

港湾環境下におけるペトロラタム被覆防食材お
よび被覆防食工法の劣化機構の解明

(Elucidation of Deterioration Mechanism of Petrolatum
Materials and Lining System in Marine Environment)

2017年1月

博士（工学）

星 野 雅 彦

豊橋技術科学大学

港湾環境下におけるペトロラタム被覆防食材および被覆防食工法の劣化機構の解明

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 論文の構成	4
1.3 参考文献	4
第2章 既往の研究	5
2.1 序	5
2.2 港湾構造物の腐食と被覆防食のメカニズム	5
2.2.1 金属の腐食現象について	5
2.2.2 港湾鋼構造物の腐食	7
2.2.3 港湾構造物における防食工法	8
2.2.4 港湾環境下における被覆防食工法の適用	15
2.2.5 被覆防食工法の選定	16
2.3 現在のペトロラタム被覆防食工法の維持管理方法と問題点	17
2.3.1 ペトロラタム被覆防食工法の使用材料と構成	17
2.3.2 ペトロラタム被覆防食工法の劣化度判定, 点検・調査項目と調査内容	18
2.3.3 ペトロラタム被覆防食工法の施工実績	20
2.3.4 調査・劣化判定についての研究	21
2.4 第2章のまとめ	25
2.5 参考文献	26
第3章 ペトロラタム被覆防食材の劣化機構	28
3.1 序	28
3.2 実環境下暴露材についての劣化機構の検討	29
3.2.1 序	29
3.2.2 試験材料	29
3.2.3 試験方法	30
3.2.3.1 防食材の目視調査	30
3.2.3.2 油分残存率の測定	30

3.2.3.3	未使用品の組成分析および成分分析	32
3.2.3.4	回収した防食材と未使用品の比較分析	35
3.2.4	試験結果および考察	38
3.2.4.1	試験体（防食材）の目視調査結果	38
3.2.4.2	油分残存率の測定結果	40
3.2.4.3	未使用品の組成分析および成分分析結果	42
3.2.4.4	回収した防食材と未使用品の比較分析結果	46
3.2.4.5	実環境下暴露材を用いた検討結果のまとめ	58
3.3	実環境下暴露材の結果を反映した室内試験	59
3.3.1	序	59
3.3.2	試験	59
3.3.2.1	保護カバー内に設置された防食材の温度測定	59
3.3.2.2	高温時における防食材の流出検討	61
3.3.2.3	欠陥率測定	62
3.3.3	試験結果および考察	63
3.3.3.1	保護カバー内に設置された防食材の温度測定結果	63
3.3.3.2	高温時における防食材の流出検討結果	64
3.3.3.3	欠陥率測定結果	66
3.3.3.4	防食効果確認試験	67
3.3.3.5	実環境下暴露材の結果を反映した室内試験結果のまとめ	75
3.4	第3章のまとめ	76
3.5	参考文献	78
第4章	ペトロラタム被覆防食工法用 FRP の劣化機構	79
4.1	序	79
4.2	試験	80
4.2.1	実環境下暴露材についての劣化機構の検討	80
4.2.1.1	序	80
4.2.1.2	試験材料	80
4.2.1.3	試験方法	81
4.2.2	試験結果および考察	85
4.2.2.1	試験体表面の目視調査結果	85
4.2.2.2	不飽和ポリエステル樹脂の原材料ポリマーの定性結果	86
4.2.2.3	硬度測定結果	88
4.2.2.4	機械的強度測定結果	88
4.2.2.5	熱機械分析（TMA 分析）によるガラス転移温度測定結果	89

4.2.2.6	顕微鏡 FT-IR 分析結果	90
4.2.2.7	SEM-EDX による面分析結果	92
4.2.3	実環境下暴露材を用いた検討結果のまとめ	95
4.3	実環境下暴露材の結果を反映した室内試験	96
4.3.1	序	96
4.3.2	試験材料	96
4.3.3	試験方法	96
4.3.3.1	キセノンウェザーメーター試験	96
4.3.3.2	色差測定	96
4.3.3.3	海水浸漬試験	97
4.3.3.4	硬度測定	97
4.3.3.5	機械的強度測定	97
4.3.3.6	熱機械分析 (TMA 分析) によるガラス転移温度測定	98
4.3.3.7	顕微鏡 FT-IR 分析	98
4.3.3.8	SEM-EDX による面分析	98
4.3.4	試験結果および考察	99
4.3.4.1	目視調査結果	99
4.3.4.2	色差測定結果	100
4.3.4.3	硬度測定結果	100
4.3.4.4	機械的強度測定結果	101
4.3.4.5	熱機械分析 (TMA 分析) によるガラス転移温度測定結果	104
4.3.4.6	顕微鏡 FT-IR 分析結果	106
4.3.4.7	SEM-EDX による面分析結果	109
4.3.5	実環境下暴露材の結果を反映した室内試験のまとめ	112
4.4	第 4 章のまとめ	114
4.5	参考文献	116
第 5 章 被覆防食工法の劣化機構		117
5.1	序	117
5.2	ペトロラタム被覆工法の劣化	117
5.3	第 5 章のまとめ	121
第 6 章 新しい維持管理手法の提案		122
6.1	序	122
6.2	新たな維持管理手法	122
6.2.1	点検手順の提案	122

6.2.2 欠陥率を用いた評価	124
6.2.3 FT-IR の吸収スペクトルを用いた評価	125
6.2.4 新たな評価手法（モニタリング手法）および材料	126
6.2.4.1 欠陥を感知するセンサー内蔵の防食材	126
6.2.4.2 テストピースによる評価手法	127
6.2.4.3 欠陥を生じ難い不織布	128
6.2.5 新たな施工手順	129
6.3 参考文献	130
第7章 結論	131
謝辞	136

「論文要旨」

港湾鋼構造物の防食法の 1 つであり、多くの実績があるペトロラタム被覆防食工法の劣化機構について検討を行った。主材料であるペトロラタム系防食材（以下、防食材）と FRP 保護カバー材（以下、FRP）に着目し、それぞれの劣化機構について検討した。また、ペトロラタム被覆防食工法は、鋼材の防食が目的であるため、防食材や FRP の劣化が鋼材の腐食に与える影響についても検討した。さらに、現在の維持管理手法の主手法である目視調査の問題点について整理し、安易かつ時間短縮が可能な維持管理手法について提案した。以下に本研究で得られた知見を示す。

(1) 防食材は酸化による低分子量化が主体の劣化を生じ、その劣化は暴露年数が増加するにつれて進行する。劣化は温度による影響が大きいと考えられ、実環境下では直射日光の影響を受けやすい飛沫帯にその傾向が表れやすいことが分かった。また、劣化した防食材は、親水的なカルボニル基を生じることから、鋼材表面へ水分を供給しやすい原因になることも明らかとなった。

(2) 欠陥率測定や電気化学的測定を実施することで実環境下における防食材の劣化と鋼材腐食の関係性を解明した。特に飛沫帯では、温度の影響を受けた防食材が下方へ流動し、不織布の縫い目を起点として防食材に物理的な欠陥を生じ、波浪による水分や気中の酸素といった腐食因子が防食材に生じた欠陥部を起点に鋼材表面へ到達することで腐食することが明らかとなった。

(3) FRP の劣化は、樹脂の酸化と加水分解が主であることが明らかとなった。酸化と加水分解では、加水分解の方が劣化に与える影響は大きく、温度変化よりも水が関与する劣化が機械的強度に与える影響は大きいことが分かった。また、一般的な FRP とは異なり紫外線が強度低下に与える影響は小さかった。

(4) FRP の機械的強度の低下は、表面から内部に向かって徐々に劣化が進行していくことに起因し、その強度の低下は、引張強度よりも曲げ強度に顕著に表れることが明らかとなった。目視の色調変化程度と機械的強度には明確な関係性はないことが分かった。

(5) 鋼材の腐食を意味する工法の劣化は、特に飛沫帯に影響が出やすいことが分かったため、劣化判断は飛沫帯の防食材および鋼材表面について実施することが望ましい。なお、飛沫帯が健全である場合、干満帯や海中でも健全である可能性が高い。また、FRP は、暴露年数が増加するにつれ表面が劣化し、機械的強度が低下していく傾向があるが、破損や脱落等の異常がない状態であれば、鋼材腐食には直接大きな影響は与える影響は小さい。

(6) 現在の目視調査主体の維持管理手法は鋼材の防食状態を評価する手法としては問題があることから、簡易かつ早期の判断が可能な欠陥率による新たな評価手法を提案した。欠陥率測定に用いる防食材の回収位置は飛沫帯とし、測定される欠陥率の閾値を 0.2% とすることを提案した。

第1章 序論

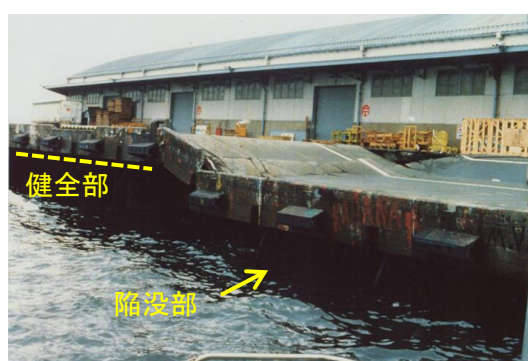
1.1 研究の背景と目的

周囲を港湾環境に囲まれ、埋設資源が乏しく対外依存度が高い日本にとって、輸出入物質の99.7%を扱う港湾は、貿易の玄関口として、国民生活や経済活動を支えるために必要不可欠な社会資本である¹⁾。港湾には栈橋や岸壁といった多様な施設があり、施設を支える下部工と呼ばれる部分の多くは鋼管杭や鋼矢板といった鋼構造物によって建造されている。これらの施設は高度経済成長期の1970年代から1980年代にかけて集中的に整備され、経済成長の基盤として重要な役割を担っている。しかし、その社会資本も今後一斉に老朽化することが懸念されている²⁾。

表 1.1 建設後 50 年以上経過する社会資本の割合²⁾

項目	現在 2013 年 3 月	10 年後 2023 年 3 月	20 年後 2033 年 3 月
道路橋	約 18%	約 43%	約 67%
トンネル	約 20%	約 34%	約 50%
河川管理施設	約 25%	約 43%	約 64%
下水道管渠	約 2%	約 9%	約 24%
港湾岸壁	約 8%	約 32%	約 58%

港湾施設の鋼構造物は海洋に直接面しているため、腐食に対して厳しい環境下におかれている。特に栈橋や岸壁といった構造物は、鋼構造物の腐食による施設の崩落や事故事例が多く報告されている（写真 1.1）。



(a) 港湾構造物の上部工陥没
(下部工の鋼構造物が腐食し、上部工が陥没)

(b) 鋼管杭の欠損
(杭全体が腐食によって欠損)

写真 1.1 港湾施設の鋼構造物の腐食事例

表 1.1.2 に Uhlig 方式によって推定した日本の腐食コストを示す³⁾。1975 年から 1997 年の約 20 年の間に腐食コストは約 1.5 倍となり、その腐食コストは 2 兆 5 千億円から約 4 兆円まで膨らんでいる。この膨大な腐食コストは建設から長期の年数が経過する社会資本が増加するにしたがって右肩上がりに上昇していくものと考えられるが、日本が現在の経済政策をとる以上、必要不可欠なコストであるとも言える。

表 1.1.2 Uhlig 方式によって推定した腐食コスト³⁾

防食対策の内容	1997年		1975年		1997/1975 比率 (倍)
	腐食コスト(億円)	構成比(%)	腐食コスト(億円)	構成比(%)	
表面塗装	22994.6	58.4%	15954.8	62.5%	1.441
金属の表面処理	10135.2	25.7%	6476.2	25.4%	1.565
耐食材料	4432.4	11.3%	2388.2	9.4%	1.856
防錆油	636.8	1.6%	156.5	0.6%	4.069
インヒビター	449.0	1.1%	161	0.6%	2.789
電気防食	216.8	0.6%	157.5	0.6%	1.376
腐食研究費	416.5	1.1%	215.1	0.8%	1.936
腐食調査費	95.6	0.2%	-	0.0%	-
計	39376.9	100%	25509.3	100%	1.544

港湾鋼構造物施設の腐食による劣化に対し、様々な防食対策が行われてきた。よく知られている港湾構造物の防食工法の 1 つに電気防食工法（カソード防食工法）がある。この電気防食工法が日本国内で初めて適用されたのは 1953 年であり、その有効性が認められて 1976 年には運輸省（現国土交通省）の新設の港湾鋼構造物に対する電気防食の適用が設計基準にも明記され、現在では鋼管杭や鋼矢板など海中部における防食法の主流となっている⁴⁾。この電気防食工法は、防食対象となる鋼材に防食電流を供給するため、海水やコンクリートといった導電性のある溶媒が必要となる。しかし、飛来塩分や波浪等により鋼材表面が常時薄い水膜に覆われており、常時酸素供給があるため鋼材腐食が非常に大きくなる干満帯や飛沫帯には電気防食の防食電流を十分に供給できるほどの電解質溶液である海水がない。そこで、物理的に水と酸素を遮断する被覆防食工法が適用されてきた。

被覆防食工法は、一般的には塗装工法（塗膜）としてよく知られている。塗装工法の歴史は、港湾鋼構造に対する被覆防食工法の中では古く、1960 年代頃に油性塗料やタールエポキシ樹脂塗料などが開発された。その後、用途や目的に応じた塗料が多岐にわたり開発されている。しかし、塗装工法は、使用される環境条件が限定され、サンドブラスト処理のような高級な下地処理を必要とし、飛来塩分や水膜が存在する港湾環境下の鋼材に対しては困難となる場合が多い。また、仮に港湾環境で塗装工法による被覆防食を行ったとしても塗膜の膨れや劣化を生じ、その耐用年数は数年から十数年と比較的短く、塗り替え等の適切な管理が必要となる工法である⁵⁾。

塗膜に代わる被覆防食工法としてペトロラタム被覆工法がある。ペトロラタム被覆は、欧米では約 100 年の実績があるが、日本で普及したのは 1970 年代である⁶⁾。ペトロラタムは、一般的に、石油製品の中の石油ワックスに分類され、減圧蒸留残渣油を溶剤脱ろうし

た際に得られる軟こう状のもので、非晶質ロウや石油ゼリーとも言われる。ペトロラタムの性状は、不活性であり、常に粘性を保ち、鋼面によく密着し、透湿性が皆無に近く、酸素を遮断し、電気絶縁性にも優れている⁷⁾。このペトロラタムに腐食抑制剤や体質顔料などを混合し、不織布など基布と呼ばれる繊維状の布に含浸させテープ状（一部シート状）とした防食材がペトロラタム系防食材と言われる。ペトロラタム系防食材を鋼材表面に密着させ、波浪や流木等の外的因子から保護する目的で保護カバー材が用いられる。保護カバー材には耐食性金属であるステンレス鋼やチタン鋼が用いられることもあるが、一般にはGFRP（以降、FRP）が用いられることが多い。ペトロラタム被覆工法は、サンドブラストのような高級な下地処理は必要とせず、水膜や海水中など港湾環境下のすべての環境下で施工が可能な工法である。また、塗装工法などは新設の構造物に対して施工され、短い間隔での塗り替えが必要になるが、ペトロラタム被覆工法は、新設・既設を問わず防食が可能であり、20年以上の耐久性が期待できる⁸⁾ 被覆防食工法の主流工法である。

限られた予算や財政状況下で日本経済の根本を支える社会資本の1つである港湾鋼構造物を有効に活用していくことが重要であり、今後予想されている老朽化や維持・修繕費の増大を抑制しつつ、港湾鋼構造物の腐食による機能低下を防止し、安全性確保のために適切な維持管理手法の構築が求められてきている。

こういった背景から、港湾施設の適切な維持管理を推進する目的で、平成19年に「港湾の施設の技術上の基準を定める省令」が改正され、これまでの設計手法は、仕様規定から性能規定に移行された。この改正は、要求された性能を満たせば多様な設計や施工ができるようになったことを意味するが、要求された性能は適切な評価手法によって評価の必要性が生じたことも意味する。

港湾鋼構造物における被覆防食工法では、主に外観目視観察の結果によって防食効果の判定が行われている。塗装工法のように塗膜が割れ、鋼材の腐食による錆汁等が観察されるような工法であれば大きな問題とはならないが、ペトロラタム系防食材の上に保護カバー材を用いるペトロラタム被覆工法では、保護カバー材のみを観察しているだけであり、鋼材の防食という観点からみれば十分な判定を行っているとは言い難い。また、ペトロラタム系防食材料自体の劣化評価や劣化に伴う防食効果について詳細に検証した事例はない。

現在の寿命推定の方法として、現地で設置されているペトロラタム被覆工法の保護カバー材を開放し、ペトロラタム系防食材を部分的に回収して評価されているが、回収する部位（例えば、飛沫帯や干満帯）は明確には定められておらず、長期間暴露されたペトロラタム系防食材の部位ごとによる油分残存率と防食効果についての詳細な検討もされていない。さらに、現地で開放調査する費用は非常に高いため、調査回数を増やすことは困難となる。

適切な維持管理を行うためには防食材の劣化や工法の劣化機構の解明が必須となる。そこで本研究では、ペトロラタム系被覆防食材の劣化機構を明らかにするとともに被覆工法の劣化についても考察し、新たな維持管理手法の提案について検討を行った。

1.2 論文の構成

港湾環境下におけるペโตรラタム被覆防食材と被覆防食工法の劣化機構を明らかとし、新たな維持管理手法の提案を行うことが本論文の目的である。この目的を達成すべく以下の検討を行った。

第1章の「序論」では、日本の港湾鋼構造物の置かれている劣化状況と維持管理の重要性、必要性について記述し、本研究の背景および目的を示した。

第2章の「既往の研究」では、港湾環境下における鋼材の腐食メカニズムと腐食特性を示し、被覆防食の理論について説明を行った。また、現在のペโตรラタム被覆工法の研究と維持管理手法の問題点について示し、本論文の目的を明確化した。

第3章では、「ペโตรラタム被覆防食材の劣化機構」について検討を行った。実構造物に施工されたペโตรラタム被覆防食材を回収し、防食材の劣化評価を行った。また、回収した防食材の評価結果をもとに、未使用品の防食材を用いて電気化学的試験や模擬試験体を用いた検証試験を実施することで防食材の劣化機構について評価した。

第4章では、「ペโตรラタム被覆用 FRP の劣化機構」について検討を行った。実構造物に施工されたペโตรラタム被覆用 FRP を回収し劣化評価を実施した。また、室内における劣化促進試験を行い、実構造物との結果を比較することで劣化機構の検討を行った。

第5章では、「ペโตรラタム被覆工法の劣化機構」について検討を行った。第3章と第4章から得られた結果をもとに工法としての劣化を評価した。

第6章の「新しい維持管理手法の提案」では、現在の評価手法から一步踏み込み、新しい点検手法や定量的な評価手法、点検時期推定の提案を行った。

第7章の「結論」では、第3章から第6章までに得られた結論を取りまとめた。

1.3 参考文献

- 1) 富田幸晴: 港湾施設の戦略的維持管理について, 建設マネジメント技術, No.3, pp.26-31, 2009
- 2) 田中敬也: 今後の社会資本の維持管理・更新のあり方と国土交通省の取組み, 土木施工 Aug., Vol.55, No.8, pp.20-25, 2014
- 3) 公益社団法人腐食防食学会, 一般社団法人防錆技術協会: わが国の腐食コスト, Zairyo-to-Kankyo, Vol.50, pp.490-512, 2001
- 4) 柏木達夫: 電気防食の歴史変遷について, 防錆管理, Vol.54, No.1, pp.31-36, 2010
- 5) 審良義和, 岩波光保, 山路徹: 海上大気中における各種防食塗装における鋼材の防食効果と塗膜の健全性評価手法, 港湾空港技術研究所報告, Vol.48, No.2, pp.165-197, 2009
- 6) 一般社団法人 日本防錆技術協会: ペโตรラタム系防食システム, 第3版, p.15, 2010
- 7) 一般社団法人 日本防錆技術協会: ペโตรラタム系防食システム, 第3版, pp.18-20, 2010
- 8) 宮田義一, 阿部正美, 濱田秀則, 清水一夫, 中野啓眞, 芥川博昭: 鋼管杭の防食工法に関する現地試験 (20年目の中間報告), 港湾空港技術研究所資料, No.1123, 2006

第2章 既往の研究

2.1 序

港湾施設は海洋に面しており、厳しい腐食環境下におかれている。特に、下部工に多く使用されている鋼構造部材は、施設を維持していく上で重要な部材であり、腐食によって施設の耐久性が低下することは維持管理上避けなければならない。維持管理上、港湾施設の構造や干満などの海象が影響し、各部位における腐食の程度は異なってくる。そのため、港湾施設の鋼構造部材に対する適切な防食対策を施すために鋼材の腐食現象や各部位のおかれる環境の影響を理解することが重要となる。そこで第2章では、鋼の腐食現象を整理した。また、各部位の防食対策の基本的な考え方についても整理し、本研究の主体となる被覆防食のメカニズムとペトロラタム被覆防食工法についてまとめを行った。さらに、現在のペトロラタム被覆防食工法の維持管理手法の問題点と既往の研究について整理した。

2.2 港湾鋼構造物の腐食と被覆防食のメカニズム

2.2.1 金属の腐食現象について

鋼に代表される金属の多くは、酸化物や硫化物の鉱石として存在しており、これら鉱石から様々な工程を経て金属として製錬される。鋼は自然界中では酸化鉄である鉄鉱石として存在しており、コークスを還元剤として溶鉱炉工程や転炉工程、2次製錬工程等を経て製錬される。この精錬工程は鉄鉱石中の金属と酸素を分離する還元反応であり、非常に大きなエネルギーを必要とし、製錬に使用したエネルギーの一部分は金属内に蓄積される。そのため、金属のエネルギーは高い位置にあるが、自然界のエネルギー関係としては、高い位置から低い位置に移行していくことが良く知られる。これが金属の腐食であり、鋼を代表として考えれば、金属内に蓄積したエネルギーを放出し腐食することで酸化鉄になる(錆)。図2.2.1には、鉄鉱石、鉄、錆のエネルギー関係を模式的に示した。金属の腐食は、金属が酸化し、鉄鉱石へ戻る状態を意味する。

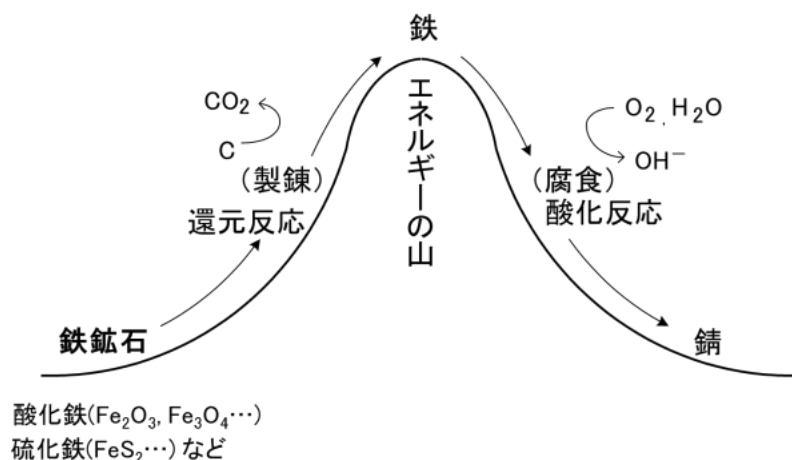


図 2.2.1 鉄鉱石、鉄、錆のエネルギー関係

鉄の腐食は、次のような電気化学反応式で表される。



水中に浸漬された鉄表面では、(1)式と(2)式の電池反応が数多く形成される。(1)式はアノード反応(酸化反応)、(2)式はカソード反応(還元反応)と呼ばれる。この反応はそれぞれ単体では生じることはなく、電気化学的中性条件によって対となる反応が必要となる。

図 2.2.3 は、鉄の腐食機構の模式図を示している。鉄(Fe)は、いつでも速やかに Fe^{2+} イオンとして水中に遊離する用意ができています。つまり、水中に溶けている酸素がFe表面に到達して電子(2e^-)を受け取るや否やFeが溶出すると考えることができる。溶存酸素がなければ、アノード反応も進まないから腐食も生じないことになる¹⁾。通常的环境下におけるこの腐食現象は湿食と呼ばれ、溶存酸素と水が存在する環境下で電気化学反応によって腐食が進行する。アノード反応とカソード反応が時間経過とともにその位置を交換(移動)していく腐食は全面が均一に腐食する均一腐食になり、位置が固定される場合には孔食などの局部腐食となる²⁾。

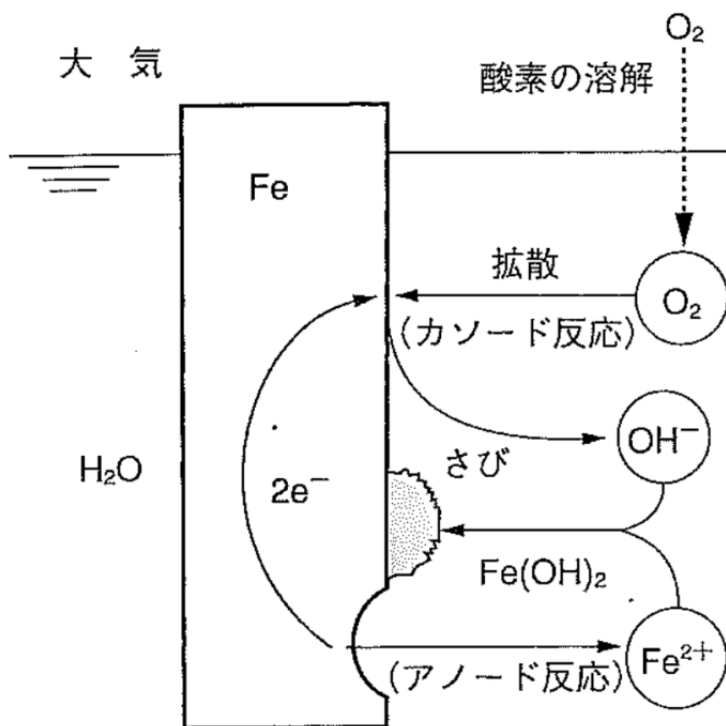


図 2.2.3 水中の鉄の腐食機構の模式図¹⁾

2.2.2 港湾鋼構造物の腐食

図 2.2.4 に港湾環境における無防食鋼材の腐食分布模式図を示した³⁾。港湾鋼構造物の腐食環境は、大きく分けて飛沫帯、干満帯、海中部、海底土中部に分類され、環境によって腐食の程度が異なる。鋼材の腐食速度は、海中部では 0.1~0.2mm/y, 干満帯近傍海水部から以浅では 0.05~0.3mm/y, 飛沫帯以上では 0.3mm/y にも達することもある⁴⁾。最も腐食速度が大きいのは飛沫帯であり、これは海水中には塩分が約 3%含まれており、飛沫によって付着した海塩の潮解性によって鋼材表面には常時薄い水膜が存在し、飛沫帯は大気中からの酸素の供給量が多いためである。また、平均干潮帯面直下では、海洋鋼構造物に特有の腐食が生じていることが分かる。この特有の腐食は集中腐食と呼ばれ、平均水面から平均干満帯がカソード、平均水面直下がアノードとなり激しい腐食を生じる環境差によるマクロセル腐食である^{5) 6)}。

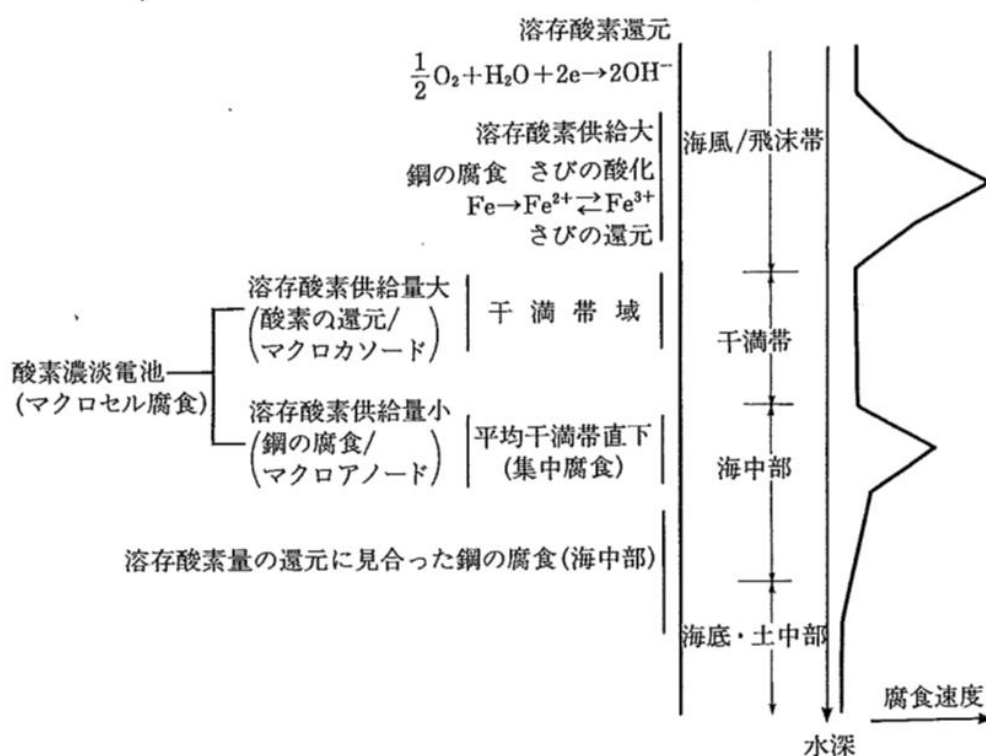


図 2.2.4 港湾環境における無防食鋼材の腐食分布模式図³⁾

2.2.3 港湾鋼構造物における防食工法

図 2.2.5 に各防食法の分類を示した⁷⁾。防食法は被覆防食と電気防食の 2 通りに大別される。このほかに、鋼構造物の供用中における腐食による減肉を製作段階から見込み、鋼材にあらかじめ厚みを持たせる腐食しろといった方法はあるが、現在では防食法を用いることが一般的となっているため分類から除外した。

港湾構造物の腐食対策は、鋼材の置かれる環境別に適切に行われる必要がある。平均干潮面（M.L.W.L.）以下の部分に電気防食工法、朔望平均干潮位（L.W.L.）-1.0m より上部には被覆防食工法を適用することで腐食対策が行われる。電気防食工法は、アルミニウム合金陽極を用いた流電陽極方式による方法が大部分を占める⁸⁾が、被覆防食工法には多くの種類が存在する。

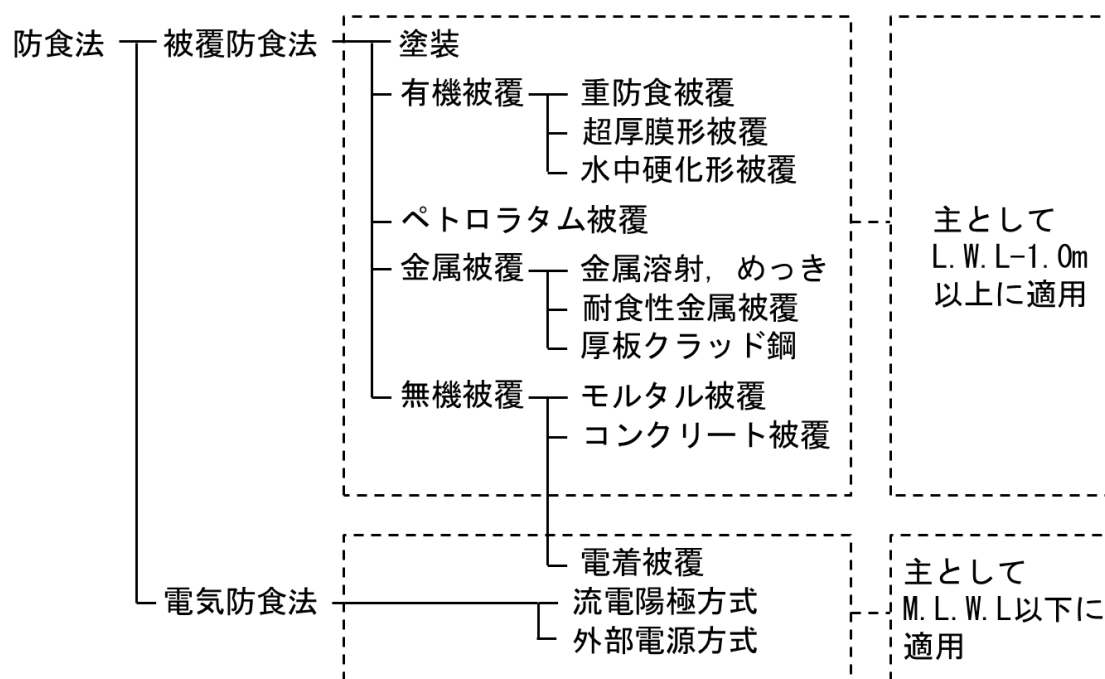


図 2.2.5 各種防食法の分類⁷⁾

被覆防食工法は、鋼材表面を各種被覆材により腐食因子を遮断することで防食方法であるが、使用条件に適した種類や方法が実用化されている。表 2.1 に被覆防食工法の被覆材料による分類を示す⁹⁾。

表 2.1 被覆防食工法の被覆材料による分類⁹⁾

被覆防食法		種類	
塗装	海洋塗装系	・海洋厚膜エポキシ塗装系	
		・海洋エポキシガラスフレーク塗装系	
	その他塗装	・タールエポキシ樹脂塗装	
		・ポリウレタン樹脂塗装	
有機被覆	重防食被覆	・ポリエチレン被覆	
		・ウレタンエラストマー被覆	
	超厚膜形被覆	・超厚膜形エポキシ樹脂系被覆	
		・超厚膜形ポリウレタン樹脂系被覆	
		・超厚膜形アクリル樹脂系被覆	
	水中硬化形被覆	・ペイントタイプ	
		・パテタイプ	
		・湿潤面タイプ	
	その他有機被覆	・防食テープ被覆	
		・FRP 被覆	
		・ゴム被覆	
	ペトロラタム被覆		・樹脂製保護カバー方式
			・耐食性金属保護カバー方式
無機被覆	モルタル被覆	・型枠を外す方法	
		・樹脂製保護カバー方式	
		・耐食性金属保護カバー方式	
	コンクリート被覆	・型枠を外す方法	
電着被覆	・厚膜被覆方式		
	・薄膜電気防食併用方式		
金属被覆	金属溶射, めっき	・金属溶射・塗装併用方式	
		・めっき・塗装併用方式	
	鋼板被覆	・犠牲鋼板巻き	
	耐食性金属被覆	・モネルメタル被覆	
		・ステンレス被覆	
		・薄板チタンクラッド鋼被覆	
	厚板クラッド鋼	・耐海水性ステンレスクラッド鋼	

(1) 塗装

塗装は、塗膜を形成する樹脂と顔料、添加剤に溶剤を加えて鋼材表面に塗膜を形成し、腐食因子を遮断することで鋼材を腐食から防止する方法である。日本では漆を代表として古くから鋼材の防食法として利用されており、塗料自体や塗装技術の進歩に伴って防食性能が向上した塗装によって鋼構造物の防食にも多く使用されている。塗装は、海上大気から海中部まで適用されることがあるが、現地での塗り替えや補修が容易ではないため、耐久性に優れた材料が求められる。海上大気においても港湾構造物は飛来塩分や波浪の影響により、鋼材表面に腐食因子が付着する 경우가多く、下地処理が困難となる場合が多い。また、これらのことは常時湿度が高い環境となり腐食環境としては厳しいことを意味する。腐食環境が厳しい条件下では、下塗りにジンクリッチ系塗料やプライマーなど鋼材面との付着特性や防食特性に優れた塗料を用い、エポキシ樹脂系塗料やタールエポキシ系塗料、ポリウレタン系塗料に代表される環境遮断性に優れた塗料が重ね塗りされる。さらに、直射日光による紫外線の影響を考慮した耐候性塗料としてふっ素系樹脂塗料やシリコン系樹脂塗料が上塗りされることがある。適用実績や実暴露試験実績などをもとに港湾鋼構造物の海上大気から飛沫帯、干満帯、海中部に適した塗装系の中で、特に長期耐久性に優れた塗装系を取り上げ海洋塗装系と称される。海洋塗装系は、海洋厚膜エポキシ塗装系と海洋エポキシガラスフレーク塗装系に分別される。

(2) 有機被覆

有機被覆は耐久性に優れているが、塗装と比較して膜厚が厚いため、施工性や補修性、コストなどに問題がある。海中部や干満帯、飛沫帯など非常に腐食性の高い環境下においても膜厚が厚いため、環境遮断の効果は高く長期耐久性が期待できる。現在、広く使用されている有機被覆の種類は重防食被覆、超厚膜形被覆、水中硬化形被覆がある。

