

論文 各種溶液における繊維強度の温度依存性

西村 次男*¹・魚本 健人*²・加藤 佳孝*³

要旨：FRPロッドをコンクリート用補強材として利用するために、これらを構成する各種繊維の耐化学薬品性を明らかにすると共に、各種水溶液（アルカリ水溶液、塩酸水溶液および純水）による劣化の進行を予測するモデルを提案するものである。各種繊維の耐薬品性を評価するため、劣化促進試験を実施し、浸漬試験後の繊維の強度について検討した。また、繊維の劣化性状を明らかにするために赤外分光分析も行った。本研究の結果、アラミド繊維（K49）はワイブルのWeakest Link 仮説を用いることで強度低下を定量的に推定することが可能となった。

キーワード：繊維、高温環境下、耐化学薬品性、劣化促進試験

1. はじめに

コンクリート用補強材として用いられる繊維補強プラスチック（FRP）ロッドは高強度、高耐食性、軽量、非磁性体等の特徴を有することから、建設分野における利用の可能性が高く種々の検討が成されている。

土木学会では、連続繊維補強材の耐久性性能試験¹⁾として耐化学薬品性試験の必要性が述べられている。しかし、既往の研究における耐化学薬品性評価はデータ数も少なく必ずしも十分に明らかにされておらず、劣化促進試験によって実際の構造物が受ける環境（例えば煙突、淡水化装置など高温に曝される危険性等がある場合）での長期的な耐久性を正しく評価することは非常に難しい。

そこで本研究では、コンクリート補強材として使用されているアラミド繊維（T, K49）の2種類、ガラス繊維および炭素繊維を用い耐化学薬品性試験（アルカリ水溶液、塩酸水溶液および純水）を行い、浸漬試験後の繊維の破断強度を検討した。各種繊維の劣化を解析的に評価する方法として、勝木らは²⁾、アラミド繊維のアルカ

リおよび酸性の水溶液による劣化のメカニズムをワイブルのWeakest Link³⁾ 仮説を用いた強度推定方法を提案し、その適用性を確認している。

実験では、各種繊維の耐薬品性を評価するために、3種類の水溶液を用い、浸漬温度をそれぞれ20℃、40℃および80℃に設定して促進試験を実施した。解析ではWeakest Link 理論より繊維の強度推定を行い、実験値との対応を評価した。特に劣化現象が明確に現れたアラミド繊維（K49）について検討した。また、赤外分光分析も行い各種水溶液による劣化性状について検討した。

2. 実験概要

2.1 各種繊維の耐薬品性試験

実験に使用した各種繊維は、アラミド繊維2種類（T, K49）、ガラス繊維（Tガラス）、カーボン繊維（P^oン系）の合計4種類で、浸漬前の材料特性を表-1に示す。表中のアラミド繊維（K49）を除き引張強度はHodhod氏⁴⁾によって行われた100本の試験結果の平均値である。

各種繊維の浸漬試験は、アルカリ溶液（高

* 1 東京大学生産技術研究所

技術官（正会員）

* 2 東京大学国際・産学共同研究センター教授

工 博（正会員）

* 3 東京大学生産技術研究所

助 手（正会員）

表-1 各種繊維の材料特性

繊維の種類	ガラス繊維	アラミド繊維		カーボン繊維
	(Tカラス)	(T)	(K49)	(H ⁺ 系)
直径 (μm)	12.77	12.15	12	6.68
引張強度 (MPa)	2460	3812	3901	3283
標準偏差 (MPa)	853	353	789	510
変動係数	0.347	0.093	0.202	0.155

