

## 内 容

### 下水道特集(その2)

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| 1. 下水道展 出展ハイライト(写真)                  | 1 |
| 2. 下水道展 講演報告論文(全掲)                   | 2 |
| 3. 下水道施設 追跡調査委員会速報                   | 4 |
| 4. 欧米日下水道会議参加報告                      | 5 |
| 5. 特集 国家検定(シリーズ)<br>『防食品質と国家検定制度』その3 | 6 |



PLASTICS LINING ASSOCIATION

## 樹脂ライニング工業会会報

平成17年(2005年)10月1日(土曜日)

第40号

URL: <http://pla.cside2.com/>

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91号  
TEL:06 6885 0333 FAX:06 6885 0777

## ||||||| 下水道展'05東京(東京ビッグサイト) 出展ハイライト |||||

樹脂ライニング工業会 会長 野間口 兼政

(社)日本下水道協会殿は、今年8月26日～29日の4日間、下水道展'05東京を東京ビッグサイトで催されました。

弊工業会もこれに初めて出展しました。(入場者総数10万3,159名)。これには、宇野祐一副会長・蝦名悦夫理事等の実行委員会ほか、多くの会員のご協力により、4日間で弊工業会小間に約400名の方より名刺を頂戴する程、下掲写真のように盛況でした。ご来場の皆様、出展協力の方々厚くお礼申し上げます。

出展内容は前号ご紹介のようですが、デモを行った「防食樹脂ライニングのピンホールテスター」や「FRP層間の剥

離探知機」が来場者のご関心呼び、準備した資料が全部提供しても未だ不足という位で、ご関係者各位のニーズの大きさがわかりました。それと最新型プラズマディスプレイも活躍しました。

また、併催の講演会で、日本下水道事業団殿ご指導の研究テーマ「エポキシ樹脂ライニング材料中への硫酸浸入に及ぼす濃度の影響と浸入機構」について東京工業大学大学院 久保内昌敏助教授殿の報告があり、この内容について問い合わせが多くありましたので、次頁以下4頁下欄に、同事業団のご許可を頂き、全掲しました。



写真1 下水道展 05東京(ビッグサイト)開会式。  
(社)日本下水道協会 安中徳二理事長殿ご挨拶。(8月26日弊工業会で撮影)



写真2 下水道展 05東京 弊工業会出展小間の全景(有)産業資材新聞社社長 高橋儀徳氏撮影、ご好意による)



写真3 「防食樹脂ライニングピンホールテスター」のデモ実施状況 - 来場者のご関心は大きい。写真中央は弊工業会会員会社の(株)サンコウ電子研究所 土屋浩課長、その右、日本ケミカル建設(株)杉澤實代表取締役。

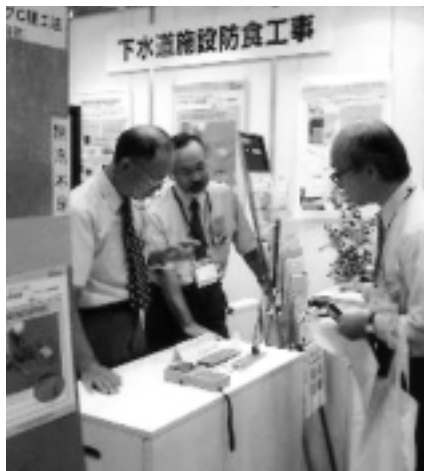


写真4 「FRP層間剥離探知機」のデモ実施これは(独)海上技術安全研究所のご好意による出演。写真左は同所 勝又健一主任研究官殿、右は東工大 院 久保内昌敏助教授殿。

写真ご提供元:(有)産業資材新聞社

[参加報告](本号5頁)

1. 名称(意識): 欧米日下水道会議(第2回)  
(場所) (於米国サンフランシスコ市)
2. 期日: 2005年8月29日(月)～31日(水)
3. 日本:(社)日本下水道協会 米、欧米夫々下水道協会、カリフォルニア下水道局
4. 弊工業会報告論文テーマ  
「The Corrosion Protection in Sewage Systems in Japan」  
(日本に於ける下水道施設の防食)  
- 野間口・宇野・夏目・下田
5. 講演者: 弊工業会会長 野間口兼政  
(約30分)

