

内 容

- 1. コンクリート構造物の表面保護工 1
- 2. 下水道環境剤の樹脂への浸入研究 2・3
- 3. 樹脂防食工法の展望 4・5
- 4. 平成17年 新年ご挨拶 6



樹脂ライニング工業会会報

平成17年(2005年)1月1日(土曜日)
URL: http://pla.cside2.com/

第37号

発行所 樹脂ライニング工業会事務局 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-2-3 地産第七新大阪901号
TEL:06 6885 0333 FAX:06 6885 0777

年末京都研究会が下記のテーマで行われ、会員・一般合わせて90名が参加され、盛況の内に無事終えることが出来ました。誠に有り難うございました。以下その講演概要をまとめました。

『下水道施設コンクリート樹脂防食の展望』 日時：平成16年12月8日(水) PM1:00~PM5:00
場所：ば・る・るプラザ京都

謹賀新年

||||||| ■ コンクリート構造物の表面保護工 ■ |||||

京都大学大学院教授 工学研究科社会基盤工学専攻
樹脂ライニング工業会 顧問 宮川 豊章



京都大学大学院
宮川 豊章教授

1. 土木コンクリート構造物

建築コンクリート構造物においてはコンクリート表面に仕上げが施されることが一般的である。これに対し土木構造物では仕上げがなく打放しコンクリートが多い。土木用コンクリートは耐久性に富んでいるうえに、土木構造物は自然に近い打ち放しコンクリートの表面が美観・景観上も好ましい、と考えられていたからである。

しかし近年、土木コンクリート構造物にも種々の劣化現象が報告されるに至った。中性化、塩害、アルカリ骨材反応、化学的侵食などである。表面保護工は、これらの劣化への対策として、対象構造物の適切なメンテナンス戦略、言い換えれば、構造物の時間的なシナリオを考えるうえできわめて重要な役割を果たす。既設構造物ばかりではなく、予防維持管理の観点から新設構造物も含めて、“使いこなす”手法として表面保護工は重要となったのである。

2. 表面保護工に要求される機能および性能

コンクリート構造物の劣化はさまざまな機構によって生じる。したがって、その劣化機構によって表面保護工に要求される機能は異なる。このため、機能を工学的にブレイクダウンして定量化した表面保護工に要求される性能も異なることとなる。中性化では酸素、二酸化炭素や水、塩害では酸素、塩化物イオンや水、アルカリ骨材反応では水やアルカリ、化学的侵食では種々の侵食性物質などさまざまな要因の制御が要求される。これらを一般化して言えば、侵食性物質の制御と言い換えることができる。

なかでも化学的侵食はコンクリートにとって極めて厳しい劣化機構である。その劣化過程は表1のようにあらわすことができ、表面処理などの表面保護工の適用が前提となっていることが多い。維持管理のうえで必要とされる、劣化過程に基づいた外観上のグレードと対策工との関係を表2に示す。さらにこれらの対策工に期待される効果を表3に示す。

表面保護工が発揮する性能は、コンクリートと同様、施工に大きく支配されることが多い。いくら良い材料を用いても、施工次第によってはまったく要求される性能は得られず、果たすべき機能を発揮することができない場合がある。したがって、施工管理用の試験方法、例えばピンホール試験方法の確立が望まれている。しかも、表面保護工の材料および品質の変化は日進月歩であるため、特に耐久性など長期のデータはほとんど得られてはいないものが多い。このため、体系的で的確な情報が満足には得られていないのが現状である。

3. シナリオ

コンクリート構造物を使いこなす時代にあつては、表面保護工の意義はますます高まると考えられる。今後の公共投資は維持管理にかかわる投資が大きな比重を占めることは明らかである。また、環境に配慮して、コンクリート構造物の長寿命化を図るうえで、表面保護工を適切に用いる必要がある。このため土木学会では、“表面保護工法設計施工指針(案)”を取りまとめている。ここでは、表面保護工として、表面処理として有機系表面被覆、無機系表面被覆、表面含浸の3種類、さらに断面修復を加えて計4種類を取り上げ、指針、マニュアル、資料の3レベルでの提案を行う予定である。