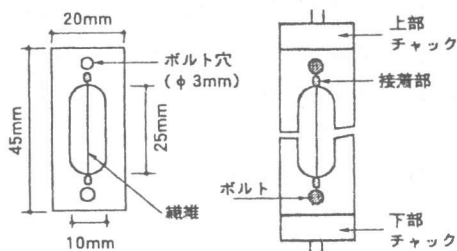


図-1 静的引張試験概念図

いアルカリ濃度で試験可能とするために水酸化ナトリウム水溶液 1mol/L, 酸性溶液 (塩酸水溶液 1mol/L), 蒸留水の3種類を設定し促進試験を行った。また、繊維の劣化を促進させる目的で、高温恒湿室試験装置を用いて温度20℃, 40℃および80℃の厳しい環境条件に設定した。繊維の浸漬期間は、それぞれ0, 30, 60, 90, 120日とし、所要日数経過後、繊維を浸漬水溶液から取り出し、蒸留水で洗浄後乾燥させた。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に示すように、

JIS-R-7601に準拠した試験用紙にセットし、変位制御型引張試験機 (最大荷重49N) を用いて室温 (20±3℃) で試験を行った。測定項目は破断荷重 (N) と伸び量 (mm) である。なお、試験本数はいずれの条件も30本とし、クロスヘッドスピードを0.5mm/min. とした

3 実験結果および考察

3.1 各種繊維の引張強度とバラツキ

図-2にアラミド繊維 (K49) の強度と破壊確率の一例を示す。図から明らかなように繊維強度は浸漬の経過とともに低下していることがわかる。そこで浸漬時間の変化を見るために破壊確率50%における強度に着目し、以下に検討する。

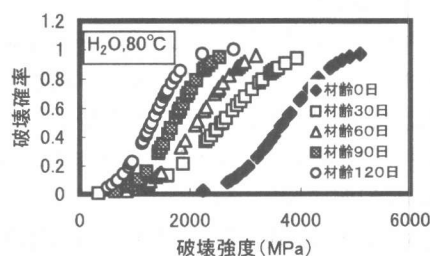


図-2 アラミド繊維 (K49) の破壊強度と破壊確率

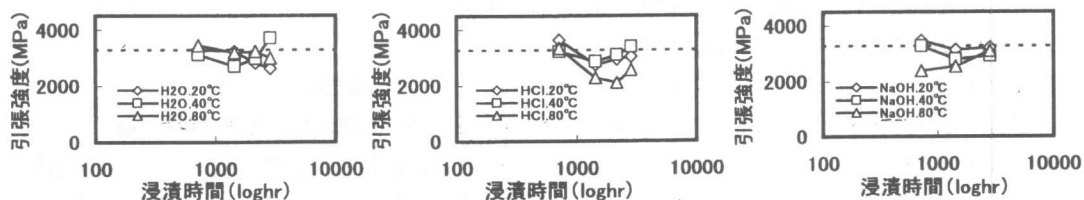


図-3 カーボン繊維の浸漬時間と引張強度

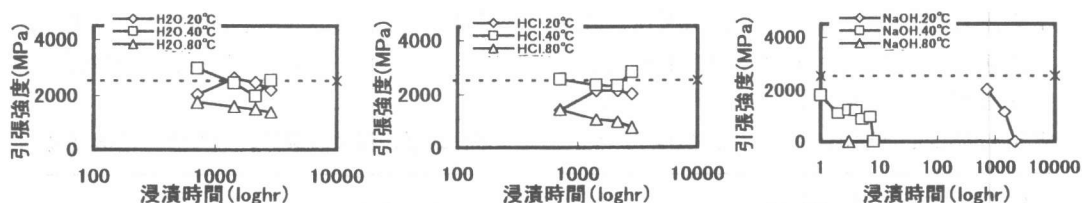
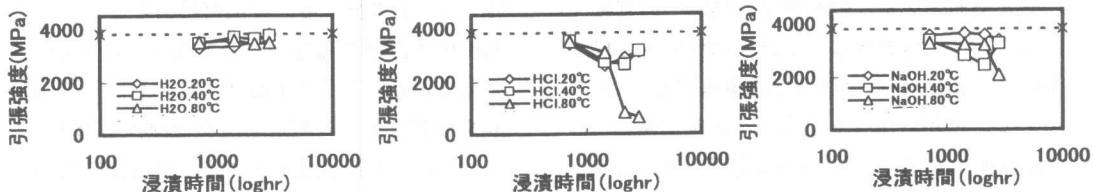
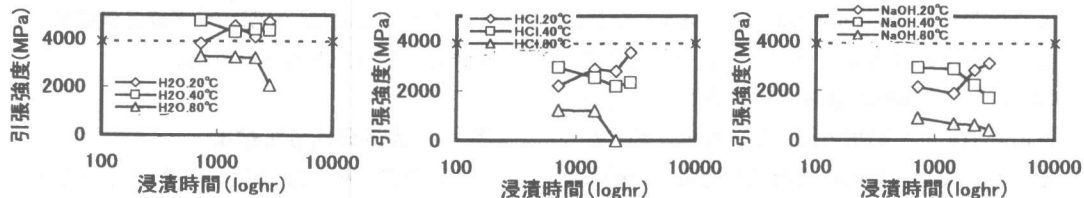