【特記ニュース】

- (1)今年の下水道展の入場者総数 10万3,159名。
- (2)来年の下水道展は、大阪市の「インテックス大阪」で、7月25日(火)～28日(金)の4日間の予定。



# エポキシ樹脂ライニング材料中への硫酸浸入に及ぼす濃度の影響と浸入機構



東京工業大学大学院 久保内 昌敏  
 日本下水道事業団 稲毛 克俊  
 樹脂ライニング工業会 宇野 祐一

## 1. はじめに

硫化水素環境にある下水道施設では、微生物由来による硫酸が生成される為コンクリート構造物の劣化が深刻な問題であり、その対策として樹脂ライニングが行われている。我々は、樹脂ライニングの中でも、エポキシ樹脂を使用した場合には遅いながらも樹脂内に硫酸が浸入し、プリスターの発生や被膜の剥離が生じてライニングによる保護が破壊され、最終的にはコンクリートの劣化に至ることを報告してきた<sup>1-3)</sup>。

今回は、硫酸の樹脂内への浸入に対する硫酸濃度の影響を検討し、加速試験として用いられる硫酸濃度の有効性と限界についての知見を得るとともに、浸入速度における濃度依存性から、その浸入機構について検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

試験材料は表1に示すエポキシ樹脂6種(EP2,4,5は昨年までの報告<sup>1-3)</sup>と同じ試料であり、さらに劣化が激しいと予想される3種類EP7~9を加えて行った)とし、硫酸水溶液に単純浸漬実験を最大1700時間まで長期間浸漬した。試験片、試験方法などは昨年までと同様に、60×25×2mmの短冊状試験片をテフロン製ホルダーに固定し、恒温水槽により液温を60℃に制御して行った。また、硫酸濃度は1~30wt%の間で7種類に変化させた。浸漬後、重量測定、強度測定、および断面の元素分析を前報と同様に実施した<sup>1-3)</sup>。

表1 試験材料

| 種類     | 記号  | エポキシ樹脂の種類                           | 硬化剤                 | 初期曲げ強度[MPa] |
|--------|-----|-------------------------------------|---------------------|-------------|
| エポキシ樹脂 | EP2 | Bisphenol F type                    | 脂肪族ポリアミンマンニツヒ       | 146.72      |
|        | EP4 | Bisphenol A type base               | 変性芳香族ポリアミン          | -           |
|        | EP5 | Bisphenol A type base               | 特殊メタキシレンジアミンマンニツヒ変性 | 85.57       |
|        | EP7 | Bisphenol A type                    | メタキシレンジアミン          | -           |
|        | EP8 | Bisphenol F type                    | メネンジアミン(MDA)        | -           |
|        | EP9 | Bisphenol A type<br>(含ブチルグリジジルエーテル) | 複素環式ジアミン変性物         | -           |

## 3. 結果と考察

### 3.1 浸漬結果

外観変化はあまり顕著ではないが、EP4およびEP8については最初透明の試料が、透明性がなくなり明らかに変色を示した。硫酸による重量変化を1700時間まで検討した。代表的な結果としてEP7の例を図1に示す。濃度を変化させても、また温度を変えても(前報では40℃および一部80℃<sup>3)</sup>)、浸漬時間の平方根にほぼ比例して重量増加していることがわかる。ほとんどが重量増加を示している中でEP4の低濃度域では唯一減少を示した。

試料の断面をEDSによりS元素マッピング分析することで硫酸の浸入深さを検討した。温度や濃度といった浸漬条件を変えても、硫酸に起因するS元素は表面からステップ状の分布を示した。そこでその深さを経時的にプロットした結果を図2に示す。図1と比較して明らか