表面保護工の活用によってより一層コンクリート構造物を適切に使いこなすことが可能となる。このようなコンクリート構造物の供用中における維持管理シナリオの充実が、“丈夫で、美しく長持ち”するコンクリート構造物を保証するのである。

表1 各劣化過程の定義

劣化過程	定 義	期間を決定する要因
潜伏期	コンクリートの変質が生じるまでの期間	コンクリート保護層中への劣化因子の浸透速度
進展期	コンクリートの変質が鋼材位置に達するまでの期間	コンクリート中への劣化因子の浸透速度
加速期	鋼材腐食が進行する期間	鋼材の腐食速度
劣化期	コンクリートの断面欠損・鋼材の断面減少などにより耐荷力の低下が顕著な期間	鋼材の腐食速度

表2 構造物の外観上のグレードと標準的な工法

構造物の外観上のグレード	標準的な工法
(潜伏期前期)	(表面処理)*
-1(潜伏期後期)	表面処理
-2(進展期)	含浸,断面修復,表面処理
-1(加速期前期)	断面修復,表面処理
-2(加速期後期)	断面修復,表面処理,増厚
(劣化期)	FRP接着,断面修復,表面処理,増厚,巻立て

*: 予防的に実施される工法

表3 化学的侵食において期待される効果と工法の例

期待する効果	工法例
化学的侵食の進行を抑制	表面処理(樹脂ライニング,シートライニング),FRP接着
鉄筋の腐食進行を抑制	表面処理,断面修復,防錆処理
耐荷力を向上	FRP接着,増厚,巻立て

||||||| 下水道環境剤の樹脂への浸入研究 |||||

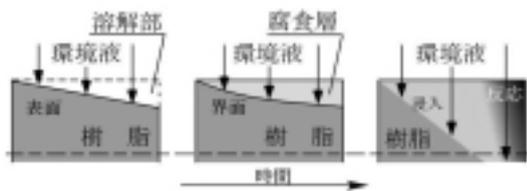
東京工業大学大学院 化学工学専攻 助教授
樹脂ライニング工業会 顧問 久保内 昌敏



東京工大大学院
久保内 昌敏助教授

1. はじめに

我々は、化学装置で使われる熱硬化性樹脂あるいはFRPを中心に、高分子材料一般の腐食に関する研究を行ってきており、その中から腐食形態に基づいて有機材料の腐食機構や特徴を整理してきた。これら耐食樹脂の酸・アルカリ水溶液環境下における腐食では、金属材料において均一腐食と呼ばれるような全面で均一の減肉あるいは均一厚さの変色した劣化層の形成を伴ったものとなるのが一般的である。そこでこういった均一腐食について、その形態から我々は図1に示す3つに大別してきた。



表面反応型 腐食層形成型 全面侵入型

図1 樹脂の均一腐食3形態の模式図

表面から分解反応生成物が溶出し、一様な減肉を示すような腐食形態を「表面反応型」、また、腐食生成物が不溶のまま樹脂表面に残り、色や質感の異なる層として認められる場合を「腐食層形成型」と呼ぶ。一方、はじめのうちは環境液が浸入するものの、いわゆる物理的劣化のみで、ある程度時間が経過した後に一挙に強度の低下を示すことがあり、これを「全面侵入型」と呼んでいる。アミン硬化エポキシと硫酸の組み合わせで見られることから、下水道ライニングにおいて充分注意する必要がある。

化学工業における廃水処理や中和槽と同様に、下水道環境では、単一化学種だけではなく、複数の化学種が存在しているのが一般的である。このような複数の酸やイオンあるいは溶媒などが存在している環境下における環境液の浸入挙動については未だあまり明らかになっていないというのが現状である。

ここでは、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂をコンクリートの防食として基材に対する環境遮断を目的に使用する場合に、環境液が樹脂内部へと浸入して膨潤といった物理的劣化や加水分解などによる化学的劣化を引き起こしたり、また、樹脂そのものが激しく劣化を生じないとしても、環境液が単に樹脂中を透過する挙動について、現在我々の有する知見を解説させて頂く。

