防食被覆層の有機酸劣化に関する基礎的検討

日本下水道事業団　技術戦略部
○橋本 敏一 ・ 細川 和也 ・ 中西 啓(現･京都府)

本研究の背景および目的

背景

- 近年、**エポキシ樹脂を用いた塗布型ライニング工法**の施工箇所(ビルピットなど)において、**有機酸に起因する劣化**の発生が報告されている。
- 下水処理場内でも、汚泥処理施設など、**有機酸濃度が高くなり得る施設**があるため、JS防食マニュアル※H29年度版では、**耐有機酸性を求める場合の品質規格**を新たに設定。

※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マニュアル

- しかし、**有機酸による防食被覆層の劣化現象や劣化に伴う物性変化**などについては、**十分な知見がない**のが実情。

目的

- **有機酸による防食被覆層の劣化**に関する基礎的な**知見を得ることを目的**に、**耐有機酸性を有する**防食被覆材料と**有さない**防食被覆材料を用いて、JS防食マニュアルの品質規格に準拠した**酢酸浸漬試験を実施**。

方法および材料(1) 使用材料および試験条件

使用材料

- 防食被覆材料製造業者2社が上市する**エポキシ樹脂4種類**を使用。
  - 主たる相違点は硬化剤。一般型は脂肪族系アミン。耐有機酸型は芳香族系アミン。

耐有機酸性の有無	製造業者1	製造業者2
なし (一般型：下水道施設等の防食で広く使用)	N1	N2
あり (耐有機酸型：ビルピット等での使用実績)	A1	A2

試験条件

- **防食被覆材料毎**にJS防食マニュアルの品質規格で定める試験条件(表中赤太字)を含む**6条件**、**計24条件**で浸漬試験を実施。

項目	試験条件	
防食被覆材料	エポキシ樹脂　一般型:2種類, 耐有機酸型:2種類	4条件
酢酸水溶液濃度	0%(水中), **5%**, 10%	3条件
温度	**23±2℃**, 30±2℃	2条件
浸漬日数	**60日**	1条件

方法および材料(2) 試験方法

試験体作成

- **70×70×2mmの板状**に成型。23℃、14日間養生後、試験に使用。

浸漬試験

- 防食樹脂製密閉容器(5 L)に浸漬溶液4.8Lを入れ、**各防食被覆材料3枚ずつ**、計12枚の試験体を約1cm間隔に並べ浸漬(下写真)。
- 容器全体をアルミホイルで包んで**遮光し、恒温器内に静置。**
- **7日程度に1回**、外観確認などのため試験体を取出した際、**浸漬液を全量交換。**
- **ブランク試験**として、各防食被覆材料2枚ずつの試験体を遮光のうえ、**浸漬せずに恒温器内に静置。**

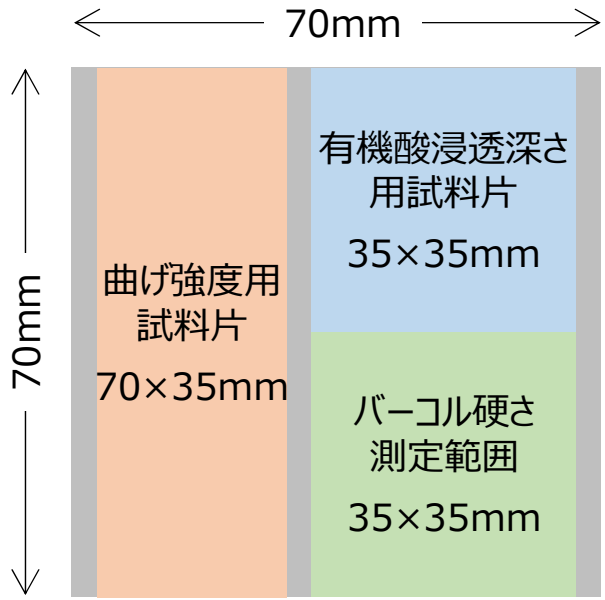
試験体設置状況

方法および材料(3) 測定項目および測定方法①

- **7日程度に1回**、浸漬溶液から試験体を取出し、**外観の観察、外形寸法、厚み、重量の測定**を行った。
- **60日浸漬の後**、試験体の定められた範囲で**バーコル硬さ**を測定後、**曲げ強さ、有機酸浸透深さ**の測定に供する試験片を切り出した(下右図)。

