「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 57, No. 11, pp. 1160-1166, Nov. 2008
論　文

酸環境で長期間使用されたGFRP製タンクの損傷状態と超音波エコー測定に基づく劣化診断†

馬　渕　信　太*　森　田　辰　郎**
藤　井　善　通**　平　野　未　來*

Damage Condition of GFRP Tank Used for Long Term in Acid Environment and Damage Inspection Based on Ultrasonic Echo Measurement

by

Shinta Mabuchi*, Tatsuro Morita**, Yoshimichi Fujii** and Miki Hirano*

This study was conducted to investigate damage conditions of a large GFRP tank which was employed in the chemical industry to store mixture of nitric acid and phosphoric acid during 19 years. Further, an attempt was made to establish a damage inspection method based on ultrasonic echo measurement for GFRP products. Detailed optical observations were carried out on the inside surface and cross-section of four typical positions of the tank. The results showed that the acid environment invaded the inside of GFRP through cracks and pin holes made on the inside surface of the tank, and then the environment gave remarkable damage to chopped strand mats existing under a surfacing mat. Degree of the damage was adequately predicted, using ultrasonic echo data. Although the above inspection method could predict decrease in the strength of the roof part which suffered severe damage, further investigation was needed to predict remaining strengths of parts where damage was relatively mild.

Key words **:** GFRP, Tank, Long term, Acid environment, Damage inspection, Ultrasonic echo

1　緒　　言

ガラス繊維強化プラスチック（Glass-Fiber Reinforced Plastic，以後GFRP）は，高い比剛性および比強度を有するのみならず，比較的安価でかつ耐食性にも優れていることから，高度成長期以降，化学工業分野において大型薬品貯蔵用タンク等に汎用されてきた．このようなGFRP製タンクの中には，酸やアルカリなどの攻撃的な各種環境に常時曝されながら，数十年という長期間に渡って稼動し続けているものもある．さらに，GFRPについては，従来十分に把握されていなかった酸応力腐食等の新たな劣化現象が近年，報告されている.[1), 2)]それにもかかわらず，著者らが把握した範囲では，GFRP製実機の経年劣化に関する調査事例は必ずしも十分ではないのが実情である.[3)]そのため，GFRP製実機の健全性を今後も十分に保証するには，長期間使用された実機の劣化状況に関する詳細な調査が必要であると考えられる．

一方，GFRP製タンクの定期検査や補修時期の把握は，現在，診断者による目視や経験に基づいて行われている．先述のように多数の老朽化したGFRP製大型タンクが未だ稼動している現状では，熟達した診断者による十分な検査や必要な補修がなされなければ，重大事故に到る懸念がある．そのため，近年においてはGFRP製実機の寿命評価を適切に行い，その使用限界を見極めることが社会的にも重要になりつつある．これに加えて，今後はGFRP製実機の健全性維持に係る診断者の技能継承も問題となる可能性がある．以上のことから，可能な限り診断者の経験に依存することなく，稼動中の実機について損傷状態を定量的に評価可能な劣化診断法の確立が急務であると言える．

上述の観点から，近年，著者らはGFRPの超音波劣化診断法に関する研究を推進している.[4)]この研究の一環として，373Kの温水中で1～12ヶ月に渡り促進劣化させたGFRPモデル材の損傷状態を詳細に観察することにより，繊維－母材樹脂間のはく離や層間はく離等の損傷を詳細に把握した後，さらに超音波エコーを測定するとともに残存曲げ強度を調べた．その結果，GFRPモデル材においては超音波エコーレベルと曲げ強度との間に明瞭な関係が見出された.[5)]しかしながら，上記の方法は現在のところ実験室レベルにあり，さらに実用化を目指して実機を調査対象とした取組みが必要となっている．

以上の背景から，本研究では19年に渡り硝酸・燐酸混合液の貯蔵用に使用されたGFRP製大型薬品タンクを入手し，長期に渡り酸環境下で使用された場合に生ずる経年劣化の進行状況を詳細に調査した．さらに，この実機を対象として，前述の超音波劣化診断法の有効性について検討を行った．具体的には，上記実機タンクの代表的な部位から採取した供試材について，タンク内側表面および断面の様相を詳細に観察した後，さらに超音波エコーを測定するとともに同一位置の残存曲げ強度を調べることにより，両者の関係について検討した．

†　原稿受理　平成20年2月22日　Received Feb. 22, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan
*　学生会員　京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科　〒606-8585　京都市左京松ヶ崎橋上町，Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585
**　正 会 員　京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科　〒606-8585　京都市左京松ヶ崎橋上町，Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

2　供試材および実験方法

2・1　実機タンクの概略および供試材の採取位置

Fig. 1に，本研究で調査対象としたGFRP製大型タンクの概略図および供試材の採取位置をまとめて示す．このタンクは，使用済み硝酸・燐酸混合液の貯蔵用として19年（1987～2006年）の長期に渡り，屋外で大規模なメンテナンスを受けることなく使用されていた．

当該タンクの外形は，Fig. 1に示すように直径3.8m，高さ5.27mの円筒形状である．同タンクの代表的な4部位から，供試材として寸法500mm × 500mmの板材を採取した．以降，供試材を採取した各部位をタンクの上方から下方へ向けて天井部，胴上部，胴下部および底部と称する．実測の結果，各部位の厚さは天井部から底部へ，それぞれ7.5mm，6.5mm，10mmおよび8.5mmであった．タンクの稼動中，天井部は内容液に接することはなかった．また，胴上部は喫水線付近に位置しており，乾燥状態と内容液との接触状態を繰り返していた．その一方で，胴下部および底部は喫水線より下に位置しており，タンク稼動中には常に内容液に接していた．