①重防食被覆

重防食被覆は、鋼管杭や鋼矢板、鋼管矢板といった鋼材を対象に工場専用設備を用いて被覆される。代表的なものとしてポリエチレン被覆やウレタンエラストマー被覆があり、大量生産が可能である利点がある。

ポリエチレン被覆は、耐久性や耐海水性に優れたポリエチレン樹脂に耐候性向上を目的にカーボンブラックを配合させ、厚さ 2～3mm に被覆する。耐衝撃性も高く、接着力も強いことから損傷を生じ難く取り扱いも容易であるが、専用の設備を用いた工場での被覆工程が必要であるため、現地での補修が困難となる場合がある。

ウレタンエラストマー被覆は、ポリオール樹脂とイソシアネートからなる 2 液を硬化させ、弾性を有するウレタン樹脂を厚さ 2～3mm に被覆する。特に、耐摩耗性に優れ、長期耐久性を有する。ポリエチレン被覆と同様に工場での覆工程が必要であるため、現地での補修が困難となる場合がある。

②超厚膜形被覆

超厚膜形被覆は、塗装と同様に液状の被覆材料を被覆する方法である。1～3mmの厚みを有する塗膜を数回の塗装回数で形成することが可能であり、耐久性も期待できる。港湾鋼構造物に使用される超厚膜形被覆は、超厚膜形エポキシ樹脂系被覆と超厚膜形ポリウレタン樹脂系被覆の2種類に大別される。

超厚膜形エポキシ樹脂系被覆は、エポキシ系樹脂が有する優れた耐海水性、耐薬品性、耐衝撃性を持ち、強靱な皮膜を形成することで防食性能を発揮する。

超厚膜形ポリウレタン樹脂系被覆は、低温乾燥性が良く、弾力性があり、特に、耐摩耗性に優れ、長期耐久性を有する。

③水中硬化形被覆

水中硬化形被覆は、水中施工が可能な材料を用いて干満帯以下の鋼材を被覆する方法である。主材料は水中硬化形エポキシ樹脂塗料である。水中硬化形被覆工法には、パテ状の材料を手で圧着し厚膜に施工するパテタイプ、流動性のある材料をヘラなどで施工するペイントタイプ、飛沫帯・干満帯専用の湿潤面タイプがある。水中硬化形被覆は、既設の鋼構造物に適用されることが多い。

パテタイプは、歴史が古く、パテ状の材料を手で圧着して5mm程度の厚膜に仕上げる。鋼材と材料の密着性を向上させ、材料が硬化するまでに波浪等の影響を受け脱落することを防止する目的で鋼材に金網を固定し塗布する場合もある。1度の施工で数mmの厚塗りが可能であり、1回の塗布で施工は完了でき狭隘部などの充填材としても使用可能である。

ペイントタイプは、塗布作業性と付着力向上を目的に流動性の材料を用いる。ゴム製ヘラなどで施工可能であるため、手で圧着するパテタイプと比較して施工性は格段に良い。

湿潤面タイプは、既設構造物の大気中部の補修に用いられる。湿潤めんタイプの塗料は、施工後に没水したとしても硬化するように材料配合がされている。

④その他の有機被覆

その他の有機被覆には、合成ゴム系の粘着剤を塗布した事故融着テープを用いる防食テープ被覆、ガラス繊維を補強材とし、含浸積層するFRP被覆、飛沫帯などに用いるゴム被覆などがあるが、現在では防食法の適用例としては非常に少ない。

(3) ペトロラタム被覆

ペトロラタム被覆は、原油から減圧蒸留により分離された石油ワックスの一種であるペトロラタム防食材料により鋼材を被覆する方法である。被覆した防食材を波浪や漂流物の衝突などの外力から保護し、長期の耐久性を確保する目的で保護カバーを取り付ける。FRPに代表される樹脂製保護カバーと耐海水性ステンレス鋼に代表される耐食性金属保護カバーに大別される。

保護カバーの取り付け方法は、フランジタイプ、フランジレスタイプ、スタッドボルトタイプ、現場積層タイプの4タイプに分かれている。フランジタイプとフランジレスタイプ

ブは、主に鋼管杭に対して用いられ、スタッドボルトタイプは、鋼材表面に溶接により取り付けられたスタッドボルトにより保護カバーを固定する方法であり、主に鋼矢板や鋼管矢板に用いられる。現場積層タイプは、主としてブレースなどがある構造物に適用される例が多く、防食層の上に現場で直接 FRP の積層を行い、成形、硬化させて保護カバーとする方法である。そのため、気象や潮位などの影響を受けやすく施工には注意を要する。

ペトロラタム系防食材には、ペトロラタムを主成分とし、腐食抑制剤などを添加し不織布に含浸させたテープ状のものやシート状のものがある。ペトロラタム系防食材は、粘着性と柔軟性に富み鋼材表面によく密着する。また、長期にわたって硬化や蒸発をしないため粘性を保ち、水をはじく性質を有しているため水分や空気を遮断し鋼材を防食する。

保護カバーは、鋼構造物の形状に合わせてあらかじめ成形加工したものを固定し、防食層の損傷を防止する。樹脂製のカバーの多くはガラス繊維強化プラスチック (FRP) であり、プラスチック (PE, APC) などもある。金属製のカバーには、耐海水性ステンレス鋼やチタン鋼が使用されている。

ペトロラタム被覆は新設、既設を問わず、すべての港湾鋼構造物に適用でき、一部の方法を除いては水中の施工も可能となる。また、素地調整が比較的簡単であり、施工後の養生期間を必要としないなどの利点が多い。

(4) 無機被覆

現在の港湾鋼構造物の被覆防食に使用されている無機被覆は、モルタル被覆、コンクリート被覆、電着被覆があり、現地で施工する防食法として知られている。

①モルタル被覆

モルタル被覆は、鋼構造物の表面をモルタルで被覆する方法であり、セメントモルタルの有する強アルカリ性によって鋼材表面を海水による腐食から防止する方法である。鋼材表面を高いアルカリ環境に維持することが可能であれば施工性が確保できる範囲でモルタルの被覆を薄くできる。しかし、厳しい波浪や流木などの衝撃により、ひび割れ、欠損、脱落を生じるケースもあり、そういった場合においても防食機能が極端に低下しないように保護カバーを取り付けることが一般的である。この保護カバーは、経済性や施工性の観点からモルタル打ち込み時の型枠を兼ねることが多い。保護カバーには、樹脂製と耐食性金属製カバーがある。保護カバーは、モルタル充填時の型枠を兼ねるとともに、モルタルのアルカリ性を長期に保持し、モルタルにひび割れなどが発生しても防食機能を維持する役割を担う。樹脂製のカバーは、ガラス繊維強化プラスチック (FRP) が多く用いられている。金属製のカバーには、チタン鋼の薄板や耐海水性ステンレス鋼の板が用いられる。

②コンクリート被覆

コンクリート被覆は、鉄筋によって補強された鉄筋コンクリートを被覆する方法であり、モルタル被覆と比較して外力に作用に対して抵抗性が高く、波浪や流木などによる損傷が懸念される環境下において優位な適用性となる。基本的には保護カバーは必要としないが、

保護カバーを設置することで耐久性を向上させることが可能となる。また、コンクリート被覆は、補強と防食を兼ねる場合がある。

③電着被覆

電着被覆は、被防食体である鋼材とそれに対向して海水中に設置した電極から直流電流を通電し、海水中の Ca^{2+} や Mg^{2+} をカソードとなる鋼材面に CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として析出させ鋼材表面を被覆する方法である。

(5) 金属被覆

金属被覆は、金属溶射やめっきのように金属を溶融させて鋼材表面に被覆する方法や金属板を取り付けて被覆防食する方法がある。後者はほかの被覆防食方法に比べて機械的強度が大きく、耐衝撃性や耐摩耗性に優れている。特に、耐食性金属を使用する場合には、長期耐久性が期待できることから近年使用が増えつつあるが、材料費を含めた初期投資が大きくなる傾向がある。

港湾鋼構造物に適用される金属被覆には、耐食性金属被覆（耐海水性ステンレス鋼、薄板チタン鋼、モネルメタルなど）、厚板クラッド鋼（ステンレス鋼、チタン鋼）、鋼板巻き（犠牲鋼板、耐海水性鋼）、金属溶射、めっきが挙げられる。

①耐食性金属被覆

港湾鋼構造物における耐食性金属は、港湾環境下で優れた耐食性を示す金属であり、モネルメタル、キュプロニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン鋼である。モネルメタルは、ニッケルを 50～70%含有するニッケル・銅合金で主に米国で使用されている。キュプロニッケルは、ニッケルを 10～30%含有する銅・ニッケル合金であり、主に欧州で使用されている。それぞれの金属は耐海水性と防汚性を活かして石油掘削用プラットフォームの防食や海水が関与する装置に適用されている。アルミニウム、ステンレス鋼、チタン鋼は、表面に不動態皮膜を形成し耐食性がある材料として知られる。この不動態皮膜は、塩化物イオン (Cl^-) が存在する環境中では局部的に耐食性を失う可能性があり、アルミニウムや低級なステンレス鋼（例えば、SUS304 系や SUS316 系）では常温の海水中や湿潤環境下で腐食を生じる。耐海水性ステンレス鋼やチタン鋼は、不動態皮膜が強固であり耐食性が高い実用的な金属材料であり、耐食性金属被覆として港湾鋼構造物の防食に広く適用されるようになった。

耐海水性ステンレス鋼は、低級なステンレス鋼と比較して、Cr, Ni, Mo などの耐食性合金元素を増量させて飛躍的に耐食性を向上させた耐食性ステンレス鋼である。港湾鋼構造物の長期耐久性を目的に使用された耐海水性ステンレス鋼の例としては、高 N オーステナイト系耐海水ステンレス鋼 SUS312L と同等以上の耐孔食性、耐すきま腐食特性を示す材料が挙げられ、鋼材へは直接溶接によって取り付けることが可能である。

薄板チタンクラッド鋼被覆は、優れた耐食性を有するチタン鋼を被覆材として使用する。チタン鋼は鋼と溶接すると脆弱な金属間化合物を形成するため、直接溶接することは不可

能に近いが、薄板チタンクラッド鋼を活用し、クラッド鋼の鋼部分と鋼構造とを溶接し表面のチタン鋼部分を防食被覆する方法である。チタン鋼は、孔食、すきま腐食、応力腐食割れなどに強く、通常の港湾環境下では腐食しない優れた耐食性金属であるが、高価である。港湾鋼構造物の長期耐久性用途に使用される薄板チタンクラッド鋼は、4mm の鋼板と1mm のチタン板をクラッド接合させた厚さ 5mm のクラッド鋼薄板である。

②厚板クラッド鋼

厚板クラッド鋼は、構造用鋼材の厚板を母材として耐食性金属であるステンレス鋼、チタン鋼を熱間圧延法や爆発圧着工法などにより接合させた厚板のクラッド鋼をそのまま構造材料として使用するものである。厚板クラッド鋼は、水門ゲートなどの適用例があるが、港湾構造物に適用された例はない。

③鋼板被覆

犠牲鋼板や低合金系耐海水鋼による鋼板被覆は、以前は、腐食しろを付与する手段の 1 つとして用いられていた。港湾鋼構造物では、干満面直下の集中腐食などの恐れがあるため、腐食域による対策は適用が認められていないため、近年での適用はない。

④金属溶射、めっき

金属溶射やめっきは、熔融した金属を鋼材表面に被覆するものである。防食用としては亜鉛やアルミニウムおよび亜鉛・アルミニウム合金が使用される。これらは、大気中では優れた耐食性を示すが、腐食が厳しい港湾環境下では封孔処理した溶射皮膜やめっき単独で使用されることはほぼなく、使用する場合には塗装を施したうえで海上大気中に限定される。

金属溶射は、金属溶射材料を熔融状態に加熱し、これを高速で飛散させ、微粒として鋼材表面に衝突させて皮膜を形成する方法である。溶射法として、ガスを燃焼させるフレーム溶射法と電気を用いるアーク溶射法がある。溶射用金属としては、亜鉛、アルミニウムおよび亜鉛・アルミニウム合金などがその代表として挙げられる。金属溶射の基本工程は、鋼材表面の清浄化と粗面化などの下地処理、溶射および後処理から成り立つ。特に下地処理は、ブラスト処理の中でも最も高度な処理が必須であり、清浄度、粗度やその形状を鋭くするなど厳しい管理が必要となる。溶射皮膜は多孔質であるため、封孔処理剤として通常、エポキシ樹脂塗料、ポリ塩化ビニル塗料、シリコン樹脂塗料、ブチラール樹脂塗料などが使用される。

めっきは、港湾鋼構造物の海上大気中に使用される部材などに適用される熔融亜鉛めっきと熔融アルミニウムめっきが代表として挙げられる。熔融亜鉛めっきと比較すると熔融アルミニウムめっきは耐食性に優れる。これらの熔融めっきの場合、めっき処理槽の大きさに制限があるため、適用範囲が限定される。

2.2.4 港湾環境下における被覆防食工法の適用

図 2.2.6 に港湾鋼構造物の腐食環境と適用防食法を示す¹⁰⁾。港湾鋼構造物は、陸上の鋼構造物と比較して厳しい腐食環境に曝されているため、適切な防食対策を講じることが重要である。

(A) は朔望平均干潮位 (L.W.L.) -1.0m より上部に被覆防食を施し、平均干潮面 (M.L.W.L.) 以下の部分に電気防食工法を適用する方法であり実績が多い。平均干潮面から朔望平均干潮位は、干満面と海水中とでマクロセルを形成するため集中腐食が発生しやすい。そのため、電気防食と被覆防食を併用し、集中腐食を防止する対策が取られている¹¹⁾。

(B) は、被覆防食を海底面まで行う方法であり、外洋に面した港湾施設や高波浪海域、雪解けによる河川水流入などにより季節によって海水の抵抗が変動する環境下で用いられる。一般的な港湾施設では適用例は少ないが、河口付近の護岸や水門での適用が挙げられる。

(C) は、水深の浅い護岸などに用いられることがあり、新設構造物の場合には、ウレタンエラストマー被覆やポリエチレン被覆、既設構造物の場合にはペトロラタム被覆やモルタル被覆が適用される。

港湾の施設の技術上の基準・同解説（上）では、(A) または (B) が原則とされており¹²⁾、港湾環境下においては (A) の実績が多い。

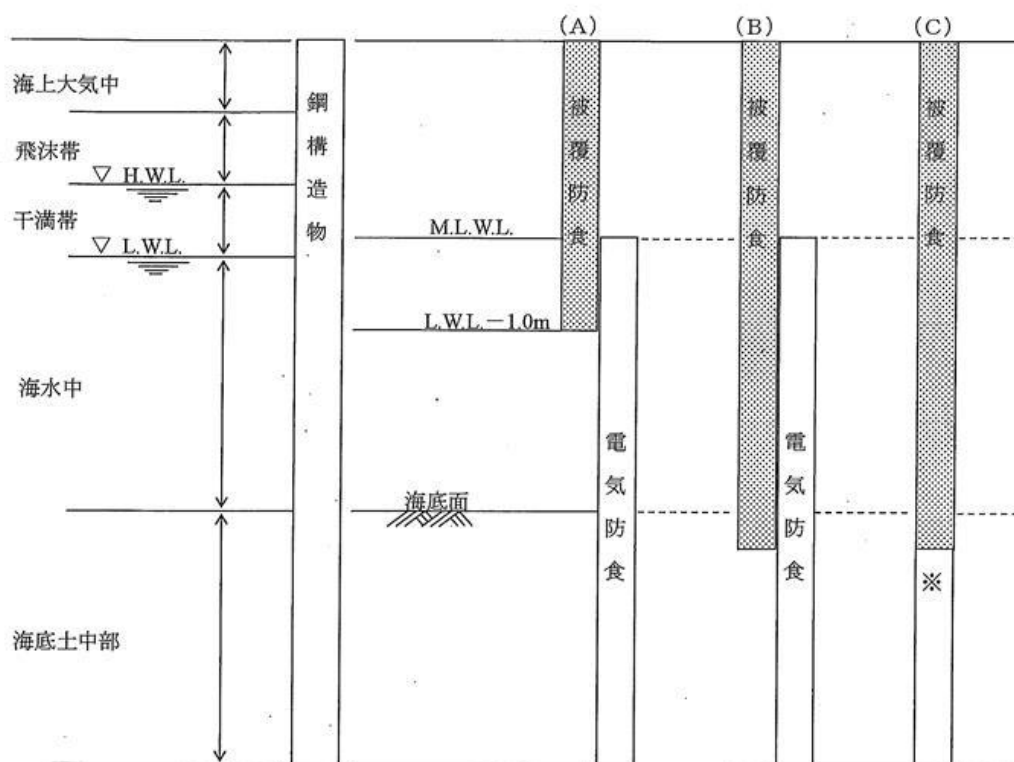


図 2.2.6 港湾鋼構造物の腐食環境と適用防食法¹⁰⁾

2.2.5 被覆防食工法の選定

上述したように、各被覆防食工法は異なる特徴、性質を持つ。そのため、被覆防食工法を選定する際には、防食対象物の設置環境、維持管理の方法、実績などが重要な因子となる。図 2.2.7 に各被覆防食工法と適用性検討項目を示した¹³⁾。

塗膜による防食工法は、最も安価であり施工実績も多いが、干満部や水中部における施工が困難であり、長期的な防食効果や耐久性は期待できない。重防食被覆法は、既設構造物には適用できず新設時のみの被覆防食工法である。また、損傷が生じた際の補修法が明確になっていない。さらに、現在推進中の国土強靱化計画にもあるように、構造物を新たに建造するのではなく、既設の構造物を補修・維持し、延命化を図りつつ供用していく社会情勢からも重防食被覆法は減少傾向にあると考えられる。コンクリート被覆は、大気中の二酸化酸素や海水、波浪によって環境変化を生じ、中性化、塩化物イオンの浸入等によりコンクリート中の鉄筋や被防食体の金属に腐食を生じる。一度腐食を生じたコンクリート被覆の補修は非常に困難となる。また、コンクリート被覆は非常に重量があるため、構造物に死荷重を与える可能性がある。金属被覆は施工場所が限定され、初期コストが非常に高価な問題がある。

そのため、港湾環境下に設置されている鋼構造物のすべての部位において適用が可能であり、大気中・海水中を問わず施工が可能かつ実績が多いペトロラタム被覆法が主流となっている。

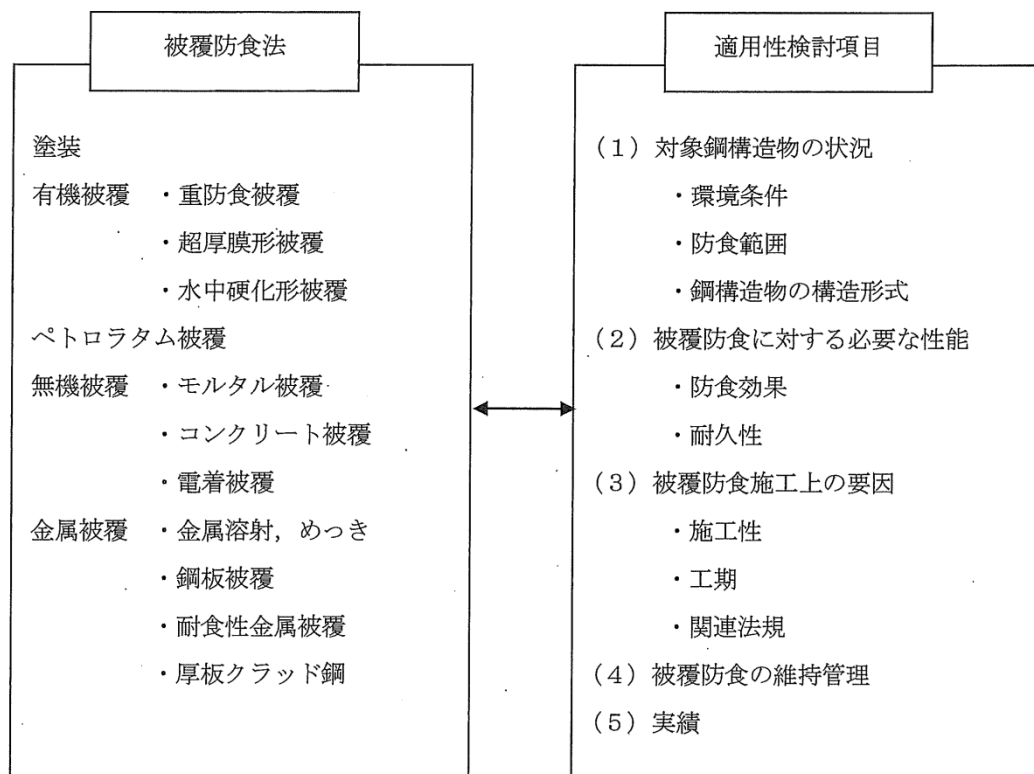


図 2.2.7 被覆防食工法と適用性検討項目

2.3 現在のペトラタム被覆防食工法の維持管理方法と問題点

ペトラタムは、石油ワックスの一種であり、石油精製物質の残渣であるペトラタムを主成分とする混合物を不織布に含浸させて金属表面を被覆する防食法である。この防食法は、欧米では約 100 年の実績があり、日本では広く普及したのは 1970 年代である。この防食材は、日本工業規格である JIS に規定されるなど幅広く使用されている防食材料である¹⁴⁾。ペトラタム系防食材の働きにより、腐食因子である水分と酸素を金属表面に到達させず、金属溶解の化学反応を抑制することで長期間の防食を可能としているが、その劣化機構は明らかとなっていない。また、波浪や漂流物からこの防食材を保護するため、FRP 製の保護カバー材が防食材表面に一般的には設置される。FRP の強度試験方法は、JIS にも規定されている¹⁵⁾が、その劣化機構は明らかとなっていないことが多く、近年研究が活発になってきている分野であるが、港湾環境、特に防食材の保護材として使用される FRP の研究は皆無といっても過言ではない。また陸上施設に使用される FRP と海洋環境に使用される FRP の劣化機構は異なると考えられる。資源が乏しく、海洋環境に囲まれている日本の港湾鋼構造物は常に腐食のリスクにさらされている。損傷するたびに構造物を新設する時代から、既存の構造物を維持管理し、長期間の施設使用を行う社会ニーズにより、確実な防食による施設維持を可能とするためにも FRP 製の保護カバー材を含むペトラタム被覆の劣化機構の解明は必須となる。

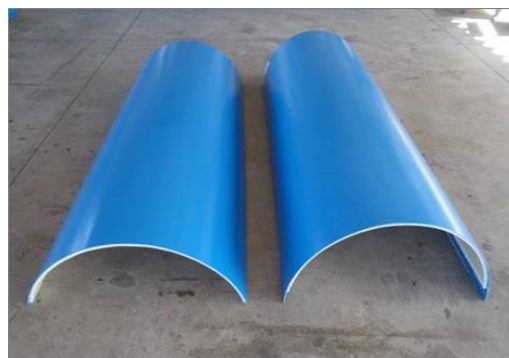
2.3.1 ペトラタム被覆防食工法の使用材料と構成

写真 2.1 にペトラタム被覆防食工法に使用する主要部材を示す。また、図 2.2.8 にペトラタム被覆防食工法の構成を示す。

ペトラタム系防食材を鋼材に巻き付け、その上に FRP 製の保護カバーを設置する工法であることは上述した通りである。FRP 製保護カバー材を固定するボルト・ナットや発泡ポリエチレンシートなども防食工法を担う材料ではあるが、本防食工法の主要部材はペトラタム系防食材と FRP 製保護カバー材である。



ペトラタム系防食材



FRP 製保護カバー材

写真 2.1 ペトラタム被覆防食工法の主要部材

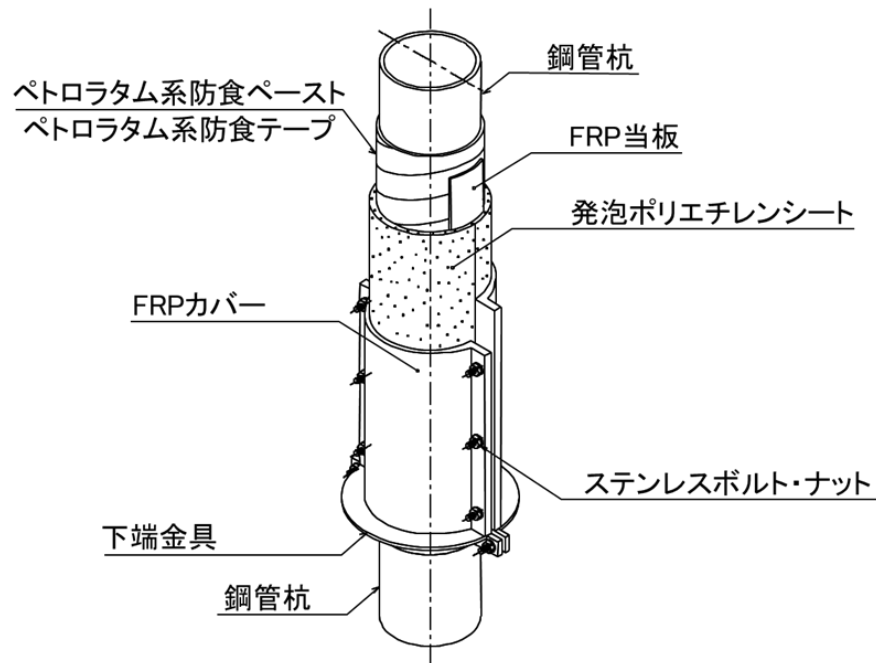


図 2.2.8 ペトロラタム被覆防食工法の構成

2.3.2 ペトロラタム被覆防食工法の劣化度判定，点検・調査項目と調査内容

ペトロラタム被覆防食工法の劣化度判定基準を表 2.2 に示す¹⁶⁾。また，ペトロラタム被覆防食工法の調査項目と調査内容を表 2.3 に示す¹⁷⁾。

ペトロラタム被覆防食工法は，ペトロラタム系防食材とそれを保護するための保護カバー材から構成される。本来であれば，ペトロラタム系防食材と保護カバー両方を定期的に点検・調査し劣化度を判定すべきであるが，実際はコスト面や調査項目に沿った調査結果の取り扱いに困り，施工が完了してから放置されていることも多い。また，ペトロラタム被覆防食工法の劣化要因は多様であると考えられるが，表 2.2 からわかるように，目視調査を中心に保護カバー材の劣化判断のみで防食工法全体の劣化を判断しているため，保護カバー材の劣化は判断できたとしてもペトロラタム系防食材の劣化や鋼材の防食状態までは判断できない。

表 2.3 に示したペトロラタム被覆防食工法の調査項目と調査内容も調査の中心は目視調査である。一部，ペトロラタム系防食材の性能評価の項目で成分の残量が 80%と定量的な判断基準があるが，あくまで目安としての判断基準値であり，その他の項目については試験方法や試験機材についての表記はあるが，明確な判断基準はない。

表 2.2 や表 2.3 の内容からペトロラタム被覆防食工法の劣化判定や調査内容は十分であるとは言えない。これらは，ペトロラタム系防食材や保護カバーについての研究が数少なく，劣化についての検討がされていないことも意味し，長期間にわたる港湾鋼構造の適切な維持管理や補修対策案の立案には必要なことである。

表 2.2 ペトロラタム被覆防食工法の劣化度判定例¹⁶⁾

劣化度	点検・調査結果	防食の性能評価
a	・保護カバーが脱落し、ペトロラタム系防食材が露出 または脱落し、鋼材表面にさびが出ている	防食性能が著しく低下している状態
b	・保護カバーや当て板に亀裂がある ・ボルト、ナットに腐食が見られる	防食性能が低下している状態
c	・保護カバーが変色または白亜化している ・保護カバーの表面に微細なクラックがある ・ボルト、ナット、バンド材などにゆるみがある ・端部シールの部分的剥離が見られる	防食性能の低下はないが、変状が発生している状態
d	・初期状態とほとんど変化なく、健全な状態にある	変状が認められる状態

表 2.3 ペトロラタム被覆防食工法の調査項目と調査内容¹⁷⁾

項目		内容
保護カバーの性能評価	目視調査	保護カバーの一部に取り付けのゆるみや、亀裂やひび割れが見られる。
	物性調査	保護カバーの材質に適合した JIS 規格により、保護カバー材の引張強度試験、曲げ試験などを行い、強度低下の有無を確認する。
ペトロラタム系防食材の性能評価	物性調査	ペトロラタム系防食材に変状が認められた場合、ペトロラタム成分の残存量を測定し、防食材の性能劣化の可否を判定する。目安として 80%以上を可とする。
鋼材の腐食調査	肉厚測定	鋼材の腐食量は、保護カバーおよびペトロラタム系防食材の一部もしくは全体を除去したのち、超音波厚み計を用いて非破壊にて鋼材の残存肉厚を測定する。

2.3.3 ペトロラタム被覆防食工法の施工実績

ある企業における 2007 年度から 2015 年度までに港湾環境下へ設置されたペトロラタム被覆防食工法用の FRP 施工面積実績¹⁸⁾ を図 2.2.9 に示す。毎年、約 25,000m² 規模の施工実績があり、累計実績も一定の割合で増加傾向にある。2006 年度以前の施工実績は明確ではないが、日本の港湾環境下に設置されているペトロラタム被覆防食用 FRP の数量は相当数あり、今後増えていくことが容易に予想される。

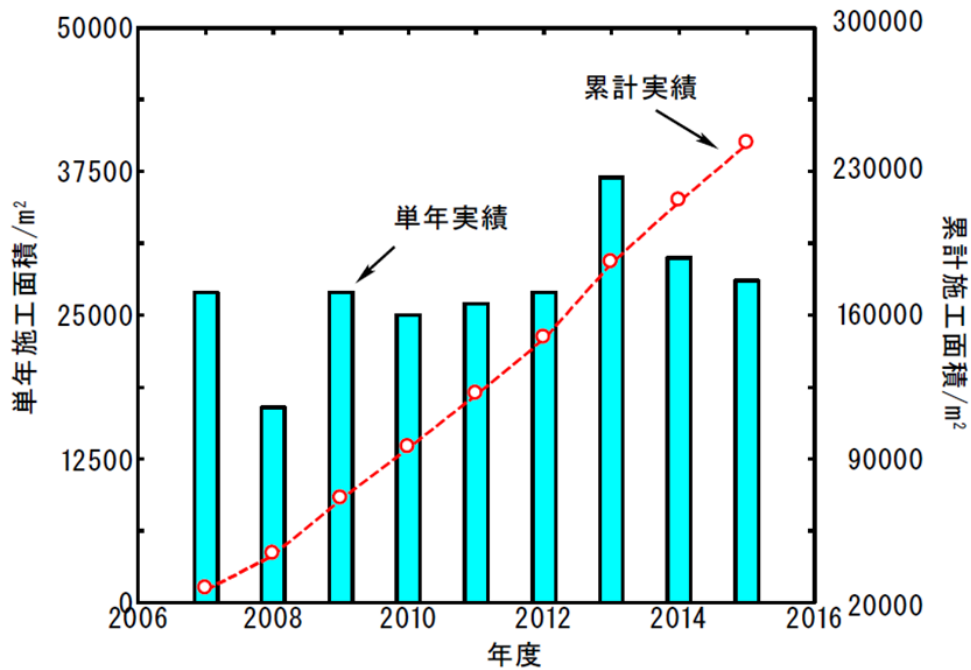


図 2.2.9 ペトロラタム被覆防食工法用の施工実績¹⁸⁾

2.3.4 調査・劣化判定についての研究

【福手らの研究】¹⁹⁾

福手らは、運輸省港湾技術研究所（現国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所港湾空港技術研究所）が所有する茨城県波崎にある研究施設砕波帯観測用栈橋において、暴露開始から10年経過したペトロラタム被覆防食杭の調査を行った。

表2.4に示した評価基準に沿って調査した結果、FRP保護カバー材には若干、白亜化が認められたが、防食効果や保護カバー材としての耐久性に影響を与えないこと、ペトロラタム系防食材は健全であり、鋼材に発錆はなく、良好な防食状態であったことが報告されている（表2.5）。なお、この報告は、鋼管杭の防食法に関する研究総括報告書²⁰⁾にも記載されている。

表2.4 目視の評価基準

項目	ランク				
	A	B	C	D	E
カバー及びボルトの緩み	異常なし	少々	部分的	かなりの部分	全体
カバーの変形	異常なし	少々	部分的	かなりの部分	全体
亀裂	異常なし	極微小	部分的	かなりの部分	全体
剝離	異常なし	少々	部分的	かなりの部分	全体
破損	異常なし	極微小	部分的	かなりの部分	全体
鋼表面のさび	異常なし	極微小	部分的	かなりの部分	全体

表2.5 保護カバー材表面および鋼材表面の目視調査結果

杭No.	防食工法	大気～飛沫帯					干満帯				
		保護カバー				鋼表面のさび	保護カバー				鋼表面のさび
		外観	ゆるみ・変形	亀裂	剝離・破損		外観	ゆるみ・変形	亀裂	剝離・破損	
6	一体型防食法	A	A	A	A	—	A	A	A	A	—
12	ペトロラタム防食法	A	A*1	A	A	A	A	A	A	A	—
13	ペトロラタム防食法	A	A	A	A*2	A	A	A	A	A	—
14	ペトロラタム防食法	A	A	A	A*3	—	A	A	A	A	—
19	ペトロラタム防食法	A	A	A	A	A	A	A	A	A	—
22	ペトロラタム防食法	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
24	一体型防食法	A	A	A	A*4	A	A	A	A	A	—
25	一体型防食法	A	A	A	A*4	—	A	A	A	A	—

注*1：昭和62年度にバンド脱落、補修

*2：昭和62年に+3.0～+4.0mの間の保護カバーが流木によって破損、PEカバーで補修

*3：昭和62年にFRVカバーをPEカバーに交換

*4：昭和60年に+4.5m以下のカバーが大きい波力の衝撃による破損・脱落、補修

【大野らの研究】²¹⁾

大野らは、平成 14 年から 15 年にかけて、独立行政法人港湾空港技術研究所（現国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所港湾空港技術研究所）が所有する茨城県波崎にある研究施設砕波帯観測用栈橋において、暴露開始から 18 年経過したペトロラタム被覆防食杭の調査を行った。

調査の結果、保護カバー材に割れや剥離等の明らかな異常や変状が認められなかった場合、カバー材内部のペトロラタム系防食材にも変状はなく、鋼材の腐食もなく防食状態が保たれていたと報告している（写真 2.2、表 2.6）。

この報告結果は、ペトロラタム被覆防食工法の調査が保護カバー材の目視が中心になったことを裏付けるものである。

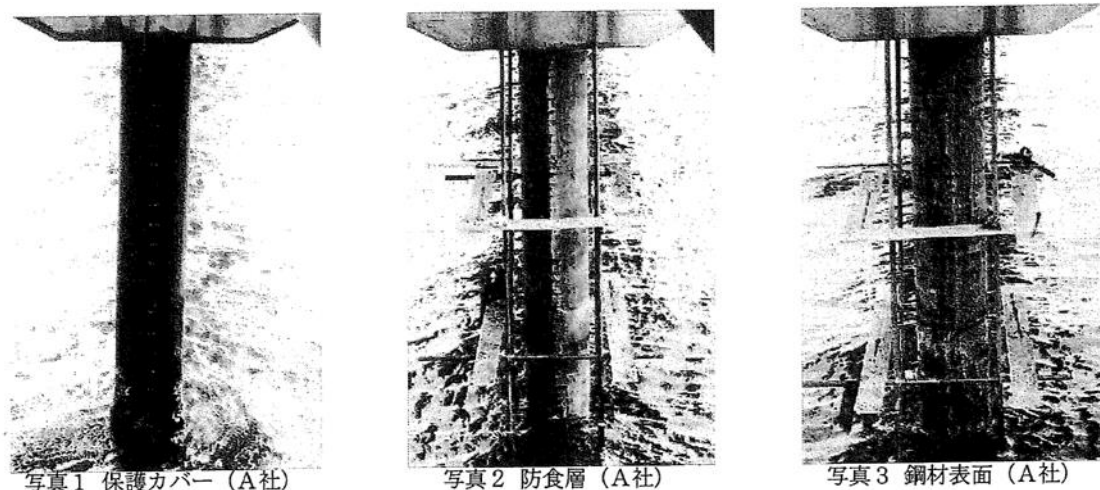


写真 2.2 18 年経過後のペトロラタム被覆防食杭の外観

表 2.6 18 年経過後のペトロラタム被覆防食杭の点検結果

	保護カバー	防食層	鋼材表面
A社	表面に割れ、剥離等の傷は発生していない。 飛沫帯～大気部に白亜化が発生。	部分的に黒色化しているところがあるが、明らかな油分の消耗は見受けられない。	施工当初の表面状態を維持し、腐食は進行していない。
B社	表面に割れ、剥離等の傷は発生していない。 変色は認められない。	飛沫帯～大気部では殆ど変化ないが、干満帯以下で、部分的に黒色化が見受けられる。	防食状態は良好である。防食層が黒色化している部分でも腐食は発生していない。
C社	表面に割れ、剥離等の傷は発生していない。 飛沫帯～大気部に白亜化が発生。	ペーストであるため保護カバーに接している面の状況は判別し難いが、部分的に黒色化しているものの、著しい消耗は発生していない。	錆層の形成もなく、防食状態は良好である。

