

크롬산의 농도변화에 따른 FRP의 부식에 관한 연구

金起柱 · 成德勳
全北大學校 化學工學科

A Study on Corrosion of FRP with Concentration Changes of Chromic Acid

K. J. Kim · D. H. Sung

Dep't of Chemical Engineering, Chonbuk National University

In this paper, the moisture absorption behavior and immersion test of FRP based on vinyl-ester epoxy acrylate/glass fiber were studied.

The initial diffusion coefficient increased with temperature increasing. Equilibrium moisture content was a constant with no relation to temperature and its value was 0.83 nearly. The relationship among the moisture content M_t (wt.%), temperature $T(^{\circ}\text{C})$, specimen thickness $d(\text{mm})$, and time $t(\text{hr})$ was found by computer programming as following.

$$Mt = 4(M_{\infty}/d) (D/\pi)^{0.5} t^{0.5} - AT^{1.21} t^{1.32}$$

where D is initial diffusion coefficient, M_{∞} and A are equilibrium moisture content and correction factor respectively.

Corrosion type of FRP immersed in H_2CrO_4 solution was penetration type at low concentration (10-20wt.%) and it was surface reaction type at high concentration. (30-40wt.%)

On corrosion mechanism of FRP, there were two stages. Namely, the first stage of corrosion was due to the hydrolysis of the esters by attack of the chromic acid. The second stage was that the carboxylate formed in the course of the hydrolysis of esters was dissolved into the acidic solution by swelling force of penetration solution.

Corrosion rate was increased remarkably with concentration of H_2CrO_4 increasing, then a characteristic behavior of corrosion was approached the first corrosion region rapidly. But it was not distinguished between the first corrosion region and the second region at high concentration of H_2CrO_4 solution (40wt.%).

1. 서 론

현재 H^+ , Cl^- , OH^- 이온 등을 함유하는 용액을

취급하는 pipe, tank 등의 화학장치에 glass lining, FRP 및 rubber lining 등의 재료가 금속재료를 대신하여 사용되고 있다. 특히, FRP는 제품의 성형이

용이하고, 비강도가 크며, 내식성이 우수하므로 내식성을 요구하는 화학 장치에 광범위하게 이용되고 있다.

FRP는 주로 불포화 비닐에스테르 수지를 matrix로 하여 glass fiber를 보강한 복합재료로서, 이 재료의 내식성을 증가시키기 위해서는 내식성이 우수한 수지를 개발하는 것이 중요하다. 이에 관한 연구는 활발하나 아직은 부식거구 등의 기초적인 연구가 미흡하고, 또한 환경액의 종류, 농도 및 온도 변화에 따라 부식거동이 다양한 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 산화성이 강한 크롬산을 이용하여 그의 농도변화에 따른 시편의 기계적 강도 변화와 화학적 노화를 검토함으로써 FRP의 부식에 미치는 크롬산의 농도에 대한 영향을 밝히고자 노력하였다.

2. 식 험

2. 1 실험재료 및 시편제작

2. 1. 1 비닐 에스테르계 에폭시 아크릴레이트 수지
 본 실험에서는 matrix로서 내식성이 좋은 bis-phenol A 형 비닐 에스테르계 에폭시 아크릴레이트 수지(미원제, RF1001)를 사용하였다. 수지의 구조는 Fig. 1과 같다. 이 수지는 상온경화가 가능하고, 분자구조는 대칭적이며, 분자쇄중에는 가수분해되어 깨어지기 쉬운 에스테르 결합의 수가 적다. 또한 에스테르 결합 근처에는 MAA (Metacrylic acid)의 이중결합이 존재하여 이것이 SM (Styrene monomer)와 결합하여 입체장애효과를 주게 되며, 이는 에스테르 결합의 가수분해를 억제한다. 또한, bis-phenol구조의 중앙에 존재한 neobenzyl 구조에 의해 벤젠핵의 입체장애효과로 환경액의 침투가 어렵다. 이러한 분자구조를 가지고 있는 수지는 내 약품성, 접착성 및 기계적 강도와 전기절연성이 우수한 특성이 있다.¹⁾

비닐 에스테르계 에폭시 아크릴레이트 수지의 경화기구는 Fig. 1의 구조식에서 볼수 있는 것과

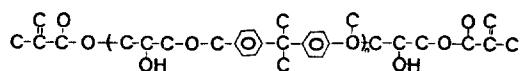


Fig. 1 Chemical Structure of Unsaturated Vinyl Ester Epoxy Acrylate.