Fig. 2に，上述のタンクで使用されたGFRPの積層構成に関する調査結果を示す．Fig. 2 (a)に示すように，天井部および底部の積層構成はタンク内側表面から順にSM/CM/RC + CM/…/SMであった．また，Fig. 2 (b)に示すように，胴上部および胴下部の積層構成はタンク内側表面から順にSM/CM/FW/CMであった．ここで，省略記号SMはサーフェイシングマット，CMはチョップドストランドマット，RCはロービングクロス，FWはフィラメントワインディングをそれぞれ表している．

2・2　タンク内側表面および断面の観察

タンク各部位の表面観察は，供試材のタンク内側表面で光学顕微鏡を用いて行った．また，断面観察は各供試材から作製した小試験片をエポキシ樹脂に埋包後，観察面をエメリ研磨（#100～#2 000）およびバフ研磨（アルミナ粒子，平均粒子径100nmおよび50nm）により鏡面状に仕上げてから行った．

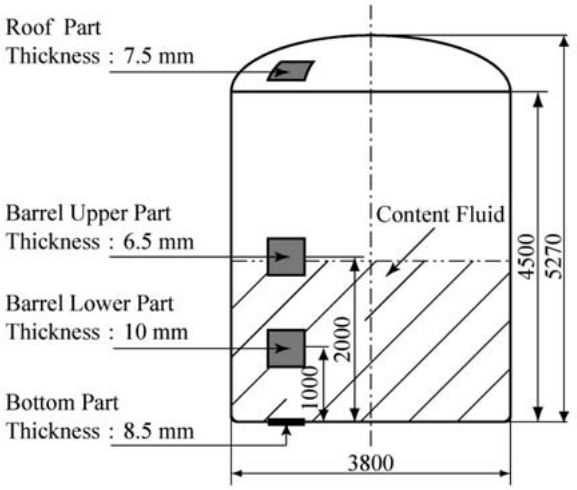

Fig. 1　Outline of the GFRP waste storage tank for acid-mixture used during 19 years and the positions from which the samples were obtained (mm).

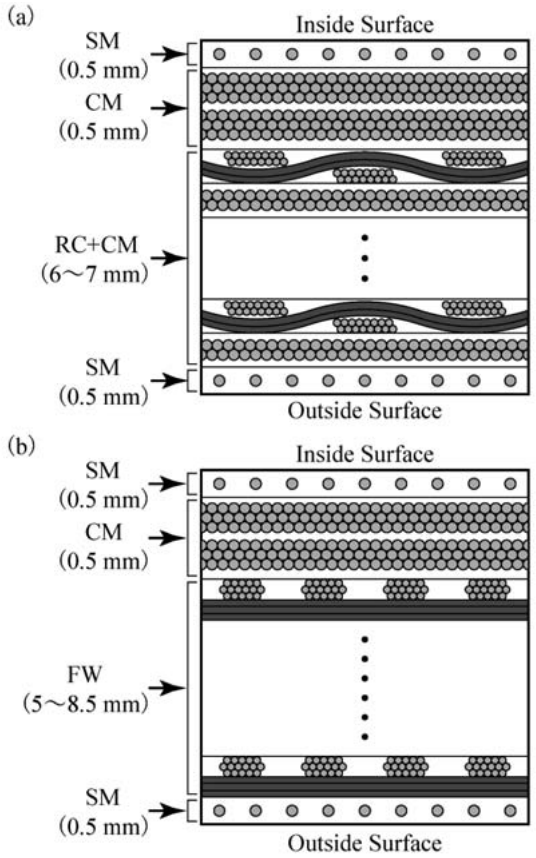

Fig. 2　Laminated constitutions of the tank and the thickness of each layer : (a) the roof part and bottom part, (b) the barrel upper part and barrel lower part (SM : surfacing mat, CM : chopped strand mat, FW : filament winding and RC : roving cloth).

2・3　超音波エコー測定

Fig. 3に，本研究で使用した自作の超音波エコー測定装置の概略図を示す．測定時には，超音波送受信器に接続した直径12mmの探傷子から周波数1MHzの超音波を各供試材のタンク外側表面より垂直に入射させた．同時に受信した超音波エコーは，デジタルオシロスコープにより数値化した後，パーソナルコンピューターに記録した．その際，測定面の粗さの影響を極力排除するとともに超音波の送受信を容易にするため，探傷子と供試材の間には接触媒体としてゲル状のカルボキシメチルセルロースを塗布した．なお，顕著な劣化が生じていたタン

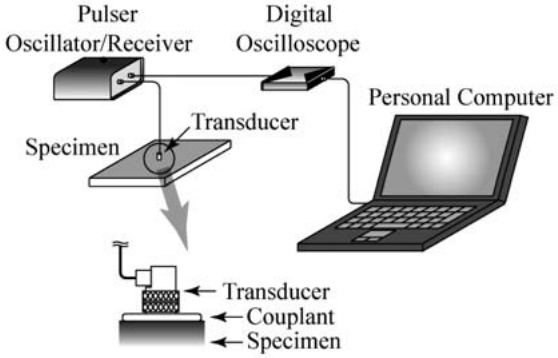

Fig. 3　Schematic illustration of the ultrasonic echo equipment.