図-4 ガラス繊維の浸漬時間と引張強度



図—5 アラミド繊維 (T) の浸漬時間と引張強度



図—6 アラミド繊維 (K49) の浸漬時間と引張強度

図—3～図—6は、カーボン繊維、ガラス繊維、アラミド繊維 (T) およびアラミド繊維 (K49) における浸漬材齢毎の、蒸留水、塩酸水溶液 (1mol/L) および水酸化ナトリウム水溶液 (1mol/L) の3種類の水溶液に、浸漬温度20℃、40℃、80℃で促進試験を行ったそれぞれの結果で、浸漬時間と繊維引張強度との関係を示したものである。図中に示す引張強度は浸漬材齢毎の引張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。また、点線は浸漬前の引張強度を示す。

図—3はカーボン繊維の結果で、点線で示す浸漬前の初期強度は、約700MPa～約4200MPaとなり、破壊確率50%時の破壊強度は約3140MPaである。また、バラツキは標準偏差で約790MPaとなった。次に、各水溶液における浸漬時間 (材齢120日) と引張強度を破壊確率50%でそれぞれ比較すると、各水溶液の影響および浸漬温度の違いによる強度低下 (約5%～約8%) は余り認められず、他の繊維に比べて耐薬品性に優れていることが分かった。しかし、浸漬温度80℃の塩酸水溶液では引張強度が約2600MPaとなり強度低下率は約20%となった。一般にカーボン繊維は耐化学薬品性に優れていると言われているが、厳しい高

温環境下で促進試験を行うと他の繊維と同様に強度低下することが確認され、使用環境によっては何らかの対策が必要になると考えられる。

図—4はガラス繊維の結果で、点線で示す浸漬前の初期強度は、約450MPa～約4300MPaとなり、破壊確率50%時の破壊強度は約2540MPaである。また、バラツキは標準偏差で約930MPaとなり、カーボン繊維と同じ傾向となることがわかった。次に、浸漬温度80℃では、いずれの水溶液においても浸漬材齢が進行すると温度の影響をよって、引張強度が急激に低下することが明らかとなった。特に、水酸化ナトリウム水溶液では浸漬温度20℃、浸漬材齢60日で破壊確率50%の引張強度は約1170MPa、温度40℃、材齢7日で引張強度は約960MPa、温度80℃、材齢9時間で引張強度は約97MPa、となりいずれも著しく強度低下することが明らかとなった。また、それ以降の材齢になるといずれも測定不能となり強度試験が行えなくなる結果となった。ガラス繊維はアルカリによってすでに劣化することが明らかにされているが⁵⁾、本実験でも確認できた。