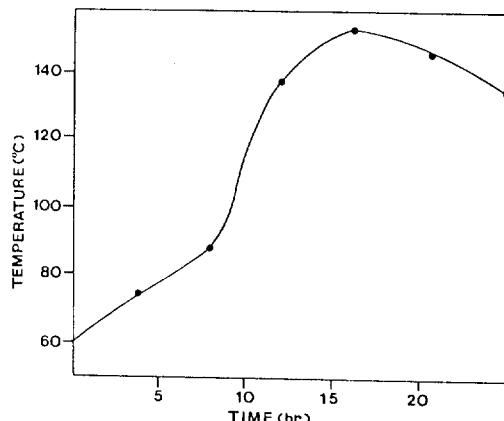


Fig. 2 Typical Exotherm Curve for Vinyl Ester Epoxy Acrylate Cured by MEKPO-Co-Octate-DMA. (Temperature : 60°C, Resin : 100 g MEKPO : 1 g, Co-Octate : 0.1 g, DMA : 0.1 g)

같이 양말단의 이중결합이 촉진제에 의해 활성화되어 free radical을 생성하고, 이곳에 SM(Styrene Monomer)이 부가반응한다. 또한 주쇄증의 $-OH$ 기의 에스테르 결합으로 경화가 일어난다.

경화시약은 3액형으로 MEKPO (Methyl Ethyl Ketone Peroxide), Co-octate (8%) 및 DMA (Di-methyl Aniline ; 5% in Xylene)를 사용하였다.

이와 같은 비닐 에스테르계 에폭시 아크릴레이트 수지의 경화반응은 발열 반응으로써 JIS K6901에 의한 실험에 의해 최고 발열온도는 약 153°C가 됨을 확인할 수 있었다. (Fig. 2)

2. 1. 2 Glass fiber

일반적으로 glass는 원료의 배합 조성비에 의해 분류할 수 있는데, 그 종류와 배합비는 Table. 1에 나타내었다.

본 실험에서는 E-glass의 매트형(럭키제)을 사용하였고, fiber의 섬도는 9 μ m정도였다.

Table. 1 Types and compositions of glasses

(단위 : wt. %)

Type\Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO, MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	F ₂
E-glass	55.2	14.8	7.3	22.0	0.3	0.2	0.3	0.3
C-glass	65.0	4.0	5.0	17.0	8.5	-	0.5	-
A-glass	72.0	2.5	0.5	9.9	12.5	1.5	0.5	-
S-glass	65.0	25.0	-	10.0	-	-	-	-

2. 1. 3 시편제작

비닐 에스테르계의 에폭시 아크릴레이트 액상수지(eoxy acrylate : styrene monomer=55 : 45(vol. %)에 glass fiber 매트를 hand lay-up법으로 적층하여 24시간 상온 경화시켰다(glass 함유량 : 30-35wt. %). 예비실험에 의해 얻은 Fig. 3의 결과를 이용하여 120°C에서 2시간 후경화시킨 후, 이 적층판을 ASTM D790에 의하여 80×25×3(mm) 크기로 시편을 제작하였다.

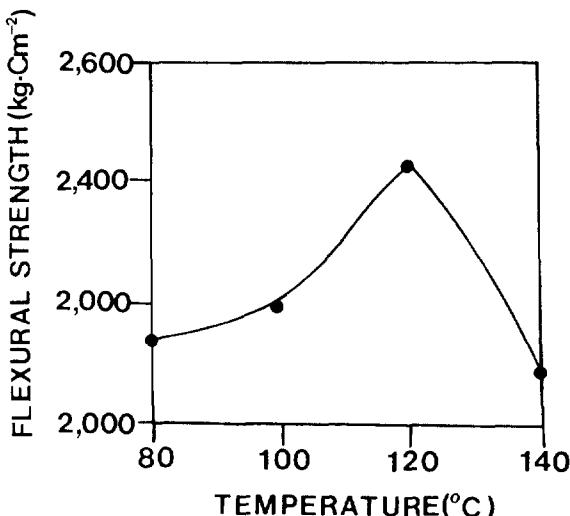


Fig. 3 Influence of Curing Temperature on Flexural Strength of FRP. (Time : 2hrs.)

2. 2 실험방법 및 실험장치

2. 2. 1 Gel-time 및 촉진제 실험

액상수지가 촉진제의 배합비 및 온도변화에 따라 gel화 되는 시간이 어떻게 변하는가를 검토하여 적층판을 만드는데 필요한 가사시간(pot-life)을 결정하였다. 또한 MEKPO-Co-octate 경화제 조성에 대한 DMA(Dimethylaniline)의 영향을 고찰하였다.