2. 水の浸入挙動

高分子材料への水の浸入は、かなり古くから研究がなされており、Fickの理想拡散によって議論されている。理想拡散の微分方程式を解くと、初期では重量増加が時間の平方根に比例することになり、顕著な膨潤等が無い限り、実際多くの高分子でこの傾向が認められる。

浸入については水が最も厳しいとの指摘もある。中でも液側が高温となる温度勾配がついているような状態は、「水蒸気拡散」と呼ばれて、かなり厚い皮膜を形成しても早期に膨れを生じることが知られている。このため、薬液側が高温の場合、外側から冷却するのはかえって水蒸気拡散を促進することとなり、温度を下げるほうが劣化を抑制するという一般的な常識とは反対になる。後述するように、水の浸入は浸透圧が効くので、薬液濃度が薄いほど浸入が激しいというのも一般的な判断とは逆であるので、水の浸入は充分な注意が必要である。

3. 硫酸の浸入挙動

下水道環境では硫黄酸化細菌の働きで硫酸が生成される為、コンクリートの劣化が問題となっている。これを防止するため、現場施工が容易で接着性に信頼性の高いエポキシ樹脂を用いたFRPライニングが施工されているが、前述したようにアミン硬化エポキシ樹脂は硫酸環境で「全面浸入型」の劣化となる。これに対して、様々な改良を施したエポキシ樹脂およびその硬化剤が開発されており、このため多くの耐環境性の異なる材料が存在している。

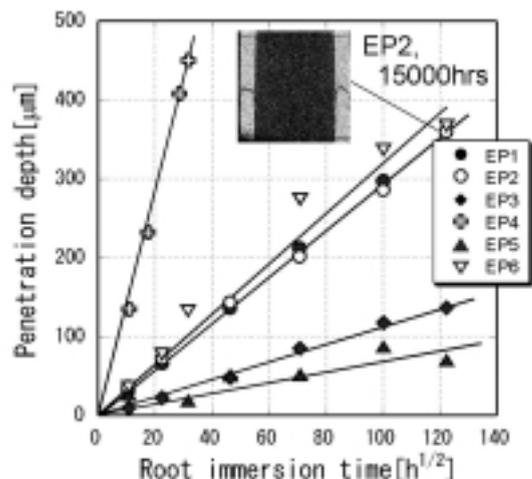


図2 EP試料を40 10% H_2SO_4 に浸漬させたときの、断面のS元素分析例とその浸入深さ変化

硫酸の浸入挙動は、断面のS元素分析によって容易に検討することができる。断面のS元素分析を行うと、図2に示すように、接液側から明瞭なS元素浸入層が認められ、多くの場合その浸入深さは浸漬時間の平方根に比例する。しかしながら、S元素の分布が層状であることから、いわばFickの理想拡散で浸入している訳ではない。

詳細は省略するが、現在、我々はエポキシ樹脂内のアミド基に硫酸が塩を形成しながら浸入するモデルを提案している。薄いエポキシフィルムの場合、両側に硫酸と超純水を接触させて水側のpHを測定したところ、浸入深さがフィルム厚さに達する時間において急激にpHの低下が認められた。すなわち、反対側へ達すると硫酸が結果として透過することになるので、FRP皮膜の強度が健全でも透過する時間をライニングの寿命と考える必要がある。

4. 硫酸の浸入と水の浸入

硫酸水溶液が浸入するときの水はどのように浸入しているのだろうか。最初に述べたように、経験者は古くから水の浸入は早くても厳しいものだと認識はあるが、分析上分離して検討することはなかなか難しい。

我々は、樹脂内へ浸入する環境液の検知のために、いわゆるpH指示薬を樹脂中へ溶解してその呈色による検討を行っているが、BTB指示薬とBPB指示薬の呈色領域の違いから、硫酸水溶液における水と硫酸の浸入挙動の違いを可視化することに成功した。つまり、BPBはpH2付近で変色するため硫酸の浸入を示すが、BTBはpH6から変色するので、完全に黄色まで変色した部分が層状に形成される(BPBとほぼ同じ領域で硫酸の浸入領域)とともに、その内側には色の薄くなりかけた部分がグラデーション状に認められ、水が硫酸よりも非常に早く、かつ拡散によって浸入していることが確認された。