ク内側表面からではなく，外側表面から超音波エコーを測定したのは，同方法の実機への応用を考慮したためである．

天井部および底部は，後述するようにそれぞれ全域に渡って一様な劣化状態であったため，超音波エコーの測定は無作為に各供試材の 6 ヶ所で行った．また，胴上部および胴下部においては，劣化状態が異なる 2 つの領域（3 節で説明する透明領域，白化領域）がそれぞれ認められたことから，超音波エコーの測定はこれら 2 つの領域内の各 3 ヶ所で行った．

一方，超音波の周波数と検出可能な最小欠陥寸法の間には以下の関係があることが知られている.[6]

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2} = \frac{c}{2f} \qquad (1)$$

ここで，Δx は検出可能な最小欠陥寸法，λ は超音波の波長，c は材料中の音速，f は超音波の周波数である．上式から理解されるように，超音波の周波数を高とすると，材料に内包される微小欠陥においても超音波が顕著に反射する．実際，CFRP の欠陥調査に係る JIS 規格（JIS K7090) では，周波数を 5MHz 以上と規定している．

しかしながら，本研究では，欠陥における超音波の反射ではなく，繊維－母材樹脂間のはく離や層間はく離が生じた領域での超音波の散乱による底面エコーレベルの低下に基づいて GFRP の劣化状態を把握することを目的としている．さらに，高い周波数を使用すると超音波の侵入深さが小となるため，対象とする GFRP 実機では深さ方向の全域検査に問題をきたす恐れがある．以上の理由から，本研究では超音波の周波数を比較的低い 1MHz とした．

2・4　曲げ試験

大型タンクという製品形態では，漏洩事故等を防止する上で，引張応力の作用下における残存強度の検討が重要と考えられる．その際，一見すると引張試験により残存強度を調べる方が適切に思えるが，実機から採取した試験片は胴部円周方向等に曲率を有し，また積層構成も非対称 (Fig. 2) であるため，引張試験による残存強度の評価は困難であった．そこで本研究では，次に説明するように，3 点曲げ試験により損傷部（タンク内側表面）の残存強度を調べた．

3 点曲げ試験に用いた試験片は，超音波エコーの測定位置が試験部となるよう，部位ごとに合計 6 個作製した．試験片の寸法は長さ 150mm，幅 15mm とした．なお，試験片の作製時に厚さを揃えるための平面加工を行っていないため，試験片の厚さは各供試材の厚さと同じであった．曲げ試験は，室温・大気中で試験速度 67μm/s および支点間距離 130mm の条件で，タンク内側表面が引張応力を受けるように行った．なお，曲げ強度は材料表面にき裂が確認された時点で表面に作用していた引張応力と定義した．

3　結果および考察

3・1　天井部と底部の劣化状態

本節および **3・2** 節では，積層構成が同じ天井部と底部，胴上部と胴下部に分けて劣化状態を説明する．まず Fig. 4 に，天井部のタンク内側表面および断面の様相をそれぞれ示す．なお，同図下段に示す断面様相では，タンク内側表面が図の上方に位置している．

天井部のタンク内側表面を観察したところ，Fig. 4 に示すように全域に渡り変色して不透明になっていた．また，この部位には目視で確認できる大きさのき裂が表面全域に発生していた．天井部のタンク内側表面は腐食性の内容液に接していなかったものの，常時，気化した酸環境に曝されており，これに加えて屋外の温度変化によりタンク自体が収縮と膨張を繰り返した結果，上述のようなき裂が発生したと推察される．特に天井部は，直射日光に曝されていた上に一定温度の内容液に接していなかったことから，今回調査を行った中で最も著しい温度変化が生じた部位であると考えられる．

一方，天井部の断面様相から理解されるように，酸環境に対して優れた耐食性を有するタンク内側最表面のサーフェシングマット層[7]に損傷は認められなかった．しかしながら，同層を貫通したき裂の先端を始点として，繊維－母材樹脂間のはく離や層間はく離により白色化した層（以後，白化層）が，深さ約 1 ～ 3mm の範囲に渡りロービングクロス層とチョップドストランドマット層 (Fig. 2 (a)参照）内に形成されていた．

以上のように，天井部では気化した酸溶液がタンク内側表面に形成されたき裂を通して材料内部に侵入したと考えられる．その後，内部へ侵入した酸環境はガラス繊維やその母材界面等に損傷を与え，上述の白化層が形成されたと推察される．特に，天井部はタンクの稼動中に直接内容液に接することがなかったにもかかわらず，先述のように多数のき裂が発生したため，本研究で調査を行った 4 部位の中で最も劣化状態が顕著であった．

Fig. 5 に，天井部と積層構成が同じ底部のタンク内側表面および断面の様相を示す．底部もまた，タンク内側表面の全域に渡って変色が生じて不透明になっていたが，天井部で形成されていたようなき裂は認められなかった．しかしながら，底部は酸溶液に常時曝されていたため，そのタンク内側表面にはサーフェシングマット層を貫通するピンホールが形成されていた．また，天井部と同様，

