

希土類含有耐アルカリ性ガラス繊維

旭硝子開発本部 太田 博紀

Alkali resistant glass fiber containing rare earth oxides

Hironori Ohta

Asahi Glass Co., Ltd.
R & D Gen. Div.

1. はじめに

一般に無機ガラスは酸には強いがアルカリに弱く、容易に侵食される。周知のようにセメントは強アルカリ性であるので、セメント補強用としてガラス繊維を用いる場合は、高耐アルカリ性が要求される。FRP（ガラス繊維強化プラスチック）などに用いられる通常のガラス繊維はEガラスと呼ばれるもので、耐アルカリ性は低く、セメント補強に用いた場合には短時間のうちに侵食され、補強効果は消滅する。

1960年代の終りから英国建築研究所と英国のビルキントブラザース（PB）社は共同でガラス繊維補強セメント／コンクリート、GRC（Glass Fibre Reinforced Cement／Concrete）とその補強ガラス繊維の開発にあたり、十分実用に耐えうる耐アルカリ性ガラス繊維、CemFIL®を1973年に世界に先がけて開発した。

GRCは軽量、高強度、不燃性、意匠性等に優れ、特に引張り強さが高いことと、応力－ひずみ曲線において金属材料に似た、擬似延性領域をもつことに特徴がある。GRCの開発以来現在まで15年が経過し、この間GRC製造技術、商品開発とも活発に推移し、ガラス繊維、GRC製品とも順調な発展を遂げている。日本ではビルキントン社からライ

センス供与を受けた旭硝子がARFIBRE®としてガラス繊維を製造、販売し、また日本電気硝子も同様の繊維を製造、販売している。

GRCの耐久性に関しては、長期天然曝露における強度値と加速養生による強度値との対応関係、GRCの強度劣化機構の詳細な解析等により100年後までの強度が推定されるようになり¹⁾²⁾、実用面での信頼性もかなり明確にされた。Fig. 1に英国での天然曝露によるGRC強度の経時変化と、50°～80℃の水中浸漬による加速養生での経時変化を天然曝露時間に対応させて示す²⁾。GRC強度の経時変化は、初期の低下領域とその後の安定領域から成ることが示されている。

GRC強度とセメントマトリックス中のガラス繊維の強度とは密接な関係があり、またガラス繊維の強度はマトリックス中における化学的アルカリ侵食により低下することが示されている³⁾。したがって、GRCの強度、破壊ひずみ、じん性などの維持、改良はセメントとの化学反応が少いガラス繊維を使用することであり、そのためには、より耐アルカリ性の優れたガラス組成から成るガラス繊維を開発することが肝要である。

本稿ではこの観点からCemFIL組成を改良し、より高耐久強度を維持するガラス組成である、希土

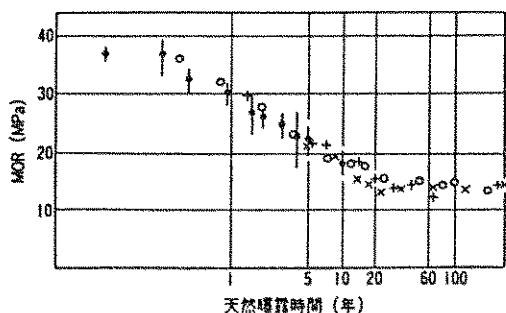


Fig. 1. CemFIL GRC 曲げ強度の経時変化²⁾。
 (●) 英国の天然曝露, (○) 50°C,
 (+) 60°C, (×) 80°Cでの加速養生試験
 結果からの予想値。

類酸化物を含有したガラス繊維について述べる。

2. ガラス組成と耐アルカリ性の関係

73SiO₂・12CaO・15Na₂O (wt%) ガラスにSiO₂と置換して種々の金属酸化物を導入したときの耐アルカリ性は、Fig. 2 のようになる⁴⁾⁵⁾。ここで耐アルカリ性の評価は、2N-NaOH中で95°C、4時間丸棒試料を浸漬したあとの侵食量によった。この結果より、耐アルカリ性におよぼす酸化物の影響をまとめると次のようになる。