測定項目および測定方法

測定頻度	測定項目	測定方法
7日程度に1回	外観	目視(写真撮影)
	外形寸法	試験体各辺の中央をノギスで0.01mm単位まで測定
	厚み	試験体の中央をシックネスゲージで0.01mm単位まで測定
	重量	溶液より引上げ直後に付着水を拭き取り、0.01g単位まで測定
60日浸漬後	バーコル硬さ	ガラス繊維強化プラスチックのバーコル硬さ試験方法(JIS K 7060)
	曲げ強さ	プラスチック-曲げ特性の求め方(JIS K 7171)に準拠
	有機酸浸透深さ	アルカリマーキング法によるEDS解析



浸漬後の測定および試験片採取の概念図

方法および材料(4) 測定項目および測定方法②

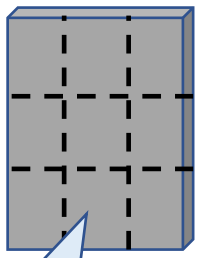
アルカリマーキング法について

- 有機酸の構成元素(C,H,O)は、防食被覆材料(樹脂)に大量に含まれ、直接分析できないため、**アルカリマーキング法**＊により有機酸浸透深さを測定。

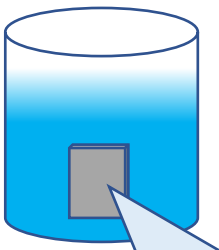
＊:久保内ら(2017)アルカリ前処理を利用したエポキシライニング材への有機酸浸透深さ評価手法，第55回下水道研究発表会講演集

- 本研究では、アルカリ水溶液に**20%水酸化カリウム溶液**を用いて、**60℃で10時間浸漬。**

浸漬試験後の試料体 ▶ **アルカリ水溶液に浸漬** ▶ **アルカリ元素の分布を測定**



断面試料を切り出し



酸が浸透した部位にアルカリが浸透する(カリウム塩等の生成)

EDS搭載走査型電子顕微鏡

EDS分析※により、目的とするアルカリ元素(K元素等)の分布を測定。間接的に有機酸の浸透深さを評価。

アルカリマーキング法の概要

※: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(エネルギー分散型X線分光法)

浸漬試験結果(1) 外観変化

- **一般型樹脂**は、**材料、試験条件に寄らず、外観変化**(表面光沢の消失、荒れ、軟化)が生じた。
- **耐有機酸型樹脂**は、60日浸漬後も**外観変化は認められなかった。**

表面状態の推移および試験体外観例

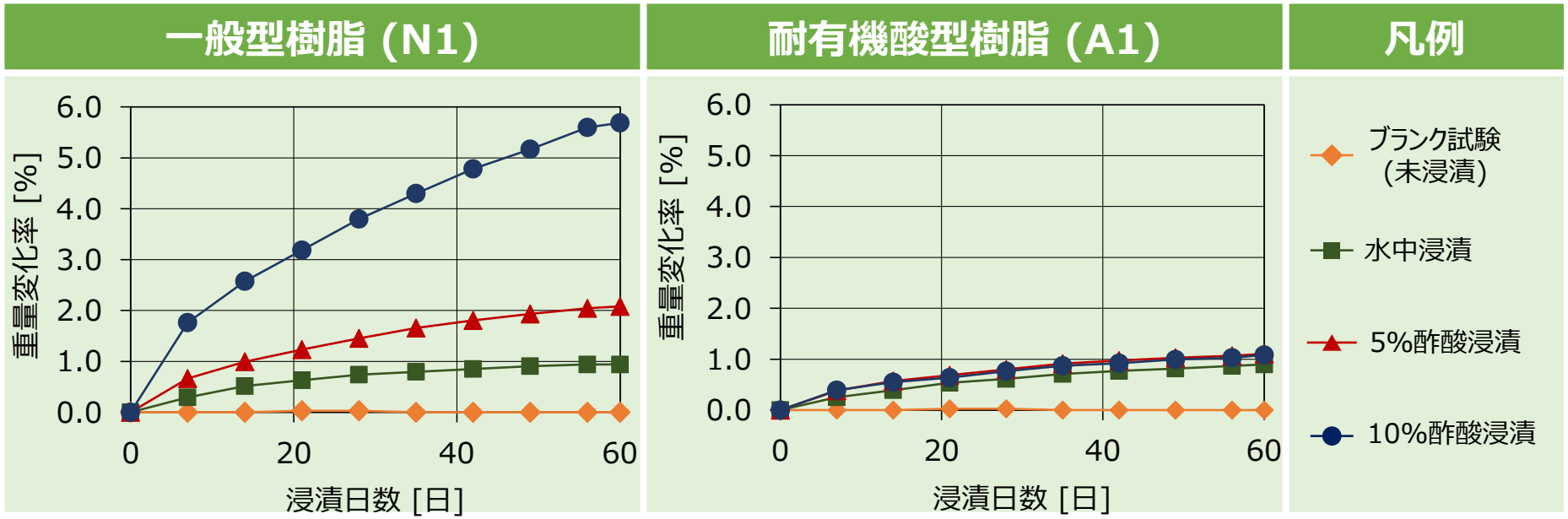
浸漬日数		一般型樹脂	耐有機酸型樹脂
表面状態	7日	光沢が消失	光沢があり、軟化や荒れなどの外観変化なし
	20～30日前後	荒れが大きくなり膨潤	
	30～40日前後	軟化	
	60日経過		
60日経過後の試験体外観例※ (酢酸10%,23℃)		防食被覆材料名：N1	防食被覆材料名：A1