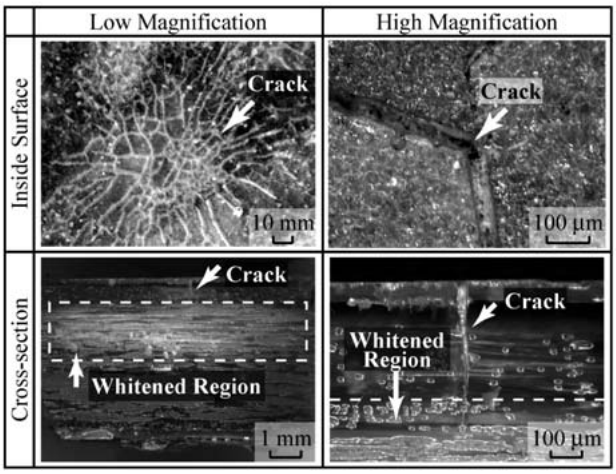

Fig. 4　Features observed on the inside surface of the roof part and its cross-section.

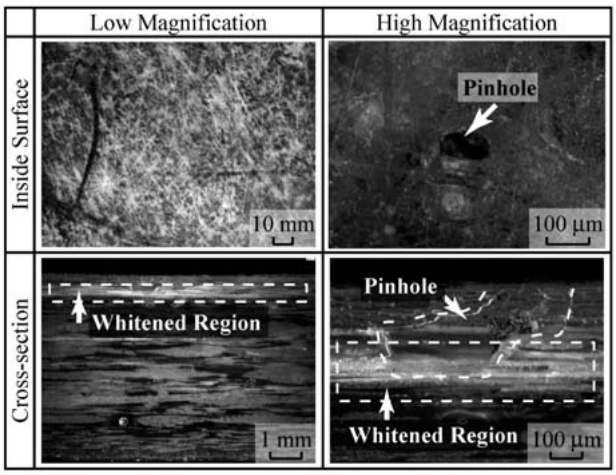

Fig. 5 Features observed on the inside surface of the bottom part and its cross-section.

底部においてもサーフェシングマット層の下に比較的薄い白化層が形成されており，この白化層はピンホールから形成されていた．このことから，底部では表面に形成されたピンホールを通じて内部に酸溶液が浸入し，そこから劣化が進行したと考えられる．

Fig. 4 および Fig. 5 において天井部と底部の白化層の厚さを比較すると，明らかに底部の白化層の方が薄い．このことは，両部位における酸環境の侵入経路が異なるためと推察される．すなわち，底部ではピンホールから内容液が直接侵入するとはいえ，その数が少なかったため，多数のき裂が密に発生していた天井部と比較して，酸環境が内部に及ぼす影響の度合いが比較的軽度であったと考えられる．

3・2 胴上部および胴下部の劣化状態

Fig. 6 に，低倍率で観察した胴上部と胴下部のタンク内側表面の様相を示す．この図から理解されるように，両部位には，樹脂本来の透明性が保たれていた領域と白色化した領域（図中，矢印）が混在していた．以後，タンク内側表面から観察した際に樹脂本来の透明性が保たれていた領域を透明領域，また白色化していた領域を白化領域と称する．なお，以下で説明する劣化状態の観察や超音波エコーの測定等は，これら2種類の領域でそれぞれ行った．

Fig. 7 に，胴上部および胴下部で観察したタンク内側表面および断面様相をそれぞれ示す．両図では，透明領域および白化領域の観察結果を左右列に分けて示してある．また，図の1段目にタンク内側表面の様相を，2段目および3段目に断面様相およびその拡大図を，4段目に縦断面上で観察した材料内部に位置する第1層目のチョップドストランドマット層の拡大図を示す．なお，断面観察結果においては，タンク内側表面が図の上部となるよう示してある．

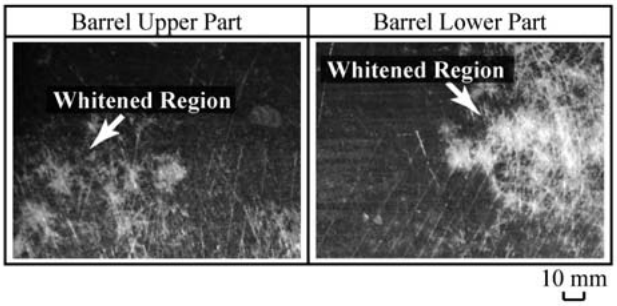

Fig. 6 Features observed on the inside surface of the barrel upper part and lower part (low magnification).

胴上部の透明領域をタンク内側表面から観察したところ，き裂やピンホールは観察されなかった．また，Fig. 7 (a) 左2段目に示す断面様相から明らかなように，透明領域下の材料内部に白化層は認められなかった．これに対して，胴上部の白化領域をタンク内側表面から観察したところ，天井部ほど顕著ではなかったものの，き裂が形成されていた．このようなき裂は，天井部で認められたき裂と同様の機構で発生したと考えられる．また，図の右2段目から理解されるように，サーフェシングマット層の下に白化層が形成されていた．さらに，図の右4段目に示すように，材料内部にはき裂が到達した位置に層間はく離が認められた．