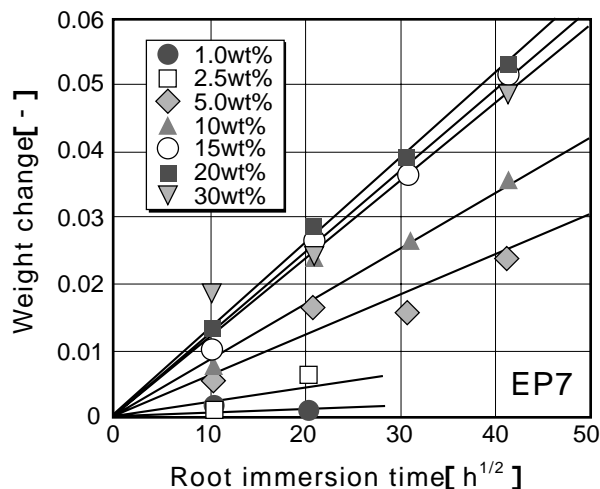


図1 EP7における重量変化

に同様の傾向である。すなわち、エポキシ樹脂内への硫酸の浸入深さは時間の平方根に比例する。

両者の結果から、10wt% 程度までの低濃度領域では濃度の変化とともに大きくその傾きが増加するが、15wt% 以降ではその変化は少ない。

### 3.2 硫酸の浸入速度の濃度依存性

浸入の速さを代表するものとして図2この傾きを浸入速度とし、これを濃度に対してプロットしその結果を図3に示す。

図3より、浸入速度は低濃度域と高濃度域で傾向が異なる。およそ10~20wt%においてピークを持ち、これより低濃度域では濃度に対して直線状に増加しているのに対し、高濃度域ではほとんど変化しないかもしくは減少の傾向が認められる。

低濃度域においてその濃度依存性を検討すると、EP4 試料を除く全試料で両対数グラフの傾きが約1/2と等しく、低濃度域では硫酸濃度の約1/2乗に比例している。EP4の傾きは約3程度の大きな値となっている。これは以前に報告した40 および80で行った試験結果とも一致する<sup>3)</sup>。

このことから、低濃度域における浸入機構は、既報に示したアミドとの塩反応を起こしながら浸入するものと考えられる。詳細は省略するが、反応しただけ内部へ浸入するモデル<sup>3)</sup>を解析すると、浸入速度は硫酸濃度の平方根に比例する解を得ることができ、本結果とよく一致する。

高濃度域においては、以下の理由のために濃度を増しても速度は変わらないかもしくは減少すると考えられる。

実験的に求めた硫酸とエポキシ樹脂EP8の接触角は濃度依存性を示し、10wt%程度までは低下するがそれ以上の濃度では50wt%程度まで増加する(図4)。この結果は10~50wt%の濃度域では、硫酸との親和性が下がり、高濃度になるほど硫酸が浸入しにくくなることを意味する。また、環境液の硫酸濃度が高くなると水が樹脂内部へ浸入しにくくなる浸透圧の効果も存在する。さらに、前述したように硫酸の浸入機構は硫酸が樹脂内のアミンあるいはアミドに対して塩を形成する反応が寄与するものと考えられる。このため、硫酸の濃度を増加していくと、反応が起きる場所への硫酸の供給量が増加していき、ある濃度以上ではこれが過剰になって、もう一方の反応種であるアミンあるいはアミドの数が不足しはじめると考えられる。そこで高濃度域では反応速度は硫酸濃度ではなく、主にアミン濃度に依存すると考えられる。本研究では試料となる樹脂、すなわちアミン・アミド濃度は一定であり、結果として浸入速度は一定になるように変化したものと考えられる。