図—5はアラミド繊維 (T) の結果で、点線で示す浸漬前の初期強度は、約2900MPa～

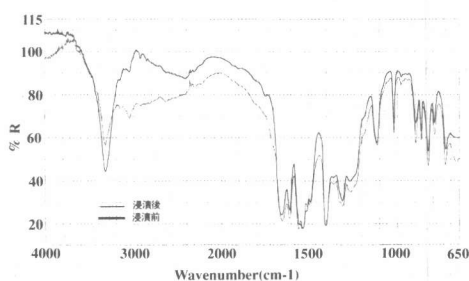
約4970MPaとなり、破壊確率50%時の破壊強度は約3500MPaである。また、バラツキは標準偏差で約500MPaとなり他の繊維に比べが小さいことがわかった。次に、各水溶液による浸漬時間と引張強度の関係をみると、蒸留水は浸漬材齢に関係なく浸漬温度差の影響による強度低下は余り認められないことが明らかとなった。また、同じ破壊確率50%であっても引張強度は約3300Mpa～3800MPaとなり、他の水溶液とは異なりバラツキも余り見られない。一方、塩酸水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させた結果では、浸漬温度が高くなるほど、また、材齢の進行にともない極端な強度低下や強度のバラツキが大きくなることが明らかとなった。特に、80℃の塩酸水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液で顕著な傾向が見られ、浸漬材齢90日以降で強度は前者で約820MPa（低下率約80%）、後者で約2100MPa（低下率約45%）以下となり、アラミド繊維（T）は酸やアルカリによる影響を受け劣化することが明らかとなった。

図—6はアラミド繊維（K49）の結果である。点線で示す浸漬前の初期強度は、約2230MPa～約5000MPaとなり、破壊確率50%時の破壊強度は約3700MPaである。また、バラツキは標準偏差で約730MPaとなりアラミド繊維（T）と同等となることがわかった。次に、各水溶液による浸漬時間と引張強度の関係をみると、アラミド繊維（T）では蒸留水の場合、温度による強度低下の影響は認められなかったが、同じアラミド繊維でもアラミド繊維（K49）は、蒸留水、塩酸水溶液及びアルカリ水溶液では著しい強度低下を示した。また、塩酸水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液の場合には同一条件で試験を行っても、アラミド繊維（K49）の方がいずれの水溶液においても浸漬材齢の進行ならびに浸漬温度が高くなるに従い著しい強度低下が見られ、強度低下の速度が速くなることが明らかとなった。アラミド繊維（K49）がアラミド繊維（T）とは異なり、浸漬材齢初期において

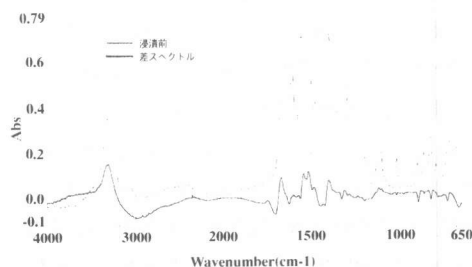
強度低下が起こる原因として以下のことが考えられた。アラミド繊維（K49）は、芳香族ポリアミドの硫酸水溶液を乾湿式紡糸することにより製造されており、製造後においても繊維中に硫酸が若干残存していると考えられている。この残存硫酸が繊維の環境温度が高くなるに従い繊維と反応して劣化しやすくなるために、高温環境下ほど強度低下が著しくなったと考えられた。

3. 2 赤外分光分析結果

赤外分光分析では、アラミド繊維ポリマーの化学結合状態を分析した。その結果を図—7、図—8に示す。アラミド繊維（K49）の浸漬前と塩酸水溶液浸漬後（浸漬温度80℃、材齢90日）の赤外吸収スペクトルと差スペクトルの一例を示す。図—7、8より、塩酸水溶液浸漬後（浸漬温度80℃、材齢90日）は浸漬前と比較すると赤外吸収スペクトルのピークは①3340 cm^{-1} で減少、②3200 cm^{-1} ～2500 cm^{-1} の範囲で増加、