【志鶴らの研究】²²⁾

海洋環境下における港湾鋼構造物へ適用したペトロラタム被覆防食工法のペトロラタム系防食材の油分は、経年的に減少してしまう場合がある。そこで志鶴らは、ペトロラタム系防食材の油分残存率と鋼材の防食状態との関係性を電気化学的特性で評価した。

実験室内で油分を調整したペトロラタム系防食テープを用い、1mHz～10kHz までの周波数領域において交流インピーダンス測定を行い、測定終了後に試験体を開放し鋼材表面の目視を行った（図 2.2.10、写真 2.3）

試験の結果、ペトロラタム系防食テープの油分残存率が 70%を下回るとインピーダンスが低下し、目視上も鋼材に腐食が生じる結果となった。この結果は、油分残存率と暴露経過年数の関係が不明であり、室内で人工的に油分を調整しているため実環境下を模擬しているとは言えないが、ペトロラタム被覆防食工法の点検項目にある油分残存率の目安である 80%を裏付けるデータとなっている。

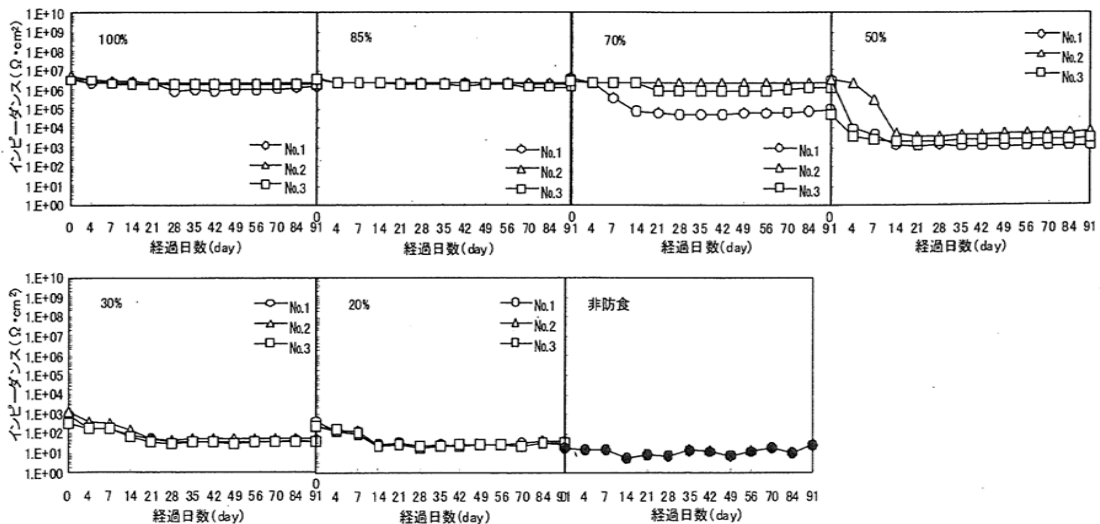


図 2.2.10 油分調整別ペトロラタム系防食テープを用いた交流インピーダンス測定結果

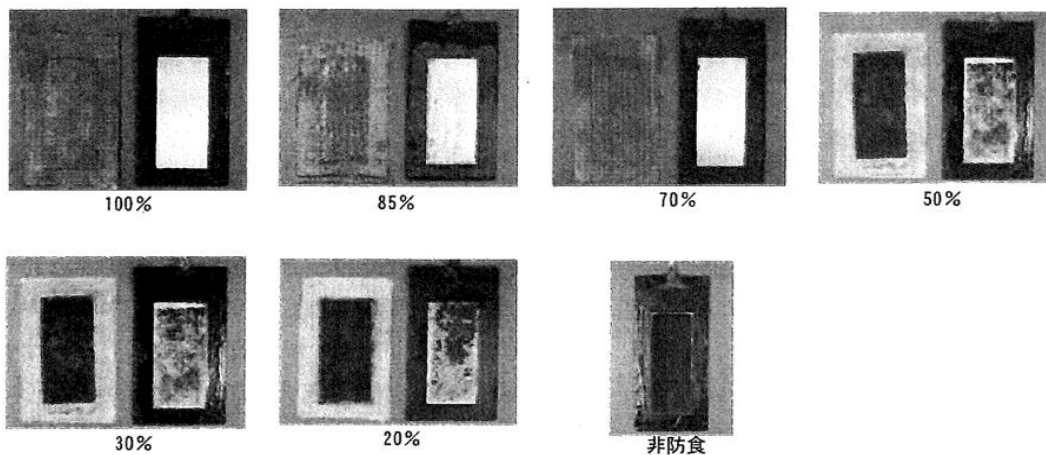


写真 2.3 測定終了後の鋼材表面

【宮田らの研究】²³⁾

宮田らは、独立行政法人港湾空港技術研究所（現国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所港湾空港技術研究所）が所有する茨城県波崎にある研究施設砕波帯観測用栈橋において、暴露開始から18年経過したペトロラタム被覆防食杭の調査を行った。

ペトロラタム被覆防食工法の保護カバーには、一部、金属製のカバーも用いられているが、一般的に使用されているFRP製保護カバーに関しては、目視調査の結果では、干満帯から気中部にかけて18年経過後もふくれや割れ等はなく健全な状態であった。

表2.7に示した曲げ強度値は、製品出荷時の最小品質管理値と同等以上であったが、表2.8の引張強度値は最大で30%程度低下しており、特に干満帯で低下が大きかった。

表2.9に示したペトロラタム系防食材の油分残存率は、部位によって異なるが、最大で15%程度消耗していたが、テストピースによる平均腐食速度は非常に小さく、良好な防食状態を保っていた（表2.10）。

FRP保護カバー材の強度低下やペトロラタム系防食材の消耗は認められたが、鋼材は良好な防食状態であると判断された。しかし、維持管理の視点からは、カバー材の強度低下やペトロラタム系防食材の油分消耗の原因などの課題を残した。

表 2.7 FRP 保護カバーの曲げ強度比較

測定方向	曲げ強度 (N/mm ²)			
	規格値	海上 大気中 +3.5~ +5.0m	干満帯 +1.5~ +2.0m	海水中 0~ +0.5m
陸側	98	144	102	124
海側		150	112	157

表 2.8 FRP 保護カバーの引張強度比較

測定方向	引張強度 (N/mm ²)			
	規格値	海上 大気中 +3.5~ +5.0m	干満帯 +1.5~ +2.0m	海水中 0~ +0.5m
陸側	78	67	54	66
海側		70	55	68

表 2.9 各部位のペトロラタム系防食材の油分残存率比較

測定方向	油分残存率 (%)		
	海上大気中 +3.5~ +5.0m	干満帯 +1.5~ +2.0m	海水中 0~ +0.5m
陸側	91.2	92.5	92.1
海側	93.2	94.9	85.9

表 2.10 各部位の腐食速度（テストピース）

海上大気中 +3.5~+5.0m		干満帯 +1.5~+2.0m	
腐食速度 (mm/y)	防食率 (%)	腐食速度 (mm/y)	防食率 (%)
4.3×10^{-5}	100	2.7×10^{-5}	100

【山路らの研究】²⁴⁾

山路らは、宮田らによる 20 年目の中間報告²²⁾ の試験内容を継続し、30 年目の調査を行った。

ペトロラタム被覆防食工法は、20 年目の中間報告時には良好な防食状態を保っていたが、30 年目の調査結果では、鋼材の一部に軽微な腐食が認められた。保護カバー材は、概ね健全であった。

調査から得られたデータを基に、ペトロラタム被覆防食工法の性能評価指標として一般的に用いられる油分残存率を整理したが、測定精度の低さや本指標以外の劣化要因が考えられるなど多くの課題を残したままであった (図 2.2.11)。

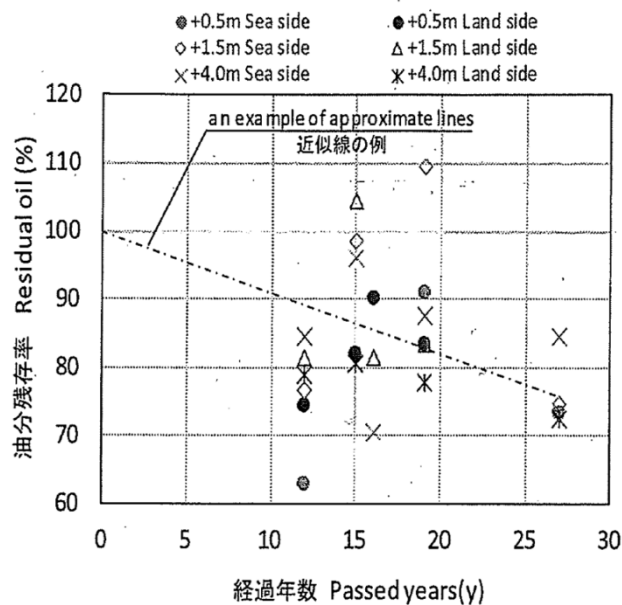


図 2.2.11 暴露年数と油分残存率の関係

2.4 第 2 章のまとめ

鉄の腐食現象と港湾鋼構造物の各部位の防食対策の基本的な考え方についてまとめを行い、本研究の主体となるペトロラタム被覆防食工法について整理を行った。また、現在のペトロラタム被覆防食工法の維持管理について、既往の研究を含め課題と問題点を明確にすることができた。

2.5 参考文献

- 1) 藤井哲雄：金属の腐食事例と対策，株式会社工業調査会，p.8，2002
- 2) 藤井哲雄：目で見てわかる金属の防食対策，日刊工業新聞社，p.15，2009
- 3) 社団法人鋼材倶楽部編：海洋鋼構造物の防食 Q&A，技報堂出版株式会社，p.7，2001
- 4) 社団法人鋼材倶楽部編：海洋鋼構造物の防食 Q&A，技報堂出版株式会社，p.6，2001
- 5) C.P.Larrabee：Corrosion-Resistant Experimental Steels For Marine Applications，Corrosion，Vol.14，No.11，pp.21-24，1958
- 6) J.C.Hudson and J.F.Stanners：The Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels，Journal of the Iron and Institute，Vol.180，pp.271-284，1955
- 7) 財団法人沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(2009年版)，p.36，2009
- 8) 横井聡之，阿部正美：港湾構造物の電気防食調査(その2)，港湾技研資料，No.502，pp.3-32，1984
- 9) 財団法人沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(2009年版)，p.42，2009
- 10) 財団法人沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(2009年版)，p.53，2009
- 11) 独立研究法人土木研究所，財団法人土木研究センター，社団法人日本鉄鋼連盟，社団法人プレストレスト・コンクリート建設業協会：海洋構造物の耐久性向上に関する共同研究報告書，p.32，2006
- 12) 社団法人日本港湾協会：港湾の施設の技術上の基準・同解説(上)，pp.438-439，2007
- 13) 財団法人沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(2009年版)，p.55，2009
- 14) 一般財団法人日本規格協会：JIS Z 1902 ペโตรラタム系防食テープ，pp.1-14，2009
- 15) 一般財団法人日本規格協会：JIS K 7164 プラスチック-引張特性の試験方法-第4部：等方性及び直交異方性繊維強化プラスチックの試験条件，pp.1-16，2005
- 16) 財団法人沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(2009年版)，p.250，2009
- 17) 財団法人沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(2009年版)，p.249，2009
- 18) 株式会社ナカボーテック社内資料
- 19) 福手勤，阿部正美，上藺晃，木原一禎，栗栖孝雄，清水一夫：過酷な海洋環境(波崎)におけるペโตรラタムライニング工法の耐久性，防錆管理，Vol.41，No.7，pp.2-8，1997
- 20) 運輸省港湾技術研究所，財団法人沿岸開発技術研究センター，鋼管杭協会：鋼管杭の防食法に関する研究総括報告書，1995
- 21) 大野泰彦，森寫義雄，椿敏男，吉田倫夫，平崎敏史，濱田秀則：ペโตรラタムライニン

- グ工法の耐久性について（波崎観測用栈橋鋼管杭における供用18年の試験評価結果），
第23回防錆防食技術発表大会講演予稿集，pp.43-46，2003
- 22) 志鶴真介，宇津野伸二，大野泰彦：ペトロラタム系防食テープにおける含有油分と防食性能について，第28回防錆防食技術発表大会講演予稿集，pp.41-44，2008
- 23) 宮田義一，阿部正美，濱田秀則，清水一夫，中野啓眞，芥川博昭：鋼管杭の防食工法に関する現地試験（20年目の中間報告），港湾空港技術研究所資料，No.1123，2006
- 24) 山路徹，与那嶺一秀，審良善和，阿部正美，原田典佳，田中隆太，角野隆，香田一哉，金杉賢，後藤宏明，松田英樹，江口宏幸，松井良典，岸慶一郎，久保田一男，永尾直也，星野雅彦，川瀬義行，小泉文人，小林裕，増田和広，吉川幸雄，中村聡志：長期海洋暴露試験に基づく鋼管杭の防食工法の耐久性評価に関する研究（30年経過時の報告），港湾空港技術研究所資料，No.1324，2016

第3章 ペโตรラタム被覆防食材の劣化機構

3.1 序

社会資本の1つである岸壁，棧橋といった港湾鋼構造物は，戦後日本の物流，経済を支えてきた象徴である．その象徴である現存の社会資本は，1960年代から1970年代にかけての高度経済成長期に建設されたものが非常に多く，50年近く経過したものも多いが現役で供用中である．このような状況下において，港湾鋼構造物の老朽化が顕著となってきているため，今後，修繕や更新費の増大が見込まれる．特に，輸出入の大部分を担う港湾鋼構造物施設の整備は，重点的かつ効果的に実施することが求められており，適切な維持管理を行っていくことで，長期にわたり有効に活用していくことが必要不可欠となっている．

長期にわたって港湾鋼構造物を有効に利用していくことの方法の1つに防食法がある．港湾鋼構造の飛沫帯から海中部へかけての防食法として一般的に知られるようになった，ペโตรラタム系防食材（以下，防食材とする）とFRP製保護カバー（以下，FRPとする）を用いるペโตรラタム被覆防食工法についても効率的な維持管理が求められてきている．このペโตรラタム被覆防食工法を効率的に維持管理していくためには，鋼材防食の材料としての機能を有する防食材とその防食材を漂流物や波浪から保護するFRPの劣化状態を把握する必要がある．

現状ではFRPの目視調査に頼り，防食材自体の適切な劣化評価手法は確立されているとは言い難い．また，防食材と鋼材腐食との明確な関係性を示したデータはなく，評価手法の確立が望まれる．さらに，目視調査の主体となるFRPについても目安としての判断評価のみが先行しており，劣化がペโตรラタム被覆防食工法に与える影響や鋼材腐食に与える影響は検討されていない．

以上のことから，本研究では，防食材やそれを保護するFRP，ペโตรラタム被覆工法の劣化機構の解明を主目的としている．第3章では鋼材防食の主材料となる防食材の劣化機構の解明に取り組み，以下の内容について検討を行った．

①実環境下暴露材についての劣化機構の検討

②実環境下暴露材の結果を反映した室内試験

3.2 実環境下暴露材についての劣化機構の検討

3.2.1 序

実環境下において暴露された防食材の劣化判断手法は、暴露材を回収し防食材の油分残存率を測定するのみである。一部、イオン透過性など影響を調べる目的で防食材の電気的な絶縁抵抗を測定する場合もあるが、明確な劣化を判断する基準には至っていない。第2章に示した既往の研究においても、防食材の暴露年数の増加に伴う油分残存率の低下に明確な関係性は認められていない¹⁾が、一般的には長期にわたり暴露された材料は何かしらの変化を生じている可能性が高いと考えられる。そこで、実環境下に暴露された防食材を飛沫帯、干満帯、海水中といった各部位ごとに回収し評価することで防食材の劣化機構について検討を行った。

3.2.2 試験材料

経年変化から劣化原因が特定できると考え、実環境下に10年、19年、25年、30年間暴露された防食材を回収し試験体とした。表3.1に暴露材の経過年数と回収位置を示す。また、一例として、19年暴露試験体の回収状況を写真3.1に示した。

10年間暴露された試験体は、東京湾に面する港湾施設鋼管杭の干満帯から、海側と陸側の2方向で350×350mmの大きさを鋼材表面が露出するように切り取り回収した。

19年間暴露された試験体は、太平洋に面する港湾施設鋼管杭の飛沫帯、干満帯、海水中の海側と陸側の2方向で350×350mmの大きさを鋼材表面が露出するように切り取り回収した。

25年間暴露された試験体は、瀬戸内海に面する港湾施設鋼管杭の干満帯から海側と陸側の2方向で350×350mmの大きさを鋼材表面が露出するよう切り取り回収した。

30年間暴露された試験体は、大阪湾に面する港湾施設の鋼管杭の海水中から300×300mmの大きさを鋼材表面が露出するよう切り取り回収された。この試験体は、回収部位と回収方法のみ明らかとなっており、回収方向や状況に不明確な点があるため、後述する成分分析等の詳細な機器分析は実施せず、欠陥率測定や油分残存率測定の比較試験体として用いた。

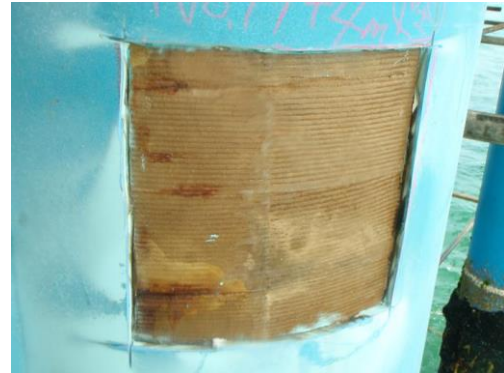
なお、比較材として使用した未使用品と回収した試験体はJIS規格品²⁾であるため、防食材作製時に成分等の変更がない同等材料として評価し、防食材の回収方向は試験体数を可能な範囲で増加させるため海側と陸側の2方向とした。

表3.1 試験体とした暴露材の経過年数と回収位置

試験体名	暴露環境	回収位置	回収方向
10年暴露試験体	東京湾	干満帯	海側，陸側
19年暴露試験体	太平洋沿岸	飛沫帯，干満帯，海水中	海側，陸側
25年暴露試験体	瀬戸内海	干満帯	海側，陸側
30年暴露試験体	大阪湾	海水中	不明
未使用品	—	—	—



(a) FRP切断除去状況



(b) 防食材の表面

写真3.1 19年暴露試験体の回収状況

3.2.3 試験方法

3.2.3.1 防食材の目視調査

実環境下に暴露された防食材が何かしらの劣化を生じた場合、防食材に目視上の変化を生じると考え、回収した防食材の目視調査を行った。

調査は、未使用品と比較することで実施し、目視上変化があった場合にその内容を記録した。

3.2.3.2 油分残存率の測定

現在の劣化指標となる試験体の油分残存率を測定し、鋼材の腐食との関係性を評価した。油分残存率の測定手順を図3.1に示す。また、測定状況を写真3.2に示す。

回収した試験体を100×100mmの大きさに切りだし、防食材に付着している汚れや小石などをピンセットで除去した。油分を除去する前に精密電子天秤（メトラー・トレド[®]製 METTLERPJ300）を用いて1mgの精度で試験体の質量を測定し、300mlの石油系ベンジンの入った密閉容器に保存した。密閉容器は、溶出試験浸とう機（タイテック[®]製 RECIPRO SHAKER SR-1N）を用いて25℃の室内で6時間浸漬振とうすることで油分を除去した。規定時間の浸漬浸とう後、油分を除去した不織布を別容器に移し、清浄な石油系ベンジンで濯いだ。25℃の室内で24時間静置し、完全に乾燥させた。乾燥後、試験体の質量を測定し、以下に示す式を用いて油分除去前後の質量差から油分残存率を算出した³⁾。なお、試験体数は3体とし、3回の平均値を用いて評価を行った。

油分残存率の算出式³⁾

$$\text{油分残存率 (\%)} = \frac{\text{油分除去後の防食材の質量}}{\text{油分除去前の防食材の質量}} \times 100$$

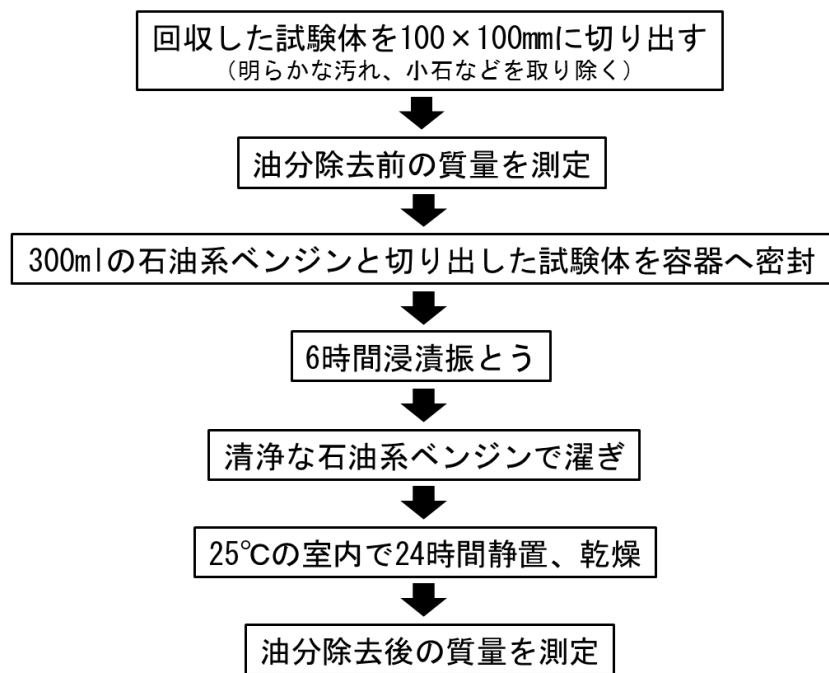
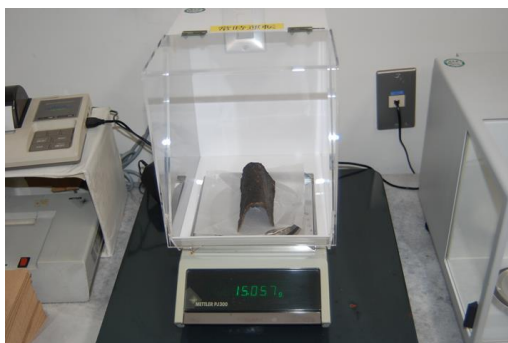


図3.1 油分残存率の算出手順



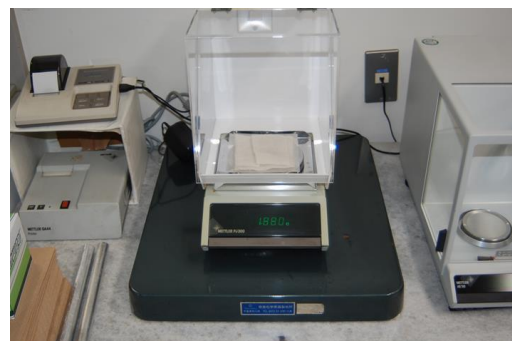
試験体の質量測定（油分除去前）



浸漬振とう状況



浸漬振とう後の濯ぎ状況



試験体の質量測定（油分除去後）

写真3.2 油分残存率測定状況

3.2.3.3 未使用品の組成分析および成分分析

実環境下から回収した防食材の評価を実施するに当たり、未使用品の防食材を構成する成分の組成比を調べた。さらに、不織布、クロロホルム可溶分および不溶分に分離し、防食材の主成分と考えられるペトロラタムの定性および添加材の定性・定量を行った。

(1) 組成分析

以下に示す試験方法で不織布量、ペトロラタムと有機系添加材および無機系充填材量を調べた。

①不織布量

回収した防食材をクロロホルムにより洗浄し、重量法によって不織布量を算出した。

②ペトロラタムと有機系添加材および無機系充填材量

熱重量分析 (TG) 法によって算出した。

測定条件

測定装置：メトラー・トレド製STAR。システムTGA/DSC 1

測定条件：30°C—(30°C/min)→550°C(10 min) (窒素気流中)

300°C(5 min)—(20°C/min)→650°C(15 min) (空気気流中)

定量方法：窒素気流中での減量をペトロラタムと有機系添加材量とした。

(2) ペトロラタムの定性および添加材の定性分析

試験体のクロロホルム可溶分をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) , ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) , 液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) および燃焼装置ーイオンクロマトグラフ (IC) で定性した。

試験方法

FT-IR 法

測定条件

測定装置：バイオ・ラッドラボラトリーズ製FTS-6000・UMA-500

分解能：8.0 cm⁻¹

スキャン回数：64 回

測定方法：液膜法

測定試験体：未使用品

GC/MS 法

測定条件

測定装置：Agilent Technologies 製6890A, 5973N

カラム：ジーエルサイエンス製InertCap 5MS/Si1 長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μm

カラム温度：60°C(2 min)—(10°C/min)→280°C(30 min)

注入口温度：280°C

トランスファーライン温度：280°C

キャリアーガス：He

注入法：パルスドスプリットレス

注入量：1 µL

測定モード：SCAN

スキャンレンジ：m/z=29~800

LC/MS 法

前処理

供試験体のクロロホルム可溶分をエタノールに溶解し、陰イオン交換型固相抽出カートリッジに負荷した後、エタノール及び塩化水素-メタノールで溶出し非イオン性物質とイオン性物質に分離し、得られた溶液をLC/MS で分析した。

測定条件

測定装置：Waters 製Alliance 2695, micromass ZQ

カラム：化学物質評価研究機構製L-column2 ODS

長さ150 mm, 内径2.1 mm, 粒径3 µm

カラム温度：40°C

移動相：アセニトリル/10mM 酢酸アンモニウム溶液=65/35

流量：0.2 mL/min

注入量：10 µL

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化法 (ESI(Neg))

測定モード：Scan

スキャンレンジ：m/z= 100~1500

コーン電圧：30 V

イオン源温度：120°C

脱溶媒システム温度：350°C

燃焼装置-IC 試験方法

未使用品のクロロホルム可溶分中の硫黄を測定し、試験体中の硫黄量に換算した。

前処理条件

処理装置：三菱化学アナリテック製自動試験体燃焼装置AQF-2100H

電気炉温度：1000°C (入口側) / 1100°C (出口側)

気流量：アルゴン200 mL/min+酸素400 mL/min+加湿アルゴン100 mL/min

吸収液量：20 mL

IC 測定条件

測定装置：Thermo Fisher Scientific 製Dionex ICS-1100

カラム：Thermo Fisher Scientific 製Dionex IonPacAS12A

カラム温度：35°C

溶離液：2.7mM-Na₂CO₃ / 0.3mM-NaHCO₃

流量：1.5 mL/min

サプレッサー：AERS500（リサイクルモード）

検出器：電気伝導度検出器

導入量：20 μL

(3) 無機系充填材の定性分析

試験方法

蛍光X線（XRF）による元素の定性

測定条件

測定装置：島津製作所製EDX-7000

測定元素：¹¹Na～⁹²U

測定試験体：未使用品の未処理試験体，クロロホルム可溶分，クロロホルム不溶分

X線回折（XRD）による結晶性物質の同定

測定条件

測定装置：パナリティカル製X'Pert PRO MPD

ターゲット：Cu

X線源印加電圧：45 kV

X線源印加電流：40 mA

検出器：X'Celerator

走査範囲(2θ)：5～70°

発散スリット：1°

散乱防止スリット：2°，5.5 mm

スキャンステップ時間：98 s

測定試験体：未使用品のクロロホルム不溶分

(4) 不織布の定性分析

試験方法

顕微鏡FT-IR 法

測定条件

測定装置：バイオ・ラッドラボラトリーズ製FTS-6000, UMA-500

分解能：8.0 cm⁻¹

スキャン回数：256 回

測定方法：顕微ATR 法

PGC（熱分解ガスクロマトグラフ）法

GC 測定条件

測定装置：島津製作所製GC-14B

カラム：化学物質評価研究機構製G-205 長さ40 m, 内径1.2 mm, 膜厚5 μm

カラム温度：80 °C(2 min)－10 °C/min→250 °C(6 min)

注入口温度：200°C

検出器温度：220°C

検出器：FID（水素炎イオン化検出器）

パイロライザー測定条件

測定装置：日本分析工業製Curie point pyrolyzer JHP-22 (JAI)

熱分解条件：590°C, 5sec

3.2.3.4 回収した防食材と未使用品の比較分析

(1) 含有水分量の比較

ペトラタムは油系の材料で撥水性があるため、水（海水）を吸収しにくいと考えられる。しかし、試験体は、海洋環境下に長期間暴露されていたため、その間に防食材が変化を生じ、水分を吸収している可能性が考えられる。そこで、各試験体の水分量をカールフィッシャー法により測定した。測定は同一試験体を用い、2回測定した平均値によって評価した。

試験方法

カールフィッシャー法

測定装置：三菱化学アナリテック製電量滴定方式自動水分測定装置CA-200 型

また、試験体は海洋環境下に設置されているため、吸収されている可能性がある水分は海水であると推測され、海水成分の移行や無機塩の生成等が生じる可能性がある。そこで各試験体についてXRFにより構成元素を調べた。試験方法および試験条件を以下に示す。

試験方法

XRF による元素の定性

測定条件

測定装置：島津製作所製EDX-7000

測定元素： $^{11}\text{Na}\sim^{92}\text{U}$

測定試験体：未処理試験体

(2) 組成分析

未使用品と実環境下から回収した試験体との間に長期間暴露に伴う組成変化が生じているかを調べるため、以下に示す試験方法で不織布量、ペโตรラタムと有機系添加材および無機系充填材量を調べた。

試験方法

①不織布量

回収した防食材をクロロホルムにより洗浄し、重量法によって不織布量を算出した。

②ペโตรラタムと有機系添加材および無機系充填材量

熱重量測定法によって算出した。

測定条件

測定装置：メトラー・トレド製STAR。システムTGA/DSC 1

測定条件：30°C—(30°C/min)→550°C(10 min) (窒素気流中)

300°C(5 min)—(20°C/min)→650°C(15 min) (空気気流中)

定量方法：窒素気流中での減量をペโตรラタムと有機系添加材量とした。

(3) 劣化比較試験

炭化水素系化合物を主成分とするペโตรラタム系防食剤は、長期間にわたる空気中の酸素や光や熱により劣化が進行し、化学構造の変化を生じる可能性がある。そこでクロロホルム抽出により無機充填材および不織布を除去した成分について、FT-IRおよび $^1\text{H-NMR}$ により化学構造変化、GPC（ゲル浸透クロマトグラフ）測定により分子量の変化をそれぞれ調べた。また、試験体は、海洋環境下に設置されていることから、海水成分の移行や無機塩の生成等が生じる可能性がある。そこで各試験体についてXRFにより構成元素を調べた。

①ペโตรラタムのFT-IR測定

試験方法

FT-IR 法

測定条件

測定装置：バイオ・ラッドラボラトリーズ製FTS-6000

分解能：8.0 cm⁻¹
スキャン回数：64 回
測定方法：液膜法
測定試験体：クロロホルム可溶分

②ペトラタムの¹H-NMR 測定

試験方法

¹H-NMR 法

測定条件

測定装置：日本電子製JNM-ECX 400

プローブ：TH5AT/FG2（溶液用）

観測核：¹H

観測周波数：400 MHz

積算回数：8

基準物質：HMDS（ヘキサメチルジシラン）（ $\delta = 0$ ppm）

測定温度：25°C

測定溶媒：CDCl₃（クロロホルム-d）

測定試験体：クロロホルム可溶分

③ペトラタムの分子量および分子量分布測定

試験方法

GPC 法によるポリスチレン換算分子量測定

測定条件

カラム：Shodex GPC KF-802.5 + KF-801

オープン温度：40°C

試験体濃度：0.2%(w/v)

溶離液：テトラヒドロフラン1.0mL/min

検出器：RI

標準試験体：ポリスチレン

注入量：100 μ L

試験体調整：孔径0.45 μ m のフィルターによるろ過

測定試験体：クロロホルム可溶分

3.2.4 試験結果および考察

3.2.4.1 試験体（防食材）の目視調査結果

回収した試験体（10年暴露～25年暴露）の外観写真を写真3.3に示す。また、目視調査の結果を表3.2に示す。



未使用品



10年暴露試験体
(海側)



10年暴露試験体
(陸側)



19年暴露試験体
(飛沫帯, 海側)



19年暴露試験体
(飛沫帯, 陸側)



19年暴露試験体
(干満帯, 海側)



19年暴露試験体
(干満帯, 陸側)



19年暴露試験体
(海水中, 海側)



19年暴露試験体
(海水中, 陸側)



25年暴露試験体
(干満帯, 海側)



25年暴露試験体
(干満帯, 陸側)

写真3.3 回収した試験体の外観写真

試験体の構成は、未使用品とすべて同じ構成であった。目視調査では、未使用品と比較して、一部黒色や赤褐色に変化している部分があった。特に、19年暴露試験体の飛沫帯から回収した試験体と25年暴露試験体の変色程度は大きく、19年暴露試験体の飛沫帯は赤褐色に、25年暴露試験体は褐色に変色している傾向にあった。

表3.2 試験体の調査結果

試験体名	調査結果
未使用品	ペトラタムを主成分とする茶色の防食材が不織布の両面に一様に含浸されていた。不織布は一方向に等間隔でステッチが施されていた。
10年暴露試験体 (海側)	未使用品と同様の構成であった。ただし、一部黒色に変化している部分があった。
10年暴露試験体 (陸側)	未使用品と同様の構成であった。一部、黒色や白色に変色した部分が認められた。
19年暴露試験体 (飛沫帯, 海側)	未使用品と同様の構成であった。試験体の大部分に茶色、赤褐色や黄色の変色が認められた。
19年暴露試験体 (飛沫帯, 陸側)	未使用品と同様の構成であった。一部茶色、赤褐色や黄色に変色した部分が認められた。
19年暴露試験体 (干満帯, 海側)	未使用品と同様の構成であった。一部黒色に変色した部分や砂の付着が認められた。
19年暴露試験体 (干満帯, 陸側)	未使用品と同様の構成であった。大部分で黒色や赤褐色の変色が認められた。
19年暴露試験体 (海水中, 海側)	未使用品と同様の構成であった。一部黒色、赤褐色に変色した部分や砂の付着が認められた。
19年暴露試験体 (海水中, 陸側)	未使用品と同様の構成であった。一部黒色や赤褐色に変色した部分が認められた。
25年暴露試験体 (海側)	未使用品と同様の構成であった。大部分で黒色の変色が認められた。
25年暴露試験体 (陸側)	未使用品と同様の構成であった。大部分で黄色や褐色の変色が認められた。

3.2.4.2 油分残存率の測定結果

回収した試験体の油分残存率測定結果を表3.3に示す。また、試験体回収時に撮影した鋼材表面の代表的な状態を写真3.4に示した。さらに、試験体回収時に実施した鋼材の残存肉厚測定から算出した平均腐食速度も記載した。

10年暴露試験体の油分残存率は90%以上を保っており、海側と陸側とで差はなかった。また、鋼材の平均腐食速度も0.01mm/y以下であり、鋼材表面が黒く変色していることから酸欠の良好な防食状態であると判断された。

19年暴露試験体は、飛沫帯の油分残存率は90%前後であり、10年暴露試験体と差はなかった。しかし、鋼材表面は赤褐色になっており、鋼材の平均腐食速度は0.03と防食状態ではなかった。現在のペトロラタム被覆防食工法の維持管理手法では、油分残存率が80%を目安として防食状態としているため、本結果とは一致しなかった。このことから、油分残存率と鋼材腐食とは単純な関係性ではないことが分かった。また、海側と陸側とで大きな差はなく、方向別による違いは認められなかった。干満帯の油分残存率は海側と陸側の両方で100%を超えていた。鋼材の表面は黒く変色しており、鋼材の平均腐食速度も0.01mm/y以下であったことから防食状態にあると判断された。海水中部の油分残存率は、飛沫帯や干満帯と比較して若干減少している傾向にあった。目安となる80%に近い値になっているが、鋼材表面は黒く変色しており、鋼材の平均腐食速度も0.01mm/y以下であることから防食状態であると判断した。