※左端はブランク試験(未浸漬)の試験体、残り3つが浸漬試験の試験体である。

浸漬試験結果(2-1) 重量変化

- **一般型樹脂**は、浸漬溶液の**酢酸濃度が高いほど重量変化率が大きく**、酢酸濃度**10%で重量変化が顕著**であった。
- **耐有機酸型樹脂**では、水中浸漬と同様の変化を示し、酢酸浸漬による**重量変化への影響は認められなかった。**
- 製造業者や水温による重量変化率の差は少なかった。

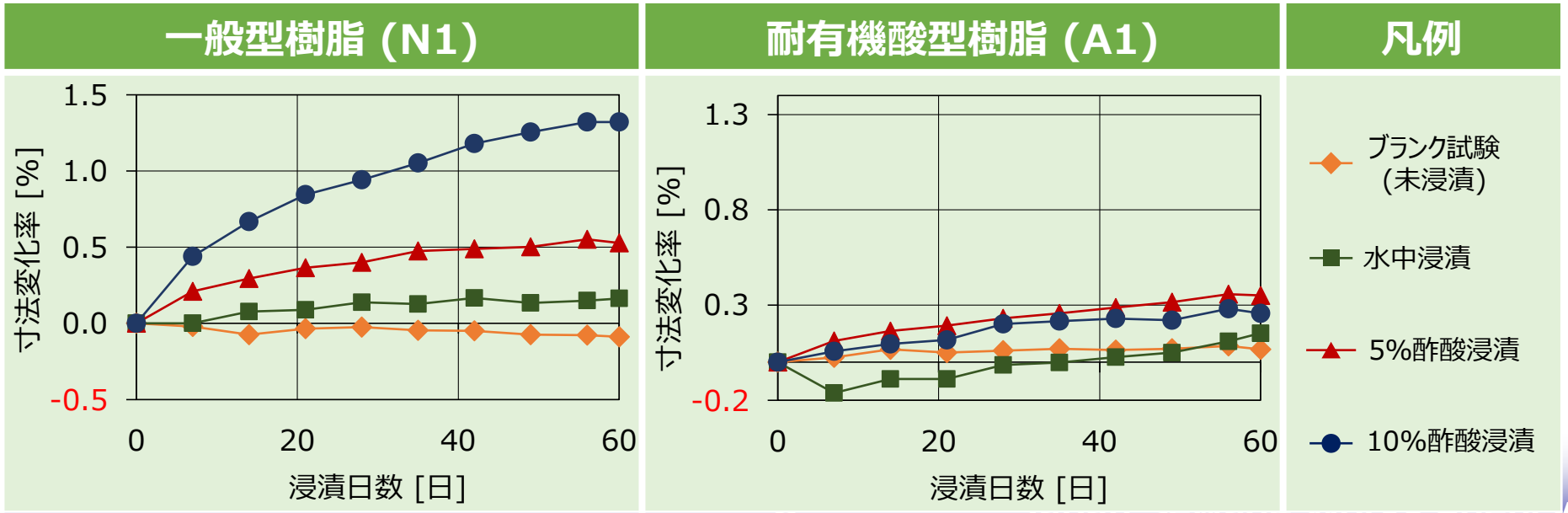
重量変化率の推移の例 (水温23℃)