耐アルカリ性向上……ZrO₂, SnO₂, La₂O₃, Cr₂O₃
 SiO₂とはほぼ同程度……Ta₂O₅, TiO₂, MnO₂

耐アルカリ性悪化……Al₂O₃, P₂O₅, Fe₂O₃, PbO

また、ZrO₂を10%一定にして、CaOとNa₂Oを、あるいはSiO₂とNa₂Oを互いに置換した場合のガラスの耐アルカリ性はTable 1 のようになる³⁾。これをみると、いずれのガラスも侵食量は21mg/dm²で変化なく、このことから、ZrO₂含有ガラスの耐アルカリ性はZrO₂の含有量により決定され、SiO₂, CaO, Na₂Oなどの含有量にはほとんど影響されない。これはZrO₂に限らず、耐アルカリ性を向上させる酸化物に対してほぼいえることである。

Fig. 2 より希土類酸化物La₂O₃がZrO₂と同様、耐アルカリ性向上に寄与することがわかる。牧島らはSiO₂・Al₂O₃・(Y₂O₃, La₂O₃, TiO₂)系の無アルカリガラスがよい耐アルカリ性を有するのを見出している、とくに46SiO₂・20Al₂O₃・10Y₂O₃・10La₂O₃・10TiO₂・4Ni₂O₃ (mol%)の希土類酸

化物含有ガラスは高耐アルカリ性を示す⁶⁾。

耐アルカリ性を向上させる金属酸化物の働きについては、種々の解釈がとられている。ZrO₂についてはガラス表面に緻密な保護層を形成するという説や^{7)~9)}、一度ガラスから溶出したZr化合物がガラス表面に吸着して耐アルカリ性を示すようになるという考えもある¹⁰⁾。また、金属酸化物のpHに対する安定性から説明しようとする考えもある¹¹⁾。一方、アルカリによるガラスの侵食は、OH⁻イオンの求核反応により>Si-O-Si<結合が切断され溶液中に溶解する¹²⁾ことにより、ガラス表面から漸次侵食されていき、侵食量は浸漬時間にほぼ比例した関係になる⁵⁾。この観点からすると、耐アルカリ性を増す酸化物は、望ましくはガラス網目構造を形成し、崩壊しにくい構造にするのがよいといえる。すなわち、Si⁴⁺よりイオン半径が大きく、しかも酸素イオンとの結合エネルギーが大きい金属が有効であろう⁵⁾。La₂O₃を始めとした希土類酸化物が耐アルカリ性を向上させる理由が、上記のいずれの説明によるのか現時点では明確でないが、その水酸化物または酸化物がアルカリ性領域で難溶性であり、また、ガラス構造中では中間酸化物（網目形成イオンと網目修飾イオンの両方を取りうる）として崩壊しにくい構造にしていると考えてよさそうである。

3. 耐アルカリ性ガラス繊維

上述したごとくガラスの耐アルカリ性を顕著に向上させ、しかも原料としても比較的安価な酸化物はZrO₂である。このため、耐アルカリガラス組成は通常ZrO₂を含有しているのが普通である。しかし、ガラス組成中に多量のZrO₂を含有すると粘性および失透温度が上昇、したがって作業温度範囲も上昇、狭くなり、とくにガラス繊維製造の場合は安定生産が困難になる。ビルキントン社では、企業的に充分採算がとれるガラス繊維組成として、CemFILを世界に先がけて開発した。さらに旭硝子ではCemFILより耐アルカリ性の優れた希土類酸化物を含有したガラス繊維を開発¹³⁾、ARFIBRE-SUPER[®]として製造、販売している。このガラス繊維組成は、ZrO₂の他にLa₂O₃と他の希土類酸化物を含有したものである（希土類酸化物