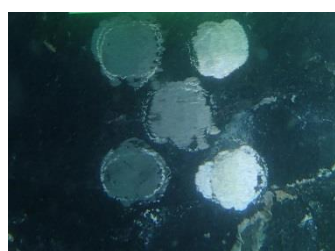
25年暴露試験体は、目安の80%以下となっていたが、鋼材表面は黒く変色しており、鋼材の平均腐食速度も0.01mm/y以下であったことから防食状態にあると判断された。19年暴露試験体の飛沫帯と比較すると油分残存率の目安のみの判断では鋼材の防食との関係性を判断することは困難であり、単純な判断はできないことが分かった。また、部位ごとに評価を実施する必要性が分かった。

30年暴露試験体は、長期の暴露試験後にもかかわらず、油分残存率は90%近い値を保持していた。鋼材表面の状態と鋼材の平均腐食速度は不明であるが、同様の位置（干満帯）から回収した10年暴露試験体と19年暴露試験体の干満帯と比較すると鋼材は防食状態に近い可能性があることが考えられる。

太平洋や瀬戸内海、大阪湾など試験体の設置港湾環境や海側、陸側などの方向別に大きな差はなかった。しかし、19年暴露試験体において飛沫帯、干満帯、海水中といった設置部位による差が認められたことから油分残存率のみの評価では鋼材防食に対する適切な管理手法とは言えないことが明らかとなった。また、鋼材が腐食していたことから、防食材には劣化を生じており、特に飛沫帯においてその傾向が顕著であることが示唆された。

表3.3 回収した試験体の油分残存率測定結果および平均腐食速度算出結果

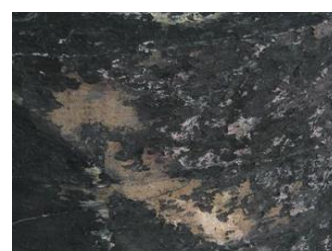
試験体名		油分残存率 (%)	平均腐食速度 (mm/y)
未使用品		100	—
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	93	≤ 0.01
	陸側	92	≤ 0.01
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	91	0.03
	陸側	81.8	0.03
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	109.4	≤ 0.01
	陸側	104.3	≤ 0.01
19年暴露試験体 (海水中)	海側	87.6	≤ 0.01
	陸側	80.4	≤ 0.01
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	78	≤ 0.01
	陸側	79	≤ 0.01
30年暴露試験体 (海水中)	—	87	—



10年暴露試験体



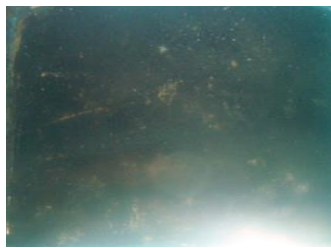
19年暴露試験体 (飛沫帯)



19年暴露試験体 (干満帯)



19年暴露試験体 (海水中)



25年暴露試験体 (干満帯)

写真3.4 試験体回収時の鋼材表面 (試験体除去後の鋼材表面)

3.2.4.3 未使用品の組成分析および成分分析結果

(1) 組成分析結果

重量法および熱重量測定法により算出した未使用品の組成分析結果を表3.4に示す。

未使用品は、不織布量が全体の10%程度、ペトロラタムおよび有機系添加材が60%程度、無機系充填材が30%程度で構成されていることが明らかとなった。

表3.4 未使用品の組成分析結果

試験体名	No	不織布量 (wt%)	ペトロラタムおよび 有機系添加材量 (wt%)	無機系充填材量 (wt%)
未使用品	1	8.1	57.5	34.4
	2	8.5	58.4	33.1
	平均	8.3	57.9	33.8

(2) ペトロラタムの定性および添加材の定性分析結果

表3.5にFT-IR, GC/MS, LC/MSおよび燃焼装置-ICを用いてペトロラタムおよび添加材を定性した結果を示す。また、定性分析時に得られたFT-IRの吸収スペクトルを図3.2に示す。

FT-IR 吸収スペクトルより、 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$, 1460cm^{-1} , 1380cm^{-1} , 720cm^{-1} 付近にペトロラタムに由来する直鎖状炭化水素、 3300cm^{-1} , $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$, 1640cm^{-1} , 1560cm^{-1} 付近に高級脂肪酸アミド系化合物による吸収が認められた。

GC/MS 分析により、炭化水素系化合物、パラフィンワックス ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}\sim n\text{-C}_{37}\text{H}_{76}$)、パルミチン酸、ステアリン酸の成分が検出された。

LC/MS 分析により、未使用品の中に含有されていると言われているスルホネート系化合物の腐食抑制剤（防錆剤）の成分検出を試みたが、検出することができなかった。腐食抑制剤として用いられるスルホネート化合物には合成スルホネートであるアルキルベンゼンスルホン酸塩やアルキルナフタレンスルホン酸塩などと、石油留分から得られる石油系スルホネートが知られており、合成スルホネートの場合、LC/MS分析により定性が可能であるが、石油系スルホネートはペトロラタムのような石油系炭化水素と類似した系統の物質であるため、さらに分子量が高く化学構造も一定ではないため、定性分析が困難となった理由と考えられる。そこで、燃焼-ICにより硫黄を定量した結果、0.23 wt%の硫黄が検出されたことから、腐食抑制剤には石油系スルホネート化合物が用いられている可能性が示唆された。

表3.5 ペトログラムおよび添加材の定性分析結果

試験体名	定性結果
未使用品	FT-IR 吸収スペクトルより, $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$, 1460cm^{-1} , 1380cm^{-1} , 720cm^{-1} 付近にペトログラムに由来する直鎖状炭化水素, 3300cm^{-1} , $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$, 1640cm^{-1} , 1560cm^{-1} 付近に高級脂肪酸アミド系化合物による吸収が認められた.
	GC/MS 分析により, 以下の成分が検出された. <ul style="list-style-type: none"> ・炭化水素系化合物 ・パラフィンワックス ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}\sim n\text{-C}_{37}\text{H}_{76}$) ・パルミチン酸 ・ステアリン酸
	LC/MS 分析の結果, スルホネート系化合物に由来する成分は検出されなかった. 燃焼-IC により硫黄を定量した結果, 0.23 wt%であった.

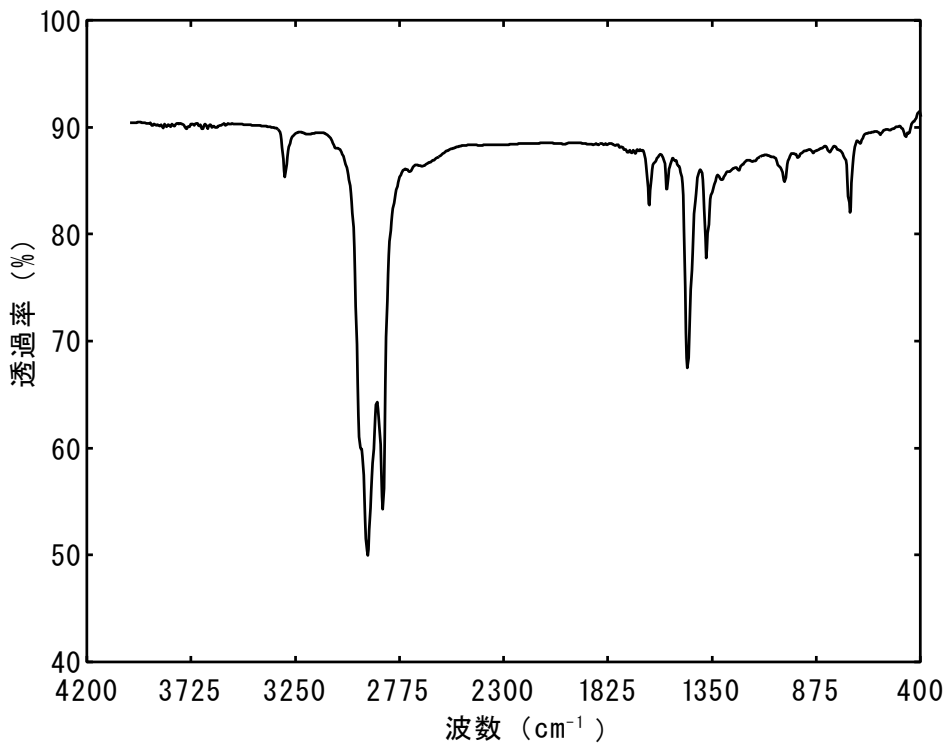


図3.2 未使用品のFT-IR吸収スペクトル

(3) 無機系充填材の定性分析結果

XRFによる元素の定性分析結果を表3.6に示す。結果は、未使用品と未使用品のクロロホルム可溶分、クロロホルム不可溶分とで検出された元素について相対量比較とした。

未使用品では中量のSi（けい素）、少量のMg（マグネシウム）およびCa（カルシウム）、極少量のS（硫黄）、Fe（鉄）が検出された。クロロホルム可溶分からは少量のCl（塩素）、極少量のSが検出され、クロロホルム不溶分からは、多量のSi、中量のMg、少量のCaおよびFe、極少量のZn（亜鉛）が検出された。

表3.6 XRFによる元素の定性分析結果

試験体 相対量	未使用品	未使用品のクロロホルム可溶分	未使用品のクロロホルム不可溶分
非常に多い	—	—	Si
多い	—	—	—
中位	Si	—	Mg
少ない	Mg, Ca	Cl	Ca, Fe
非常に少ない	S, Fe	S	Zn

表3.7にはXRDによる結晶性物質の定性分析結果を示した。結果は相対強度で示した。

定性分析の結果より、無機充填材には $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ および $CaMg(CO_3)_2$ が用いられていることが明らかとなった。

表3.7 XRDによる結晶性物質の定性結果

無機充填材の定性結果	相対強度
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ （タルク）	++++
$MgCO_3$ （炭酸マグネシウム）	++
$CaMg(CO_3)_2$ （ドロマイト）	++

相対強度：++++非常に強い +++強い ++中位 +弱い

XRDによって結晶性物質の定性が可能となったことから、それぞれの無機系充填材の定量分析を試みた。以下の試験条件、方法によって定量分析を行った結果を表3.8に示す。

定量分析の結果、無機系充填材のうち、 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ が30%程度、 MgCO_3 が3%程度、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が2%程度含有されていることが明らかとなった。

前処理条件

酸による乾式分解およびアルカリ熔融

試験方法

高周波誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) 法

測定条件

測定装置：パーキンエルマー製Optima 5300DV

測定元素：Si (Si 量を $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ に換算)

Mg (Mg 量から MgCO_3 に換算)

Ca (Ca 量から $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ に換算)

測定波長：251.611 nm (Si) , 285.213 nm (Mg) , 317.933 nm (Ca)

表3.8 ICP-AES法による無機系充填材の定量分析結果

試験体	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (wt%)	MgCO_3 (wt%)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (wt%)
未使用品	28	3.3	2.4

(4) 不織布の定性分析結果

顕微鏡FT-IR法とPGC法によって不織布の定性分析を行った結果を表3.9に示す。

結果は、不織布はPET (ポリエチレンテレフタレート) であることが分かった。

表3.9 不織布の定性分析結果

試験体	不織布の定性結果
未使用品	PET (ポリエチレンテレフタレート)

3.2.4.4 回収した防食材と未使用品の比較分析結果

(1) 含有水分量の比較結果

カールフィッシャー法による水分量測定結果を表3.10に示す。

未使用と比較すると実環境下から回収した試験体は海水と考えられる水分を含有していたが、その含有量は非常に少なかった。19年暴露試験体の部位別比較をした結果、飛沫帯、干満帯、海水中で差はなかった。しかし、25年暴露試験体の水分量は他の試験体と比較して非常に多くの水分を含有していた。暴露年数が異なる試験体の部位別（干満帯）の比較においてもその差は顕著であった。すべての試験体で海側、陸側による試験体回収方向による差はなかった。

表3.10 カールフィッシャー法による水分量測定結果

試験体名		水分量 (wt%)		
		No.1	No.2	平均
未使用品		<0.1	<0.1	<0.1
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.9	0.7	0.8
	陸側	0.5	0.4	0.5
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	0.4	0.4	0.4
	陸側	0.3	0.4	0.3
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.4	0.4	0.4
	陸側	0.6	0.6	0.6
19年暴露試験体 (海水中)	海側	0.6	0.5	0.5
	陸側	0.4	0.4	0.4
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	3.7	3.1	3.4
	陸側	3.4	3.2	3.3

各試験体のXRF測定結果を表3.11に示す。試験結果は検出された元素を相対量で示した。

すべての試験体において未使用品に含有されるSi, Mg, Ca, S, Feに加え、海水由来成分と考えられるCl（塩素）およびK（カリウム）が検出された。また、同環境で暴露された試験体の海側と陸側とでは検出された元素は同一であった。19年暴露試験体の設置環境別においても検出された元素に違いは認められなかった。

表3.11 各試験体のXRF測定結果

試験体 相対量	未使用品	10年暴露 (海側)	10年暴露 (陸側)	19年暴露 (飛沫帯, 海側)
非常に多い	—	—	—	—
多い	—	—	—	—
中位	Si	—	Si	Si
少ない	Mg, Ca	Si, Mg	Mg, S	Mg, Ca, S, Fe
非常に少ない	S, Fe	Cl, S, Ca, Fe	Ca, Fe, Cl	Cl, K

試験体 相対量	19年暴露 (飛沫帯, 陸側)	19年暴露 (干満帯, 海側)	19年暴露 (干満帯, 陸側)	19年暴露 (海水中, 海側)
非常に多い	—	—	—	—
多い	—	—	—	—
中位	—	Si	—	—
少ない	Si, Mg, Ca, Fe, S	Mg, Ca, Fe, S	Si, Ca, Mg, Fe, S	Si, Ca, Mg, Fe, S
非常に少ない	Cl	Cl, Al, K	Cl, Al, K	Cl

試験体 相対量	19年暴露 (海水中, 陸側)	25年暴露 (海側)	19年暴露 (陸側)
非常に多い	—	—	—
多い	—	—	—
中位	Si	—	Si
少ない	Mg, Ca, Fe, S	Si, Mg, S, Cl	Cl, Mg, S, Ca, Fe
非常に少ない	Cl, Al, K	Fe, Ca	Al, K

XRF測定結果より、海水由来成分元素が検出されたことから、海水の浸透や無機塩の生成が進行していることが考えられる。これらの成分、特に塩素が増加すると鋼材腐食を引き起こす原因となる可能性が十分に考えられる。そこで海水に多く含まれている塩素、ナトリウムおよびカリウムについて各試験体の含有量を調べた。

①塩素の定量

下記の試験条件により元素の定量を試みた。定量結果を表3.12に示す。結果は、同一試験体を2回測定し、その平均値で評価した結果を示した。

塩素の定量結果では、未使用品と比較してすべての試験体で塩素量が多く検出された。特に、25年暴露試験体は高い塩素量を示したが、その他の試験体では、設置期間、海側および陸側の差異は認められなかった。また、19年暴露試験体の設置環境別による比較では、飛沫帯、干満帯、海水中で塩素量変化の傾向はなかった。各試験体から検出された塩素は、試験体の施工時や回収時に移行している可能性が皆無とは言えないが、暴露期間中に海水や大気中から付着したと考えられる。

試験方法

燃焼装置－IC 試験方法

前処理条件

処理装置：三菱化学アナリテック製自動試験体燃焼装置AQF-2100H

電気炉温度：1000℃（入口側）/1100℃（出口側）

気流量：アルゴン200 mL/min+酸素400 mL/min+加湿アルゴン100 mL/min

吸収液量：20 mL

IC 測定条件

測定装置：Thermo Fisher Scientific 製Dionex ICS-1100

カラム：Thermo Fisher Scientific 製Dionex IonPacAS12A

カラム温度：35℃

溶離液：2.7mM-Na₂CO₃ / 0.3mM-NaHCO₃

流量：1.5 mL/min

サプレッサー：AERS500（リサイクルモード）

検出器：電気伝導度検出器

導入量：20 μL

表3.12 試験体に含有される塩素量測定結果

試験体名		塩素量 (wt%)		
		No.1	No.2	平均
未使用品		<0.01	<0.01	<0.01
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.12	0.08	0.10
	陸側	0.12	0.13	0.12
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	0.13	0.15	0.14
	陸側	0.13	0.14	0.14
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.09	0.08	0.09
	陸側	0.09	0.09	0.09
19年暴露試験体 (海水中)	海側	0.16	0.15	0.15
	陸側	0.18	0.11	0.14
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.37	0.37	0.37
	陸側	0.37	0.47	0.42

②ナトリウムおよびカリウムの定量

ナトリウムおよびカリウムは、下記の試験条件により定量を試みた。ナトリウムの定量結果を表3.13に示す。また、カリウムの定量結果を表3.14に示す。結果は、同一試験体を2回測定し、その平均値で評価した結果を示した。

前処理条件

乾式分解

試験方法

ICP-AES 法

測定条件

測定装置：パーキンエルマー製Optima 5300DV

測定元素：Na, K

測定波長：206.200 nm (Na) , 317.933 nm (K)

表3.13 試験体に含有されるナトリウム量測定結果

試験体名		塩素量 (wt%)		
		No.1	No.2	平均
未使用品		<0.01	<0.01	<0.01
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.09	0.06	0.07
	陸側	0.05	0.07	0.06
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	0.18	0.17	0.18
	陸側	0.10	0.10	0.10
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.07	0.07	0.07
	陸側	0.28	0.32	0.30
19年暴露試験体 (海水中)	海側	0.12	0.09	0.10
	陸側	0.15	0.11	0.13
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.14	0.20	0.17
	陸側	0.55	0.38	0.47

表3.14 試験体に含有されるカリウム量測定結果

試験体名		塩素量 (wt%)		
		No.1	No.2	平均
未使用品		<0.01	<0.01	<0.01
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	<0.01	<0.01	<0.01
	陸側	<0.01	<0.01	<0.01
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	0.02	0.01	0.01
	陸側	0.01	0.01	0.01
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.02	0.02	0.02
	陸側	0.06	0.06	0.06
19年暴露試験体 (海水中)	海側	0.02	0.01	0.01
	陸側	0.02	0.01	0.01
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.02	0.02	0.02
	陸側	0.05	0.03	0.04

ナトリウム量の定量結果は、未使用品と比較してすべての試験体でナトリウム量の増加が認められた。25年暴露試験体の陸側は他の試験体と比較すると若干高いナトリウム量を示したが、その他の試験体では、設置期間、海側および陸側の差異は認められなかった。また、19年暴露試験体の設置環境別による比較では、飛沫帯、干満帯、海水中でナトリウム量変化の傾向はなかった。各試験体から検出されたナトリウムは、塩素と同様に試験体の施工時や回収時に移行している可能性が皆無とは言えないが、暴露期間中に海水や大気中から付着したと考えられる。

カリウム量の定量結果は、10年暴露試験体を除くすべての試験体において、未使用品と比較してわずかに増加傾向が認められた。塩素およびナトリウムの定量結果と同様に、設置期間、海側および陸側、19年暴露試験体の設置環境別による比較においてカリウム量が増加する傾向はなかった。また、試験体から検出されたカリウムは、暴露期間中に海水や大気中から付着したものと考えられる。

水分（海水）量比較と海水由来と考えられる塩素、ナトリウム、カリウムの定量結果から、暴露年数が25年を経過すると海水由来の水分含有量が増加し、未使用品と比較して水分を含有できるような隙間や欠陥等の劣化を生じている可能性が示唆された。

(2) 組成比の比較結果

未使用品と干満帯から回収した試験体の暴露年数ごとの組成比を比較した結果を図3.3に示す。また、19年暴露試験体の飛沫帯、干満帯、海水中の設置環境別に組成比を比較した結果を図3.4に示す。なお、図中のペトロラタム表記は、ペトロラタムと有機系添加材を指すが、略してペトロラタムとした。また、海側と陸側とで組成比に変化がなかったことから、平均を組成比として示した。

暴露年数ごとの比較では、未使用品と比較しても暴露年数に伴う顕著な差はなかった。また、試験体の設置環境に伴う変化を調べる目的で実施した組成比分析結果にも差はなく、飛沫帯、干満帯、海水中では同様な組成比であった。

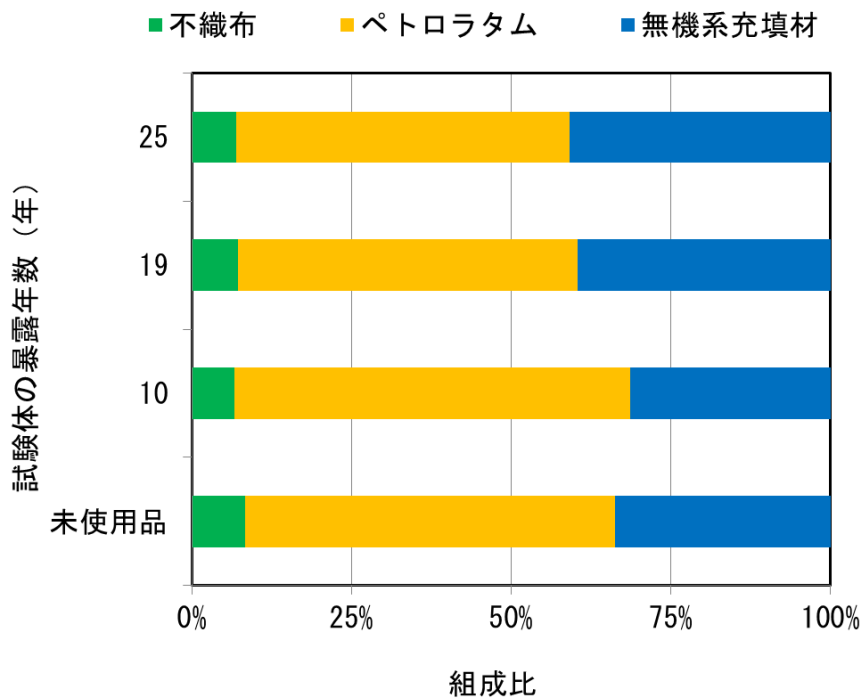


図 3.3 未使用品と暴露年数ごとの組成比比較 (干満帯)

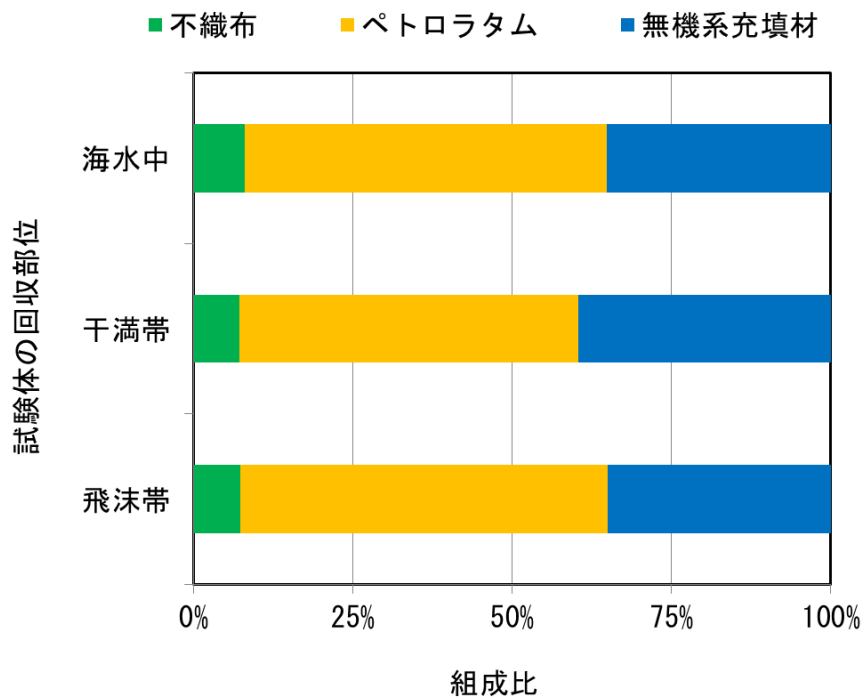


図 3.4 19年暴露試験体の設置環境別組成比比較

(3) 劣化比較試験結果

①ペトロラタムのFT-IR測定結果

図3.5に未使用品と干満帯海側から回収した各暴露年数試験体のFT-IR吸収スペクトルを示す。海側と陸側とに差はなかったため、海側の吸収スペクトルを示した。また、図3.6には19年暴露試験体の飛沫帯、干満帯、海水中の設置環境別のFT-IR吸収スペクトルを示す。こちらの分析結果についても海側と陸側とに差はなかったため、暴露年数の結果と比較する意味で海側の吸収スペクトルを示した。

各暴露試験体と未使用品のそれぞれに $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 、 1460cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 、 720cm^{-1} 付近にペトロラタムに由来する直鎖状炭化水素、 3300cm^{-1} 、 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 、 1640cm^{-1} 、 1560cm^{-1} 付近に高級脂肪酸アミド系化合物による吸収が認められた。

未使用品と10年暴露試験体では現れなかったが、19年暴露試験体と25年暴露試験体の 1710cm^{-1} 付近にはカルボニル基の吸収帯が認められた。この吸収帯は、ペトロラタムの酸化劣化に起因するものと考えられ、暴露年数が増加するほど明確になった。

19年暴露試験体の設置環境別のFT-IR吸収スペクトルにおいても各暴露年数試験体と同様に $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 、 1460cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 、 720cm^{-1} 付近にペトロラタムに由来する直鎖状炭化水素、 3300cm^{-1} 、 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 、 1640cm^{-1} 、 1560cm^{-1} 付近に高級脂肪酸アミド系化合物による吸収が認められた。しかし、飛沫帯、干満帯、海水中の各設置環境の吸収スペクトルに明確な差はなかった。

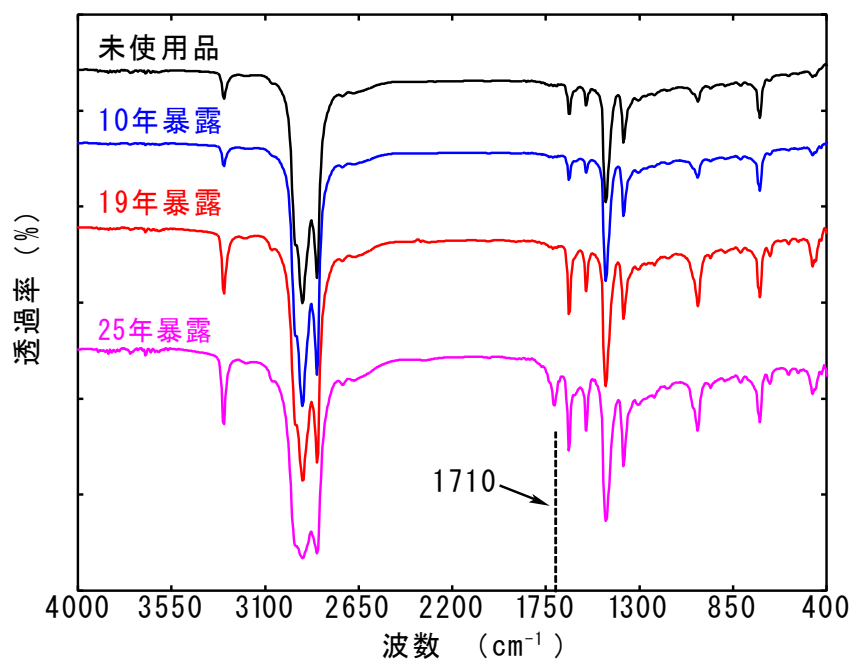


図3.5 未使用品と各暴露年数試験体のFT-IR吸収スペクトル (干満帯)

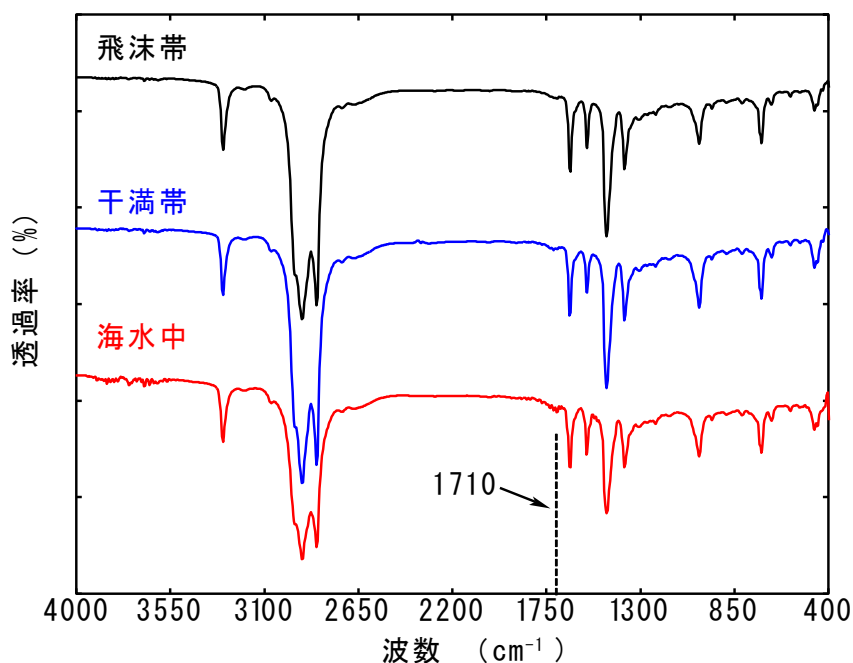


図3.6 19年暴露試験体の設置環境別のFT-IR吸収スペクトル

19年暴露試験体の設置環境別には大きな差は認められなかったが、暴露年数が増加すると1710 cm^{-1} 付近にペトラタムの酸化劣化に由来すると考えられるカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$)の吸収帯が認められた。そこで、各試験体の劣化度合いを評価するため、カルボニル基による吸収の吸光度 I_{1710} とメチル基による吸収の吸光度 I_{1370} の比 (I_{1710}/I_{1370}) を劣化度として示した。結果を表3.15に示す。メチル基の吸光度 I_{1370} を基準として用いたが、これは、得られた吸収スペクトルの中でメチル基が最も安定な官能基であるためである。

劣化度は、未使用品と10年暴露試験体との比較では差はなかったが、暴露年数が増加するにつれ高い値を示す傾向が認められた。

各試験体の海側と陸側の比較では、10年暴露試験体、19年暴露試験体の飛沫帯および干満帯では有意な差は認められなかったが、19年暴露試験体の海水中、25年暴露試験体では海側の方が陸側より劣化度は高い傾向にあった。

19年暴露試験体の設置環境別の劣化度は、海水中 $>$ 干満帯 $>$ 飛沫帯の順で高い傾向が認められたが、海水中と干満帯では大きな差はなかった。

表3.15 FT-IRスペクトルからの劣化度算出結果

試験体名		劣化度	劣化度 (平均)
未使用品		0.116	0.116
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.088	0.09
	陸側	0.092	
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	0.113	0.13
	陸側	0.135	
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.143	0.16
	陸側	0.171	
19年暴露試験体 (海水中)	海側	0.269	0.22
	陸側	0.179	
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	0.609	0.56
	陸側	0.509	

②ペトロラタムの¹H-NMR 測定結果

表3.16に¹H-NMRから得られたHMDS（基準物質：ヘキサメチルジシラン）に対するメチレン基またはメチレン基の水素および芳香族の水素割合を示す。

メチル基またはメチレン基の水素は0.5～3.0ppm 付近に観察され、芳香族領域の水素は6.5～7.2ppm付近に観察された。

19年暴露試験体と25年暴露試験体は、未使用品と比較するとメチル基またはメチレン基の水素が減少傾向にあった。また、25年暴露試験体では、芳香族の水素も減少傾向が認められた。

試験体ごとの海側および陸側による差は認められず、19年暴露試験体の飛沫帯、干満帯、海水中の設置環境別においても顕著な差はなかった。

表3.16 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出したHMDSに対するメチレン基またはメチレン基の水素および芳香族の水素割合

試験体名		メチル基またはメチレン基の水素 (0.5~3.0ppm)	芳香族の水素 (6.5~7.2ppm)
未使用品		74.8	1.01
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	72.8	0.97
	陸側	75.3	1.11
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	68.6	1.00
	陸側	69.2	0.93
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	69.7	0.9
	陸側	66.6	0.94
19年暴露試験体 (海水中)	海側	70.7	1.02
	陸側	66.8	0.92
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	67.8	0.85
	陸側	68.1	0.84

③ペトロラタムの分子量および分子量分布測定結果

分子量 (M) 測定結果を表3.17に示す。また、分子量測定結果をもとに算出した分子量分布曲線を図3.7に示す。分子量測定は重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) について同一試験体を2回測定し、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の平均値の比を用いることで評価した。分子量分布曲線は、横軸に分子量の対数表記、縦軸に変化量を示した。なお、分子量分布曲線は、海側と陸側とに大きな差はなかったため、海側の結果を示した。

未使用品と比較して、10年暴露試験体は、分子量および分子量分布に差はなかった。19年暴露試験体は、未使用品と比較して分子量が若干高い傾向が認められたが、低分子量成分 (LogM=2.2~2.6) の割合が高い傾向にあった。25年暴露試験体は、すべての試験体の中で分子量分布は広がっており、暴露年数が増加するにつれ、試験体の低分子量化が進行していることが明らかとなった。

表3.17 各試験体の分子量算出結果

試験体名		M_w (2測定平均)	M_n (2測定平均)	M_w/M_n
未使用品		1200	840	1.4
10年暴露試験体 (干満帯)	海側	1100	810	1.4
	陸側	1200	840	1.5
19年暴露試験体 (飛沫帯)	海側	1200	820	1.5
	陸側	1300	860	1.5
19年暴露試験体 (干満帯)	海側	1200	810	1.5
	陸側	1300	780	1.6
19年暴露試験体 (海水中)	海側	1300	880	1.5
	陸側	1200	880	1.4
25年暴露試験体 (干満帯)	海側	1100	710	1.6
	陸側	1700	750	2.2

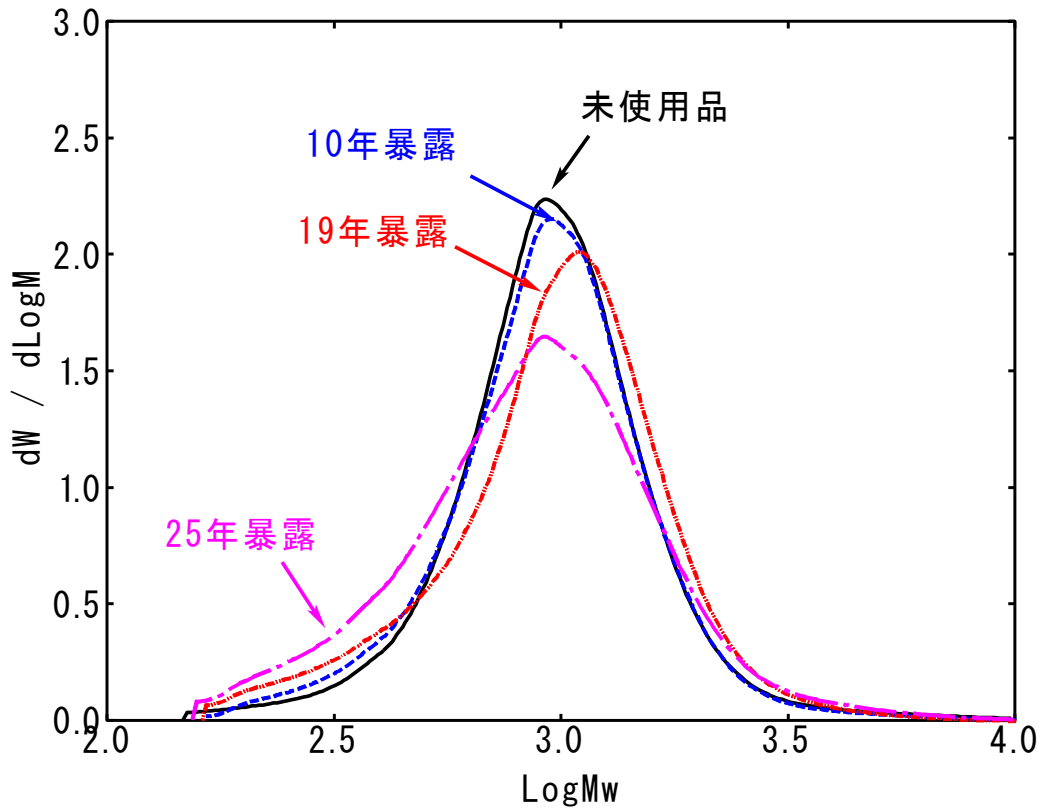


図3.7 各試験体の重量平均分子量分布曲線
(未使用品, 10年暴露, 19年暴露, 25年暴露の各海側)

