析に使用するワイブル係数  $m$  は、表中に示す計算結果の平均値を使用することにする。

表-4 ワイブル分布のパラメータ  $m$  および  $\alpha$  の計算結果 ( $\alpha: \text{kgf/mm}^2$ )

溶液の種類	パラメータ	14日	30日	60日	90日	Ave.
HCl	$m$	2.85	3.90	3.13	3.38	3.32
	$\alpha$	357	340	307	290	-
NaOH	$m$	5.55	-	2.83	3.13	3.84
	$\alpha$	381	-	317	360	-

次に、 $\alpha$ の値を用いて浸漬日数が増加することによって発生する欠陥数を(4)式を用いて算定した結果を図-5に示す。欠陥数は浸漬日数が増加するにしたがい、ほぼ直線的に増加していることが確認された。そこで、このデータを回帰した結果も併せて示すが、この回帰式によって長期材令で発生する欠陥数を予測することができ、繊維強度を推定するために必要な $\alpha$ の値を求めることができる。

以上の結果を基に、HClおよびNaOH溶液に浸漬したアラミド繊維の強度低下を推定した結果を図-6に示す。NaOH溶液に浸漬したアラミド繊維の強度(実験値)は多少ばらつく傾向にあったが、両者ともほぼ解析値によって評価できるものと判断される。したがって、アラミド繊維の強度低下をワイブルのWEAKEST LINK仮説によって評価できることが明らかとなった。

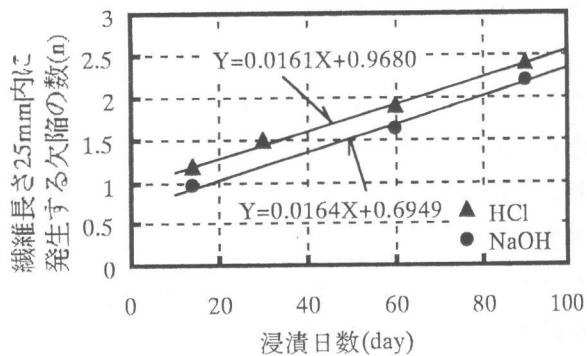


図-5 浸漬日数と欠陥数との関係

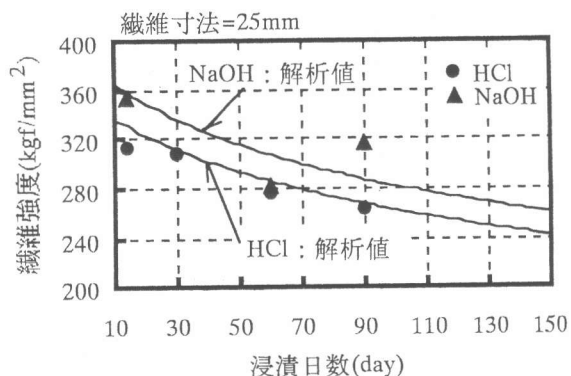


図-6 繊維の強度推定

## 5. まとめ

本研究は、アラミド繊維がアルカリおよび酸性の溶液によってどのような劣化を生じるのか明らかにするとともに、その劣化のメカニズムを定量化するための評価手法を提案することであった。以下に結論をまとめて示す。

- 1) アラミド繊維は、HClおよびNaOH溶液によって繊維中に欠陥部分を生じる。これらの欠陥部分の損傷程度は異なるものの、その劣化形態は類似していた。
- 2) アラミド繊維は、NaOHおよびHCl溶液によって、繊維中に不規則に欠陥部分を生じ、強度低下を引き起こす。この現象を、材料の破壊を鎖の破断と考えたワイブルのWEAKEST LINK仮説によって定量化できることを明らかにした。

## [参考文献]

- 1) 連続繊維研究小委員会：連続繊維補強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、pp.167-174
- 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.49 0/V-23、1994.5
- 3) Hodhod, Uomoto: Evaluation of tensile strength of FRP aligned continuous fiber, ADVANCED COMPOSITE IN BRIDGES AND STRUCTURES, 1992
- 4) Weibull, W.: A Statistical Distribution Function of Wide Applicability, Journal of Applied Mechanics, Vol.13, Sept. 1951, pp.293-297