2. 2. 2 시편에 대한 순수의 흡수율 실험

120°C에서 2시간 동안 건조시킨 시편의 무게를 측정한 후, 순수에 침지하여 시간에 따른 시편의 무게변화를 직시천칭(최소눈금 : 0.1mg)을 이용하여 측정하였다. 실험온도는 15-80°C로 하였고, 흡수율은 다음 식과 같이 무게 백분율로 나타내었다.

$$Mt = (W_t - W_0)/W_0 \times 100 \quad (1)$$

여기서 Mt는 시간 t에서의 흡수율이고, W₀와 W_t는 각각 건조상태에서와 침지시간 t후의 시편의 무게이다.

2. 2. 3 침지실험

침지실험에 사용한 환경액은 크롬산 수용액으로, 그의 농도변화에 따른 FRP의 부식거동을 고찰하였다. 크롬산 수용액의 농도는 10, 20, 30, 40wt %이고, 용액의 온도는 50°C로 일정하게 유지시켰다.

시편을 각각의 환경액에 360~2160시간 침지시킨 후, 꺼내어 유수에 깨끗히 세척한 다음, 가제로 닦아 20시간 동안 deccicator에서 건조시켰다.

시편의 화학적 노화기구를 규명하기 위해 시편의 표면을 절삭하여 그 분말의 흡광도를 적외 분광 광도계(IR)로 KBr법에 의해 측정하였다. 시편의 굴곡강도 변화는 ASTM D790에 의하여 만능시험기(Instron, Model 1115)를 이용하여 측정하였고, 중량변화는 직시천칭을 이용하여 침지전, 후의 중량변화를 백분율로 나타내었다. 시편의 부식된 표면은 광학현미경(Model CHS/CHT, Olympus)을 이용하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 Gel-time 실험

gel-time 실험의 결과는 Table. 2에 나타내었다. 촉진제를 같은 양 사용하였을 경우, 온도가 증가함에 따라 gel-time은 감소함을 알 수 있다. MEKPO-Co-octate 경화제 조성에 대한 DMA의 영향은 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 DMA 양의 증가에 따라 gel-time은 거의 선형적으로 감소하였다.

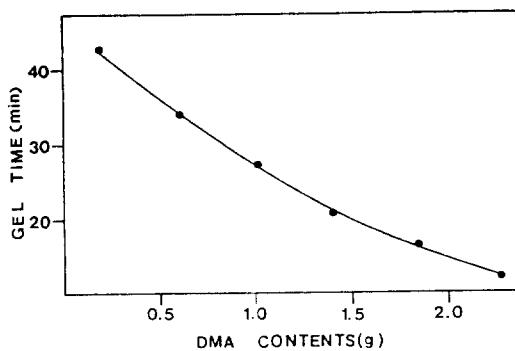


Fig. 4 Influence of DMA on Gel-time of Curing-agent of Resin-MEKPO-Co.
(Resin : 100 g, MEKPO : 1 g, Co-octate : 1 g, Temperature : 18°C)

Table. 2 Gel-time test data

1) Temperature : 10°C, Resin : 100 g

DMA(5% in Xylene)/(g)	0.3	0.4	0.5	0.6	1.0
Co-Octate(8%)/(g)	0.5	0.5	0.3	0.6	1.0
MEKPO/(g)	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0
Gel-time/(min)	50:00	55:00	53:00	45:00	37:00

2) Temperature : 18°C, Resin : 100 g

DMA(5% in Xylene)/(g)	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
Co-Octate(8%)/(g)	1.0	1.5	1.0	1.5	1.5
MEKPO/(g)	1.0	1.0	1.5	1.0	2.0
Gel-time/(min)	54:00	42:30	38:25	35:25	30:25

3) Temperature : 30°C, Resin : 100 g, MEKPO : 1.0 g

DMA(5% in Xylene)/(g)	0.2	0.3	0.3	0.6	1.0	-
Co-Octate(8%)/(g)	0.2	0.2	0.4	0.6	0.6	0.8
Gel-time/(min)	24:00	22:00	19:00	15:00	12:00	26:00

3. 2 FRP의 흡수

FRP의 흡수율에 관한 실험결과는 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가할수록 흡수속도는 증가하였고, 이들은 초기시간법위에서는 Fick의 확산법칙을 따르지만 좀 더 큰 시간법위에서는 오차가 나타나기 때문에 전산프로그램 링을 이용하여 다음의 근사식을 유도하였다. (App.1)

$$Mt = 4M\infty/d(D/\pi)^{0.5} t^{0.5} - AT^{1/21} t^{1/32} \quad (2)$$

여기서, $M\infty$: 평형흡수율,

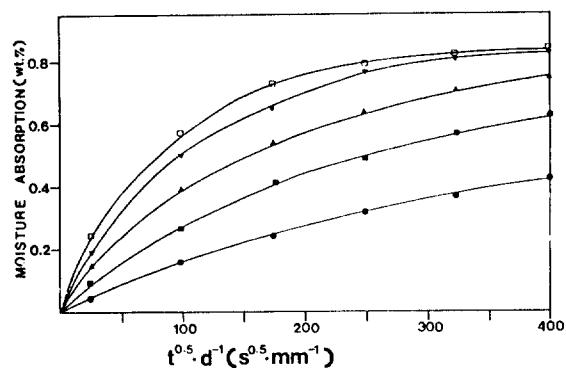


Fig. 5 Moisture Absorption Behavior of FRP at Various Temperature.
(● : 15°C, ■ : 30°C, ▲ : 50°C, ▽ : 70°C, □ : 80°C)