3.2.4.5 実環境暴露材を用いた検討結果のまとめ

実環境下に暴露された試験体の各種分析結果から得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 目視調査では、未使用品と比較して、一部黒色や赤褐色に変化している部分があった。
特に、19年暴露試験体の飛沫帯から回収した試験体と25年暴露試験体の変色程度は大きく、19年暴露試験体の飛沫帯は赤褐色に、25年暴露試験体は褐色に変色している傾向にあった。
- (2) 油分残存率測定結果では、太平洋や瀬戸内海、大阪湾など試験体の設置港湾環境や海側、陸側などの方向別に大きな差はなかった。しかし、19年暴露試験体において飛沫帯、干満帯、海水中といった設置部位による差が認められたことから油分残存率のみの評価では鋼材防食に対する適切な管理手法とは言えないことが明らかとなった。
- (3) すべての試験体において、未使用品では検出されない元素として、海水成分由来と考えられる塩素、ナトリウム、カリウムが検出された。しかし、設置期間、設置環境（飛沫帯、干満帯、海水中）、海側と陸側の差異に伴う含有量の変化は認められなかった。
- (4) 試験体の組成比は、未使用品と比較しても設置期間、設置環境（飛沫帯、干満帯、海水中）、海側と陸側の差異に伴う顕著な差は認められなかった。
- (5) FT-IR、GPC 測定の結果、試験体は経時変化に伴い酸化劣化が進行し、それとともに分子鎖の分解や架橋が生じていた。特に25年暴露試験体の劣化は著しく進行していた。

3.3 実環境下暴露材の結果を反映した室内試験

3.3.1 序

実環境下に暴露された防食材の各種検討結果から、油分残存率と鋼材の防食効果には明確な関係性がなく、単純な評価は困難であることが分かった。また、防食材の暴露年数増加に伴う吸水量の増加、酸化劣化に伴う低分子量化により防食材が劣化していることが明らかとなった。

暴露された防食材の劣化機構は上記の通りであるが、防食材の劣化が鋼材の腐食（防食）に与える影響は未解明のままである。そこで、実環境下に暴露された防食材の劣化機構を模擬した室内試験を行い、実環境下で起こっている防食材の劣化と鋼材腐食との関係性について検討を行った。

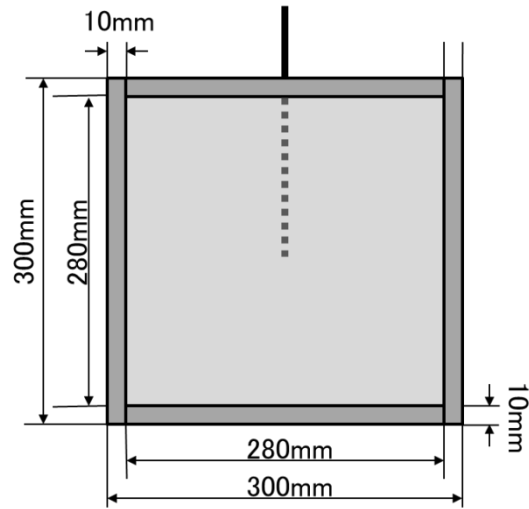
3.3.2 試験

3.3.2.1 保護カバー内に設置された防食材の温度測定

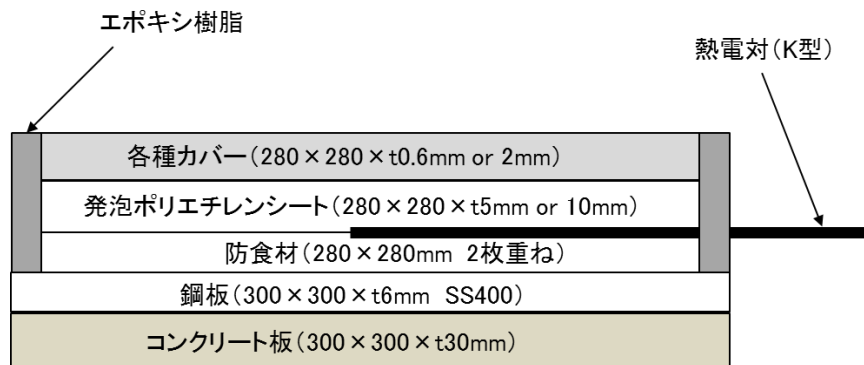
実環境下に 19 年暴露された飛沫帯における防食材下の鋼材は腐食していた。また、飛沫帯の油分残存率は 90% 程度まで減少していたが、干満帯の油分残存率は 100% を超えていた。これは、飛沫帯は直射日光が照射されている時間が長く、温度影響があると考えた。防食材は油系の材料であるため、温度上昇に伴い軟化することが考えられ、さらに重力の影響を受けて軟化した材料が下方の干満帯から海水中へかけて流動し、海水温の影響により干満帯付近まで流動した防食材が冷却されることで留まり、油分残存率が 100% を超えたと推察した。その現象を確認するため、飛沫帯を模擬した試験体を作製し、防食材の温度変化を調べた。

図 3.8 に試験体の平面図および断面図を示す。また、表 3.18 に試験体一覧を示す。

300×300×^t6mm の鋼板（SS400）上に未使用品の防食材が 2 重になるように 280×280mm の形状で設置した。防食材上の中心に K 型熱電対のセンサー部を配置し、発泡ポリエチレンシート付の各種カバー（280×280×^t0.6～^t2.0mm）を取付けた。カバーの周囲は、エポキシ樹脂（ビーオーケミカル製、パーミクロンパテ：夏型）を用いて端部処理を行った。下方からの熱影響を避けるため、鋼板の下に 300×300×^t30mm のコンクリート板を敷設し、さらにコンクリート板の下に角材を置き試験体とした。試験体は、埼玉県上尾市にある㈱ナカボータック技術開発センター建屋屋上に設置し、各試験体内に設置した熱電対をデータロガーに接続し、10 分間隔で保護カバー内の試験体温度と外気温度を記録した。試験期間は、1 年の間で最も直射日光が強く、外気温度が高い 7 月 15 日～8 月 26 日とした。



(a) 平面図



(b) 断面図

図 3.8 防食材温度測定用試験体

表 3.18 防食材温度測定用試験体一覧

記号	カバー材質	発泡ポリエチレンシートの種類
A	FRP (t=2.0mm)	独立 10 倍発泡 (t=10mm)
B	SUS329J4L (t=0.6mm)	独立 10 倍発泡 (t=10mm)
C	チタン (t=0.6mm)	独立 10 倍発泡 (t=10mm)
D	チタン (t=0.6mm)	連続 30 倍発泡 (t=5mm)

3.3.2.2 高温時における防食材の流出検討

防食材の JIS²⁾ には、 $62\pm 2^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内に 24 時間静置後にコンパウンドの滴下がないこととの記述がある。しかし、この試験方法は小さい試験体での評価方法であり、試験体の設置方向が水平とする問題がある。実際の港湾鋼構造物（例えば、栈橋の鋼管杭）に防食材を設置する際には垂直方向に防食材が設置されることになる。防食材が 62°C 付近まで温度上昇を生じないとしても飛沫帯のような環境下では直射日光の影響等により軟化する可能性が考えられる。そこで、未使用品のロールテープ状の防食材（以下、ロール状試験体、 $200\times 10,000\text{mm}$ ）を $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ の恒温槽（ISUZU 製 DRYING OVEN MODEL 2-2045）内に 6 日間設置し、流動物（流出物）が生じるか検討した。また、実構造物と同じ厚さ 2mm となるように四角形状試験体（ $100\times 100\text{mm}$ ）を作製し、 $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内に 6 日間設置し材料の滴下有無について検証した。さらに、重力による流動・流出の影響を調べるため、 25°C の室内にも試験体を設置し比較材とした。なお、 25°C の室内に設置した試験体の試験期間は 30 日間とした。

試験は流出物の有無を目視調査し、試験体の試験前後の質量減から評価を行った。試験状況写真を写真 3.5 に示す。



(a) ロール状試験体 ($50\pm 2^{\circ}\text{C}$)



(b) 四角形状試験体 ($50\pm 2^{\circ}\text{C}$)



(c) 四角形状試験体 (25°C)

写真 3.5 高温時の防食材滴下試験状況

3.3.2.3 欠陥率測定

実環境下に19年暴露された防食材の飛沫帯では鋼材が腐食していた。鋼材が腐食するには、防食材を通して水と酸素が鋼材表面に達するか、防食材に生じた欠陥部を起点として水と酸素が鋼材に達することで腐食を生じるかのどちらかの可能性が考えられる。しかし、大気開放下の通常環境では、防食材を透過して水と酸素が拡散していくとは考えにくい。そのため、19年暴露された防食材の飛沫帯では鋼材が腐食した原因は、防食材に欠陥が生じたためと考えた。そこで、防食材の欠陥を調べるため、実環境下から回収した各防食材の欠陥率を調べた。

図3.9に欠陥率測定装置を示す。また、欠陥率を測定した試験体一覧を表3.19に示す。回収した各試験体を100×100mmに切りだし測定台上に設置した。測定台に外光が入らないように樹脂製BOXで暗室を作製した。測定台下部から光を照射（照度3lux）し、測定孔から写真撮影を行った。欠陥率は、試験体を通過する光の透過割合を撮影した写真を画像処理することで光透過部分の面積を算出し、試験体全体の面積で除することで算出した。なお、試験体は、「3.2 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」において、海側と陸側とで大きな差はなかったことから30年海水暴露試験体を除いて海側の試験体を用いた。

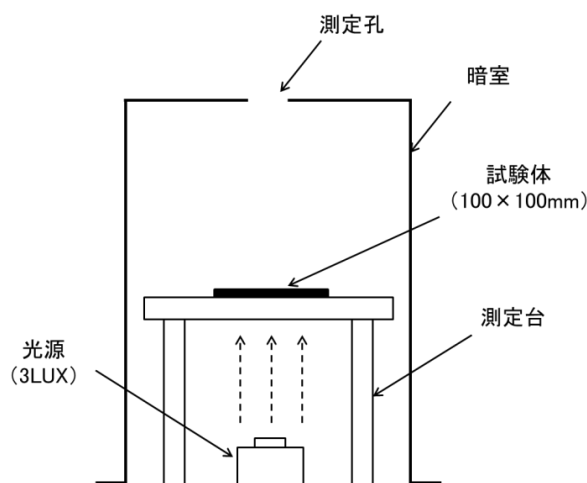


図3.9 欠陥率測定装置図

表3.19 欠陥率測定試験体一覧

試験体名	実環境下暴露年数	回収部位と方向
未使用品	—	—
19年暴露試験体（飛沫帯）	19	飛沫帯，海側
19年暴露試験体（干満帯）	19	干満帯，海側
30年暴露試験体	30	海水中，回収方向不明

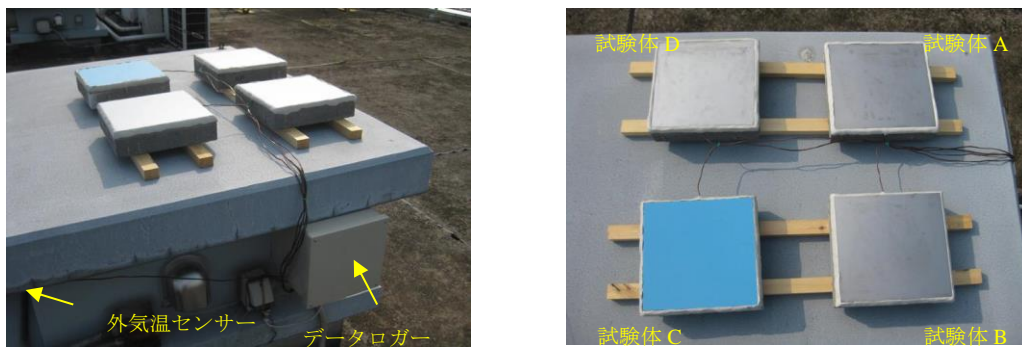
3.3.3 試験結果および考察

3.3.3.1 保護カバー内に設置された防食材の温度測定結果

試験終了時の試験体状況写真を写真3.6に示す。試験体表面や側面から防食材が流出しているなど外観上の変化は認められなかった。

図 3.10 に示した各試験体のカバー内の防食材温度経時変化では、試験体 D の 49.9℃ が最高温度を示した。最高温度の序列は、試験体 D, C, B, A の順であり、カバー材質が FRP 製や金属製に変化しても防食材の温度に差は認められなかった。また、緩衝材として用いた発泡ポリエチレンシートの種類を変えた試験体 C と D を比較した結果、発泡ポリエチレンシートがカバー内温度に与える影響は小さいことが分かった。

すべての試験体におけるカバー内防食材の温度は、JIS Z 1902:²⁰⁰⁹ (ペトロラタム系防食テープ)³⁾ に記載されている耐熱流下性試験条件温度 ($60\pm 2^{\circ}\text{C}$) には達しなかったが、カバー内の温度は 50°C 付近まで上昇することが分かった。



(a) 試験体全景

(b) 試験体表面

写真 3.6 試験終了後の試験体状況写真

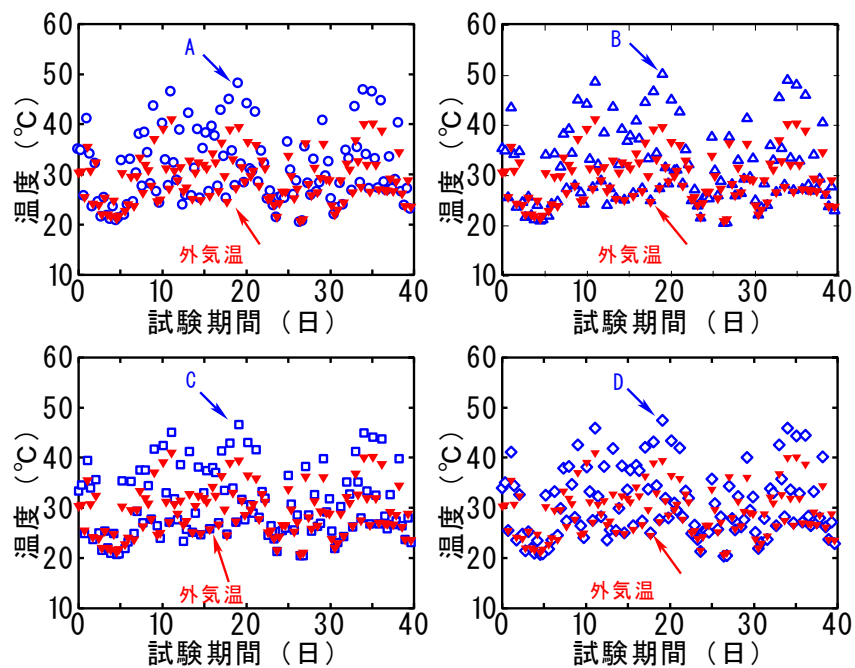
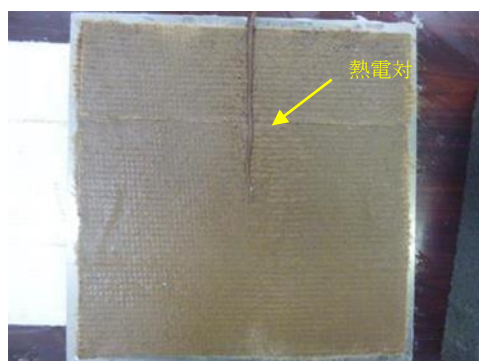


図 3.10 各試験体のカバー内の防食材温度経時間変化

試験終了後に各試験体を開放し、防食材表面を目視調査した結果を写真3.7に示す。

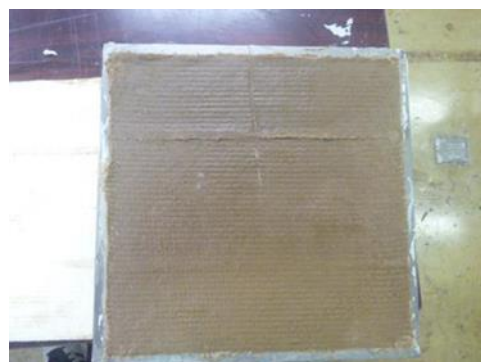
試験体Bの表面の一部に油溜りのような液体が観察されたが、その他の試験体では防食材表面に大きな変化は認められなかった。



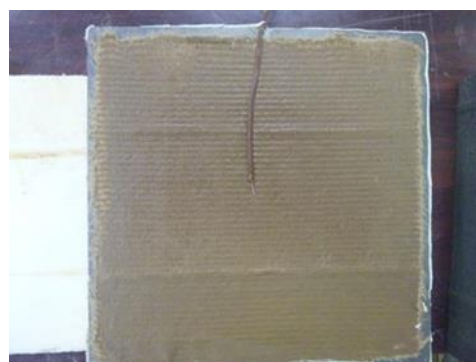
(a) 試験体 A



(b) 試験体 B



(c) 試験体 C



(d) 試験体 D

写真3.7 試験終了後の防食材表面目視調査結果

3.3.3.2 高温時における防食材の流出検討結果

50±2℃の恒温槽内に設置し、6日間の試験が終了した後のロール状試験体と四角形状試験体および25℃の室内に30日間設置した四角形状試験体の目視調査結果を写真3.8に示す。また、試験終了後に実施した試験体の質量減測定結果を図3.11に示す。

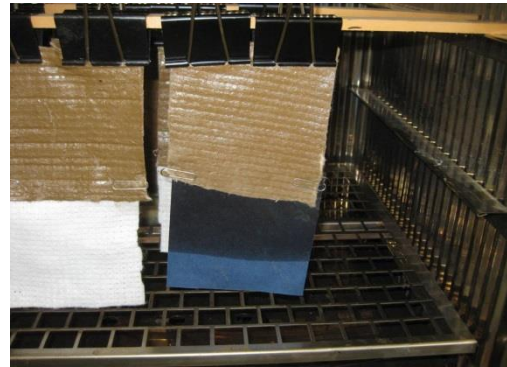
50±2℃の恒温槽内に設置した試験体は、ロール状試験体と四角形状試験体の両方で、下方に油分が流出していることが確認された。一方、25℃の室内に30日間設置された試験体は、下方への油分流出は認められなかった。

質量減は、50±2℃の恒温槽内のロール状試験体の減量が著しく大きかった。四角形状試験体の50±2℃の恒温槽内と25℃の比較では、試験期間がより長期間である25℃の試験体の減量は小さかったことから、減量には温度の影響が大きく関与することが分かった。

以上の結果から、垂直方向へ試験体を設置し、温度が50℃付近に上昇することで油分が下方へ流動する可能性があることが確認された。



(a) ロール状試験体 (50±2°C)



(b) 四角形状試験体 (50±2°C)



(c) 四角形状試験体 (25°C)

写真3.8 試験終了後の試験体目視調査結果

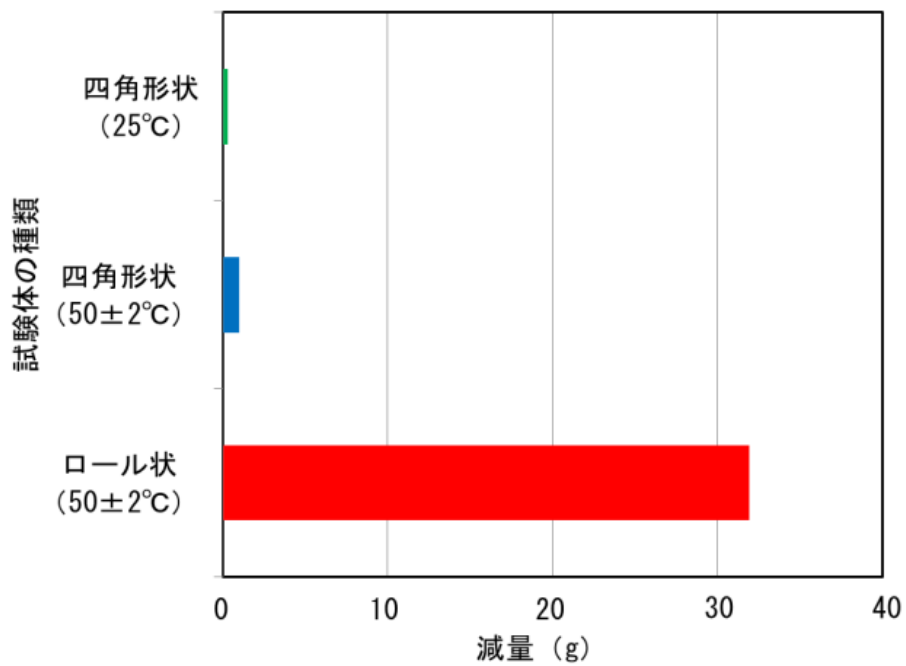


図3.11 試験終了後における試験体の質量減測定結果

3.3.3.3 欠陥率測定結果

図3.12に欠陥率算出に用いた光透過写真および欠陥率測定結果を示す。

未使用品においても0.16%の欠陥率があった。試験体を採取した部位が異なるため一概には言えないが、暴露年数が増加しても欠陥率が増加する傾向は認められなかった。

19年暴露試験体の飛沫帯と干満帯とでは、飛沫帯が8.0%であり干満帯0.6%より10倍以上欠陥率が大きかった。19年暴露試験体においては、欠陥率が最大であった飛沫帯の油分残存率が減少し、欠陥率が小さい干満帯の油分残存率が増加する傾向が認められ、この結果は、「3.2 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」の表3.3と一致した。

30年暴露試験体の海水中の欠陥率は1.38%であり、すべての試験体中で2番目に大きい欠陥率となったが、欠陥率が最大であった19年暴露試験体の飛沫帯と比較するとその値は1/6程度であった。

すべての試験体において、欠陥部分は防食材が含浸しにくい不織布の縫い目部分に多く見られる傾向があった。また、「3.2 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」の写真3.4の飛沫帯および干満帯の目視調査結果と本欠陥率算出結果の関係から、欠陥率が大きくなるほど鋼材腐食を生じる可能性が高いことが示唆された。



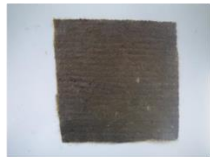

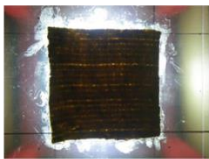
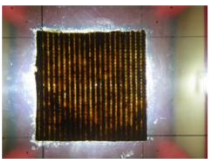
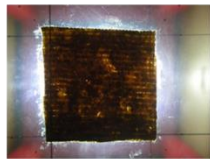
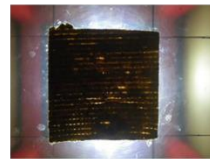




	未使用品	19年暴露試験体 (飛沫帯)	19年暴露試験体 (干満帯)	30年暴露試験体 (海水中)
試験体写真				
光透過時の写真				
光透過の 画像処理				
欠陥率算出結果	0.16%	8.0%	0.6%	1.38%

図3.12 欠陥率測定結果

3.3.3.4 防食効果確認試験

「3.2 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」の結果および上述の室内試験結果と鋼材腐食との関係性を評価するため、防食効果の確認試験を実施した。

① 防食材の劣化判定試験

欠陥率測定結果から、防食材が部分的に欠落して欠陥部を生じている可能性が高くなり、欠陥部を起点として鋼材腐食を生じている可能性が示唆された。しかし、防食材を通して水と酸素が鋼材表面に達する可能性は否定できていないため、防食材の劣化判定試験を実施した。

欠陥率測定を実施した結果、欠陥率が8.0%と試験体中で最大であった19年暴露試験体(飛沫帯)の表面を十分に均すことで欠陥部の無い防食材とした。裏面をエポキシ樹脂で絶縁被覆した70×150×1.2mmの鋼板上(SS400)に欠陥を無くした防食材を設置し、防食材の端部を絶縁被覆することで試験体とした。試験は、槽内温度35℃、5%NaCl溶液を常時噴霧する塩水噴霧試験(スガ試験機製CYP-90)を実施し、試験期間は7日間とした。

試験期間を通して実施した目視調査結果を写真3.9に示す。実環境下において腐食を生じていた飛沫帯から回収した試験体(19年暴露試験体)を用いたが、塩水噴霧試験によって飛沫帯を模擬した条件下においても鋼材の腐食に起因する錆汁等は観察されなかった。

この結果から、試験体自体が水と酸素を透過させ、鋼材が腐食するような劣化は生じていないことが明らかとなった。

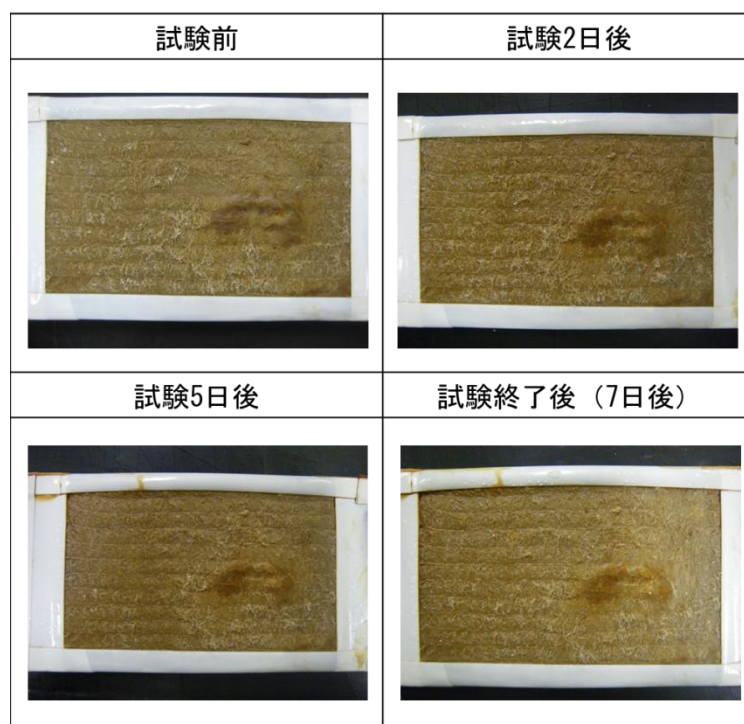


写真 3.9 塩水噴霧試験実施時の目視調査結果

②欠陥率と防食効果の確認試験

防食材の劣化判定試験結果から、防食材自体が水や酸素を透過するような劣化を生じていないことが分かった。そこで、欠陥率と鋼材の腐食との関係性を確認するため、欠陥率測定結果（図 3.12）をもとに未使用品の防食材を用いて模擬の欠陥を有する試験体を作製し、欠陥率と鋼材腐食との関係性を評価した。

裏面をエポキシ樹脂で絶縁被覆した 70×150×1.2mm の鋼板上（SS400）に欠陥部を作製した未使用品防食材を設置し試験体とした。

試験体種類と試験項目一覧を表 3.20 に示す。

試験は、25℃の天然海水（八丈島沖）浸漬試験および槽内温度 35℃、5%NaCl 溶液を常時噴霧する塩水噴霧試験（スガ試験機製 CYP-90）を 30 日間行った。また、試験時の腐食速度を経時的に評価するため、交流インピーダンス測定（北斗電工製ポテンショ/ガルバノスタット、HA-501G、北斗電工製ファンクションジェネレーターHB-105、NF 回路設計ブロック製 FRA S-5720B）を行った。図 3.13 に試験体概略図と測定装置図を示す。上端部にリード線を設置した 70×150×1.2mm の鋼板（SS400）の中央部に 40×100mm となるような供試面を作製し、周囲および裏面をエポキシ樹脂で絶縁被覆した。供試面の表面に欠陥部を作製した未使用品防食材を設置した。供試面と同形状の開口部を有する PVC 製治具を PVC 製ボルト・ナットで固定し、周囲から水分の浸入を防ぐ形状の試験体とした。測定は 3 電極式で行い、印加電圧は±10mV 正弦波、周波数範囲は 1mHz～10kHz とした。測定用溶液は天然海水を用い、照合電極には内部溶液が飽和 KCl の銀/塩化銀電極（SSE）を用いた。

表3.20 試験体と試験項目一覧

試験体名	試験項目			
	目視調査	海水浸漬	塩水噴霧	交流インピーダンス
欠陥率0.16% (未使用品)	7日間	30日間	30日間	30日間
欠陥率0.6%				
欠陥率1.38%				
欠陥率8.0%				

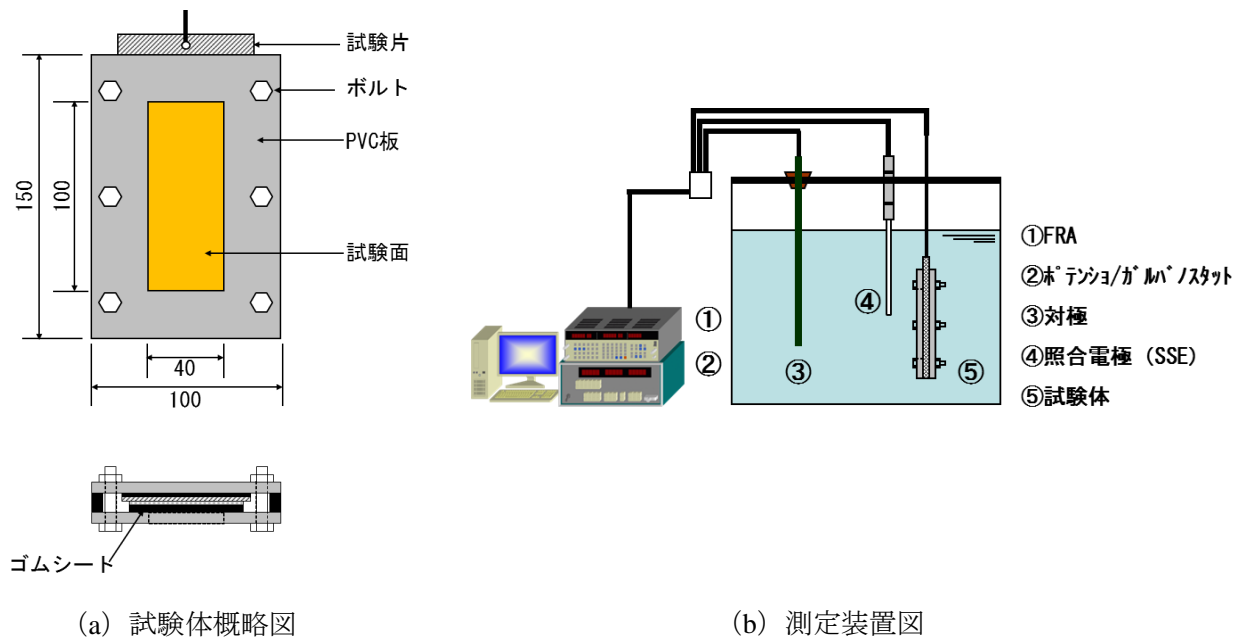


図3.13 交流インピーダンス測定時の試験体概略図と測定装置図

海水浸漬試験と塩水噴霧試験における7日目までの目視調査結果を写真3.10と写真3.11にそれぞれ示す。また、図3.14と図3.15には、海水浸漬試験と塩水噴霧試験における交流インピーダンス測定結果をそれぞれ示す。

写真3.10に示した海水浸漬試験の目視調査結果では、7日目までは鋼材腐食は認められなかった。欠陥率が8.0%、試験期間7日目の試験体には一部腐食発生が認められたが、これは目視調査を実施する際に試験槽から試験体を一度引上げた時に、欠陥部を通して水の出入りが生じ、鋼材表面に溶存酸素が到達したためと考えられる。海水浸漬のような没水環境では、欠陥率が8.0%であっても防食材が溶存酸素の拡散障壁となり、鋼材が腐食する可能性は小さい可能性が高いことが分かった。

写真3.11に示した塩水噴霧試験の目視観察結果では、欠陥率が1.38%と8.0%の試験体で1日経過後に欠陥部の周囲に鋼材腐食が確認された。欠陥率が0.6%と非常に小さい試験体においても2日間経過した時点で鋼材腐食が確認された。これは、没水環境である海水浸漬試験とは異なり、塩水噴霧試験は噴霧状の塩水と試験槽内の酸素が試験体の欠陥部を通して常時鋼材表面に到達していたためと考えられる。





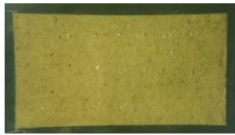





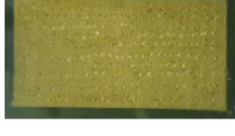
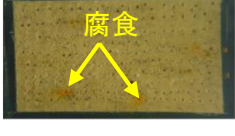
欠陥率	試験1日後	試験2日後	試験7日後
0.16% (未使用品)			
0.6%			
1.38%			
8.0%			

写真3.10 欠陥部を有する試験体を用いた海水浸漬試験時の目視調査結果


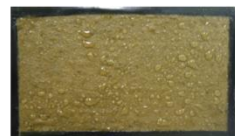


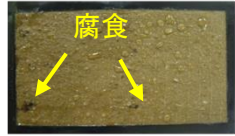
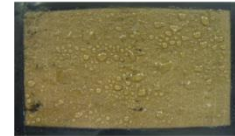






欠陥率	試験1日後	試験2日後	試験7日後
0.16% (未使用品)			
0.6%			
1.38%			
8.0%			

写真3.11 欠陥部を有する試験体を用いた塩水噴霧試験時の目視調査結果

図3.14に本測定系の等価回路を示す。

一般的に水溶液中のインピーダンスは単純な等価回路で表すことが可能であり，高周波数領域は溶液抵抗のインピーダンス，低周波数領域は金属の腐食抵抗に相当するものとして扱われる．本測定に用いた試験体（防食材）は，油系の材料であるため抵抗が非常に高いと考えられる．

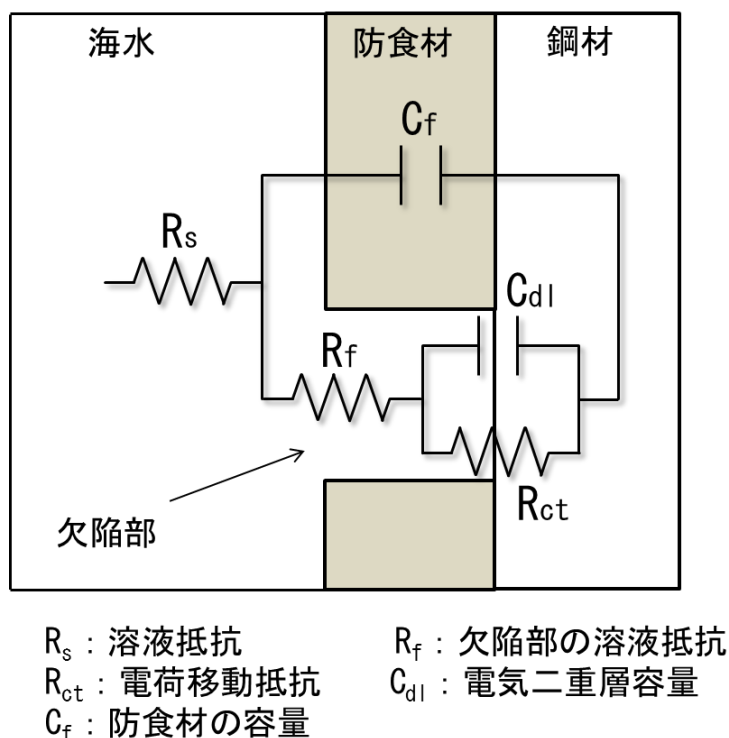


図3.14 本測定における等価回路

図3.15に示した海水浸漬試験時のインピーダンスは，浸漬初期から7日後までは減少傾向にあったが，30日後は7日後と比較して大きな変化は認められなかった．欠陥率別に比較しても大きな差はなかった．

図3.16に示した塩水噴霧試験時における試験開始初期のインピーダンスは，欠陥率が大きくなるにつれ減少傾向にあった．海水浸漬試験時とは異なり，欠陥率が0.16%を除くすべての試験体において，試験期間が増加するにつれインピーダンスが減少した．