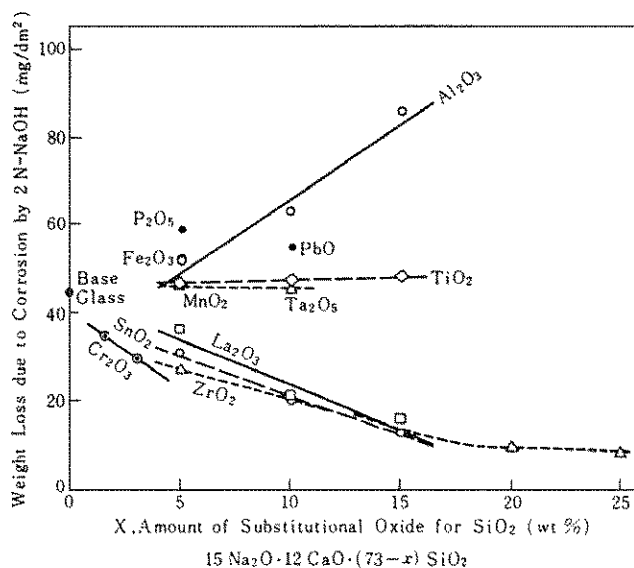


Fig. 2. Alkali durability of silica-substituted soda-lime glasses (4hr at 95°C)

Table 1 Alkali Durability of Glasses Containing 10%ZrO₂ (2 N-NaOH, 4 hr at 95°C).

Glass Composition (wt%)				Weight Loss due to Corrosion (mg/dm ²)
SiO ₂	CaO	NaO ₂	ZrO ₂	
63	22	5	10	21
63	17	10	10	21
58	17	15	10	21

のうち、約6割がLa₂O₃、2割がNd₂O₃、その他CeO₂、Pr₆O₁₁等を含有している)。ARFIBRE (CemFIL)、Eガラスと共にガラス組成をTable 2に示す。また、バルク状態でのガラスの物性をARFIBREと比較してTable 3に示す。ここで、耐水性はJIS R3502に準拠し、0.45~0.25mm粒子状ガラスを50ccのイオン交換水中で60分間煮沸したときの、ガラスから溶出したアルカリ量をNa₂O量に換算した値である。耐アルカリ性はFig. 2の場合と同様、2N-NaOHによる重量減少を示す。ARFIBRE-SUPERの化学的耐久性は、ARFIBREより耐水性で1.4倍、耐アルカリ性で1.9倍優れているといえる¹⁴⁾。

ガラス繊維をセメントモルタル中に埋込み、加速養生したときの繊維の耐久性をARFIBRE、Eガラスと比較して調べた結果はFig. 3~4のようになる。また、そのときの繊維の表面状態をFig. 5に

示す。ここで、モルタルに埋込んだ繊維は集束本数200本のストランドで、集束剤はセメントマトリックス中で容易に溶解してしまうPVAc(ポリ酢酸ビニル)系を用いている。ストランドを水/セメント比0.35の早強ポルトランドセメントでできた10×10×30mmのブロックに埋込み、20°Cの湿潤空气中に20時間と60°Cの湿潤空气中に4時間養生した試料を出発試料とした。その後、60°Cの湿潤空气中に一定時間保持して加速養生したあと、セメントブロックを削り、20%塩酸水溶液に漬けてセメントを溶解し、繊維を取り出した。

Fig. 3をみると、加速養生時間に対する繊維径の減少は、いずれの繊維もそれほど顕著でない。しかし、Fig. 4をみると、繊維の破断荷重値は養生時間と共にかなり減少し、Eガラスでは3日間の加速養生で強度が測定できないほどに減少してい

Table 2 Typical chemical composition of glass fibre(wt%)

	ARFIBRE	ARFIBRE-SUPER	E-glass
SiO ₂	62.5	56.5	52.8
ZrO ₂	16.8	17.0	—
Al ₂ O ₃	0.3	—	14.5
MgO	—	—	0.4
CaO	5.7	—	20.6
Na ₂ O	14.2	15.3	0.3
K ₂ O	0.3	0.9	0.1
B ₂ O ₃	—	—	10.7
Rare Earth Oxides	—	10.3	—

Table 3 Typical properties of ARFIBRE-SUPER and ARFIBRE measured on bulk glass.