5. 中性塩水溶液の浸入挙動

下水道環境では、硫酸のほかにも多くの化学種が存在する。塩化ナトリウムをはじめとする中性塩環境について検討を行ったところ、その浸入はEPを始めほとんどの樹脂で全く認められなかった。

しかしながら、例えば塩化ナトリウムと硫酸が共存する場合には、塩酸が形成されるので、硫酸と同じ深さまで塩酸の浸入が起こる。このため、中性塩といえども硫酸と共存する場合にはその浸入を検討しておく必要がある。

6. 有機酸の浸入挙動

下水道環境では、硫酸のほかにもいくつかの化学種がライニング材へ浸入する。代表的なものとして酢酸を中心とする有機酸を検討した。

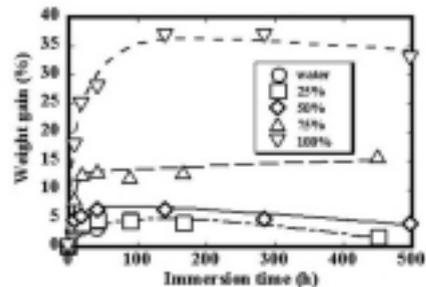


図3 80 におけるEP中への酢酸の浸入挙動

高濃度の有機酸では硫酸以上に浸入が認められ、例えば耐食性が非常に高く、数十%の硫酸程度では数千時間浸漬しても全く硫酸の浸入が認められなかったビニルエステル樹脂についても浸入する。このときの酢酸の浸入挙動を把握するために、クロル酢酸で実験を行ったところ、硫酸とは違って、外側に高濃度のCl分布が認められ、かつ内側では滑らかな濃度勾配も認められる。すなわち、外側は、硫酸と同じく酸として働いて、EP樹脂内のアミドと塩を形成するため層状の高濃度域となると共に、内側は水と同じく溶媒として浸入するためになだらかな濃度勾配を示したものと考えられる。

7. 混合環境の浸入挙動

下水道環境では実際にこれら化学種は混合されてライニング材を攻撃する。前述した無機酸と中性塩と同様に、硫酸と塩酸のように複数の無機酸を組み合わせた場合のSとClの元素分析結果は、全く同じ深さまでの層状に認められ、塩形成が行われて浸入するモデルを示唆している。

また、硫酸と酢酸の組み合わせでは、外側に酸として浸入した高濃度領域と、さらに内側まで溶媒として浸入した層とが認められ、硫酸もわずかながら酢酸につられて浸入するかもしれないことを示唆している。

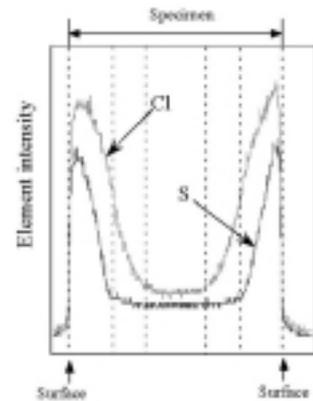


図4 硫酸とクロル酢酸混合溶液の浸入挙動(80 40hr)

8. 今後の課題

やっと環境液の浸入機構に近づくための系統的なデータが得られてきたところであり、今後の下水道環境用ライニング材料の評価、設計に役立つものと考えている。しかしながら、例えば界面活性剤や油脂類などについても検討を進める必要があるし、EP以外はほとんどデータが得られていないので、これらの挙動解明を進めていく必要があろう。

■■■■■■■■ 樹脂防食工法の展望 ■■■■■■■■

耐久性委員会 委員長 下田 康二
樹脂ライニング工業会 会長 野間口 兼政



委員長 下田 康二

1. はじめに

コンクリート構造物は近年、中性化、塩害、アルカリ骨材反応等による耐久性の低下が知られている。また、下水道施設におけるコンクリート構造物ではこれらに加え、特に硫酸による腐食が問題になっている。

下水道施設のコンクリート構造物の耐用年数を出来るだけ長くするための、最適なコンクリート腐食対策技術を施行する指針として、日本下水道事業団は平成14年に従前の「コンクリート防食指針(案)」を「下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術指針・同マニュアル」と大幅に改訂した。