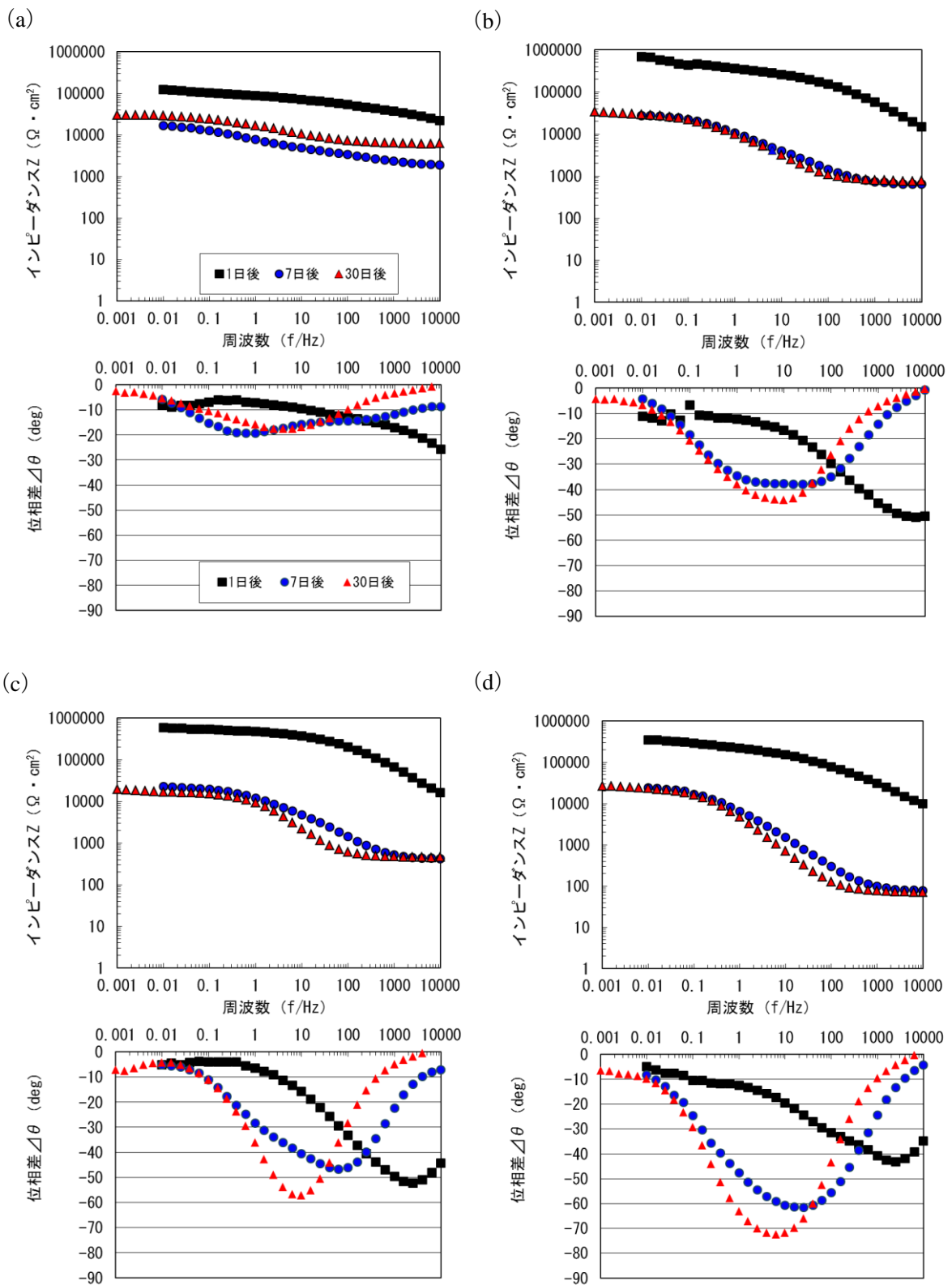


図3.15 海水浸漬試験時における交流インピーダンス測定の経時変化
 ((a) 欠陥率0.16% (b) 欠陥率0.6% (c) 欠陥率1.38% (d) 欠陥率8.0%)

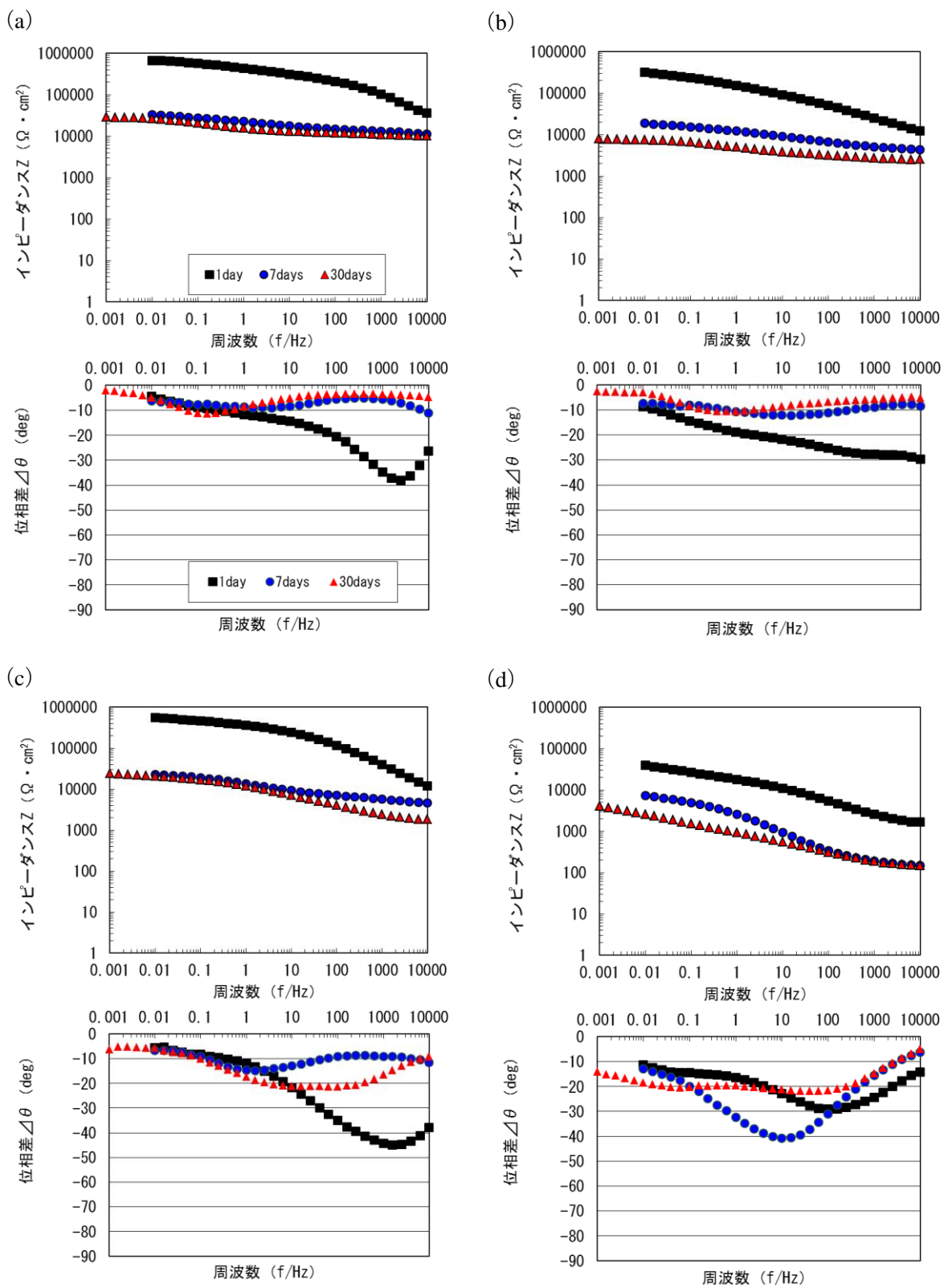


図3.16 塩水噴霧試験時における交流インピーダンス測定の経時変化
 (a) 欠陥率0.16% (b) 欠陥率0.6% (c) 欠陥率1.38% (d) 欠陥率8.0%

海水浸漬試験の結果と塩水噴霧試験時の結果から得られたデータをより詳細に比較するため、試験経過時間に伴う10mHzのインピーダンスの絶対値評価を行った。評価結果を図3.17に示す。

海水浸漬試験と塩水噴霧試験の両試験結果とも試験開始7日後までは $|Z_{10mHz}|$ インピーダンスは著しく低下した。これは、試験体の欠陥部における溶液抵抗の低下を示し、一部吸水したためと考えられる。この吸水は、防食材が含浸しにくい不織布の縫い目部分において、成分が欠落することによって生じる欠陥部を起点（図3.12）としていると推察される。

海水浸漬試験の $|Z_{10mHz}|$ インピーダンスは、試験7日後以降は欠陥率とは無関係に定常化していた。鋼材の防食指標である腐食速度 0.01mm/y 以下（ $|Z_{10mHz}|=26\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ）として考えた場合、欠陥率が8.0%であっても鋼材の腐食速度は非常に小さいと判断される。この結果は、水の出入りが無い没水環境下においては、8.0%程度の欠陥率が存在しても防食材が溶存酸素の拡散障壁となり鋼材は腐食しないことを示す。

塩水噴霧試験では、海水浸漬試験とは異なり、試験30日後も欠陥率の大きい試験体の $|Z_{10mHz}|$ インピーダンスは低下傾向にあった。欠陥率1.38%の試験体は、30日後に $|Z_{10mHz}|$ インピーダンスの上昇傾向が認められるが、これは試験体に含まれる防錆剤が鋼材表面に皮膜を形成したためと考えられる。 $|Z_{10mHz}|=26\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ で比較した場合、0.6%の欠陥率であっても鋼材の腐食速度は大きいことを示しており、これは、塩水噴霧のような水や酸素の出入りが生じる環境下において、鋼材は腐食する可能性が高いことを示す。

これらの結果より、防食材自体が劣化していない未使用品を使用することで欠陥率と鋼材腐食の関係が明確となり、その関係は試験環境条件によって変化することが分かった。

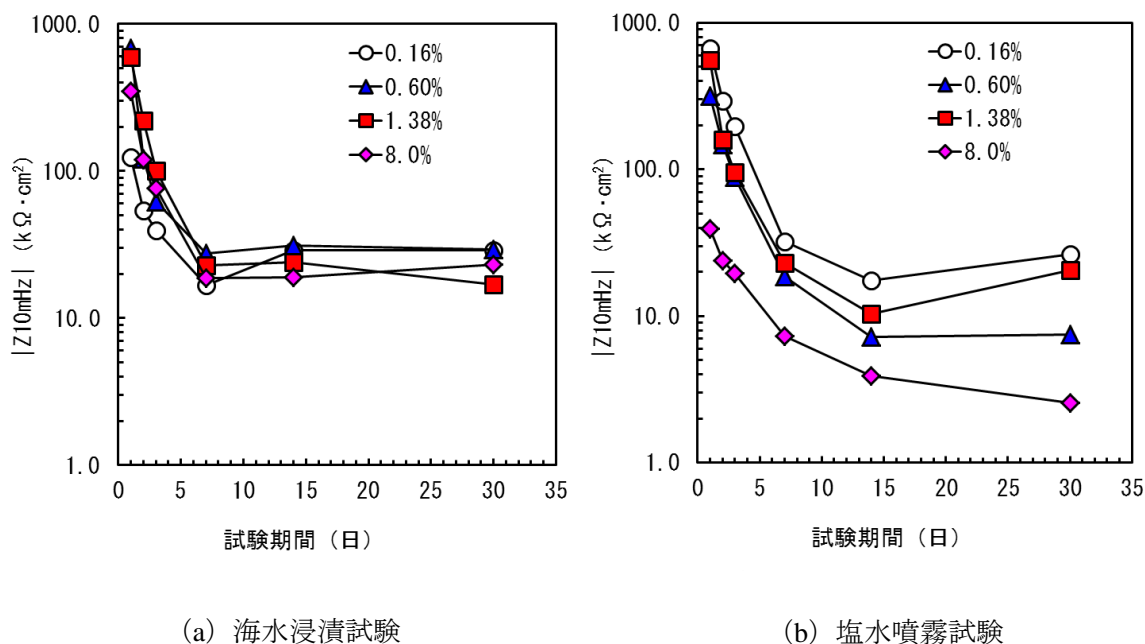


図3.17 海水浸漬試験と塩水噴霧試験の10mHzのインピーダンスの絶対値評価結果

3.3.3.5 実環境下暴露材の結果を反映した室内試験結果のまとめ

実環境下暴露試験材の試験結果を反映し、室内試験で各種検討した結果から得られた知見を以下にまとめる。

- (1) ペトロラタム被覆防食工法で使用される保護カバー内の防食材温度の経時変化を調べた結果、防食材の温度は 50℃付近まで上昇することが分かった。また、カバー材質が FRP 製や金属製に変化しても防食材の温度に差は認められず、緩衝材として使用される発泡ポリエチレンシートには断熱効果がないことが分かった。
- (2) 高温時における防食材の流動・流出の影響を調べるため、50±2℃の恒温槽内に試験体を設置した結果、ロールテープ状試験体と四角形状試験体の両方で、下方に油分が流出していることが確認された。一方、25℃の室内に30日間設置された試験体は、下方への油分流出は認められなかった。四角形状試験体を50±2℃の恒温槽内にした質量減と25℃の室内に設置した四角形状試験体の質量減比較では、試験期間がより長期間である25℃の試験体の減量は小さかったことから、減量には温度の影響が大きく関与することが分かった。また、垂直方向へ試験体を設置し、温度が50℃付近に上昇することで油分が下方へ流動する可能性があることが確認された。
- (3) 欠陥率測定の結果、未使用品においても0.16%の欠陥率があり、防食材の暴露年数が増加しても欠陥率が増加する傾向は認められなかった。19年暴露試験体においては、欠陥率が最大であった飛沫帯の油分残存率が減少し、欠陥率が小さい干満帯の油分残存率が増加する傾向が認められ、この結果は、「3.2 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」の表3.3と一致した。すべての試験体において、欠陥部分は防食材が含浸しにくい不織布の縫い目部分に多く見られる傾向があった。実環境下暴露材を回収した19年暴露試験体の飛沫帯および干満帯の目視調査結果（写真3.4）と本欠陥率算出結果の関係から、欠陥率が大きくなるほど鋼材腐食を生じる可能性が高いことが示唆された。
- (4) 欠陥部を生じていた防食材を十分に均し、欠陥部をなくした状態の防食材は、鋼材の防食が可能であった。
- (5) 欠陥部を作製した模擬試験体の海水浸漬試験および塩水噴霧試験結果から、水の出入りが無い没水環境下においては、8.0%程度の欠陥率が存在しても防食材が溶存酸素の拡散障壁となり鋼材は腐食しないことが分かった。一方、水や酸素の出入りが生じる環境下においては、0.6%といった非常に小さい欠陥率であっても鋼材が腐食する可能性が高いことが分かった。

3.4 第3章のまとめ

第3章では、実環境下暴露材の劣化評価と実環境下暴露材の結果を反映した室内試験により防食材の劣化機構の検討を行った。

実環境下に暴露された防食材は、太平洋や瀬戸内海、大阪湾など試験体の設置港湾環境や海側、陸側などの方向別に関係なく劣化することが分かった。その劣化は、酸化劣化による低分子量化が主体であり、暴露年数が増加するにつれて劣化が進行しており、25年暴露された防食材の劣化度は大きかった。また、防食材の酸化劣化は温度による影響が大きいと考えられ、実環境下では直射日光の影響を受けやすい飛沫帯にその影響が表れやすいと考えられる。実環境下暴露材の劣化評価結果と実環境下暴露材の結果を反映した室内試験結果から明らかとなった防食材の劣化と鋼材腐食との関係図を設置環境別に下記に示す。

【飛沫帯】

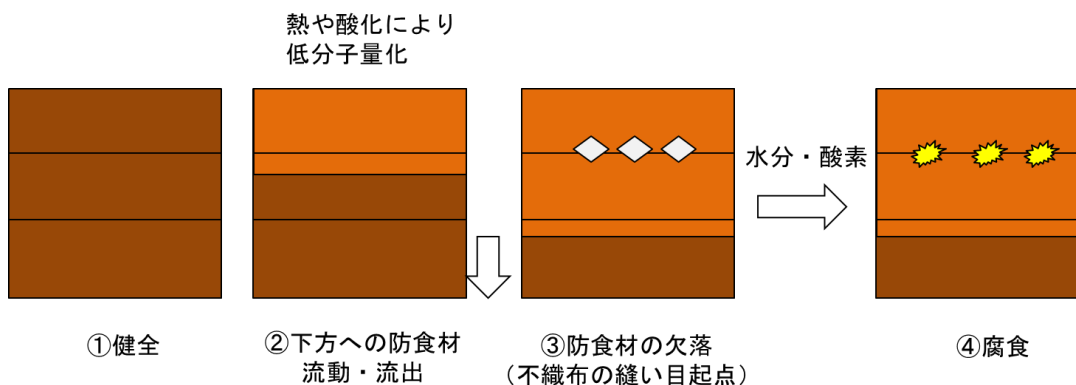
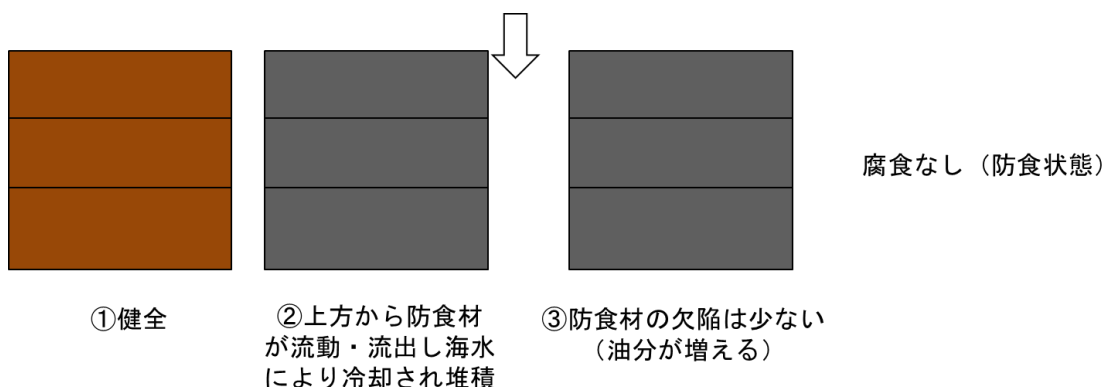


写真 3.12 に「3.3.2.2 高温時における防食材の流出検討」の試験条件で四角形試験体を $50 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温槽内に 30 日間設置した時の結果を示す。防食材は不織布の縫い目に沿って流動していることが確認された。このことは、不織布の縫い目を起点として防食材に物理的な欠陥を生じる可能性があることを意味する。飛沫帯は波浪による水分や気中の酸素といった腐食因子が非常に多く、上述のように防食材に生じた欠陥部にこれらの腐食因子が到達することで鋼材が腐食する。また、分析結果より、劣化した防食材はカルボニル基を生じていることから、分子鎖に親水性を持つようになり、鋼材表面へ水分を供給しやすくなる原因となっている。



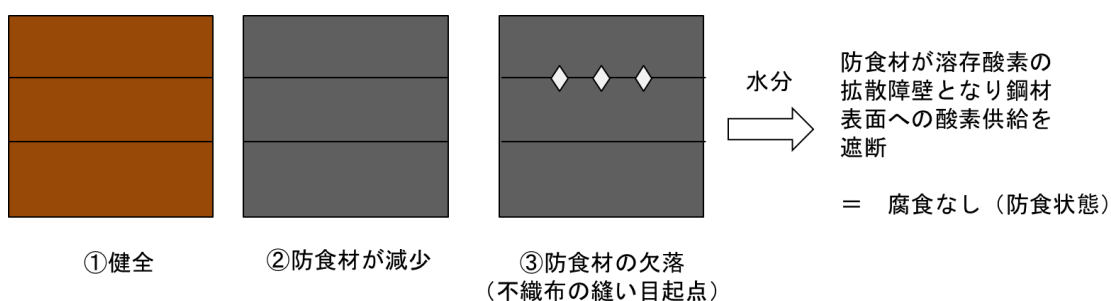
写真3.12 不織布の縫い目に沿った防食材の流動現象

【干満帯】



干満帯は、暴露年数が増加するにつれ、防食材の劣化度は上昇する傾向があるが、その劣化により、防食材が水分や酸素を透過させる劣化ではないことが明らかとなった。経年劣化や温度の影響を受け、飛沫帯から下方の干満帯へ流動・流出した防食材は、海水により冷却され干満帯部に堆積する（油分残存率の増加）。欠陥率測定結果からも明らかとなったが、防食材が増加するため欠陥部は少なくなり、腐食因子が鋼材表面に到達できないため（酸欠状態）、鋼材は腐食せず防食状態を保つ。

【海水中】



海水中は、干満帯と同様に暴露年数が増加するにつれ、防食材の劣化度は上昇する傾向がある。油分残存率測定結果や欠陥率測定結果からも明らかとなったが、防食材が減少し欠陥部を生じるようになる。海水中は常時水分が存在するため腐食環境となるが、防食材が溶存酸素の拡散障壁となり、鋼材表面に溶存酸素が到達できず鋼材は腐食しないことが劣化を模擬した試験体を用いた室内試験の交流インピーダンス測定結果から明らかとなった。

3.5 参考文献

- 1) 山路徹，与那嶺一秀，審良善和，阿部正美，原田典佳，田中隆太，角野隆，香田一哉，金杉賢，後藤宏明，松田英樹，江口宏幸，松井良典，岸慶一郎，久保田一男，永尾直也，星野雅彦，川瀬義行，小泉文人，小林裕，増田和広，吉川幸雄，中村聡志：長期海洋暴露試験に基づく鋼管杭の防食工法の耐久性評価に関する研究（30年経過時の報告），港湾空港技術研究所資料，No.1324，2016
- 2) 一般財団法人日本規格協会：JIS Z 1902 ペโตรラタム系防食テープ，pp.1-14，2009
- 3) 防食・補修研究会：港湾鋼構造物 新しい防食工法・補修工法・維持管理実務ハンドブック付録編，pp.61-62，2013

第4章 ペトロラタム被覆防食工法用FRPの劣化機構

4.1 序

ペトラタム被覆防食工法の主材料として用いられるFRPは、陸上施設の屋根や貯水タンク、自動車や航空機、家庭用浴槽といったように広く知れ渡った材料の1つである。FRPの歴史は古く、機械的性質が低下することでその機能を失うことは多くの研究で知られている^{1)~3)}が、港湾環境下におけるペトラタム被覆防食工法に使用されるFRPについて詳細に調査した研究は無い。これは、FRPの主要材料であるガラス繊維やマトリックス樹脂の材料や構成が貯水タンクや屋根材として陸上環境で使用されるFRPとは異なることが理由の1つと考えられる。また、社会資本全体から考えると防食に関わる市場は小さく、ペトラタム被覆防食工法に使用されるFRPの強度劣化や破損が人命に影響を与えた事例がなかったこともその理由である。

港湾環境では船舶などにFRPが使用される例は多いが、鋼材の防食用に特化した例は認知度が低く、施工実績の評価が主となり、研究対象になっていなかったこともその理由と考えられる。さらに、現在の維持管理では、FRPの目視調査に頼り、適切な劣化評価が行われているとは言い難い。第4章では、FRPの一般的な劣化要因と言われる紫外線劣化などの調査・分析結果が乏しい港湾環境下のペトラタム被覆防食工法の保護カバーに使用されるFRPに焦点を当て、劣化機構および耐久性についての検討を行った。



写真 4.1 ペトラタム被覆防食工法の主材料として用いられているFRP
(写真中の青い保護カバーがFRP)

4.2 試験

実環境下に暴露された FRP と室内における各種試験結果とを比較することで、その劣化機構や耐久性が明らかになると考え、太平洋沿岸の鋼管杭に 19 年間暴露されていたペトロラタム系被覆防食工法用の FRP を飛沫帯，干満帯，海水中の各部位から回収し試験体とした。室内試験は，実環境下における劣化を模擬した各種試験を実施し，実環境下暴露材と比較することでその劣化の機構を検討した。

①実環境下暴露材についての劣化機構の検討

②実環境下暴露材の結果を反映した室内試験

4.2.1 実環境下暴露材についての劣化機構の検討

4.2.1.1 序

現在の維持管理手法は，FRP の目視調査を主体とし，大きな破損や脱落が認められない場合は概ね健全と評価されている。また，目視調査は表面のみの評価であるため，強度値や耐久性までの判断は困難であり，十分な検討がなされていない。既往の研究⁴⁾、⁵⁾においても，目視上の異常がない場合は概ね健全であると判断しているが，一般的には長期にわたり暴露された材料は何かしらの変化を生じている可能性が高いと考えられる。そこで，実環境下に暴露された防食材を飛沫帯，干満帯，海水中といった各部位ごとに回収し，評価することで劣化機構についての検討を行った。

4.2.1.2 試験材料

太平洋沿岸の鋼管杭に 19 年間暴露されていたペトロラタム系被覆防食工法用の FRP を飛沫帯，干満帯，海水中の各部位から回収し試験体とした。表 4.1 に回収した試験体の詳細を示す。また，19 年暴露試験体の回収状況を写真 4.2 に示した。

表 4.1 実環境下から回収した試験体の暴露年数と回収位置

試験体名	暴露環境	回収位置
19年暴露試験体	太平洋沿岸	飛沫帯，干満帯，海水中



(a) 干満帯の回収状況



(b) 海水中の回収状況

写真4.2 19年暴露試験体の回収状況

4.2.1.3 試験方法

(1) 回収したFRPの目視調査

実環境下から回収した試験体表面の目視調査を行った。調査は、未使用品と比較することで実施し、目視上変化があった場合にその内容を記録した。

(2) 不飽和ポリエステル樹脂の原材料ポリマーの定性

FRPの主材料の1つであるガラス繊維は、使用材料と構成は19年前と同等品であることが分かっている。しかし、実環境下で19年暴露されていた試験体に使用されているポリマーと未使用品とは、20年程度の時間的差が生じており、使用材料の履歴が不明な点もあり、ポリマー種類が異なる可能性がある。以降の検討をする際にポリマーの原材料が異なると評価が困難となる可能性があったため、未使用品と19年暴露試験体（飛沫帯）について以下の試験方法、試験装置でポリマー定性分析を行った。

試験方法

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計（PGC/MS）法

GC/MS条件

測定装置：Agilent Technologies製7890B, 5977A inert

カラム：Agilent Technologies製J&WDB-5ms 長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 μ m

カラム温度：60 $^{\circ}$ C(2min)—(20 $^{\circ}$ C/min)→300 $^{\circ}$ C(20min)

注入口温度：300 $^{\circ}$ C

トランスファーライン温度：300 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：He

注入法：スプリット

イオン化法：EI（電子イオン化）法（70eV）

測定モード：SCAN

スキャンレンジ：m/z=29～1050

パイロライザー条件

測定装置：フロンティア・ラボ製 マルチショットパイロライザーEGA/PY-3030D

加熱温度：550℃

調製：主鎖の加水分解およびメチルエステル化を行うため、TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）メタノール溶液を添加した状態でも測定した。

試験体：未使用品，19年暴露試験体（飛沫帯）

(3) 硬度測定

ゴムを代表とする高分子材料は，一般的に劣化を生じると硬度が高くなる傾向にある⁹⁾。FRPも高分子材料であるため，劣化状態を定量的に判断する手法の1つとして硬度測定を行った。写真4.3に硬度測定器を示す。測定器には，スプリング式硬度計（榊上島製作所製HD-104N）を用い，JIS K 7212に準じてデュロメーター硬さ（ショアD）を測定した。測定は，70×150mmのFRP表面に対して無作為に5点測定し，その平均値を未使用品と比較することで硬度を評価した。



写真4.3 硬度測定器

(4) 機械的強度測定

設置環境や経年による強度変化を調べるため，引張強度測定と曲げ強度測定を実施した。それぞれの試験状況を写真4.5に示す。

引張強度測定は，JIS K 7164：2005 に準じ，試験体をポータブルバンドソーBSW-20（榊リョーフ製）を用いて25×150mmに切出した。曲げ強度測定は，JIS K 7017：1999 に準じ，試験体を15×60mmに切出した。試験体数はそれぞれの試験で5体とした。強度試験機には精密万能試験機AG-IS 20kN（榊島津製作所製）を用いた。



(a) 引張強度測定



(b) 曲げ強度測定

写真4.4 機械的強度測定の実施状況

(4) 熱機械分析 (TMA分析) によるガラス転移温度測定

高分子材料は劣化に伴う分解，架橋反応によりポリマー分子鎖の運動性が変化することに伴い，ガラス転移温度が変化する．そこで，TMA法により試験体表面および内部のガラス転移温度を測定し，変化の状態を調べた．

試験体内部の測定は，表面より深さ方向へ1mm乾式研磨を行うことで内部試験面とした．

図4.2に測定装置概略図を示す．測定装置にはSTAR[®] システム TMA/SDTA841[°] (メトラー・トレド製) を用い，昇温速度10°C/min，荷重20mN，窒素雰囲気下 (50mL/min) の条件とした．温度変化にともなう変位を測定することでガラス転移温度とした．試験は，同一の試験体を2回測定し，その平均値で比較した．

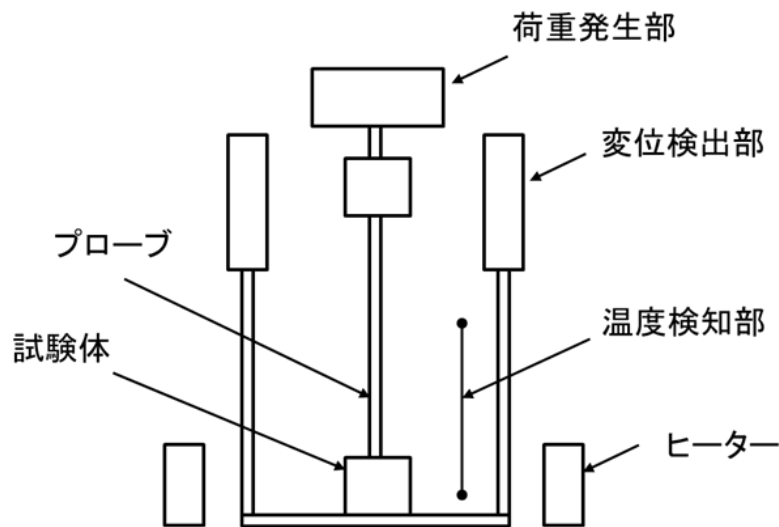


図4.1 熱機械分析装置概略図

(5) 顕微鏡FT-IR分析

経年劣化や設置環境別の変化を調べるため、試験体表面および内部を以下の試験条件、試験装置を用いて顕微鏡FT-IR（顕微ATR法）で分析した。試験体内部は、表面より深さ方向へ1mm乾式研磨を行うことで内部試験面とした。

試験方法

測定条件

測定装置：Agilent Technologies製Varian670/610-IR

分解能：8.0cm⁻¹

スキャン回数：256回

測定方法：顕微ATR法

測定試験体：未使用品，19年暴露試験体（飛沫帯，干満帯，海水中）

(6) SEM-EDXによる面分析

試験体は長期間海洋環境下に暴露されていたことから、劣化を生じ海水が浸入している可能性が考えられる。そこで、FRP中への海水の浸入の有無を調べるため、以下の試験条件、試験装置を使用し、SEM-EDXによる断面の元素分析を行った。分析箇所は、海水に接するFRP表面付近について実施し、比較試験体として未使用品についても分析を行った。また、海水中には塩化ナトリウムが多く含まれ、Na（ナトリウム）はガラス繊維にも含まれるため、Cl（塩素）を測定対象元素として断面のマッピングを行った。

測定方法

前処理

切削により切り出した断面を紙やすりにより研磨した。

測定条件

測定装置：日本電子製JSM-5610LV，JED-2300

加速電圧：15kV

観察倍率：500倍

測定元素：5B~92U

調製：ゴールドスパッタリング

試験体：未使用品，19年暴露試験体（飛沫帯，干満帯，海水中）

4.2.2 試験結果および考察

4.2.2.1 試験体表面の目視調査結果

目視調査時の外観写真を写真4.5に示す。また、目視調査の結果を表4.2に示す。

未使用品は、青色光沢を保っていたが、19年暴露試験体は設置環境（飛沫帯、干満帯、海水中）によらず薄緑色から黄色を帯びる変化をしていた。特に、飛沫帯と干満帯の変化は顕著であり、海水中の色変化が少ないことを考慮すると、実環境下における直射日光の影響があったと考えられる。また、干満帯と海水中の試験体には海生生物と考えられる白色および茶色の付着物が認められた。

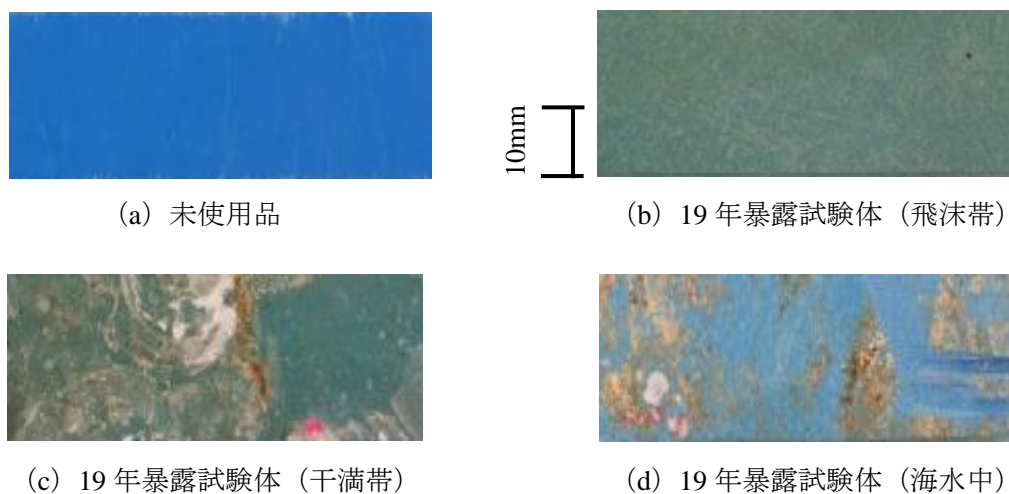


写真4.5 目視調査時の外観写真

表4.2 試験体表面の目視調査結果

試験体名	調査結果
未使用品	青色光沢を保っており、表面にはガラス繊維の露出等の異常は認められない。
19年暴露試験体（飛沫帯）	青色が黄色を帯びて薄緑色に変色したと考えられる。海洋生物等の付着物は認められない。
19年暴露試験体（干満帯）	青色が黄色を帯びて薄緑色に変色したと考えられる。海生生物と考えられる白色および茶色の付着物が多数認められる。
19年暴露試験体（海水中）	青色であるが、未使用品と比較すると黄色を帯びている。海生生物と考えられる白色および茶色の付着物が多数認められる。

4.2.2.2 不飽和ポリエステル樹脂の原材料ポリマーの定性結果

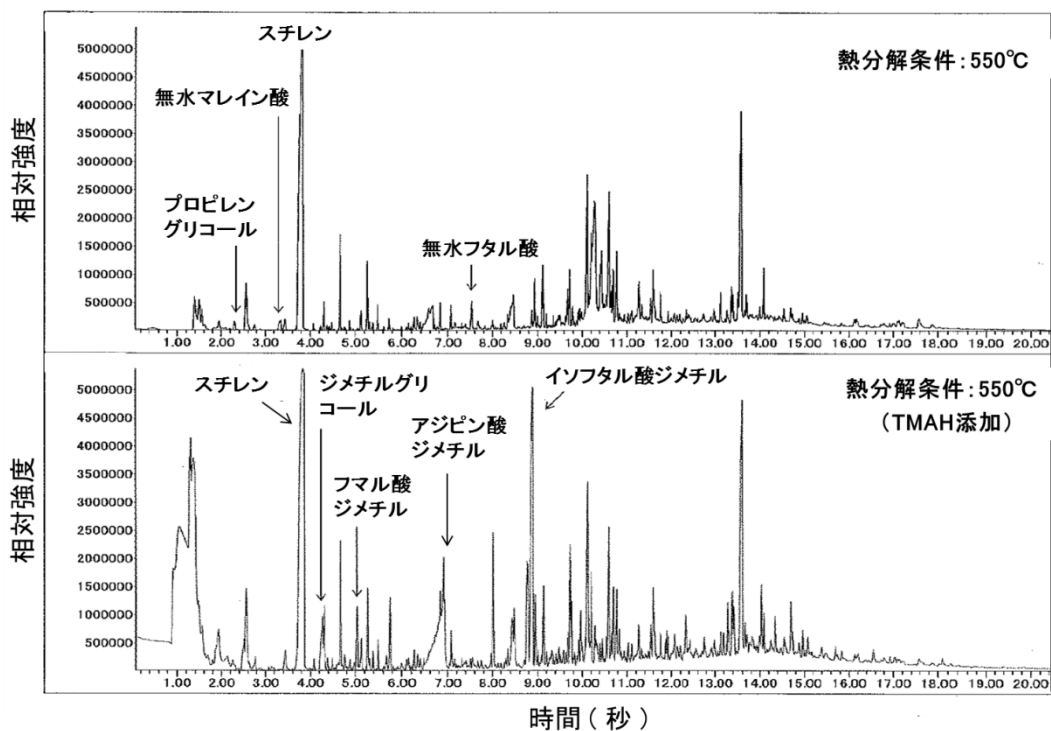
原材料ポリマーの定性結果を表4.3に示す。また、定性分析時に得られた測定チャートを図4.2に示す。

PGC/MS測定結果より、未使用品および19年暴露試験体（飛沫帯）のポリマーは、イソフタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、アジピン酸、エチレングリコール、プロピレングリコールを原料モノマーとする不飽和ポリエステル樹脂であり、共重合用ビニルモノマーとしてスチレンが用いられていることが明らかとなった。また、検出された成分比較の結果から、未使用品と19年暴露試験体に使用されている原材料モノマーは、同等品として考えることができることが分かった。