	ARFIBRE-SUPER	ARFIBRE
Specific gravity	2.92	2.75
Water durability (mg · Na ₂ O)	0.25	0.35
Alkali durability (mg/dm ²)	7	13
Young's modulus (kg/mm ²)	8490	8420
Shearing modulus (kg/mm ²)	3470	3470
Poisson's ratio	0.23	0.21

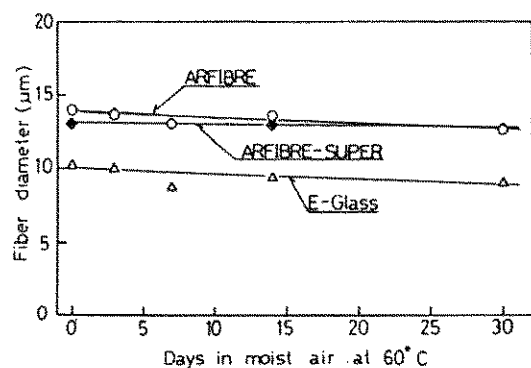


Fig. 3 . Change in fiber diameter in the SIC test.

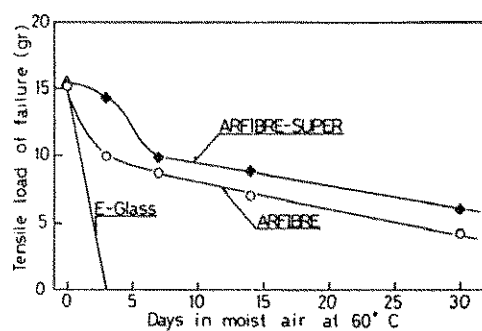


Fig. 4 . Change in tensile load of filament failure in the SIC test.

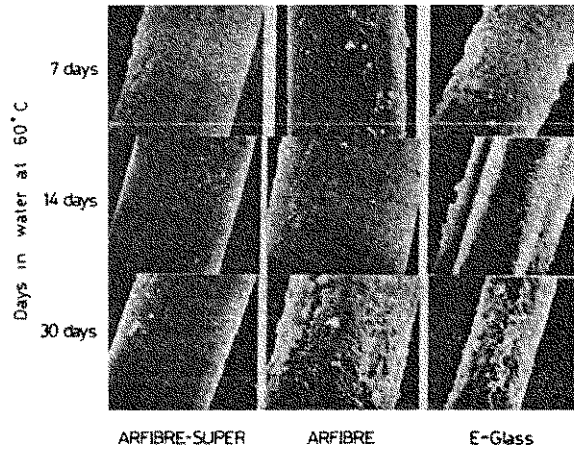


Fig. 5. Appearances of fibers in the SIC test.

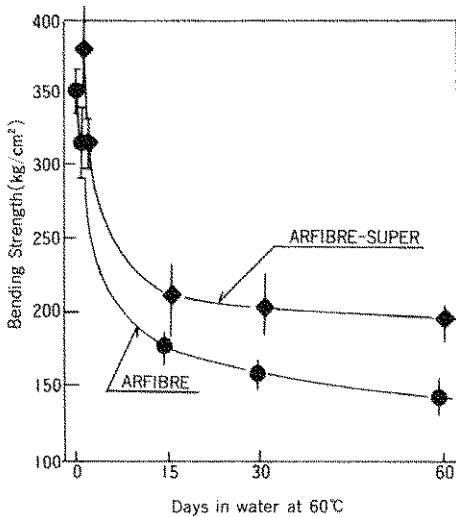


Fig. 6. Strength retention of GRC composites in water at 60°C.

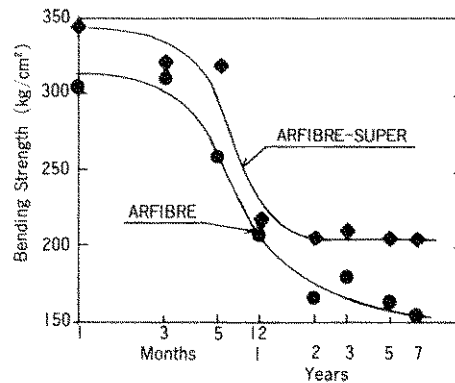


Fig. 7. Strength retention of GRC composites in natural weathering exposure in Yokohama.