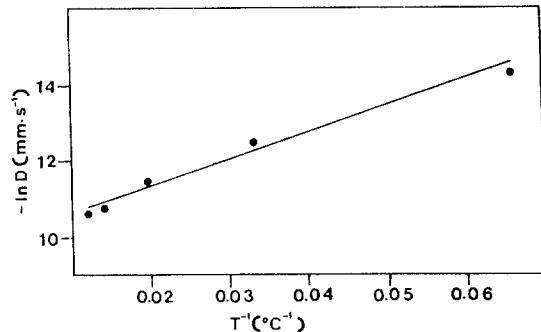


Fig. 6 Initial Diffusion Coefficient with Temperature.

D : 초기 확산 계수(mm/sec) d : 시편의 두께(mm), t : 시간(sec), A : 보정계수 (2.1917×10^{-10}), T : 온도(°C)

초기 확산계수는 Fig. 6에서와 같이 온도의 역수에 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한, 평형 흡수율은 온도에 무관하고, 단지 재료의 재질과 침입액의 종류에 의해서만 달라지는 것으로 알려져 있는데²⁾, 본 연구의 FRP의 평형흡수율은 약 0.83임을 알 수 있었다.

일반적으로 고분자 재료의 흡수기구는 고분자 재료내의 공극에 의한 침입과 물분자와 고분자 사이의 상호작용에 의한 것으로 분류할 수 있는데, 본 실험에서 사용한 FRP의 흡수거동은 이러한 두 기능의 복합적인 작용에 의해 이루어지는 것으로 예측된다.³⁻⁵⁾

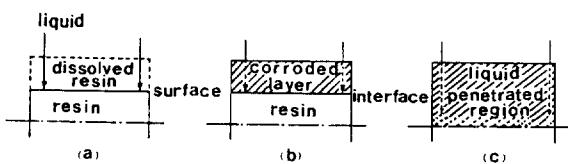


Fig. 7 Three Forms of Corrosion.

- (a) Surface Reaction Type
- (b) Corrosion-layer Type
- (c) Penetration Type

3. 3 크롬산 수용액의 농도변화에 따른 FRP의 부식

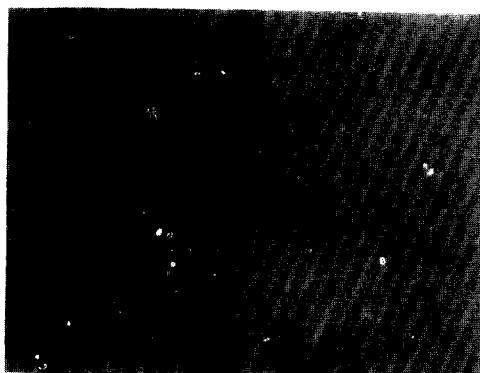
3. 3. 1 부식의 형태

고분자 재료의 부식형태는 수지의 종류와 환경액에 따라 표면 반응 형태, 부식층 형성 형태, 침입형 부식 형태로 분류할 수 있는데(Fig. 7), 일반

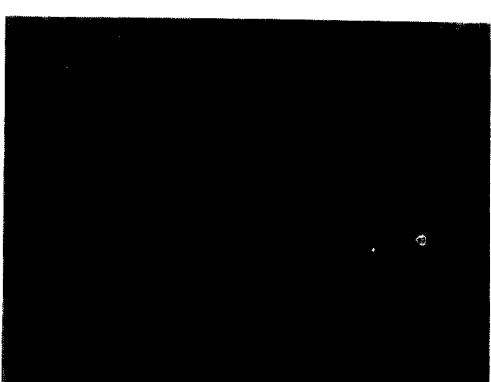
적으로는 이러한 부식형태의 복합적인 양상을 나타낸다고 알려져 있다.⁶⁾



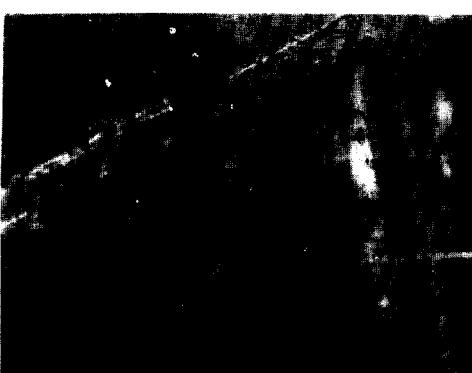
(c) 20 wt.%



(a) before immersion



(d) 30 wt.%



(b) 10 wt.%



(e) 40 wt.%

Fig. 8 Optical Micrograph of Corroded Surface of FRP Immersed in Solutions of Various H_2CrO_4 concentration for 360hrs at 50°C. ($\times 200$)