同指針及びマニュアルには、目標耐用年数を10年間とすることが明文化されている。そのため、施工時に規格化されている品質規格を満足し、さらに耐用年数を確保するために、樹脂の性能、また特に施工技術の面でいろいろな問題点が散見される。

樹脂ライニング工業会は、独自にそれらの問題点を解決し、さらには提案に結びつくべく「耐久性委員会」を今年度から発足させ活動中である。

本報は、同指針及びマニュアル及び耐久性委員会の活動を簡単であるが報告するものである。

また、海外における事例等の報告も行う。

2. 下水道施設コンクリート樹脂防食

1) コンクリート防食の現状

下水道施設

下水道施設のフローチャート及び硫化水素ガスの発生しやすい部位を図1に示す。

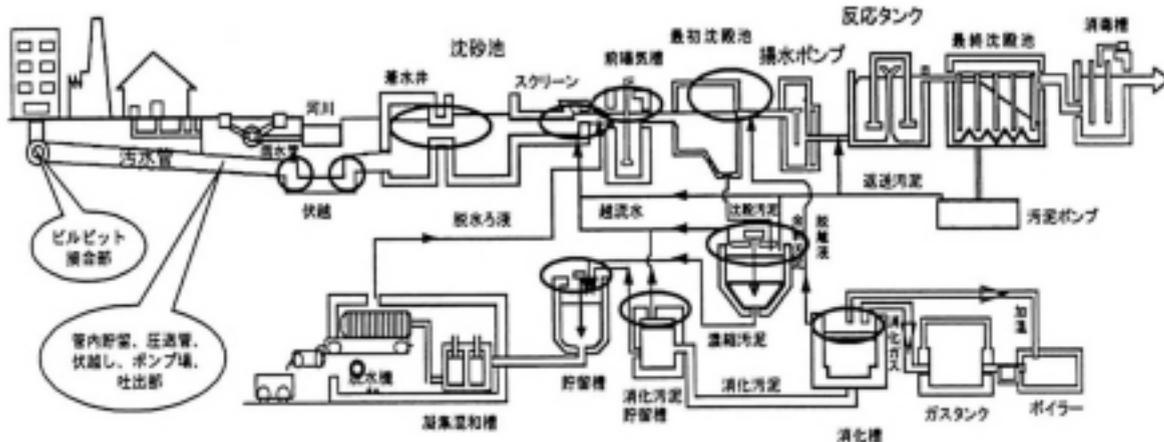


図1 下水道施設のフローチャート(出典:日本下水道事業団マニュアル)

腐食のメカニズム

日本下水道事業団技術評価委員会報告「下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書 平成13年3月21日」に詳しい。その概要を図2に模式図を示す。

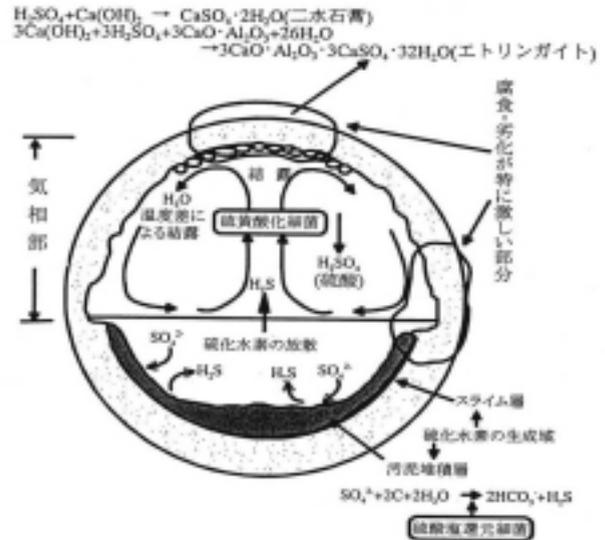


図2 模式図(出典:日本下水道事業団マニュアル)