次に，Fig. 7 (b) に基づいて胴下部の劣化状態について説明する．結論から先に述べると，胴下部の白化領域における酸環境の侵入経路がピンホールおよびその近傍から発生したき裂であった点で胴上部と若干異なっていたが，胴下部の損傷状態は基本的に胴上部の場合と同じであった．すなわち，胴下部の透明領域をタンク内側表面から観察したところ，き裂やピンホールは観察されず，また図の左2段目に示す断面様相から明らかなように，材料内部に白化層は認められなかった．一方，胴下部の白化領域をタンク内側表面から観察したところ，先述のタンク底部より数は少なかったものの小さなピンホールが形成されていた．また，図の右2段目から理解されるように，サーフェシングマット層の下に白化層が形成されていた．さらに，図の右4段目に示すように，材料内部には層間はく離が認められた．

上述のように，胴上部および胴下部の透明領域には顕著な損傷は生じていなかった．しかしながら，それらの白化領域には，タンク内側表面にき裂あるいはピンホールが形成されていた．この観察結果から，酸環境がき裂やピンホールからタンク内部に浸入したため，サーフェシングマット層の下に白化層が形成されるとともに層間はく離が生じたと考えられる．

3・1 節および本節で説明したように，天井部から底部までの各部位において損傷の程度は異なっていたが，それら全ての部位でタンク内側表面からではなく，材料内部から劣化が進行している様子が観察された．このことは，表面に高い耐食性を有するサーフェシングマット層を配置すれば長期間に渡り劣化の進行を防止できる一方で，同層に温度変化や腐食によりき裂やピンホールが発生すると，材料内部から劣化が進行することを意味している．以上のような劣化の進行過程については，同種のGFRP製実機タンクの設計や保守・点検時には十分に理解しておく必要があると考えられる．

3・3 劣化状態と超音波エコーの関係

Fig. 8 に，一例として胴上部の透明領域と白化領域で測定された超音波エコーをそれぞれ示す．Fig. 8 (a) に矢

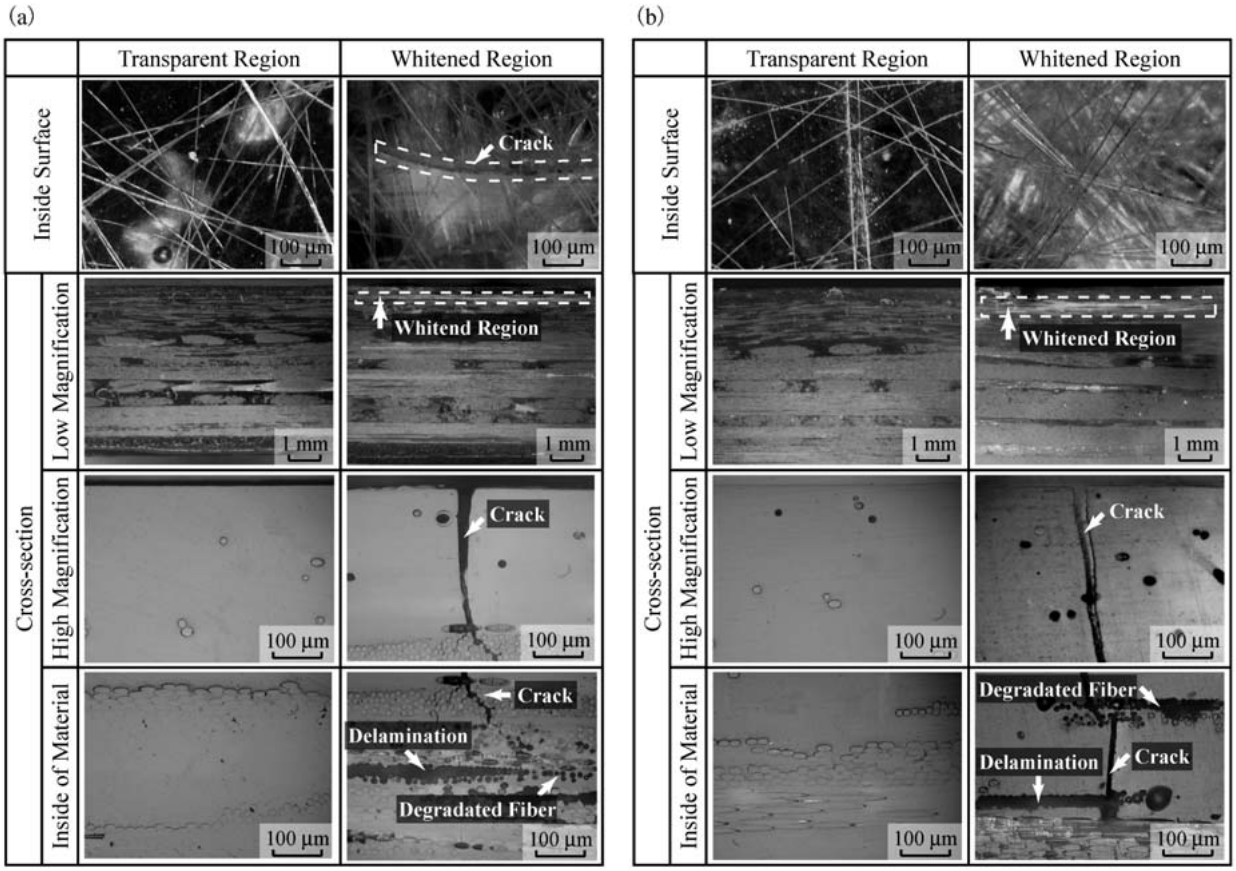

Fig. 7 Detailed features observed on the inside surface and cross-section : (a) barrel upper part, (b) barrel lower part.