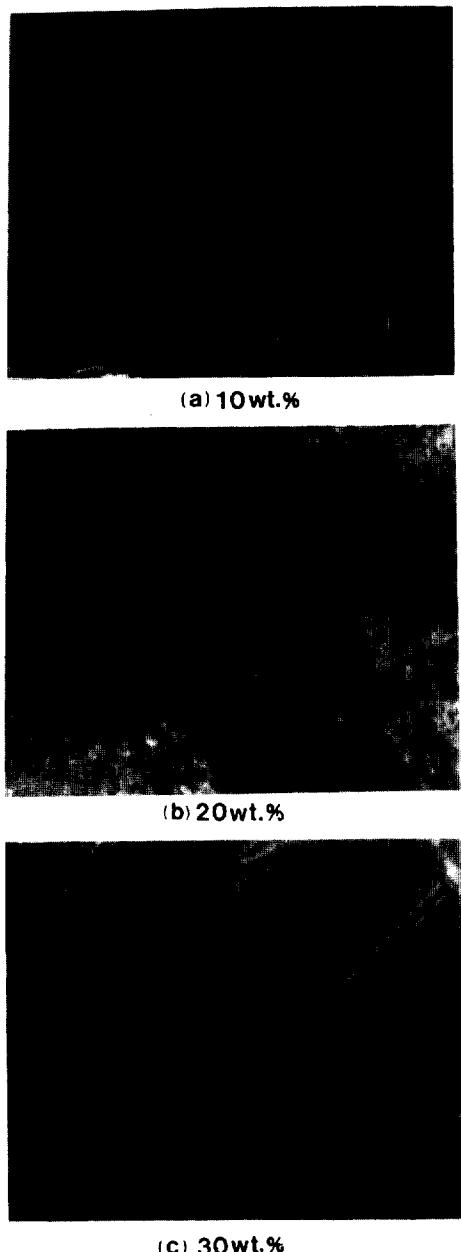


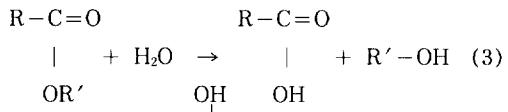
Fig. 9 Optical Micrograph of Corroded Surface of FRP Immersed in Solutions of Various H_2CrO_4 Concentration for 1080hrs at 50°C ($\times 200$)

본 실험의 부식형태는 고농도(30, 40wt. %)에서 표면 반응 형태로서, 금속부식의 균일 부식의 경우와 유사하게 FRP 표면에서의 균일한 반응과 동시에 반응생성물이 용출됨을 쉽게 관찰할 수 있

었고, 저농도(10, 20wt. %)에서는 침입형 부식 형태로서 크롬산 용액의 침입속도에 의해 부식속도가 결정됨을 알 수 있었다.(Fig. 8, 9)

3. 3. 2 부식기구

Fig. 10은 부식된 FRP 표면의 IR spectra이다. 1720cm^{-1} 에서 나타나는 흡수 peak는 에스테르기에 의한 것이고, 1565cm^{-1} 의 흡수 peak는 카르복실레이트에 의한 것이다. 부식전, 후의 흡수 peak를 비교해 볼 때, 부식후의 에스테르기에 의한 흡수 peak가 감소하였음을 볼 수 있다. 이것은 에스테르기가 다음 반응식과 같은 형태로 가수분해되어 감소되었음을 의미한다.



이 때, 생성된 $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ 는 시편 표면에서 크롬산 용액내로 용출되어지기 때문에, Fig. 10에서는 카르복실레이트에 의한 흡수 peak가 변화하지 않는다. 이러한 용출현상은 육안으로도 관찰이 가능하다.

3. 3. 3 부식거동

Fig. 11은 일정한 온도에서 (50°C), 크롬산용액의 농도에 따라 각각 침지시킨 시편의 굴곡강도 보존율을 나타낸 것이다. 초기에 농도가 증가함에 따라 보존율은 현저하게 감소하였음을 알 수 있다.