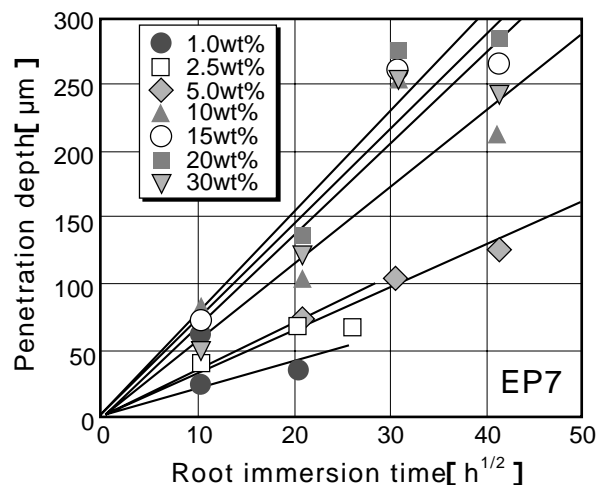


図2 EP7における断面のS元素分析結果と硫酸の浸入深さ

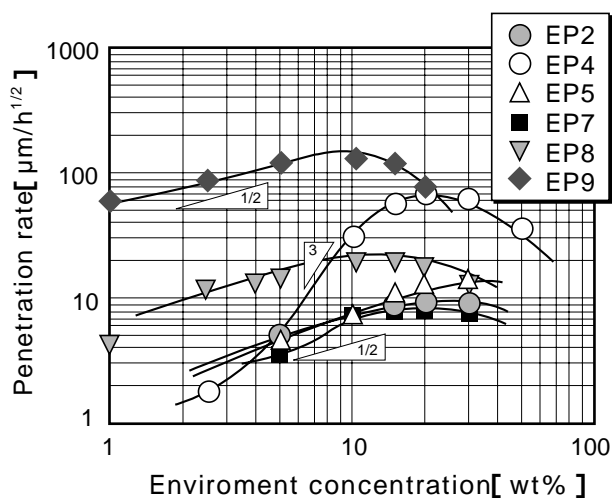


図3 硫酸の浸入速度における濃度依存性

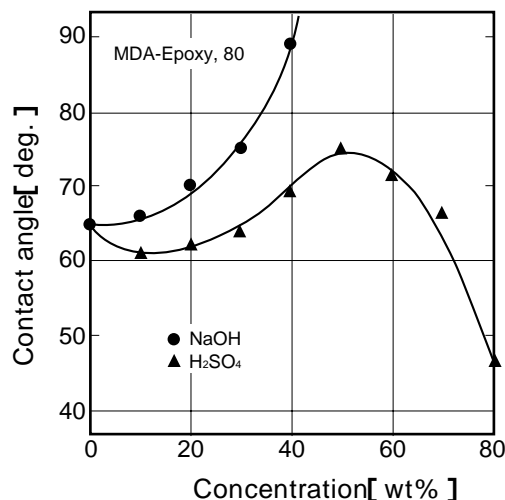


図4 NaOHおよびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液とEP8の接触角の濃度依存性

(第4頁へ続く)

# ||||||| 下水道施設追跡調査委員会速報 |||

(平成17年度の業務委託について)

追跡調査委員会 委員長 宇野 祐一



委員長 宇野 祐一

日本下水道事業団からの業務委託が平成17年度も開始しました。本年6月24日に契約完了、来年3月17日までの期間にて実施することとなりました。その委託の業務概要を以下に示します。

前年度から実施しているコンクリート腐食促進装置(エイジロン)を用いた腐食促進試験を実施し、長期にわたる樹脂への酸の浸入挙動および樹脂の劣化挙動を明らかにする。

コンクリートへのひび割れ発生時を想定して、常時引張応力下(クリープ下)での耐硫酸性能を硫酸浸漬試験により調査し、無負荷の場合と比較する。塗布型防食工法の施工欠陥を実験的に再現する手法について検討する。

塗布型防食工法の不具合発生事例について、材料メーカー、施工業者などにアンケート調査を実施し整理する。

内容を見て、おわかりと思いますが、材料の耐酸性能については、一応の目処が立ったということで、少し、施工も含めた応用編になってきており、難易度が高くなってきています。前年度までで、塗料自体は硫酸が浸入したとしても、物性や化学組成の変化が少ないことを示しました。また、塗料を通過した硫酸は再び硫酸とし