図—7 アラミド繊維（K49）の赤外線吸収スペクトル

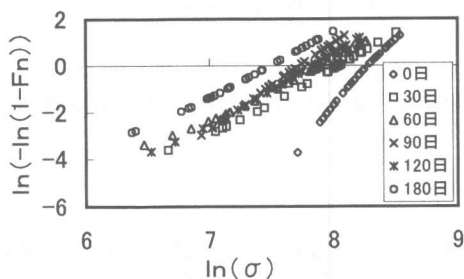


図—8 アラミド繊維（K49）の差スペクトル

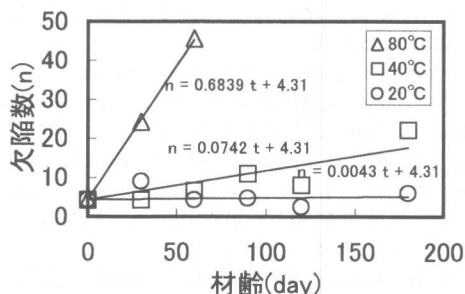
③ 1700cm^{-1} で増加, ④ 1650cm^{-1} で減少すると言った変化が見られた。この様な赤外吸収スペクトルの増加, 減少傾向は, アラミド繊維の特徴的な結合の $-\text{CONH}-$ のアミド部分が切断され, 末端が $-\text{COOH}-$ のカルボン酸とアミンとに変化していると推測され, 繊維が劣化していることが考えられる。また, アラミド繊維(T)でも劣化の程度はアラミド繊維(K49)より少ないが同様な結果が得られた。

3. 3 アラミド繊維(K49)の強度低下の推定

高分子材料であるアラミド繊維は結晶部分と非結晶部分から構成されるため, その破壊は主に結合力の弱い非結晶部分に存在する欠陥を起点として発生すると考えられる。したがって, 繊維強度は繊維の平均的な性質ではなく繊維内に含まれる最大欠陥により支配されると考えることができる。ここでWeakest Link 理論によれば, n 個の結合欠陥を持つ鎖の破壊確率を F_n , 1つの結合の破壊確率を F とすると, $1-F_n=(1-$



図—9 アラミド繊維(K49)のワイブル分布(HCl, 40°C)



図—10 アラミド繊維(K49)の欠陥数

$F)^n$ が成り立ち, 破壊確率と強度の関係はワイブル係数 m , α を用い式(1)のような $y=ax+b$ の形で表現することができる。

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

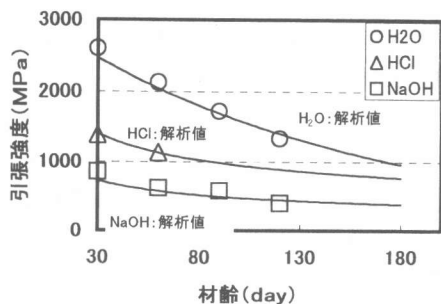
σ : 繊維試料における結合部の応力

図—9はアラミド繊維(k49)で, 浸漬温度40°Cの塩酸水溶液に促進試験した結果の一例をワイブル分布に示したものである。図—9より, 各材齢ごとにほぼ直線的な分布を示しており, 浸漬材齢が長くなるにしたがい分布は左に移行していることから, 繊維強度をWeakest Link 理論により評価できると考えられる。ここで欠陥数 n は式(2)で表される。