일반적으로 환경액에 의한 FRP의 부식거동은 3 단계로 구분할 수 있다. 제 1단계는 액의 침입 및 산의 공격이 시편의 표면에 국한되어 강도의 저하가 거의 일어나지 않는 단계이다. 이 때는 부식속도가 산의 침투속도에 의존하는 경우이다. 제 2단계는 액의 침입에 의한 팽창등의 물리적 노화와 산의 공격에 의한 가수분해 및 산화반응 등의 화학적 노화가 시편의 표면층을 취약하게 하는 시기로서, 제 1노화영역이라 한다. 제 3단계는 액의 침입이 거의 포화상태가 되어 대단히 활발한 산의 화학적 노화작용이 시편의 내부에까지 미침으로써 시편의 강도를 현저하게 저하시키는 단계이다. 이러한 기간을 제 2노화영역이라 한다.⁷⁻¹⁰⁾

Fig. 11로부터, 크롬산용액의 농도가 증가하면 제 1노화영역에 신속하게 접근하여, 표면에서의 화학적 노화가 활발해짐으로서 표면 반응형태를 나

타내고 있음을 알 수 있다. 또한, 농도가 40wt. %인 경우에는 제1노화영역과 제2노화영역의 구분

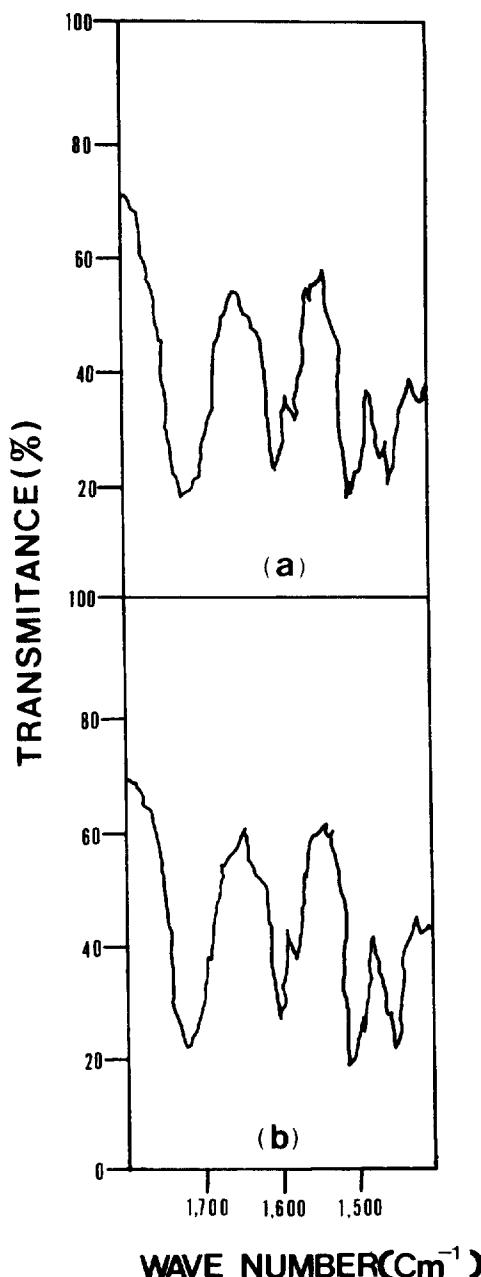


Fig.10 Infrared Spectra of The Surface of FRP Immersed in 10wt.% H₂CrO₄ Solution at 50°C
(a) before Immersion (b) after 108 hrs. Immersion

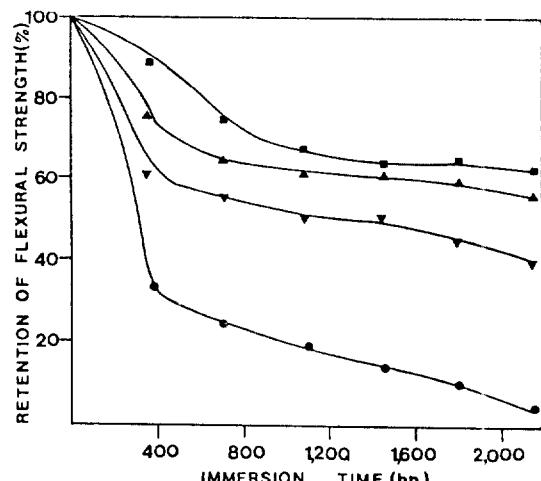


Fig.11 Influence of concentration of H₂CrO₄ Solutions on Retention of Flexural Strength of FRP at 50°C.

(Conc. (wt.%) ; ■ : 10 ▲ : 20 ▽ : 30 ● : 40)

이 불분명해짐을 알 수 있다. 또한, Fig. 11에서 농도가 10wt. % 또는 20wt. %인 경우, 약 800시간 경과 후의 보존율이 거의 일정하게 되었음을 알 수 있는데, 이것은 보강재로 사용한 유리섬유의 내식성과 수지-유리섬유 혼합층의 크롬산용액의 침입액제 효과때문이라고 생각된다.