腐食の発生部位

嫌気性環境に硫化水素が発生しやすく、それが気中に放散する部位が腐食する傾向がある。図1に示す部位が腐食しやすい。

2) 防食対策

躯体の設計

硫化水素が気中に放散し難い構造にするとともにライニング施工を考慮した設計を行うべきである。

塗布型ライニング

表1の樹脂等を想定している。それぞれ特性があり使用時には注意が必要である。

表1 塗布型ライニング用樹脂

エポキシ樹脂系
不飽和ポリエステル樹脂系
ビニルエステル樹脂系
変成シリコーン樹脂系
ポリウレタン樹脂系
ポリウレア樹脂系
アクリル樹脂系

シート型ライニング

表2の樹脂等を想定している。

表2 シート型ライニング用樹脂

型枠工法	硬質塩化ビニル樹脂成形板 高密度ポリエチレン樹脂成形板
埋設型枠工法	ビニルエステル樹脂系レジンコンクリート板 ビニルエステル樹脂FRP板
後貼り工法	ビニルエステル樹脂FRP複合板 不飽和ポリエステル樹脂FRP板 高密度ポリエチレン樹脂成形板

樹脂厚さが大きい。目地部に注意を要する。

3)ライニング被覆工法の設計

設計手順

設計のフローチャートを図-3に示す。



図3 設計のフローチャート

腐食環境条件と工法の関係づけ

腐食環境条件については年間平均硫化水素ガス濃度によって4類に分類される。さらに、上位3類に点検、補修、改築の難易さを加味することにより7類に分類された条件を設計腐食環境分類としている。

50ppm	I-1類	I-2類
	II-1類	II-2類
10ppm	III-1類	III-2類
	易	難

点検、補修、改築の難易さ

図4 設計腐食環境条件

また、工法規格を塗布型ライニング工法の場合AからD種までの4種に分類し各環境条件に該当させている。最も厳しい条件のI-2類の場合シートライニング工法のための規格となっている。

表3 設計腐食条件と工法規格の関係

設計腐食条件	工法規格
I-2類	D-2種 シートライニング工法
I-1類, II-2類	D-1種
II-1類, III-2類	C種
III-1類	B種
IV類	A種

各工法毎に品質規格が設定されている。

塗布型ライニング工法の仕様要求性能

「各種塗布型ライニング工法は、防食被膜層の耐用年数として10年間を確保できる性能を目標とした仕様としなければならない。」と明示されている。このため、各施工者は保証書を提出している。

4)樹脂ライニング工業会の取り組み

耐久性委員会の活動

耐久性委員会は耐用年数の問題を解決するために4月に発足し、委員会開催も10回となる。10年後に防食性能を保持しているための種々の条件を模索している。

10年経過後の評価方法

10年後に環境液が基層に浸入していないために、10年後の評価方法を検討したうえで保証しうる工法まで提案したい。

3. 海外事例の報告と展望

1)工法の例

管渠の場合を中心にのべる(パワーポイントで図示)。

2)海外事例

海外の施工事例を管渠の場合を中心に報告する(パワーポイントで図示)。

4. まとめ

- (1)温度等の施工環境条件が品質に大きな影響を与える。
- (2)ご施主様のご要請についての対応方法を広く欧米の技術・工法を調査、協力も行き適切な工法を業界として選択提案していく必要がある。
- (3)下水道施設の水質が硫酸濃度を中心として厳しい方向に進行しており、単なる防水だけでなく、「防食」の観点から対策する必要がある。



平成17年 新年ご挨拶

樹脂ライニング工業会 会長 野間口 兼政

皆様 明けましておめでとうございます。
平成17年お正月をご家庭、職場で清々しく新しいお気持ち
でお迎えになられたと存じます。
本年もより良い年でありますようお祈り申し上げます。

新年を迎え、一言、平素の御礼と今年の展望をご報告申し
上げ、ご挨拶させていただきます。

昨年は国際的に多端でありましたが、それでも、長期不況か
らの回復基調が若干見られ、オリンピックでの日本選手の活
躍など明るい面もございました。
さて弊工業会について振り返り、今年の動きを皆様と新しい
気持ちで展望してみたく存じます。