印で示す複数の凸型波形の内，最初の波形は底面で1回反射したエコー（以後，第1底面エコー）である．また，その後に現れている波形は，第1底面エコーがさらに表面および底面で複数回反射したために現れた高次のエコーである．このように，劣化の程度が比較的穏やかな透明領域では，第1底面エコーの判別は比較的容易であった．

しかしながら，Fig. 8 (b)に示すように，顕著な劣化が認められた白化領域等では超音波エコーレベルが低下するだけでなく，超音波の散乱等により多数の小ピークが生じ，第1底面エコーのピークを特定することが困難な場合があった．また，**2・3**節で述べたように，本研究では繊維－母材樹脂間のはく離や層間はく離が生じた領域での超音波の散乱による底面エコーレベルの低下に基づいてGFRPの劣化状態を把握することを目的としていることから，散乱による経路延長等により遅れて受信されるエコーも評価に含める必要があった．

そこで本研究では，劣化状態を評価するためのエコーパラメータとして，一般にしばしば用いられる第1底面エコーのピーク値（以後，V値）以外に，下式で定義される新たなパラメータを併せて用いた．

$$\bar{V} = \frac{\Delta t}{T}\sum_{t=0}^{T} u(t) \qquad (2)$$

このパラメータ（以後，$\bar{V}$値）は，時間tにおいて測定された超音波エコーレベル$u(t)$と測定刻みΔtの積である$u(t)\Delta t$を，全測定時間T（エコーレベルが，0に到達した後の任意時間）に渡って積算し，その値をTで平均化したものである．$\bar{V}$値を用いることで第1底面エコーピークを特定する必要がなくなり，比較的簡便にかつ安定な値を得ることができる．また，同パラメータを使用することで，平均値としてではあるが，散乱波を全て含めた評価が可能となる．

本研究では，全測定時間Tを十分にエコーレベルが収束した後の40μsとした．なお，他のGFRP被試験材に上記のパラメータを適用する場合，Fig. 8の測定結果に基づくならば，全測定時間Tは第4次のエコーピーク後までで十分であると言える．

Fig. 9に，超音波エコーの測定結果から得られたV値および$\bar{V}$値を部位ごとにまとめて示す．なお，同図に示す値は，天井部および底部については各6ヶ所で測定した値の平均値であり，また胴上部および胴下部については透明領域および白化領域内の各3ヶ所で測定した値の平均値である．

Fig. 9 (a)および (b) を比較すると，V値および$\bar{V}$値はほぼ同様の傾向を示すことがわかる．すなわち，積層構成が同じ天井部と底部の結果を比較すると，顕著な損傷が生じていた天井部の値が明らかに低下している．また，胴上部および胴下部の結果においては，透明領域よりも白化領域の方が低い値を示している．このようなV値および$\bar{V}$値の変化は，先述の各部位における損傷状態と対応していた．

以上のように，V値および$\bar{V}$値のどちらを用いても，各部位の劣化状態を数値化することは可能であった．しかしながら，実際には超音波エコーが被試験材の損傷状態や測定状況の差異（例えば，接触媒体の厚さの相違）

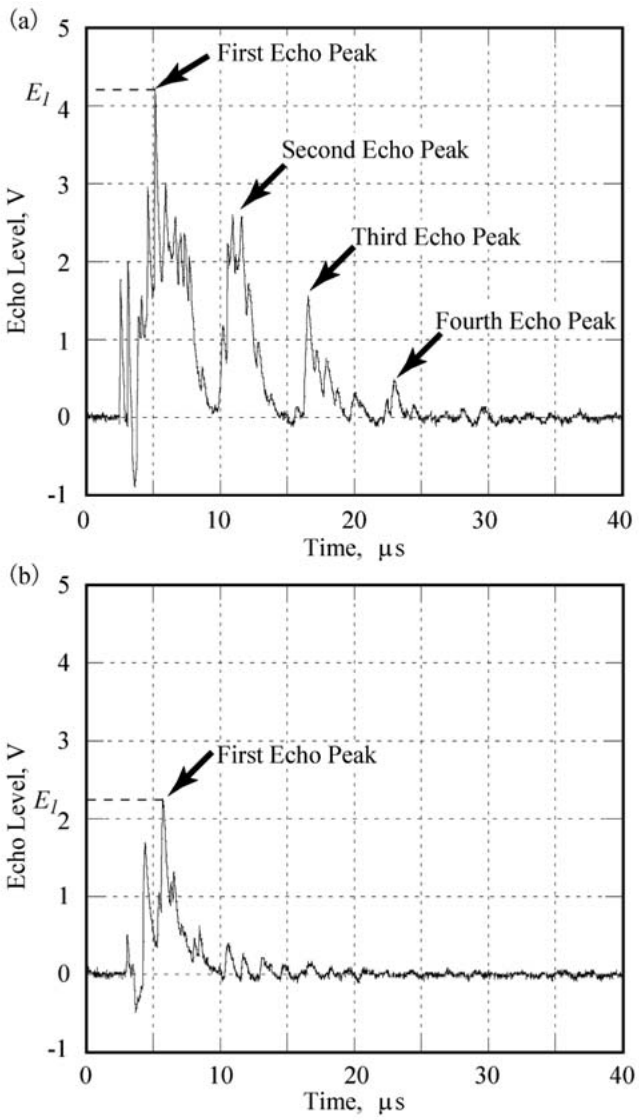

Fig. 8　Examples of ultrasonic echo data obtained from the barrel upper part : (a) transparent region, (b) whitened region.