Fig. 12는 일정한 온도(50°C)에서, 크롬산용액의 농도에 따라 침지시킨 시편의 중량변화를 나타낸 것이다. 시편의 중량변화는 겉보기 변화로서, 수지 중에 침입한 크롬산용액의 양과 가수분해 및 산화반응 등에 의한 분자의 결합이 절단되어 용출하는 수지 양의 차이로 나타냈다. Fig. 12에서, 30wt.% 이하인 경우, 초기에 중량변화가 증가하다가 결국 감소하여 peak를 형성하는데, 이러한 현상은 초기에는 크롬산용액의 시편내로의 침입속도가 수지의 용출속도보다 크지만, 어느정도 침입량이 증가하면 용출속도가 갑자기 증가하여 침입속도보다 커지기 때문이다. 이때 중량변화의 peak는 크롬산용액의 침입속도와 수지의 용출양이 같아지는 시기에 나타난다고 생각된다.

Fig. 12에서 크롬산의 농도가 증가함에 따라 이러한 중량변화 peak가 나타나는 시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 또한, 40wt.%의 경우에는 초기

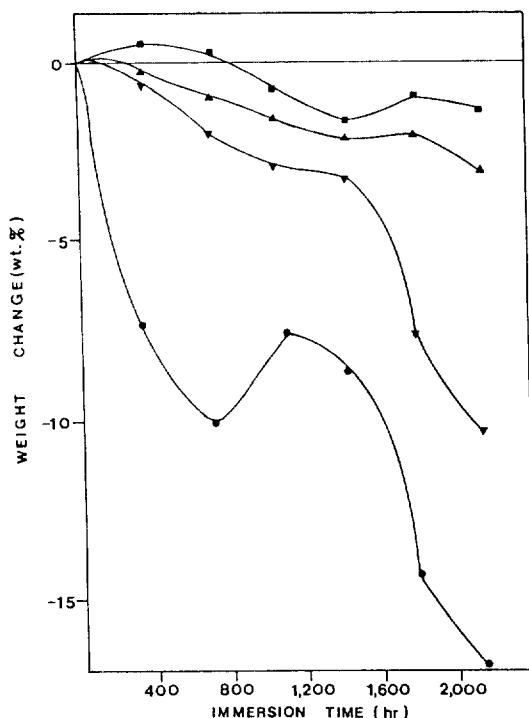


Fig.12 Influence of Concentration of H_2CrO_4 Solutions on Weight Change of FRP at 50°C
(Conc. (wt.%) ; (■ : 10 ▲ : 20 ▽ : 30 ● : 40)

시간에 이러한 peak가 관찰되지 않는데, 이것은 고농도의 크롬산용액은 부식의 제 1노화영역과 제 2노하영역이 구분되지 않기 때문이라고 생각된다.

40wt.%의 경우, 약 1,000시간에서 peak가 관찰되는데, 이것은 보강제로 사용한 유리섬유의 우수한 내식성과 시판의 손상으로 인하여 용출속도보다 침입속도가 커지기 때문이라 예측된다.

4. 결 론

본 연구의 실험결과를 살펴볼 때, FRP의 흡수기구는 고분자 재료내의 공극에 의한 침입과 물 분자와 고분자 사이의 상호작용에 의한 침입이고, 이러한 거동은 다음의 식에 의해 나타낼수 있다.

$$Mt = 4(M\infty/d)(D/\pi)^{0.5} t^{0.5} - AT^{1.21} t^{1.22}$$

여기서, 초기화산계수는 온도가 증감함에 따라 증가하고, 평형흡수율은 온도에 관계없이 약 0.83%

으로 일정하다.

크롬산 용액에 대한 FRP의 부식형태는 저농도 용액(10, 20wt. %)에서는 침입형 부식형태가 지배적이고, 고농도(30, 40wt. %)에서는 표면 반응형태가 지배적임을 알 수 있다.

크롬산 용액에 침지시킨 FRP의 부식기구중에는 구조내의 에스테르 결합이 크롬산 용액에 의해 산화 및 가수분해되어 카르복실레이트를 생성하고, 생성된 카르복실레이트는 용액의 침입으로 인한 팽윤작용으로 용액내로 용출되는 경우를 제안할 수 있다.

크롬산 용액의 농도변화에 따른 부식거동은, 농도가 증가함에 따라 부식율이 현저히 증가하며, 제 1노하영역에 신속히 접근한다. 또한, 고농도의 크롬산 용액(40wt. %)의 경우에는 제 1 노화영역과 제 2 노화영역이 구분되지 않는다.