(1) 国家検定の一層充実

弊工業会は創立以来、一貫して「防食技術第一主義、
自主開発主義」でここ39年積み重ね、世界に通じる「基準」
「規格」「仕様書」「施工技能」「品質検査」「維持管理」
を充実しています。
その象徴が、世界一の「排煙脱硫装置」であり、さらに続
いて、コンクリート防食等の研鑽をしております。
この防食性能を充実させるため弊工業会は自主的に技術者
検定を平成7年から行っておりましたが、平成13年厚生労
働省の国家検定制度開始に伴い、これに協力し常に「質の
充実」に力を注いでおります。
今年も多数受検志願者を迎えました、検定の質を維持・
向上し、将来とも、日本の防食技術水準の一層充実を図りま
す。今年は特に若年育成に力を注ぎます。

(2) 防食技術の深耕と交流

今まで通り、皆様と共にそして官庁・大学多くの協会と緻
密に協力を進めます。
以前からご指導頂いていた(社)強化プラスチック協会に東

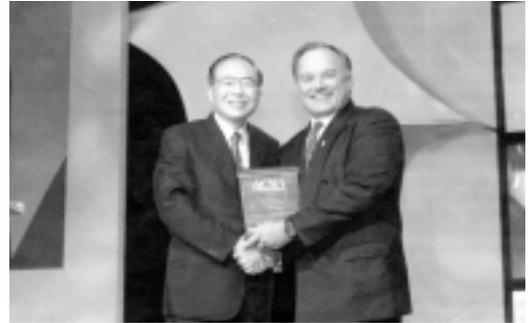


写真 授与式での会長 野間口 (ACMA 会長モリソン氏と共に)

京連絡事務所を開設、官庁、(社)日本水道協会、(社)日
本下水道協会、日本下水道事業団含めより密接な交流活
発な活動を進めます。

京都大学、東京工業大学のご指導を賜り、技術基礎デー
タの蓄積、実用化、技術の深耕を伴い、環境整備事業拡大
を推進します。下水・汚水施設重点整備方針に合致します。

(3) 活動成果の普及

このため、多くの機会に、関係する活動を投稿・講習・講
演等を行い普及に努めます。
ここ1~2年で弊工業会の投稿数は飛躍的に伸び、また、講
演件数も国内外で増えております。特に昨年10月7日、米
国ACMA(米国のFRP協会)での「下水道防食工法」を
中心とした講演では受賞(写真)もしております。
今年も(社)日本下水道協会殿とご協力し計画中であります。
今年、また同協会殿の「東京下水道展」(7月26日~29日)
に委員会を組織して参加の計画中であります。
また、いよいよあと1年で40周年となり創始者の方々への感
謝の年にもなります。記念行事とともに市場拡大を図ります。
これらの活動を通じ、会員皆様のご事業発展が明るく堅実
に進むよう、そして幸の多い年でありますよう重ねて心からお
祈り申し上げます。会員皆様の一層のご協力をお願いします。

「強化プラスチック」樹脂ライニングシリーズ掲載一覧 (敬称略)

2003年11月号

- 樹脂ライニング工業会38年のあゆみ(その1)
山崎 昇、野間口兼政
- 耐食樹脂の酸・アルカリ環境下における劣化挙動の解明と
その応用
久保内昌敏 他

2003年12月号

- 樹脂ライニング工業会38年のあゆみ(その2)
山崎 昇、野間口兼政

2004年1月号

- 樹脂ライニング工業会38年のあゆみ(その3)
山崎 昇、野間口兼政

2004年4月号

- 下水道防食に関する日本下水道事業団との取り組み
宇野祐一、田中靖文

2004年5月号

- 樹脂ライニング工業会38年のあゆみ(その4)
山崎 昇、野間口兼政

2004年6月号

- 防食樹脂ライニングにおける工法とその選択
河野通隆

2004年7月号

- 防食樹脂ライニング施工技能者の国家検定制度
夏目 修、豊田守隆

2004年10月号

- 樹脂ライニング皮膜の検査方法 JIS改正原案の作成
青木 茂

2004年月12月号

- 下水道処理施設でのコンクリート劣化対策と樹脂ライニング
横山明往

合成樹脂工業協会 会誌「ネットワークポリマー」2004年 Vol.25, No.4

- 最近の樹脂ライニングの動向(その1)FRP防水ライニングの
技術と樹脂の動向
今井恒雄、野間口兼政