て機能することも明らかとなりました。それらの結果から、硫酸が塗料を透過してコンクリートへ到達する時間が、塗装工法の耐久年限と考えられることを示しました。

しかしながら、これらは、あくまで、塗膜に欠陥がないことが大前提の考え方であり、実際の現場では、予想よりも早い時点で、再劣化が起こっている事実があることから、日本下水道事業団から、今回のようなテーマ設定の提案をいただき、業務が始まっています。再劣化の要因のうち、材料関連としては硫酸に対する浸入抵抗性の低い材料の使用や必要膜厚が確保できていない等の他、ピンホールが存在や補強材への含浸不足をはじめとする塗膜の内部欠陥が考えられます(内部欠陥は施工の良否とも関連)。一方、施工においては、材料の使用方法の間違いや下地との密着性を阻害する要因の有無等々、様々な要因があります。また、後発的要因として、背面水圧の影響、躯体に発生したひび割れの影響等々も複雑に絡み合ってきます。本年度は、これらを解きほぐすために、偵察的な意味合いも含めて、まず、できそうなものを取り上げて、開始しました。

上記、については、追跡調査委員会のメンバーの方々の協力なくしては、達成できない内容であり、早いうちに、委員会を開催して、皆様方の意見・協力を要請するつもりです。よろしくお願ひいたします。

(第3頁より続く)

## 4. まとめ

- エポキシ樹脂内への硫酸浸入速度の濃度依存性を検討した結果、低濃度域では濃度の1/2乗に比例し、高濃度域では濃度に依存しないかもしくは低下する傾向があることを明らかにした。
- これらの境界はほぼ10～20wt%であり、設備の寿命予測を加速試験で予測する場合において、濃度については1/2乗の濃度依存性を仮定する場合、10wt%より高濃度の実験結果を利用すると危険側で評価する可能性があり、これ以下で行う必要がある。
- 濃度依存性からも、硫酸はエポキシ樹脂内で塩を形成しながら浸入する機構であることが示唆される。

## 5. 引用文献

- 1)久保内ら、“下水道用防食樹脂の硫酸環境腐食挙動”、第40回下水道研究発表会講演集、pp.135-137(2003)

- 2)久保内ら、“下水道用エポキシ樹脂ライニング材料中への硫酸環境の透過と濃度の影響”、第41回下水道研究発表会講演集、pp.86-88(2004)

- 3)久保内ら、“コンクリートライニング用エポキシ樹脂への硫酸の浸入と腐食挙動”、第4回コンクリート構造物の補修、補強、アップグレードシンポジウム論文報告集、Vol.4、pp.163-168(2004)

共同研究者:日本下水道事業団 須賀 雄一  
東京工業大学 工学部 浅木 宏統  
東京工業大学 大学院 榊田 吉弘、酒井 哲也  
樹脂ライニング工業会 田中 靖文

問合せ先:東京工業大学大学院、理工学研究科化学工学専攻、〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1、  
mkubouch@chemeng.titech.ac.jp  
03-5734-2119 久保内昌敏

## (社)強化プラスチック協会殿より弊工業会に感謝状 会長 野間口 兼政に功績賞 授与

同協会殿は今年50周年を迎えるに当たり各種表彰を9月26日(月)の祝賀会(於幕張メッセ)に先立って行われた。

その中で弊工業会も強化プラスチック工業界に特に

貢献した理由で同協会 友廣 祖雄会長より感謝状が授与された。また、同時に、弊会長 野間口 兼政に強化プラスチック工業に対する永年の功績を認め、功績賞の授与があった。

### ■■■■■■■■ [参加報告] 欧米日下水道会議 (第2回) ■■■■■■■■



写真1  
欧米日下水道会議(第2回)開会式での(社)日本下水道協会 安中 徳二理事長殿のご挨拶。  
8月29日(月)サンフランシスコ市パレスホテルにて。



写真2  
日本からの参加者(他にもおられた)  
前列中央に(社)日本下水道協会 安中徳二理事長殿、他 東京・横浜・名古屋・福岡各下水道局の方々と下水道関係者。8月28日(日)サンフランシスコ市ツインピークス頂上にて。後方は、サンフランシスコ湾。前列左より3人目が弊工業会会長 野間口 兼政。