表4.3 PGC/MS測定による原材料モノマーの定性分析結果

試験体	熱分解条件	モノマー由来の検出成分
未使用品	550°C	<ul style="list-style-type: none"> ・プロピレングリコール ・無水マレイン酸 ・スチレン ・無水フタル酸
	550°C TMAH添加	<ul style="list-style-type: none"> ・スチレン ・ジメチルグリコール (エチレングリコールのメチル化物) ・フマル酸ジメチル (無水マレイン酸の異性化およびメチル化物) ・アジピン酸ジメチル (アジピン酸のメチル化物) ・イソフタル酸ジメチル (イソフタル酸のメチル化物)
19年暴露試験体 (飛沫帯)	550°C	<ul style="list-style-type: none"> ・プロピレングリコール ・無水マレイン酸 ・スチレン ・無水フタル酸
	550°C TMAH添加	<ul style="list-style-type: none"> ・プロピレングリコール ・スチレン ・ジメチルグリコール (エチレングリコールのメチル化物) ・フマル酸ジメチル (無水マレイン酸の異性化及びメチル化物) ・フタル酸ジメチル (フタル酸無水物のメチル化物) ・アジピン酸ジメチル (アジピン酸のメチル化物) ・イソフタル酸ジメチル (イソフタル酸のメチル化物)

(a) 未使用品



(b) 19年暴露試験体 (飛沫帯)

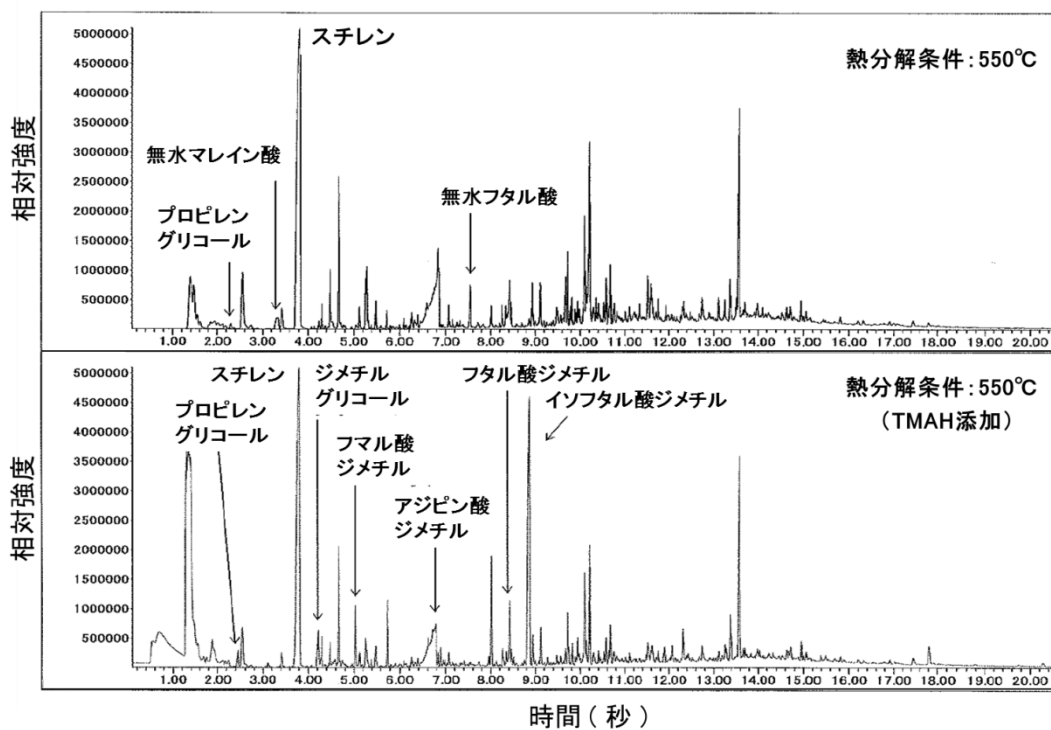


図4.2 PGC/MSによるポリマー定性分析結果 (分析チャート)

4.2.2.3 硬度測定結果

図4.3に硬度測定結果を示す。

未使用品と19年暴露試験体の硬度に大きな変化はなかった。また、設置環境別の硬度に差はなく、試験体間の測定値誤差も少なかった。目視調査の結果、試験体が黄変や薄緑に変化していたことから、化学的な何らかの変化を生じていることが考えられるが、本測定結果からは、未使用品と19年暴露試験体の硬度に変化は認められなかった。

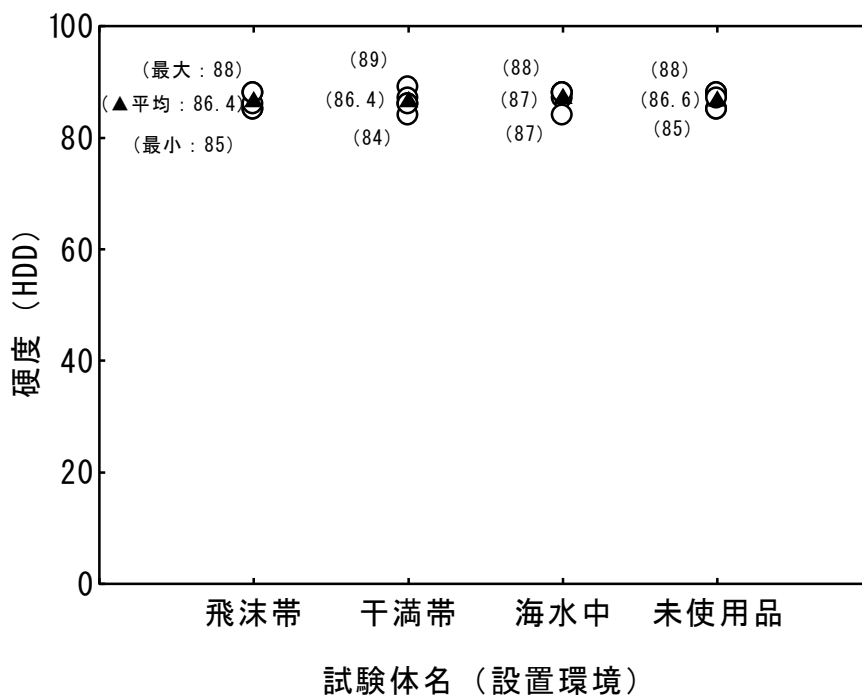


図4.3 硬度測定結果

4.2.2.4 機械的強度測定結果

図4.4に引張強度試験および曲げ強度測定結果を示す。未使用品は、19年前に作製した当時の試験体ではないが、モノマー分析から未使用品と19年暴露試験体は同等品と考えられるため、比較として測定しその結果を示した。

引張強度は、未使用品と比較して50%程度の強度低下を生じていた。設置環境別の比較では大きな変化は認められなかった。

曲げ強度は、未使用品強度と比較して40%程度の強度低下が認められた。設置環境別の比較では、飛沫帯と干満帯では大きな変化はなかったが、海水中における強度低下が大きく、未使用品と比較しても50%程度の強度低下があった。設置環境を考慮すると、海水中の試験体は、他の試験と比較して水を介する変化を生じ、強度低下を生じていることが考えられる。

目視調査では、飛沫帯および干満帯と比較して海水中は色調の変化程度が小さかったが、

強度値の比較では、海水中の変化が大きく目視による結果と強度低下は関係性が希薄であることが分かった。

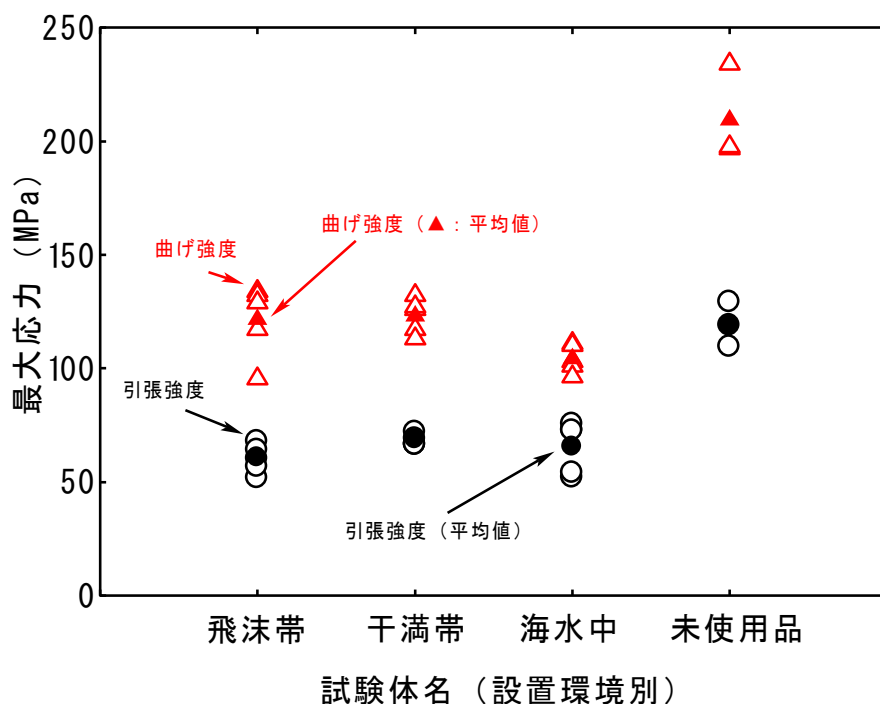


図4.4 引張強度および曲げ強度試験結果

4.2.2.5 熱機械分析 (TMA分析) によるガラス転移温度測定結果

図4.5にガラス転移点温度測定結果を示す。

19年暴露試験体表面のガラス転移温度は、飛沫帯、干満帯、海水中を比較すると飛沫帯が最も低かった。飛沫帯は、設置環境の中で直射日光等により最も熱や光の影響を受けやすいと考えられ、成形後から初期に進行すると推察される硬化剤の反応が進んだ後に、暴露環境下で架橋密度が低下するような構造変化を生じた可能性が考えられる。

内部のガラス転移温度は、干満帯で若干の違いは認められたが、表面と比較して大きな差はなかった。

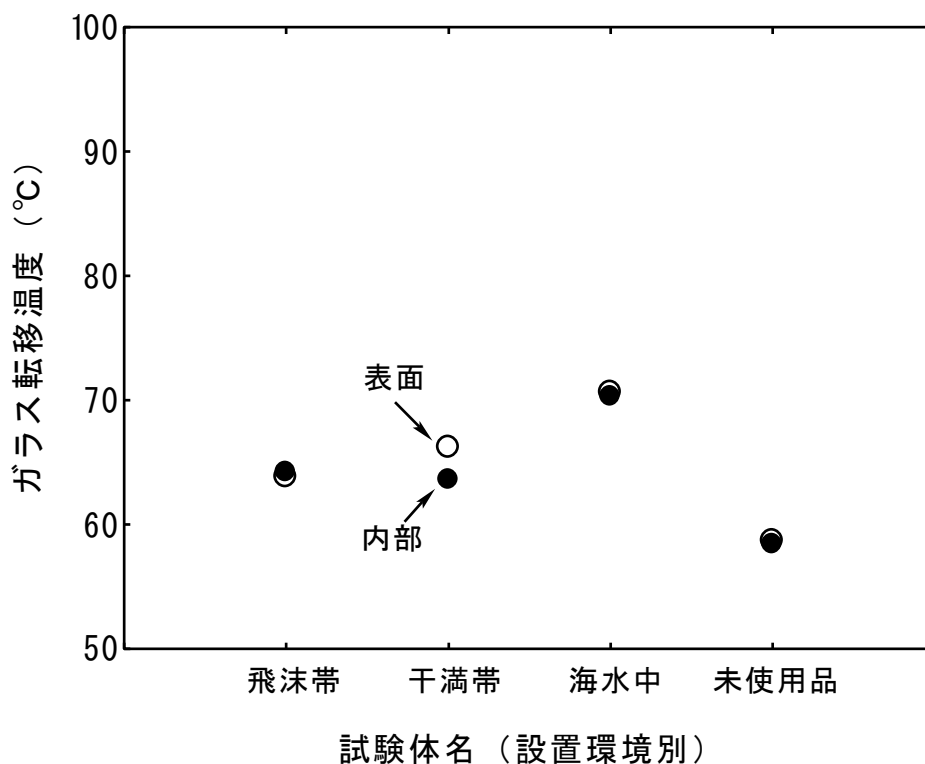


図4.5 ガラス転移温度測定結果

4.2.2.6 顕微鏡FT-IR分析結果

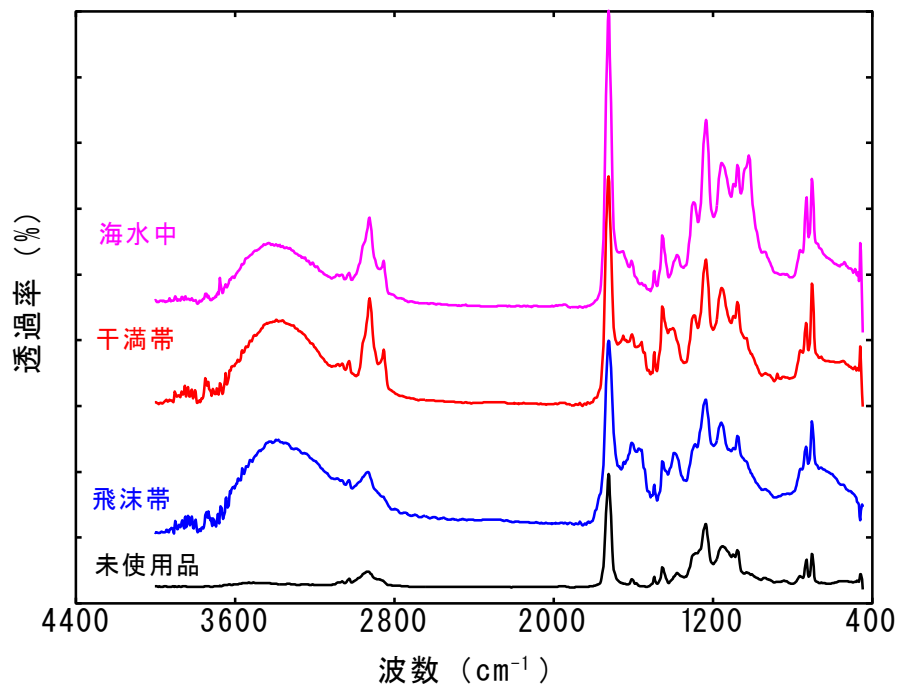
図4.6に未使用品および19年暴露試験体の表面，内部のFT-IR吸収スペクトルを示す。

未使用品および19年暴露試験体の表面，内部のIR吸収スペクトルから，不飽和ポリエステル，ガラス繊維由来の吸収が検出された。

19年暴露試験体表面のIR吸収スペクトルは，未使用品と比較して $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近， $1,610\text{cm}^{-1}$ 付近， $1,200\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が強く検出された。 $1,200\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収は，ガラス繊維に認められることから，試験体表面にガラス繊維が露出していることに起因すると考えられる。 $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近はOH基由来， $1,700\sim 1,600\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収はポリエステルの酸化に由来すると考えられることから，試験体表面はポリマーの加水分解と酸化が進行していることが明らかとなった。

一方，内部のIR吸収スペクトルは，すべての部位で未使用品との有意差は認められなかった。このことから，試験体表面で生じている構造変化は，内部まで進行していないことが明らかとなった。

(a) 試験体表面



(b) 試験体内部

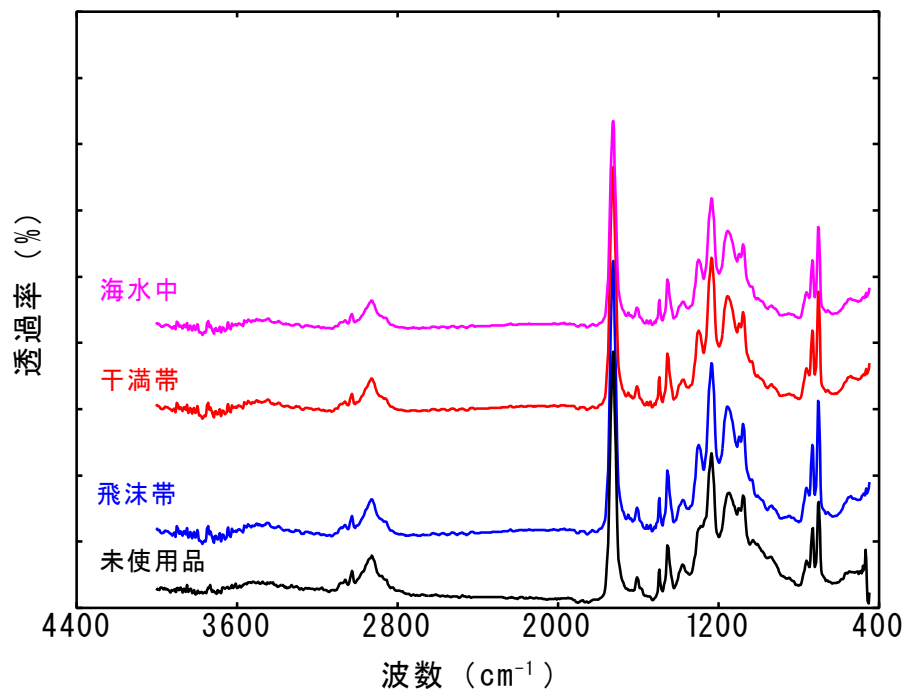


図4.6 未使用品および19年暴露試験体の表面，内部のFT-IR吸収スペクトル

4.2.2.7 SEM-EDXによる面分析結果

図4.7に未使用品と19年暴露試験体（海水中）の面分析結果を示す。また、図4.8から図4.11にそれぞれの試験体断面のEDXスペクトルを示す。

面分析では、未使用品と比較すると19年暴露試験体の表面は凹凸が激しくなっており、表面に変化を生じていることが分かる。

C（炭素）の強く検出される部分は不飽和ポリエステル樹脂、Si（けい素）の強く検出される部分がガラス繊維を示している。Cl（塩素）を測定対象元素として断面のマッピングを行った結果、未使用品を含むすべての試験体において表面側と内部側で濃淡の差異は認められなかった。それぞれの試験体断面のEDXスペクトルからもClに由来するピークは検出されなかったため、試験体内部には海水の浸入がなかったものと考えられる。

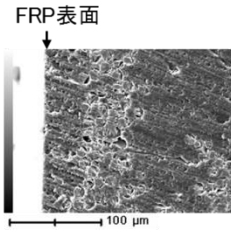
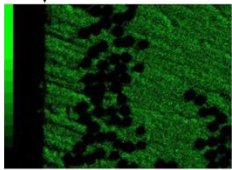
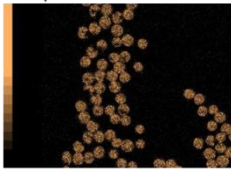

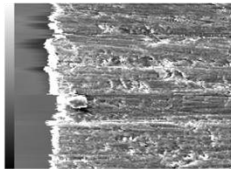
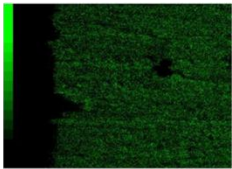
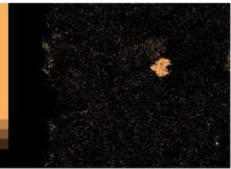
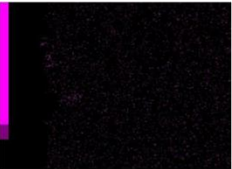
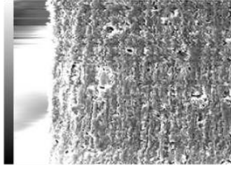
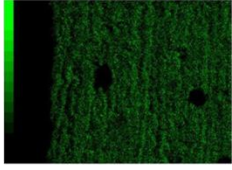
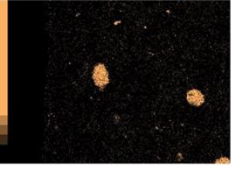

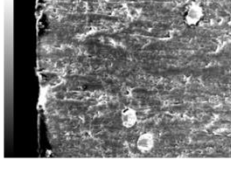
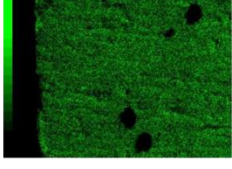
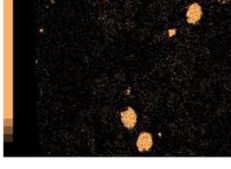
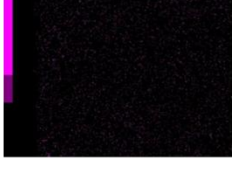
	SEM像	C	Si	Cl
未使用品	FRP表面 			
19年暴露試験体（飛沫帯）				
19年暴露試験体（干満帯）				
19年暴露試験体（海水中）				

図4.7 未使用品および19年暴露試験体（海水中）の面分析結果

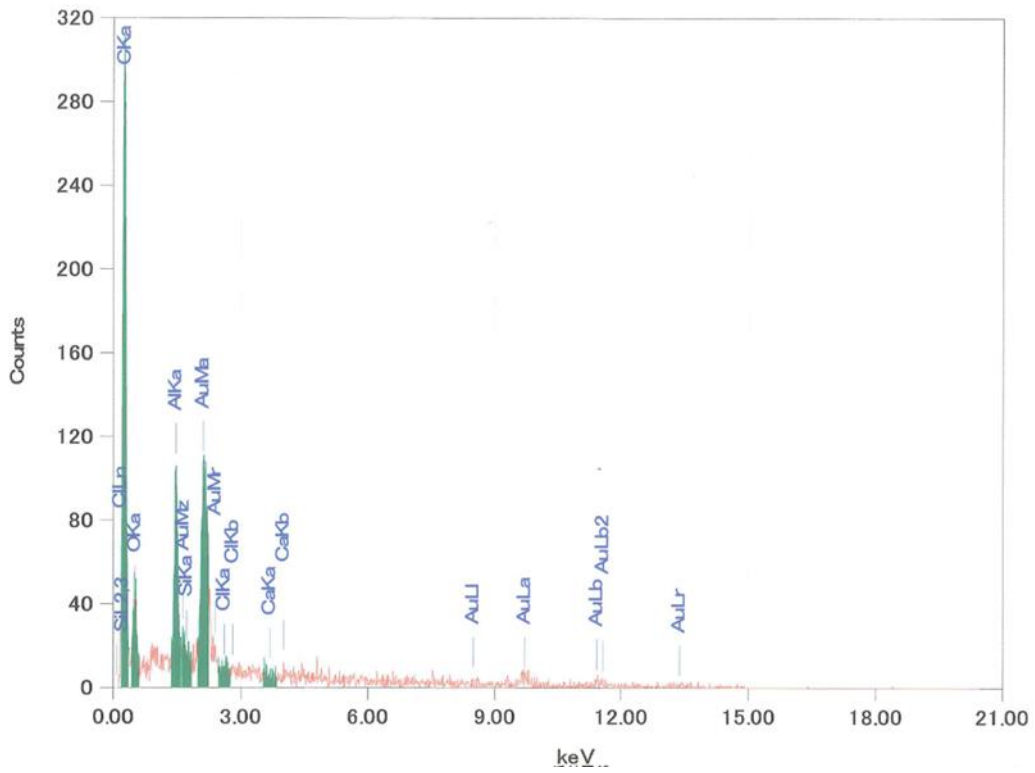


図4.8 未使用品のEDXスペクトル

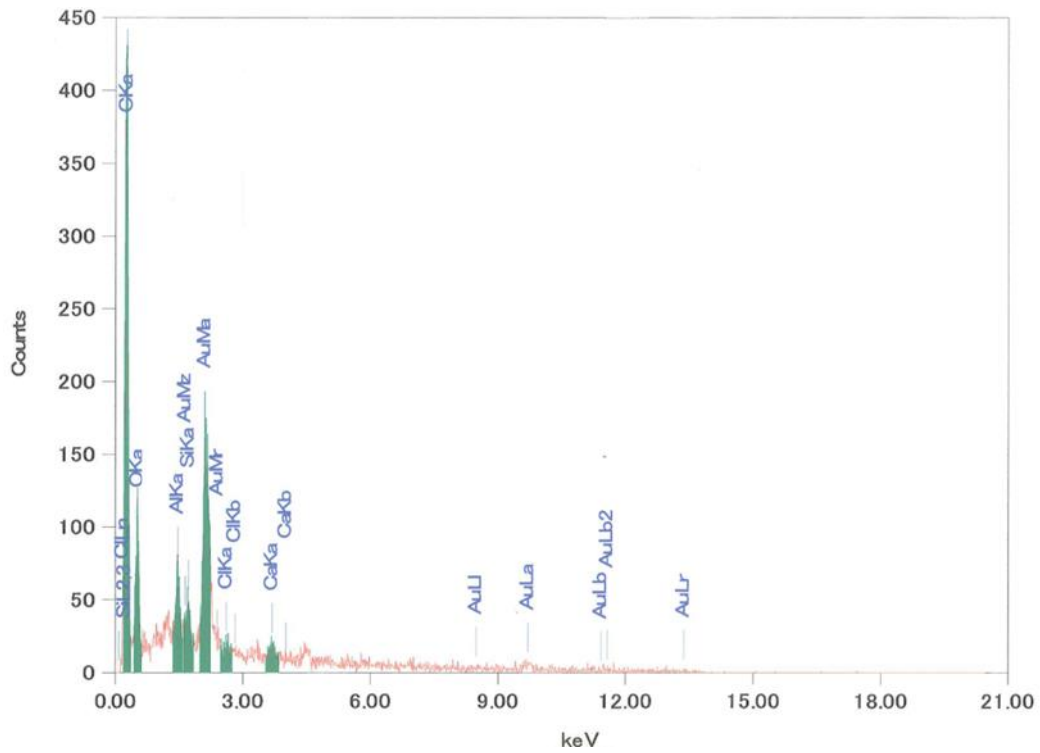


図4.9 19年暴露試験体（飛沫帯）のEDXスペクトル

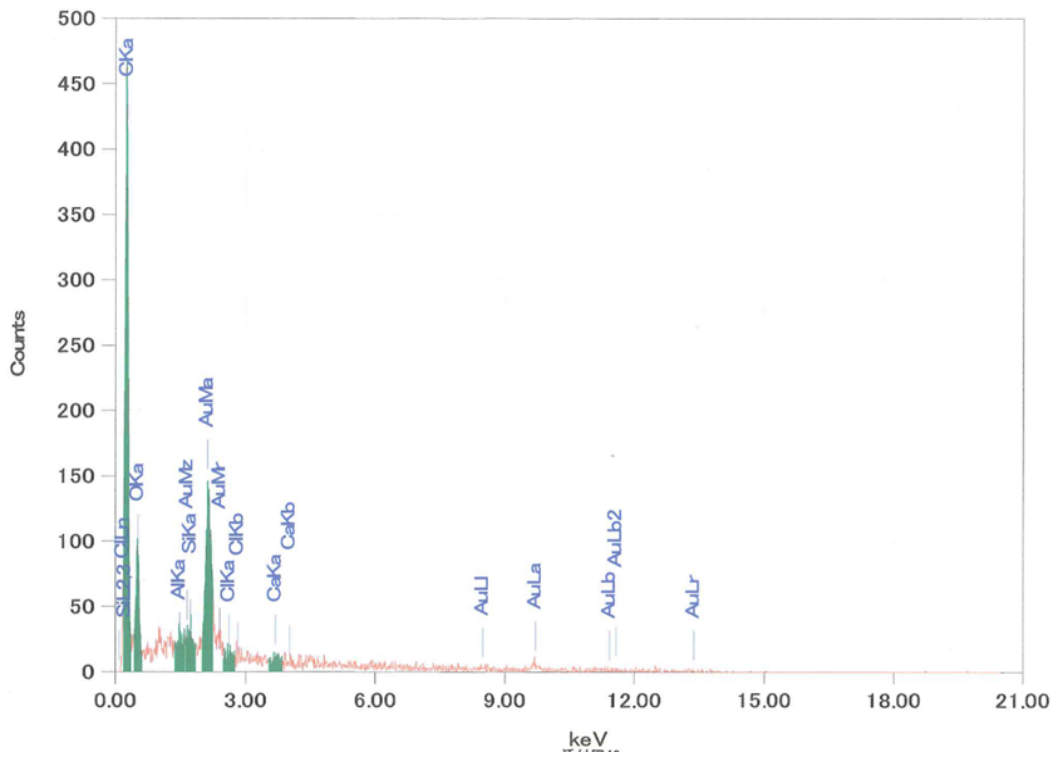


図4.10 19年暴露試験体（干満帯）のEDXスペクトル

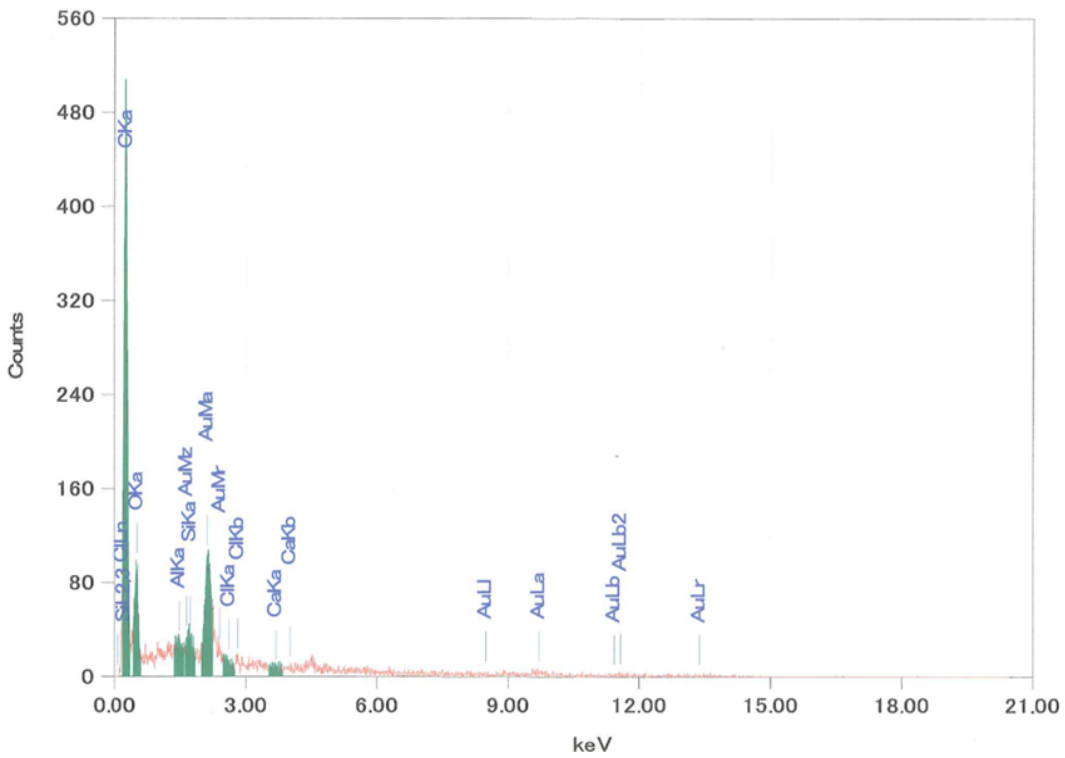


図4.11 19年暴露試験体（海水中）のEDXスペクトル

4.2.3 実環境暴露材を用いた検討結果のまとめ

実環境下に暴露された試験体の各種検討結果から得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 目視調査の結果から、19年暴露試験体は設置環境（飛沫帯，干満帯，海水中）によらず薄緑色から黄色を帯びる変化をしていた。特に，飛沫帯と干満帯の変化は顕著であった。海水中は飛沫帯や干満帯と比較すると色調の変化程度は小さかった。
- (2) FRPに使用されるポリマーの原材料と19年前に作製された19年暴露試験体の原材料は同等品であることが分かった。
- (3) 19年暴露試験体の硬度は未使用品と大きな変化はなく，設置環境別（飛沫帯，干満帯，海水中）の硬度に差はなく，試験体間の測定値誤差も少なかった。
- (4) 機械的強度測定の結果，引張強度は，未使用品と比較して50%程度の強度低下を生じていたが，設置環境別（飛沫帯，干満帯，海水中）の比較では大きな変化は認められなかった。曲げ強度は，未使用品強度と比較して40%程度の強度低下が認められ，飛沫帯と干満帯と比較すると海水中における強度低下が大きく，未使用品と比較しても50%程度の強度低下があった。目視調査では，飛沫帯および干満帯と比較して海水中は色調の変化程度が小さかったが，強度値の比較では，海水中の変化が大きく目視による結果と強度低下は関係性が希薄であることが分かった。
- (5) 19年暴露試験体表面のガラス転移温度は，飛沫帯，干満帯，海水中を比較すると飛沫帯が最も低く，架橋密度が低下するような構造変化を生じた可能性が分かった。内部のガラス転移温度は，表面と比較して大きな差はなかった。
- (6) 試験体表面のIR吸収スペクトルは，未使用品と比較して $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近， $1,610\text{cm}^{-1}$ 付近， $1,200\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が強く検出され， $1,200\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収からガラス繊維が試験体表面に露出していることが分かった。また， $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近はOH基由来， $1,700\sim 1,600\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収はポリエステル酸化に由来すると考えられることから，試験体表面はポリマーの加水分解と酸化が進行していることが明らかとなった。一方，内部のIR吸収スペクトルは，すべての試験体で未使用品との有意差は認められなかった。このことから，試験体表面で生じている構造変化は，内部まで進行していないことが明らかとなった。
- (7) Cl（塩素）を測定対象元素として試験体断面のマッピングを行った結果，19年暴露試験体のすべての部位と未使用品とで表面側と内部側に濃淡の差異は認められなかった。それぞれの試験体断面のEDXスペクトルからもClに由来するピークは検出されなかったため，試験体内部には海水の浸入がなかったものと考えられる。

4.3 実環境下暴露材の結果を反映した室内試験

4.3.1 序

実環境暴露材を用いた検討結果から、目視の変化と強度には明確な関係性は認められないことが分かった。また、19年間暴露された試験体の強度値は、未使用品と比較して50%程度低減しており、特に海水中部の曲げ強度の低下が大きかった。各種分析結果から、試験体表面は加水分解や酸化分解と考えられる構造変化を生じており、この構造変化が強度低下に寄与しているものと考えた。そこで、実環境下を模擬した各種室内試験を実施することで、構造変化が強度に与える影響およびFRPの劣化機構について検討した。

4.3.2 試験材料

マトリックス樹脂に不飽和ポリエステル樹脂を用い、日東紡織製のサーフェスマット、チョップドストランドマット (JIS R 3411)、ロービングクロス (JIS R 3417) のガラス繊維を樹脂とガラス繊維比率7:3でハンドレイアップ方式によって順番に積層することで平均厚さ2mmの板状FRPを作製した。作製した板状FRPは25°Cの室内に30日間養生することで硬化させた。以下に記す各種環境下で試験を実施した試験材料は、材齢・個体差によるばらつきの影響を除去するため、上記で作製した板状FRPからそれぞれ切り出し、未使用品は比較対象材として用いた。また、各試験開始時期も同時期とした。

4.3.3 試験方法

4.3.3.1 キセノンウェザーメーター試験

紫外線による劣化状態を調べるため、キセノンウェザーメーター試験を実施した。未使用品のFRPから70mm×150mmの大きさに試験体を切出し、スーパーキセノンウェザーメーターSX2D-75 (スガ試験機(株)製)の試験槽内にセットし、JIS B 7754:1991に準じて試験を実施した。試験時間は1,000時間と2,000時間とし、試験体数はそれぞれ3体とした。

4.3.3.2 色差測定

キセノンウェザーメーター試験期間中における色調変化を定量的に評価するため、色彩色差系CR410 (コニカミノルタ社製)を用いて色差の測定を行った。測定状況を写真4.6に示す。測定は、キセノンウェザーメーター試験の開始から1,000時間と2,000時間経過したの試験体に対して実施し、各試験体につき無作為に3点測定し初期値と比較することで評価した。色差は、表4.4に示す米国標準局の定めるNBS単位を用いて評価した。

表 4.4 米国標準局基準の NBS 単位

ランク	米国標準局(NBS単位) ΔE	色差の程度評価
0	0~0.5	かすかに感じられる
1	0.5~1.5	わずかに感じられる
2	1.5~3.0	かなり感じられる
3	3.0~6.0	目立って感じられる
4	6.0~12.0	大きい
5	12.0~	非常に大きい



写真 4.6 色差変化測定状況

4.3.3.3 海水浸漬試験

海水と温度が FRP の劣化に与える影響を調べるため、未使用品を 25℃と 60℃に設定した海水中へ浸漬させた。試験期間中は、試験層内の海水温度を一定とさせ、海水の腐敗を防ぐ目的で常時エアバブリングを行った。試験時間は各温度で最長 2,000 時間とし、500 時間経過ごとに試験体を回収した。試験体数は各温度、各試験時間で 3 体とした。

4.3.3.4 硬度測定

「4.3.1 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」で実施した硬度測定器、硬度測定方法により、各種試験後の硬度測定を行った。測定は、70×150mm の FRP 表面に対して無作為に 5 点測定し、その平均値を比較することで硬度を評価した。