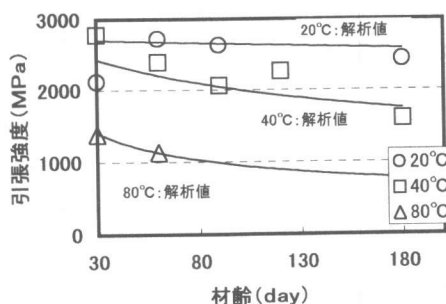
$$n = (\sigma_0 / \alpha)^m \quad (2)$$

σ_0 : 材齢0日の最大応力

m , α は図—9と式(1)を用いて求める。本研究では, 同一繊維であれば材齢0日における m , α , n は浸漬条件によらず同等に取り扱う必要がある。さらに, 同一の浸漬水溶液であれば劣化速度は温度によるが, 劣化メカニズムは温度によらないと考え, それぞれの温度に対して同様の近似(直線近似)を行い欠陥数 n を求めた。求めた欠陥数 n と材齢の関係を, 温度をパラメータとして図—10に示す。この図より, アラミド繊維(K49)の欠陥数は, 直線的に増加していることが確認できる。また, 浸漬温度が高くなるに従い, 材齢に比例して増加傾向が見られる。特に, 浸漬温度80°Cでは急激な傾きとなり, アラミド繊維(K49)内部の欠陥数の増加傾向は温度による影響を受けることを示唆している。これらの結果から, 欠陥数 n を時間の関数として表現することができるため各溶液に浸漬したアラミド繊維(k49)の強度推定を行うことができる。以上の結果を用いて, 図—11には浸漬温度80°Cで溶液の種類を変化させた場合, 図—12には, 塩酸水溶液で浸漬温度を20°C, 40°Cおよび80°Cと変化させた場合の, 繊維強度の実験値と強度低下を推定した結果を示した。これらの図より, 浸漬温度20°Cと40°Cの塩酸



図—1 1 アラミド繊維 (k) の強度推定 (8 0°C) 0°C)



図—1 2 アラミド繊維 (k) の強度推定 (HCl)

水溶液では多少のパラツキが見られるが、他のものは材齢ごとの強度低下の推定曲線は実験値による実測値に非常によく一致していることがわかる。したがって、ワイブルのWeakest Link 理論を用いることにより、アラミド繊維 (K49) の強度推定が可能であることが明らかとなった。

4. まとめ

各種繊維の耐薬品性および浸漬温度の影響について検討した結果を以下にまとめる。

(1) アラミド繊維 (T) は、塩酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液では、環境温度が高くなるに従い、また、材齢の進行に伴い極端な強度低下や強度のパラツキが大きくなることがわかった。特に、塩酸水溶液80°Cで顕著な傾向が見られ、酸やアルカリによる影響を受け劣化することがわかった。

(2) アラミド繊維 (K49) は、いずれの水溶液においても浸漬材齢の進行ならびに環境温度が高く

なるに従い著しい強度低下が見られ、強度低下の速度が速くなることがわかった。

(3) ガラス繊維は、浸漬温度80°Cではいずれの水溶液においても浸漬材齢30日以降になると、環境温度の影響を受け引張強度が急激に低下することが明らかとなった。

(4) カーボン繊維は、浸漬材齢の進行ならびに環境温度が高くなるに従って、強度低下は約2%～約20%となり、他の繊維に比べ急激な強度低下は認められないが、使用環境によっては何らかの対策が必要になると考えられる。

(5) 赤外分光分析結果より、アラミド繊維 (K49) の場合アラミド繊維の特徴的な結合の-CONH-のアミド部分が切断され、末端が-COOH-のカルボン酸とアミンとに変化し繊維が劣化したためであると考えられる。アラミド繊維 (K49) に比べ、アラミド (T) では劣化の程度は少ないが同様な結果が得られた。

(6) アラミド繊維 (K49) の耐薬品性および浸漬温度の影響による強度低下の推定を、ワイブルのWeakest Link 理論を用いることにより推定することができることが明らかとなった。

謝辞：本研究をまとめるにあたり、実験に協力して頂いた芝浦工業大学松崎謙太郎君に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会編：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，pp. 105-107，1982.4
- 2) 勝木，魚本：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp. 519-524，1995.6.
- 3) Weibull: A Statistical Distribution Function of Wide Applicability, Journal of Applied Mechanics, Vol.13pp.293-297, 1951.9
- 4) T.UOMOTO, H.HODHOD: Properties of Fiber Reinforced Plastic Rods for Prestressing Tendons of Concrete (2), 生産研究, 第43巻, 第3号, pp. 19-22, 1991.3
- 5) 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，pp. 167-174，1994.5