に依存することから，V値を得る際にはエコーピークを特定するために比較的長時間の作業を必要とした．これに対し，$\bar{V}$値を求める際には第1底面エコーピークを特定する必要がないため，短時間かつ機械的に値を求めることが可能であった．このように，$\bar{V}$値の使用には作業者の熟練度を排除できるという点に優位性がある．

3・4　超音波エコーレベルと曲げ強度の関係

Fig. 10に，全部位におけるV値および$\bar{V}$値と曲げ強度の関係をまとめて示す．同図で使用したV値および$\bar{V}$値は，Fig. 9で示した値と同一である．また，曲げ強度は超音波エコー測定を行った位置について求めた値の平均値である．なお，両図にはGFRP製実機の設計時に強化プラスチック協会が規定している最低限の曲げ強度を示してある．

Fig. 10 (a)および(b)において，積層構成が同じ天井部（□）と底部（■）のデータ点を比較すると，天井部のV値および$\bar{V}$値は底部より大幅に低下しており，同時に曲げ強度も低下していることがわかる．このように，顕著な損傷が生じた天井部については，超音波エコー測定に基づいて残存強度に係る評価が可能であった．

一方，胴上部では透明領域（●）のV値および$\bar{V}$値よりも，損傷が認められた白化領域（○）の値が低下しているのに対し，曲げ強度はむしろ白化領域で若干上昇している．このことは，胴上部の透明領域（▲）および白化領域（△）のデータ点を比較しても同様に認められる．上記の結果は，胴上部および胴下部の白化領域の損傷状態が比較的軽度であり，また材料内部に生じた層間はく離等が曲げ試験時に表面から発生したき裂の進展を抑制したためと考えられる．

以上のように，損傷状態が比較的軽度であった胴上部および胴下部に対しては，本研究の範囲で2種類のエコーパラメータと残存強度の間に直接的な関係を見出すことはできなかった．この結果は，使用したパラメータが損傷に対して敏感な一方で，曲げ強度の低下が顕著な損傷の進行後に生ずるためと考えられる．

Fig. 10から理解されるように，天井部を除く3部位

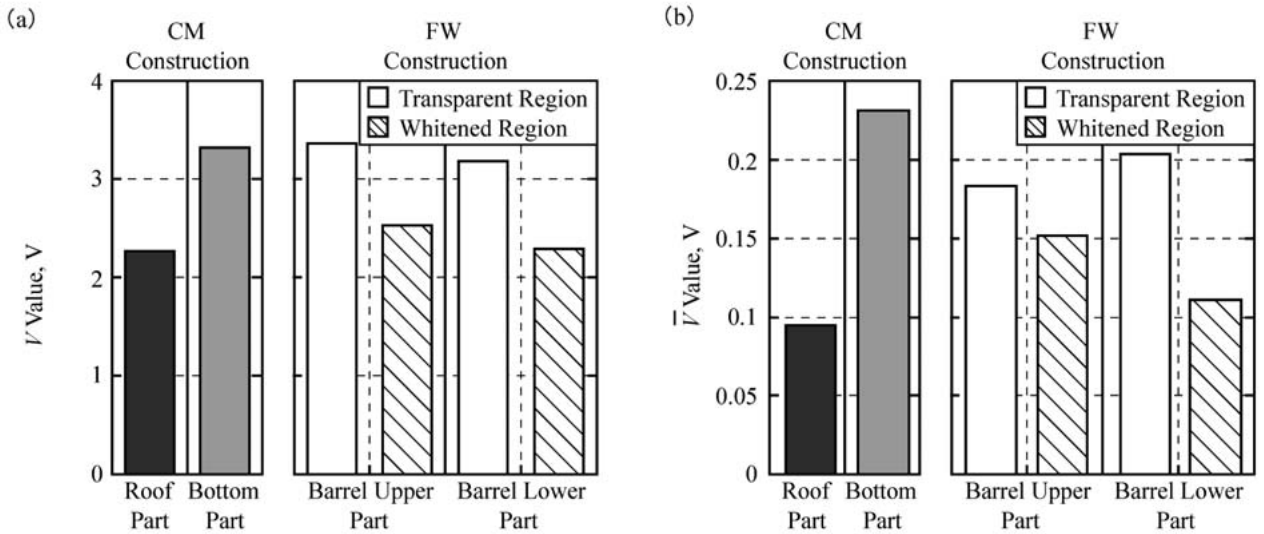

Fig. 9　(a) V value and (b) $\bar{V}$ values of each parts.