浸漬試験結果(2-2) 形状変化

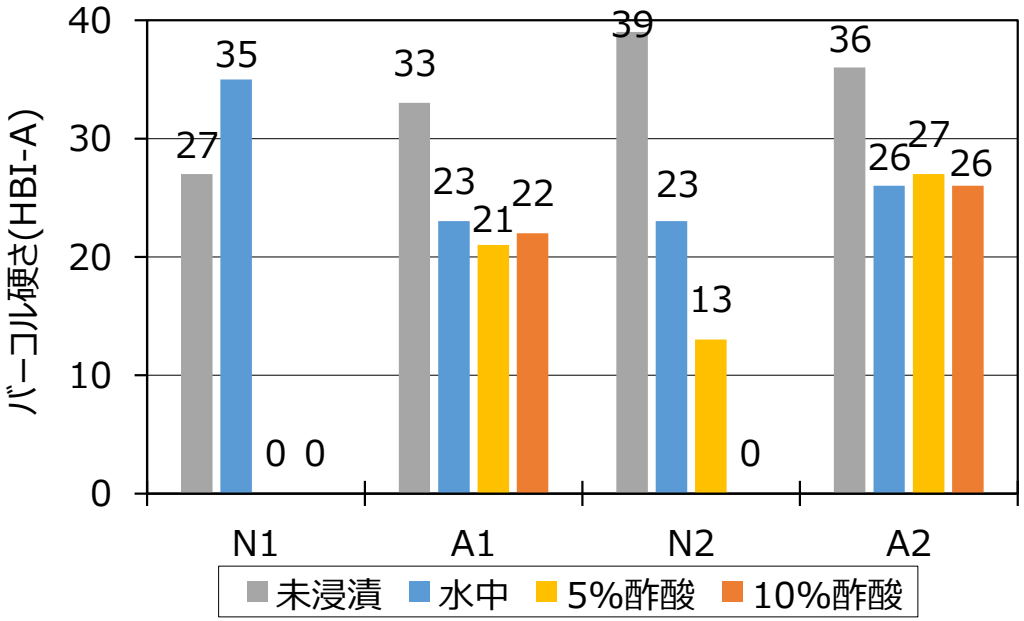
- **一般型樹脂**では、浸漬溶液の**酢酸濃度が高い**方が、また、**温度の高い**方が、**寸法(長さ・幅)および厚みの変化率は大きくなる傾向**がみられた。
- **耐有機酸型樹脂**では、**一般樹脂と比較して**、酢酸浸漬による**形状変化は小さい傾向**が認められた。
- 長さ・幅70mmに対して、厚さは2mmと小さいため、**寸法の変化率と比較して、厚みの変化率が大きかった。**
  - N1,23℃,10%酢酸浸漬,60日浸漬の例: 寸法変化率 1.3%, 厚み変化率 4.1%

形状変化率の推移の例 (寸法変化、水温23℃)



浸漬試験結果(3-1) バーコル硬さ

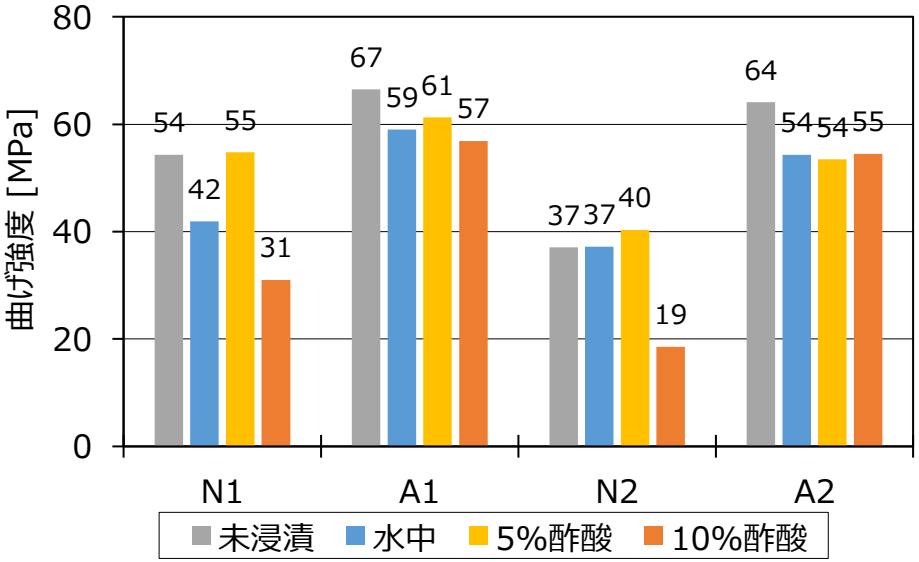
- **一般型樹脂**では、水中浸漬と比較して、**酢酸浸漬により強度低下**が認められ、いずれの材料も**10%酢酸浸漬で強度低下が顕著**であった。
- **耐有機酸型樹脂**は、水中浸漬と酢酸浸漬のバーコル硬さは同程度であり、**酢酸浸漬による影響は認められなかった。**
- 同一条件では、**温度の高い方が強度低下がやや大きい傾向**が認められた。