写真3  
閉幕後、8月31日(水)午後、サンフランシスコ市郊外「オーシャン・サイド下水道施設」をバスで見学。写真の後方に卵形装置(エッグ)が3基見える。

第1回(2002年於東京)に続き、米国サンフランシスコ市パレスホテルで8月29日(月)~31日(水)行われ、約220名が参加した。日本からは約20名。

主催元は、(社)日本下水道協会(JSWA)、米連邦政府の下水道協会(WEF)、欧州関係(EWA)それにカリフォルニア州下水道局(CWEA)の4者協同である。講演件数総数66件、ポスターセッション13件、内日本からは講演11件、ポスターセッション4件であった。

弊工業会からは講演1件、題目「英文(和文)は、本号第1頁枠内記載の通りである。講演は30日午後、パワーポイント計47画面、約30分英語で会長 野間口 兼政が行った。講演主旨は「下水道施設の防食樹脂ライニングの耐久性有効期間の判定方法の国際基準設定提案」であった。大きな問題であり、次回までに一定の共同作業も必要である。

次回、第3回は2008年欧州ドイツのミュンヘン市で行うことを宣言して閉幕した。

閉幕後、有志によるバスツアーで、近郊の「オーシャン・サイド下水道施設」を見学した。同施設は、その性能管理の優秀なることによりEPAより表彰を受けている。

なお、以上の詳細内容は弊工業会の事務局で保管しており、必要の方はお問い合わせ下さい。



# 「防食品質と国家検定制度」

## (その3) 国家検定制度発足までの10年

国家検定委員会 委員長 夏目 修



委員長 夏目 修

### 5. 国家検定内容の審議

平成11年という年は、所謂行政改革の只中で、133品目の国家検定は総て見直しの対象として閣議でストップがかけられて2年目の年だったと記憶しています。従って134品目は新設出来ず、既設の国家検定のうち「強化プラスチック成形、積層防食作業」としてスタートすることになりました。

平成11年の年末に弊工業会に課せられた任務は、12年1月12日から10月まで、13年後期スタートの検定内容を検討する調査専門委員会を開催するので、実技試験の原案を提案団体の責任として提出するようにと指示されました。

#### 5.1 防食樹脂ライニング・考え方の整理

防食ライニングには、特に定めた定義はありませんが集約しますと次のようになると思います。ピンホールレスであること、接着強度が充分であること、もう一つは耐薬品性に優れていることです。ピンホールと接着強度は工業会基準書(会報38号参照)がありますが、耐薬品性はありません。耐薬品性というのは、アルカリや酸は金属やコンクリートを腐蝕させると言えば誰もが知っていて、ライニング材を決める時、それぞれの物質(薬品性)の腐蝕度に最も強く長期間対応する材料を選ぶことを言いますが、接着強度は破壊検査ですし、耐薬品性は設計段階のことですから両方とも実技試験から外しました。

耐薬品性は後日、直接樹脂製造販売に関係のない、施工業者だけの樹脂ライニング事業協同組合の手で資料化発表されました。

実技試験の原案設計にあたって問題点は初めから分っていました。それは、鋼鉄とコンクリートの被施工体に同じ仕様で施工してよいかということです。試験台としての被施工台は手軽い運搬、簡便な廃棄処分、廉価、などのためベニア板を使いますが、当然のことですが鋼鉄とコンクリートを想定したものです。しかし実際の構造物は、鋼鉄とコンクリートでは素材もさることながら、完成した被施工面の違いは誰の目にも明らかです。ところが実際に行われているライニングの施工は、鋼鉄もコンクリートも同じ考え方の仕様です。相違点は素地の調整の仕方、コンクリート素地は浸みこみがあるため、プライマーに工夫が必要ですが、それ以外は基本論理の組立は全く変わらず、積層は鋼鉄・コンクリート共全く同じで良いということになっています。あれ程明らかな素地面の違いがあるにも拘わらずです。