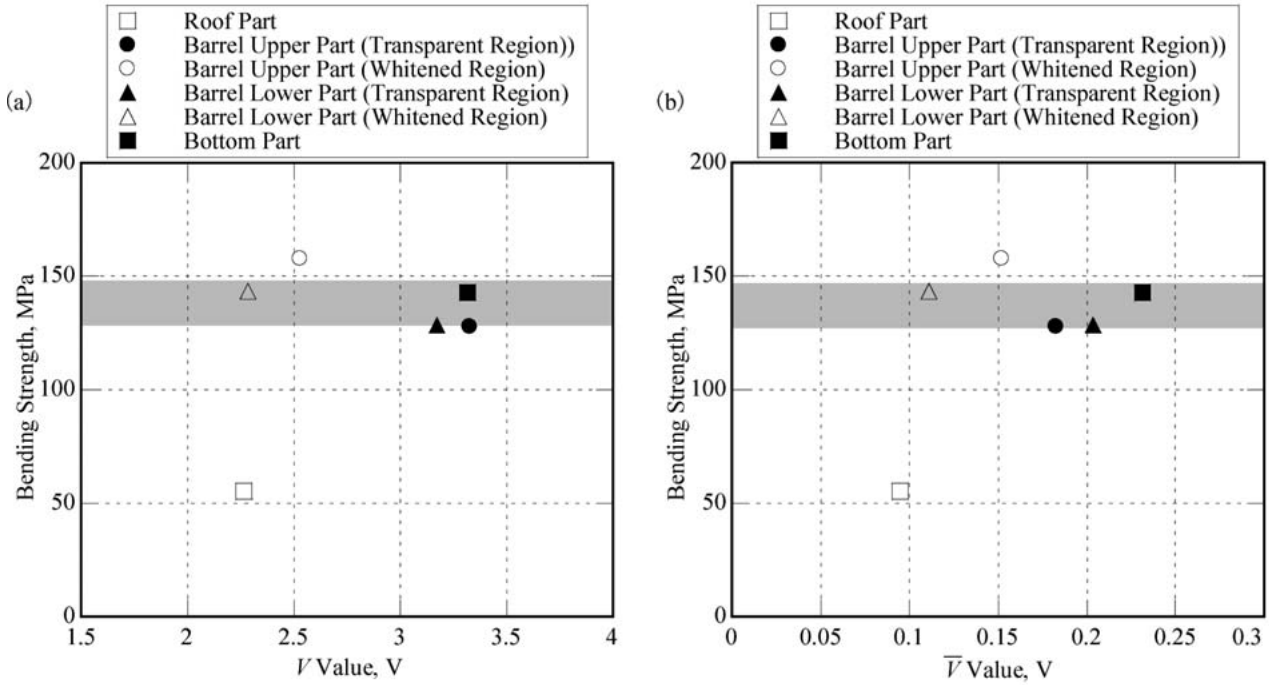

Fig. 10　Relationships between : (a) V value and the banding strength, (b) $\bar{V}$ value and the banding strength.

の残存強度はGFRP製実機の設計時に強化プラスチック協会が規定している最低限度の曲げ強度を上回っており，今回調査対象としたGFRP製タンクは健全性を維持しつつ廃棄されたと言える．したがって，上述の胴上部および胴下部に関する結果は，劣化診断における超音波エコーの有用性を否定するものではなく，今後，顕著な損傷を受けた実機タンクに関する調査を続行し，急激に残存強度が低下する「しきい値」を見出すことの重要性を示唆するものと考えられる．

4　結　　言

(1)　硝酸・燐酸混液貯蔵用に長期間使用されたGFRP製大型タンクの劣化は，高い耐食性を有する表面のサーフェシングマット層からではなく，まずタンク内側表面にき裂やピンホールが形成された後に，そこから酸環境が侵入して材料内部から生じていた．また，そのような損傷領域には，繊維－母材樹脂間のはく離や層間はく離により白色化した層が認められた．

(2)　本研究で使用した2種類のエコーパラメータ（V値，$\bar{V}$値）の内，いずれを用いても各部位の損傷状態を評価することが可能であった．特に$\bar{V}$値を使用すれば，第1底面エコーピークを特定する必要がないため，短時間かつ機械的に値を求めることができた．

(3)　顕著な損傷が生じた天井部については，超音波エコー測定に基づいて残存強度の評価が可能であった．その一方で，損傷状態が比較的軽度であった胴部に対しては，エコーパラメータと残存強度の間に一義的な関係を見出すことができなかった．このことは，使用したパラメータが損傷に対して敏感な一方で，曲げ強度の低下が顕著な損傷の進行後に生ずるためと考えられ，今後，顕著に損傷を受けた実機についてのデータ蓄積が重要であることを示唆していた．

参　考　文　献

1）Y. Fujii, T Kubota, Z. Maekawa, H. Hamada, A. Murakami and T. Yoshiki, “Effect of initial damage on the deterioration of GFRP under acidic environment”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.43, No.486, pp.271-277 (1994).

2）C. Hiwa and Z. Nakai, “Deterioration of interface of FRP under acid Environment”, Materials Science and Technology, Vol.39, No.217, pp.17-22 (2002).

3）Plastics Lining Association, “Deterioration diagnosis indicator of resin lining film”, pp.1-109 (1996) Plastics Lining Association.

4）Y. Fujii, K. Sugimoto, H. Hamada, A. Nakai, S. Kato and M. Nakanishi, “Prediction of long term degradation and non-destructive inspection for FRP”, Reinforced Plastics, Vol.52, pp.192-198 (2006).

5）S. Mabuchi, M. Hirano, T. Morita, Y. Fujii and K. Sugimoto, “Relationship between bending strength and ultra-sonic echo of GFRP immersed in hot-water environment”, Proceedings of JCOM-36, pp.73-77 (2007).

6）K. Yasumoto, “Base of supersonic wave”, Japanese Journal of Radiological Technology, Vol.60, pp.49-56 (2004).

7）Y. Fujii “Deterioration of FRP under acid environment”, Materials Science and Technology, Vol.39, No.217, pp.13-16 (2002).