참 고 문 헌

- 1) R. G. weather Head, "FRP Techhnology", *Polymer Marerials and Techno logy*, Vol. 6, Applied Science Publishers Ltd, London, B. Sc, PP83-87, 1982.
- 2) Lan Liwen and Gu Fan, "The Investigation of Moisture Absorption for Epoxy Resin Immersing in High-Temperature Water", Proc. Int. Symp. on FRP/CM, Sect. 2-G, PP1-8, 1988.
- 3) Robert A. Cass and Otto H. Fenner, "Accelerated Test Procedure for Evaluation of Fiber Reinforced Resin Equipment in The Chemical Industry", *National Association of Corrosion Engineers*, Vol. 17, No. 1, PP. 73-79, 1961.
- 4) Long E. R, "Moisture Diffusion Parameter Characteristics for Epoxy C-composites and G. E. Zaikov, "Chemical Resistance of Polymers in Aggressive Media", Consultuant Bureauum, New York, PP.105-169, '987.

- 5) Yu. V. Moiseev and G. E. Zaikov, "Chemical Resistance of Polymers in Aggressive Media", Consultant Buteau, New York, PP105-169, 1987.
- 6) H. Hojo, K. Tsuda and K. Ogasawara, "Corrosion Behavior of Epoxy Resin Cured With Amine in Sulfuric Acid", Int. Symp. on FRP/CM, Sect. 7 - I, PP1-8, 1988.
- 7) H. Hojo, K. Tsuda and M. Kuwahara, "Corrosion Behavior of Glass Fiber Composites and Vinyl Ester Resin in Chemical Environment", Proc. 3rd Int. Conf. in Organic Coatings SCi. and Tech. (Athens), PP.221-234, 1977.
- 8) H. Hojo, T. Tsuda, K. Ogasawara and T. Takizawa, "Corrosion Behavior of Epoxy and Unsaturated Polyester Resins in Alkaline solution", American Chemical Society, ACS Symp. Ser. No. 332, PP.314-326, 1986.
- 9) H. Hojo, 耐食FRP用樹脂の腐食挙動に及ぼす化學構造と溫度の影響：日本複合材料學會誌, Vol. 12, No. 1, PP16-22, 1986.
- 10) H. Hojo, 耐食FRP用樹脂の腐食形態と腐食速度：強化プラスチックス, Vol. 34, NO. 2, PP49-54, 1988.

(App. 1) Program of Moisture Aborption Behavior on FRP

Program of Moisture Absorption Behavior on FRP

- VARIABLE -

Mt : MOISTURE CONENT
M8 : EQUILIBRIUM MOISTURE CONTENT
A : CORRECTION FACTOR
D1 : INITIAL DIFFUSION COEFFICIENT
r,c : CONSTANTS
Tem : TEMPERATURE
T : TIME (hr)
I : TIME (sec)
d : SPECIMEN THICKNESS (mm)

- INPUT SYSTEM -

$$M8 = 0.83$$

$$A = 2.1917E-10$$

$$d = 3.00$$

Tem	D1
15	6.0016E-7
30	3.6926E-6
50	1.0788E-5
70	2.2509E-5
80	2.9536E-5

RENL Mt, M8, A, D1, d, Pi, r, c

OPEN (5, FILE = ' INPUT.DAT')

RENAD (5,1) M8, d, A

WRITE(6,11) M8, d, A

99 READ (5,2, END=100) Tem, D1

WRITX (6, 12) Tem, D1

Pi=3.14

DO 20 J=50, 200, 2

r=J/100

WRITE (6, 13)

DO 10 K=1, 200, 5

T=K * 3600

Mt=((4/d) * ((D1/Pi) ** 0.5) * (T ** 0.5))

* M8-A * (Tem ** r) * (T ** c)

WRITE (6, 14) I, T, Mt

10 CONTINUE

WRITE (6, 15) c, r

WRITE (6, 16)

20 CONTINUE

GO TO 99

1 FORMAT (F4.2/F4.2/E10.5)

2 FORMAT (F2.0, 2X, E9.5)

11 FORMAT (' #####'/1x, 'M8=' F4.2/1X
& 'd=' ,F4.2/1X,'A=' ,E10.5' #####'/)

12 FORMAT (1X,'Tem : ',F3.0, 4X,'D1=' ,E10.5)

13 FORMAT (2X, 'I',10X, 'T',12X, 'MT')

14 FORMAT (1X, 13, ' : ',F8.0, ' : ',F20.18)

15 FORMAT (1X, 'c=' ,F5.4, 5X, 'r=' ,F5.4)

16 FORMAT (1X, ' _____' '/)

100 STOP

END