る、ARFIBRE-SUPERはこの中でも最高の強度を保持している。Fig. 5の表面状態をみると、ARFIBRE-SUPERが他の繊維よりも滑らかで、反応生成物の付着もほとんどない。

セメント水和反応を抑制する作用を有する特殊な集束剤を用いることにより、ガラス繊維の耐久性は更に向上する¹⁴⁾。Fig. 6は、この集束剤を用いたARFIBRE-SUPERを用いて作成したGRCを、60°Cの水中に浸漬して加速養生した場合の曲げ強

度の経時変化を示す。比較として通常のPVAc集束剤を用いたARFIBREの場合も示す。また、同じGRCの横浜での天然曝露による曲げ強度の変化をFig. 7に示す。ARFIBRE-SUPERの場合、60°C水中での加速養生で2ヶ月後（天然曝露での約20年に相当する）でも200kg/cm²の曲げ強度を有しており、また、天然曝露においても2年以後ほぼ強度は一定となり、200kg/cm²の強度を維持している。

4. おわりに

1970年代の初めにセメント強化用ガラス繊維とそれを用いたGRCが開発されて以来、GRCの長期強度が確認されつつあり、その用途領域も拡大している。さらに一層のGRC耐久強度の向上について、マトリックス組成とガラス繊維集束剤、ガラス繊維組成などについて精力的に検討が加えられてきている。その1つとして、ガラス繊維組成に ZrO_2 と共に La_2O_3 を主とした希土類酸化物を含有したARFIBRE-SUPERの開発は、従来の耐アルカリガラス繊維より2倍近く向上させ、それを用いたGRCの長期耐久強度も優れていることが確認されている。より苛酷な環境下での使用あるいは大曲率を有した大型パネルGRCには、優れた耐久性を有するARFIBRE-SUPERがその特長を大きく発揮すると考えられる。今後のGRCの発展が期待される。

参考文献

- 1) K. L. Litherland, D. R. Oaklay, B. A. Proctor, *Cement and Concrete Res.*, **11**, 455 (1981).
- 2) A. J. Aindow, D. R. Oaklay, B. A. Proctor, *ibid.*, **14**, 271 (1984).
- 3) B. A. Proctor, D. R. Oaklay, K. L. Litherland, *Composites*, 173 (1982).
- 4) H. Ohta, Y. Suzuki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 602 (1978).
- 5) 太田博紀, 鈴木由郎, 旭硝子研報, **30**, 11 (1980).
- 6) A. Makishima, T. Shimohira, *J. Non-Cryst. Solids*, **38/39**, 661 (1980).
- 7) W. A. Weyl, *J. Soc. Glass Technology*, **53**, 462, (1951).
- 8) L. J. Larner, K. Speakman, A. J. Majumdar, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 43 (1976).
- 9) M. Chakraborty, D. Das, S. Bosu, A. Paul, *Int. J. Cement Composites*, **1**, 103 (1979).
- 10) 井上耕三, 松田応作, 大門正機, 近藤連一, 窯協, **88**, 652 (1980).
- 11) A. Paul, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2246 (1977).
- 12) S. M. Budd, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 111 (1961).
- 13) 日本特許1260536 (特公昭59-39378)
- 14) H. Ohta, O. Yanagisawa, T. Mukaiyama, T.

Ohigashi, R. Takeda, *Collected Papers, XIV Intl. Congr. on Glass*, **2**, 233 (1986).

Abstract

Glasses with very high alkali resistance containing rare earth oxides, whose amount of weight losses due to corrosion by caustic soda solution is about 1/2 of that of Asahi Glass's standard alkali-resistant glass fiber, "ARFIBRE", with relatively low material cost were obtained ("ARFIBRE-SUPER").

The strong durability of ARFIBRE-SUPER in cement matrix has been confirmed in both tensile strength and appearances of fibers after accelerated ageing. Also, it brings about the excellent durability of GRC composites which hold the strength as high as nearly 200 kg/cm² even after 7-year natural weathering or 60°C water-curing for 2 months.

【筆者紹介】



太田 博紀 (おおた ひろのり)
昭和39年3月 東京工業大学理工
学部物理学科卒業。
同年4月 旭硝子株式会社。
現在 同社開発本部兼化学品
事業本部市場開発セン
ター勤務。工博

筆者太田博紀氏は、さる平成元年2月14日急
逝されました。
謹んで哀悼の意を表します。