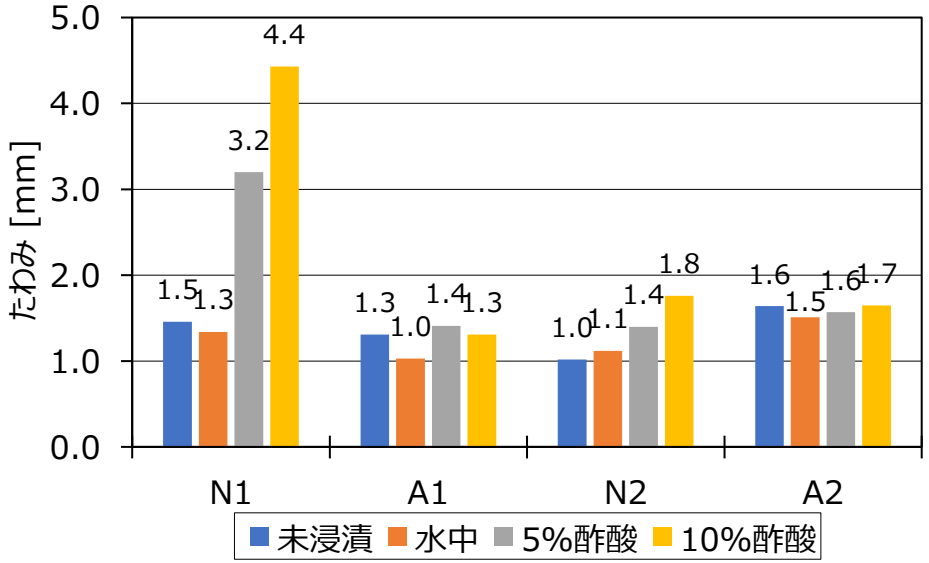
バーコル硬さの測定結果の例 (温度23℃)

浸漬試験結果(3-2) 曲げ強度・たわみ

- **一般型樹脂**は、**5%酢酸浸漬**では、曲げ強度の低下は認められなかったが、たわみ量は増加しており、**樹脂の軟化の傾向**が確認された。
  10%酢酸浸漬では、曲げ強度が低下し、たわみ量も増加しており、**軟化の傾向が顕著**であった。
- **耐有機酸型樹脂**は、曲げ強度・たわみともに、水中浸漬と同程度であり、酢酸浸漬による**影響は認められなかった。**



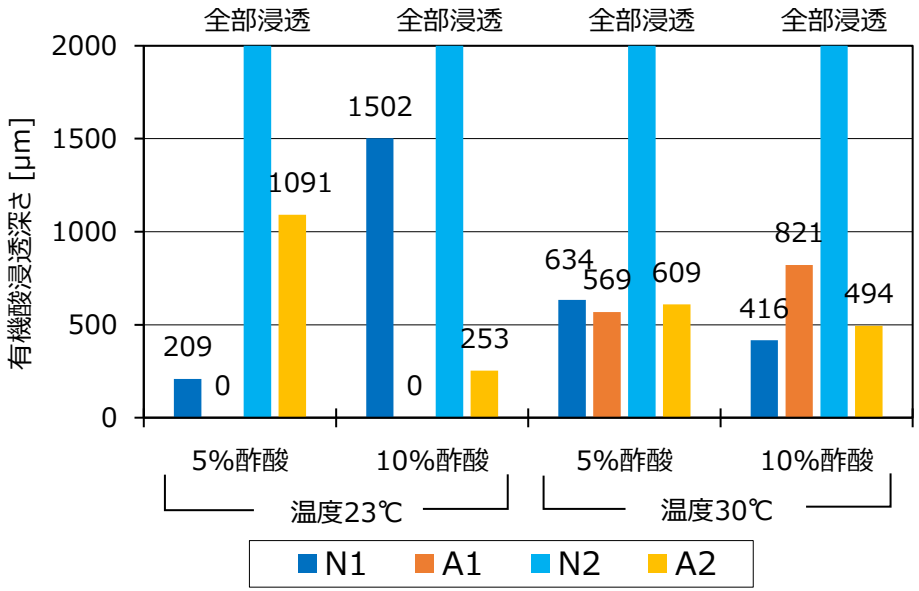
曲げ強度の測定結果の例 (温度23℃)