このことは平成3年、任意の技能認定試験の時に直面した問題でした。勿論当時も有識者に意見を求め、今回もまた同じ問いかけをしました。答えは前回と同じものでした。

その後工業会会報などを通して、ことあるごとに問題として提起し続けて来ましたし、今後も問いつづける姿勢に変わりはないのですが、今日に至るも新しい施工仕様指摘は皆無の状態なのでほぼ定着と考えてよいのかと思っています。

そうしますと問題は性質を変えて別の方向を示しているようです。結論的に申しますと、鋼鉄の耐久性の実績やデータは、10年の耐久性を求められる今日、重防食の施工実績の乏しいコンクリートの実績やデータとして使用してもよいということです。

そうした鋼鉄(排煙脱硫装置など)の実績を目の前にしながら、コンクリート構造物の耐久性を問題にし始めた頃から防食の理論と実践として、鋼鉄の例をなぜもっと応用しなかったかが今となっては真に不思議であり不可解で、私共も強く反省するものです。

ともあれ、国家検定試験は最も新しい有効性に優れた実際施工をモデルにしなければ意義を失いますが、現実に他の新しい提案もなく、金属の実績にも異議がないのだからそれでスタートすることといたしました。

#### 5.2 原案作成 その-1

平成12年の正月返上で原案作成に努力しました。

まず始めは素地調整です。素地あるいは下地とも言いますがここでは素地とします。

鋼鉄もコンクリートも使用目的の構造物を作ったままのもので、其処にライニングを施工するための下地を作るのです。この下地調整はライニングの「命」と言われるほどのもので、ライニング皮膜と接着する場所として「界面」とも言われていて、弊工業会もこの点を重視し、鋼鉄の「缶体・プラスト」の作成規準書、コンクリートには「新設・既設」の下地調整規準書(会報38号参照)がありますが、検定試験では実際的に試験場での作業は不可能ですから、サンドペーパーで、錆び落とし、界面荒しにとどめ、プライマーは鋼鉄には1回、コンクリートには浸込み対策として1回目の硬化具合確認後2回目を塗布するとしてしました。

つぎは積層です。厚生労働省殿より、1日で検定試験を完了するためビニルエステル樹脂を使うようにと指示がありました。エポキシ樹脂は硬化に時間がかかり、1日と翌日正午までかかるからです。工業会は創設以来エポキシ樹脂を防食材料と認めていましたし、エポキシ樹脂専門の製造・施工の各社が黙っている筈もないと思い、必要があれば1日半かかるもよし、と考えエポキシ樹脂仕様も防食仕様として、両方ともガラスマット+サーフェイスで1ミリ厚として作成しました。

マットはエポキシ樹脂には馴染みにくいことは分っていましたから、念のため工業会の認定試験を受けた若い技能者、年配のベテラン技能者などに意見を求めたところ、それは熟練の問題で、両方出来なければ技能者とは言えないと意見の一致もあり、そこでガラスクロスのみ使用する場合は2枚或いは3枚とし、厚みは必ず1ミリを確保することとしました。1ミリ確保は、この種のライニングのピンホール試験の分岐点とも言える目安だったからです。1ミリ以下でピンホールレスであればかなりの熟練者、1ミリ或いはそれ以上でピンホールがあった場合は未熟練として、不合格も防食の主旨から言って当然のこととしました。

ピンホールレスの検査にも注文をつけました。ピンホールを検査機器を使って検知するには、ライニング皮膜の完全硬化が必要で、それには通常2・3日必要です。1日で試験を終えんとする厚生労働省殿の指示は技術的に不十分さを含んでいました。その日の内の検査は樹脂の性質からして未だピンホールを形づくっていないから、検知不能で無意味です。それを理解すれば、それに対応する処置は国として当然とることになる、そう信じて原案作成を完了しましたが、1日で検査を終え完了するとした国の制度は法律で制定されていて当然ですが揺るぎないものでした。現在でもまだこの点の不十分さは残っています。

(以下 次号41号につづく)