たわみの測定結果の例 (温度23℃)

浸漬試験結果(4) 有機酸浸透深さ

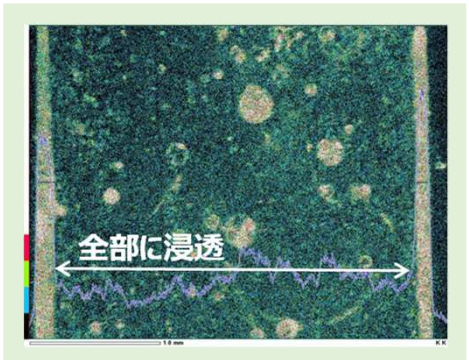
- **一般型樹脂**は、**全ての試験条件で酢酸の浸透**が認められ、材料**N2は全体に酢酸が浸透**していた。
- **耐有機酸型樹脂**では、**温度23℃**の場合、**一般型樹脂と比較して、有機酸浸透深さが小さく**、特に材料**A1は酢酸の浸透が認められなかった。**
- 有機酸浸透深さに及ぼす**酢酸濃度や水温の影響**は、防食被覆**材料により相違**が認められた。⇒ 浸透深さの**定量的な評価方法としては課題**が残る。

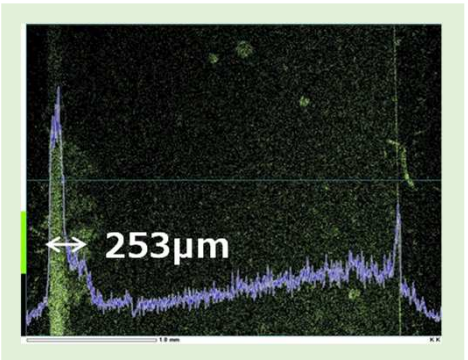


有機酸浸透深さの測定結果

EDS解析画像の例 （10%酢酸、23℃）

一般型樹脂 (N2)	耐有機酸型樹脂 (A2)





浸漬試験結果のまとめ

- 耐有機酸性が異なる防食被覆材料(エポキシ樹脂)を用いた**酢酸浸漬試験の結果**、防食被覆層の劣化現象について、**以下の知見を得た。**
  - **耐有機酸型樹脂**は、酢酸浸漬による**外観変化はなく**、重量変化や形状変化、物性変化(硬度、曲げ強さ)の点においても、**一般型樹脂と比較して、酢酸の影響を受け難い**ことが確認された。
  - アルカリマーキング法を用いた有機酸浸透深さの測定で、**一般型樹脂では、全ての試験条件で酢酸の浸透**が認められるのに対して、**耐有機酸型樹脂は、一般型樹脂と比較して、酢酸の浸透が抑制**されていることが明らかとなった。

- JS防食マニュアルの品質規格に規定する酢酸浸漬試験により、**防食被覆層の耐有機酸性を評価できることが確認された。**

今後の課題

- JS防食マニュアルの耐有機酸性の評価項目(下表)は、**外観のみ**となっている。

評価項目	品質規格
浸漬後の外観	5%の酢酸水溶液(23℃±2℃)に、60日間浸漬しても**被覆にふくれ、割れ、軟化、溶出がない**こと。 ただし、酢酸水溶液の濃度は5%以上としてもよい。

- 今回の酢酸浸漬試験結果より、以下の知見が得られた。
  - **現行の試験条件**では、ふくれなどの**品質規格に定める外観変化はわずか**であり、試験を行う者により**評価に差異を生じる可能性**も考えられる。
  - **10%酢酸浸漬**では、5%酢酸浸漬と比較して、**影響が顕著**であった。
  - **物性測定**の結果、一般型樹脂への**有機酸の影響が明確**であった。特に**バーコル試験は簡便**であり、耐有機酸性の**評価に有効**と考えられる。

- 有機酸による防食被覆層への影響を明確に評価するため、今後さらに酢酸浸漬試験等による**知見を蓄積し、品質規格への反映**が望まれる。

ご清聴ありがとうございました

有機酸浸透深さの測定・評価にご協力を頂きました
東京工業大学・久保内昌敏教授および関係各位に
感謝の意を表します