4.3.3.5 機械的強度測定

「4.3.1 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」で実施した試験方法、強度試験機を用いて各種試験後の引張強度測定と曲げ強度測定を実施した。キセノンウェザーメーター試験後については、試験500時間後、1,000時間後、1,500時間後、2,000時間後について実

施し、試験体はそれぞれ3体とした。海水浸漬試験については、試験500時間後、1,000時間後、1,500時間後、2,000時間後について実施し、試験体はそれぞれ5体とした。強度の評価は、各試験の平均値を比較することで行った。

4.3.3.6 熱機械分析（TMA分析）によるガラス転移温度測定

「4.3.1 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」で実施した試験方法、試験装置を用いて試験体表面および内部のガラス転移温度を測定し、変化の状態を調べた。

試験は、同一の試験体を2回測定し、その平均値で比較した。

4.3.3.7 顕微鏡FT-IR分析

「4.3.1 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」で実施した試験方法、試験装置を用いて、各試験終了後の試験体表面および内部に対し顕微鏡FT-IR（顕微ATR法）で分析を実施した。

4.3.3.8 SEM-EDXによる面分析

「4.3.1 実環境下暴露材についての劣化機構の検討」で実施した試験方法、試験装置を用いて、各試験終了後の試験体断面の元素分析を行った。分析箇所は、試験溶液に接するFRP表面付近について実施し、Cl（塩素）を測定対象元素として断面のマッピングを行った。

4.3.4 試験結果および考察

4.3.4.1 目視調査結果

写真 4.7 にキセノンウェザーメーター試験終了後および各温度における海水浸漬試験終了後の試験体表面目視調査結果を示す（試験体の黒線は、以降に述べる機械的強度試験実施時の基準線であるため、目視調査の結果には反映していない）。

キセノンウェザーメーター試験終了後の試験体は、試験時間が増加するにつれ、未使用品の青色と比較して黄色から薄緑色に変化し、1,000 時間経過後には試験体表面の一部にガラス繊維の露出が観察された。2,000 時間経過後には試験体表面全体にガラス繊維が観察された。これは、試験体表面のマトリックス樹脂層が紫外線で劣化し、時間経過とともにガラス繊維の露出が増加したためと考えられる。

海水浸漬試験終了後の試験体は、浸漬温度が 25℃である試験体は、未使用品と比較して大きな変化はなかった。浸漬温度を 60℃とした試験体は、1,000 時間経過および 2,000 時間経過後に白色化が認められたが、ガラス繊維の露出は認められなかった。

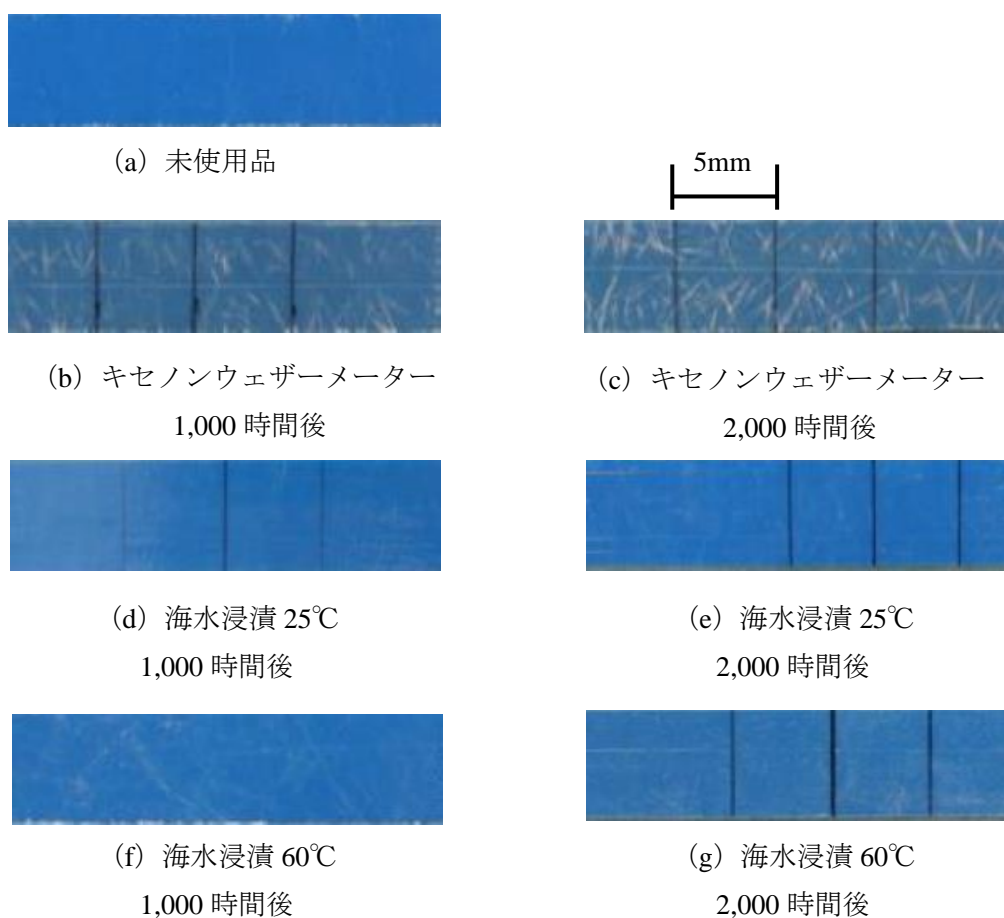


写真 4.7 キセノンウェザーメーター試験終了後の試験体表面目視調査結果

4.3.4.2 色差測定結果

図 4.12 にキセノンウェザーメーター試験終了後の試験体表面の色差測定結果を示す。試験時間が増加するにつれ、色差の変化値 ΔE は増加し、2,000 時間経過後の色差変化は、「非常に大きい」と判断された。変化の傾向は、目視調査結果（写真 4.7）と一致した。

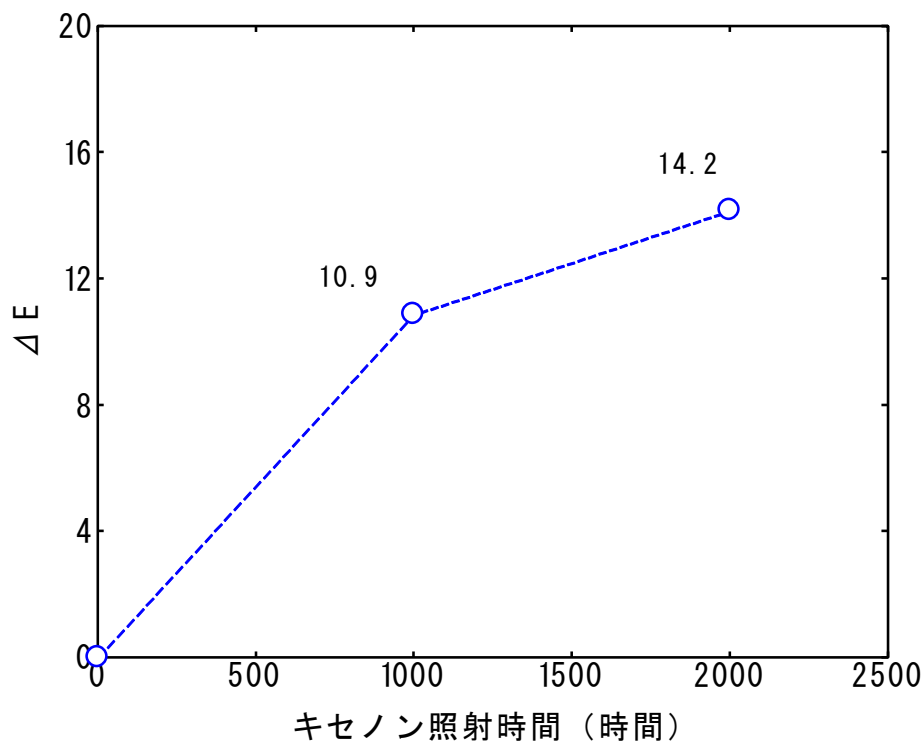


図 4.12 キセノンウェザーメーター試験に伴う色差変化

4.3.4.3 硬度測定結果

図 4.13 に各種試験終了後の硬度測定結果を示す。

キセノンウェザーメーター試験（1,000 時間後、2,000 時間後）および海水浸漬試験 2,000 時間後（25℃、60℃）の硬度は、未使用品と同等であった。目視調査結果（写真 4.7）や色差測定結果（図 4.12）では、キセノンウェザーメーター試験終了後の試験体においては黄色から薄緑色の変化が認められ、60℃の海水浸漬試験終了後の試験体では白色化が認められたため、表層のマトリックス樹脂に構造変化等が生じていることが推測されるが、本測定方法における硬度測定では結果に差がなかった。また、硬度測定時には鋭利な針が試験体表面に接することになるが、樹脂が破壊される様子も確認されなかった。

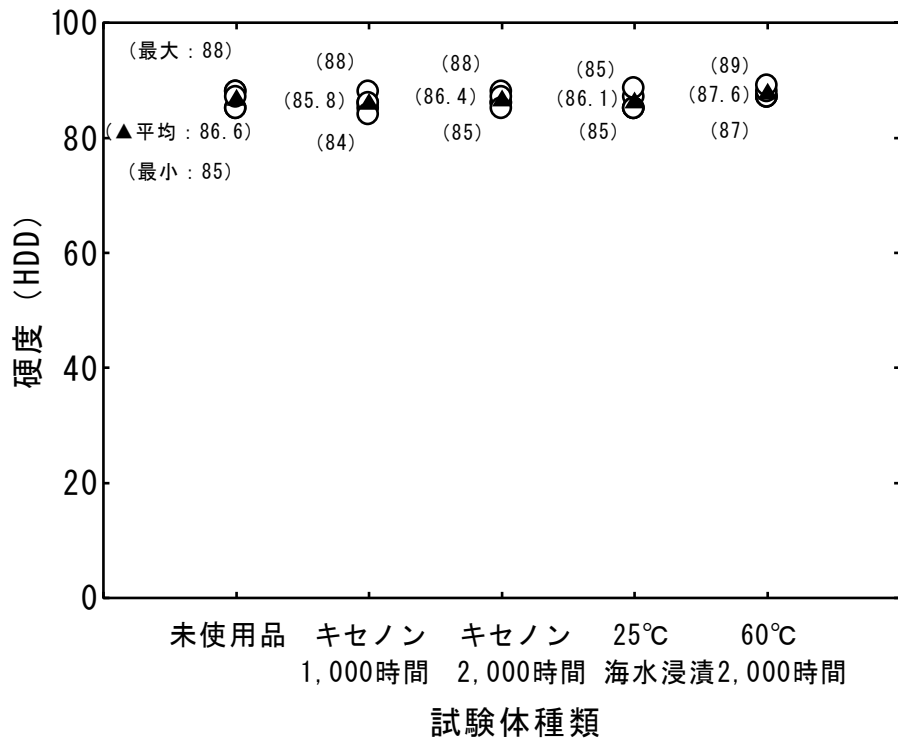


図 4.13 各種試験終了後の試験体表面硬度測定結果

4.3.4.4 機械的強度測定結果

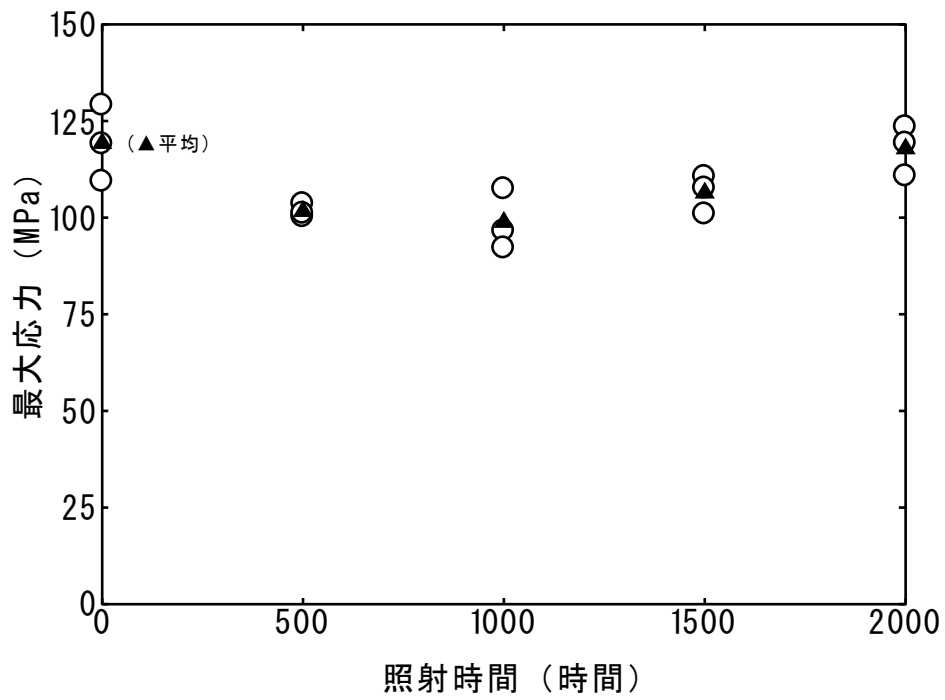
各種試験終了後の引張強度試験結果を図 4.14 に、曲げ強度試験結果を図 4.15 に示す。

キセノンウェザーメーター試験終了後の引張強度は、試験前と 2,000 時間経過後で強度に変化はなかった。しかし、1,000 時間後までは強度は低下しており、1,500 時間後から強度が大きくなる傾向が認められた。これは、試験体間のばらつきの範囲とも考えられなくもないが、試験体間の強度に大きなばらつきも少ないため、FRP 中の未反応のマトリックス樹脂がキセノンウェザーメーター試験装置の試験温度（約 63°C）の影響を受け、硬化反応が促進され、強度が増加したと考えられる。海水浸漬試験終了後の引張強度は、1,000 時間後に 25°C と比較して 60°C の低下が認められたが、試験時間増加とともに強度の低下が認められたが、浸漬温度による強度には大きな差はなかった。

キセノンウェザーメーター試験終了後の曲げ強度は、引張試験と比較すると試験体間のばらつきが大きい傾向が認められたが、平均値の比較では、試験前と測定を実施した試験時間を通して強度に顕著な差はなかった。一方、海水浸漬試験では、60°C の試験体は試験時間経過とともに強度は減少傾向にあり、25°C の試験体では、1500 時間後に急激な強度低下が認められ、2000 時間後も強度値は小さかった。

以上の結果より、FRP の強度低下は紫外線よりも水分の影響が大きく、その水分の温度は強度低下に与える影響が少ない可能性が示唆された。また、曲げ強度に顕著にその傾向が表れることが明らかとなった。

(a) キセノンウェザーメーター試験



(b) 海水浸漬試験 (25°C, 60°C)

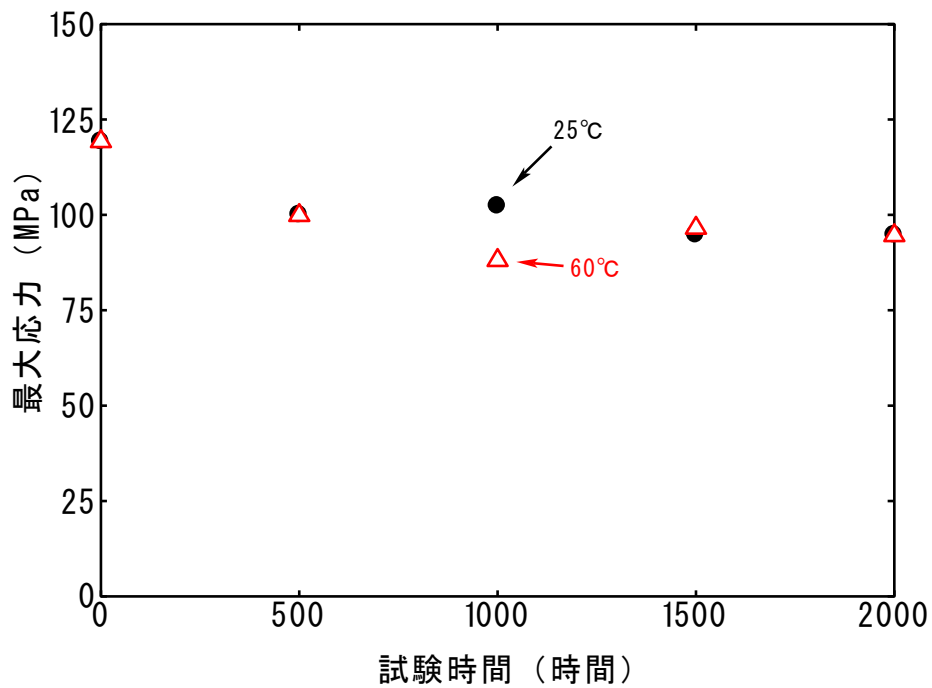
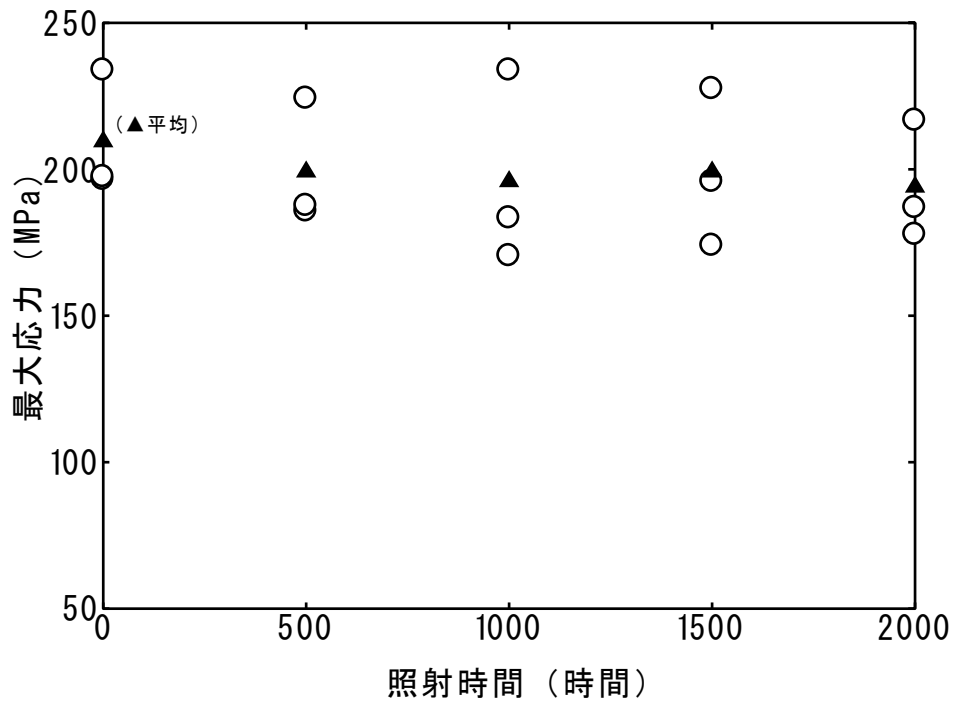


図 4.14 各種試験終了後の引張強度試験結果

(a) キセノンウェザーメーター試験



(b) 海水浸漬試験 (25°C, 60°C)

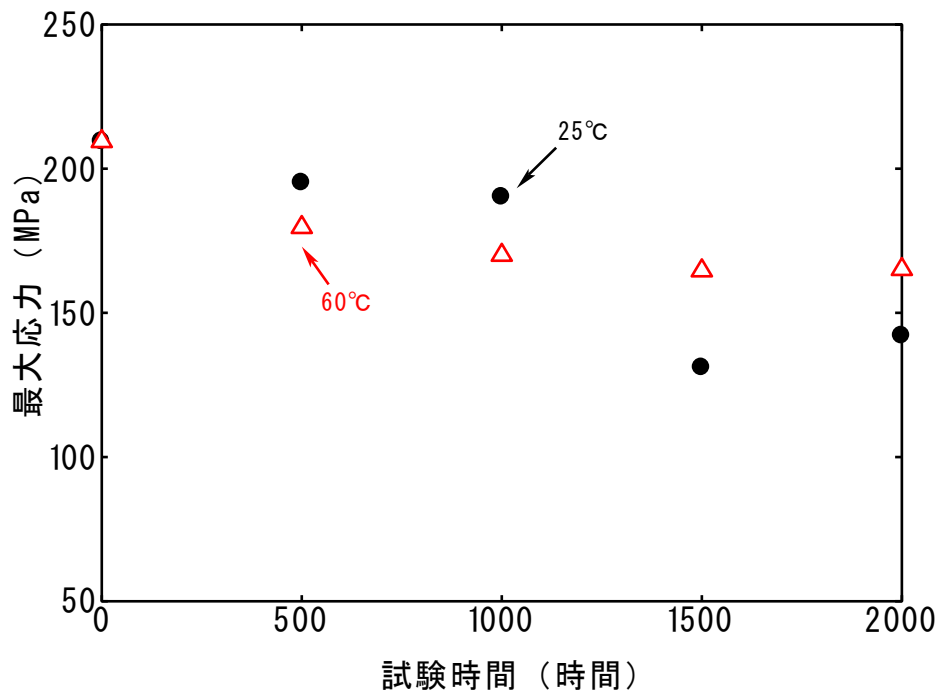


図 4.15 各種試験終了後の曲げ強度試験結果

4.3.4.5 熱機械分析 (TMA 分析) によるガラス転移温度測定結果

キセノンウェザーメーター試験終了後のガラス転移点温度測定結果を図 4.16 に示す。また、海水浸漬試験 (25°C, 60°C) のガラス転移温度測定結果を図 4.17 に示す。

キセノンウェザーメーター試験1,000時間後および2,000時間後のガラス転移温度は、表面、内部ともに未使用品に比べて上昇した。これは、キセノンウェザーメーター試験により、表面、内部ともにポリマーの架橋が進行したことを示している。なお、キセノン光照射の影響が小さいと考えられる内部においても架橋が進行していた。これは、試験装置の槽内温度が63°Cで保持されていることを考慮すると、室温より高温であったことが架橋の進行に寄与していると考えられる。さらに、キセノンウェザーメーター試験後の表面のガラス転移温度は、1,000時間後、2,000時間後とも内部より高かった。これらのことから、架橋反応の進行には、熱による影響だけでなく、光照射も寄与していることが考えられる。

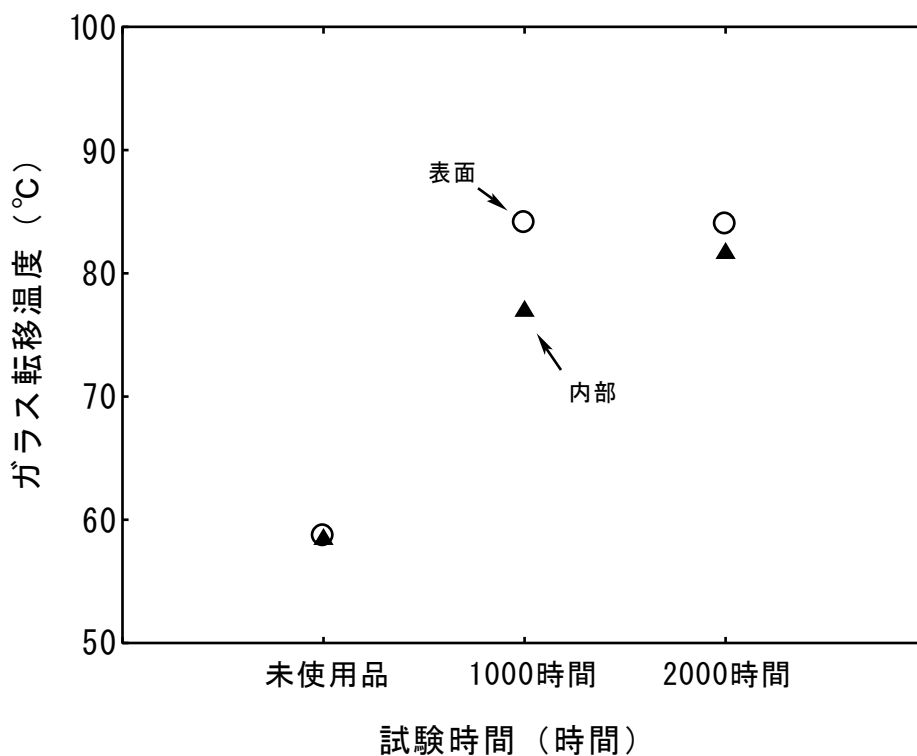


図4.16 キセノンウェザーメーター試験終了後のガラス転移点温度測定結果

25°Cでの海水浸漬1,000時間後のガラス転移温度は、未使用品と比較して差はなかった。しかし、60°Cでの海水浸漬1,000時間後および2,000時間後のガラス転移温度は、未使用品より上昇していた。このことは、試験体は熱の影響を受けて架橋が進行したと考えられる。通常、ポリエステル劣化の1つである加水分解が進行した場合、架橋密度が低下すると考えられるが、キセノンウェザーメーター試験、60°Cでの海水浸漬試験ではともに架橋の進行が確認された。この原因として、不飽和ポリエステル樹脂中には未反応の硬化剤（スチレン）が残存していると考えられ、加熱により残存硬化剤が反応して架橋が進行した可能性が考えられる。

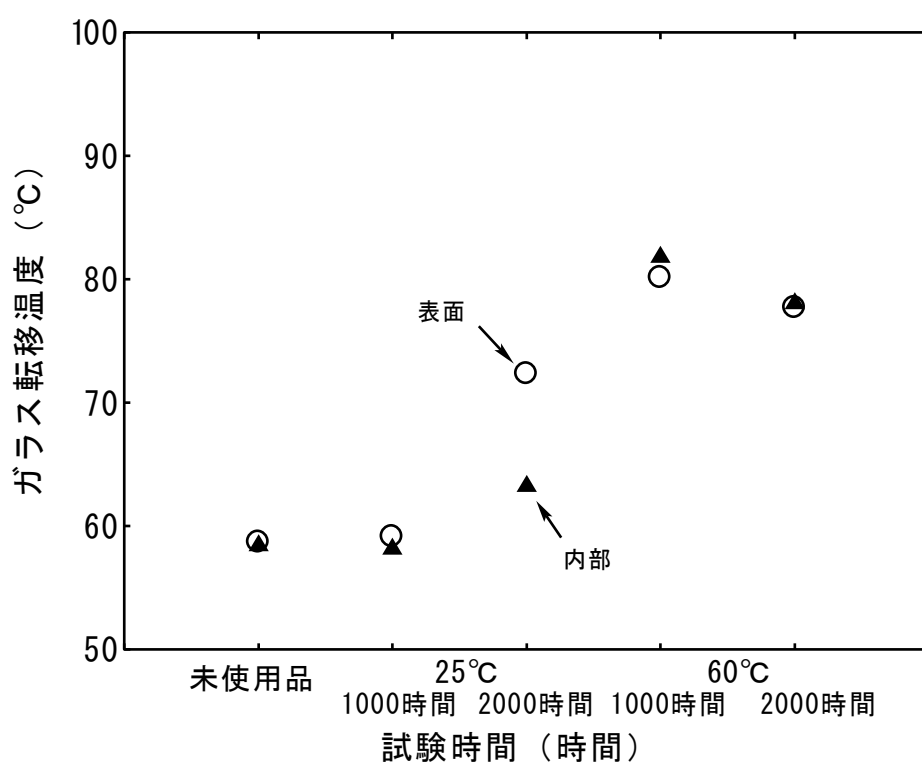


図 4.17 海水浸漬試験 (25°C, 60°C) のガラス転移温度測定結果

4.3.4.6 顕微鏡FT-IR分析結果

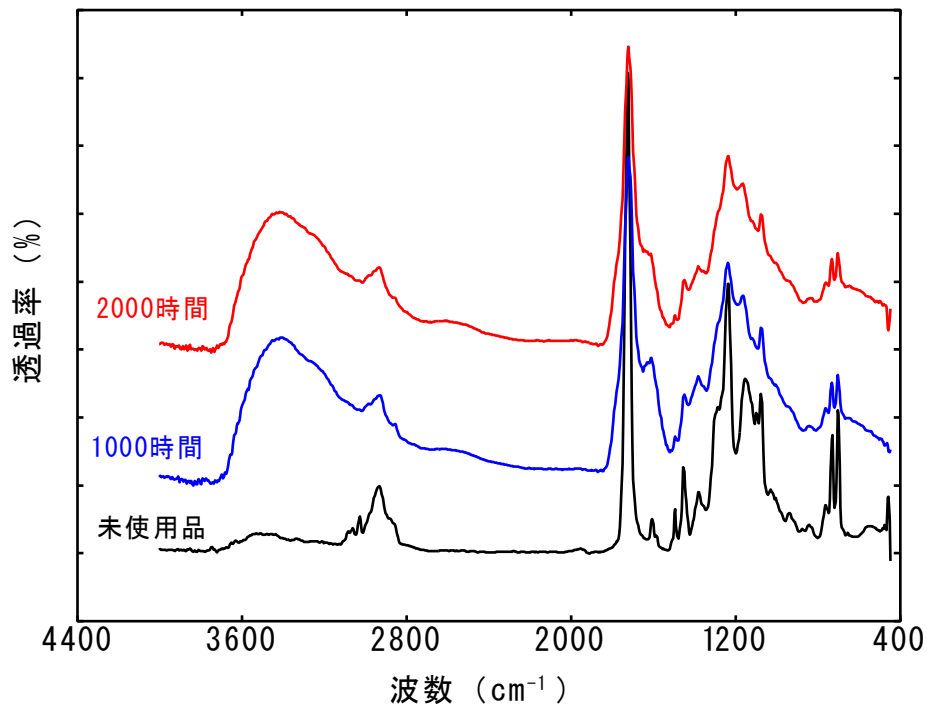
図4.18に未使用品およびキセノンウェザーメーター試験終了後の表面，内部のFT-IR吸収スペクトルを示す．また，図4.19に未使用品および各温度の海水浸漬試験終了後の表面，内部のFT-IR吸収スペクトルを示す．

未使用品，キセノンウェザーメーター試験（1,000時間後，2,000時間後），海水浸漬試験（25℃，60℃）の表面および内部のIR吸収スペクトルでは，不飽和ポリエステルおよびガラス繊維由来の吸収が検出された．

1,000時間後および2,000時間後のキセノンウェザーメーター試験体の表面のIR吸収スペクトルは，未使用品と比較して $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近， $1,610\text{cm}^{-1}$ 付近， $1,200\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が強く検出された． $1,200\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収はガラス繊維に認められることから，試験体表面にガラス繊維が露出していることに起因すると考えることができる． $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近や $1,700\sim 1,600\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収は，ポリエステルの酸化や加水分解時に認められる吸収であるため，キセノンウェザーメーター試験による光照射および試験水噴霧に伴うポリマーの劣化が進行していると考えられる．また，目視調査結果（写真4.7）からも明らかであるが，試験体の表面はガラス繊維が露出していることから，ポリマーの劣化が進行するとともに，水噴霧によって劣化成分が流出したと考えられる．目視調査結果より，1,000時間後の試験体と比較して，2,000時間後の試験体の方が試験体表面のガラス繊維の露出量が多いことから，ある一定までポリマーの劣化反応が進んだ段階で，表面付近の劣化成分が水によって流出し，1000時間と2000時間のスペクトルに明瞭な差異が表れなかったと推察される．一方，試験体内部のIR吸収スペクトルは，未使用品と比較して有意差は認められなかった．このことから，キセノンウェザーメーター試験によって生じる表面の劣化は，内部まで進行していないことが明らかとなった．

25℃における海水浸漬1,000時間後と2,000時間後の各表面のIR吸収スペクトルは，試験時間の経過によらず未使用品と差異は認められなかった．しかし，60℃における1,000時間後と2,000時間後の各表面のIRスペクトルは，未使用品と比較して， $3,400\text{cm}^{-1}$ 付近のOH基に由来する吸収が強く， $1,240\text{cm}^{-1}$ のエステル結合に由来する吸収が弱かった．したがって，60℃の海水浸漬試験によって試験体表面では加水分解が進行し，劣化を生じている可能性が示唆された．海水浸漬温度が25℃では，試験体表面に加水分解の兆候は認められないが，60℃においては加水分解が進行していると考えられることから，熱が表面付近のポリマーの加水分解の進行に寄与していると考えられることができる．内部のIR吸収スペクトルは，すべての試験体で未使用品の内部のIR吸収スペクトルと有意差が認められなかった．したがって，60℃における海水浸漬試験の試験体表面で認められた構造変化は，内部まで進行していないことが明らかとなった．

(a) 試験体表面



(b) 試験体内部

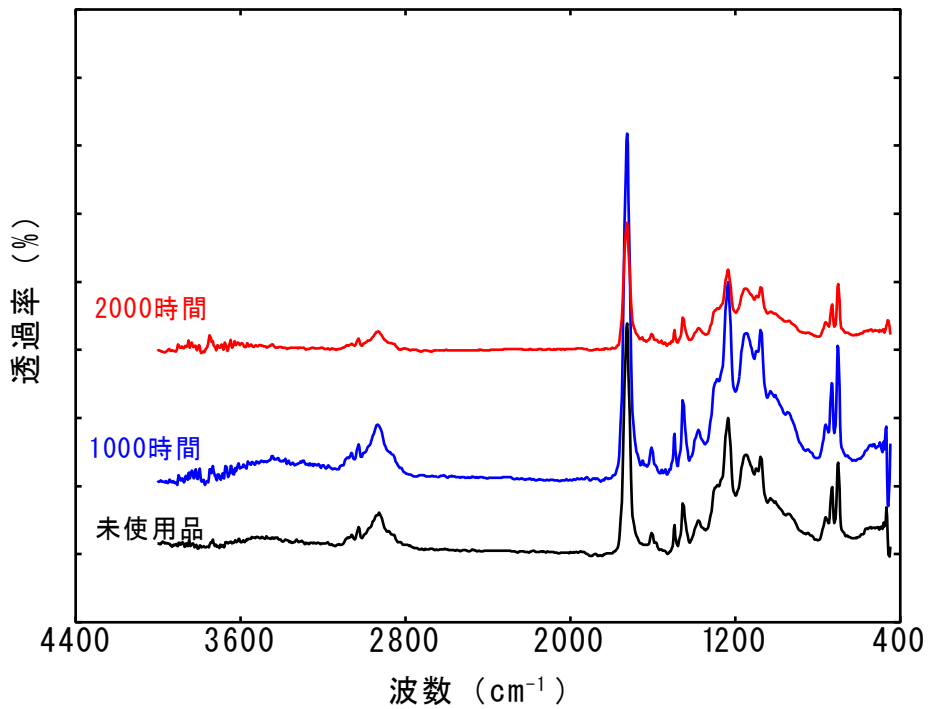
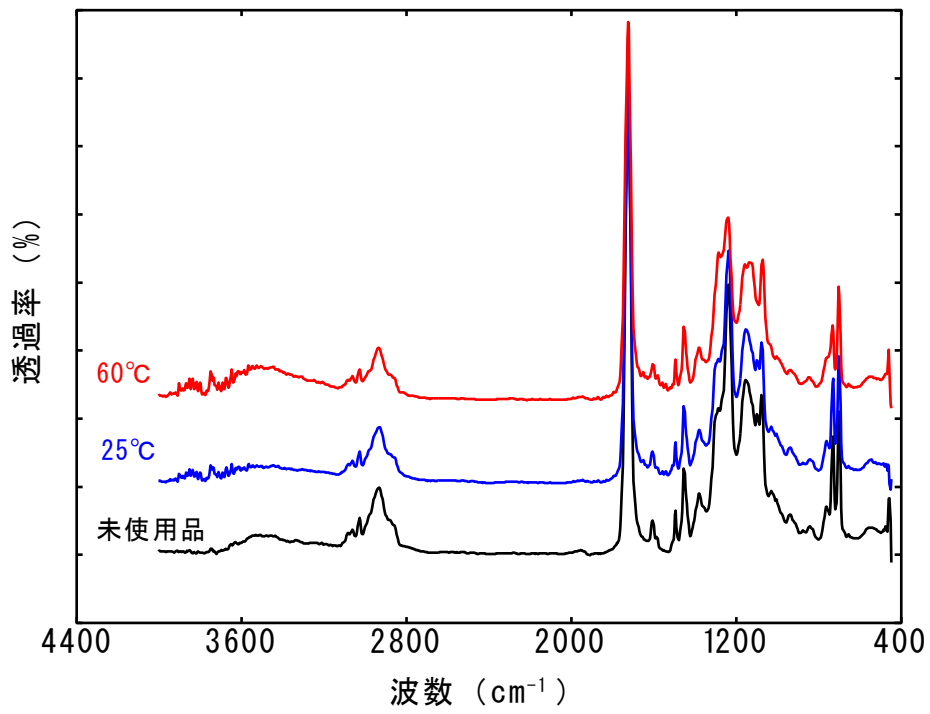


図 4.18 キセノンウェザーメーター試験終了後の FT-IR 吸収スペクトル

(a) 試験体表面



(b) 試験体内部

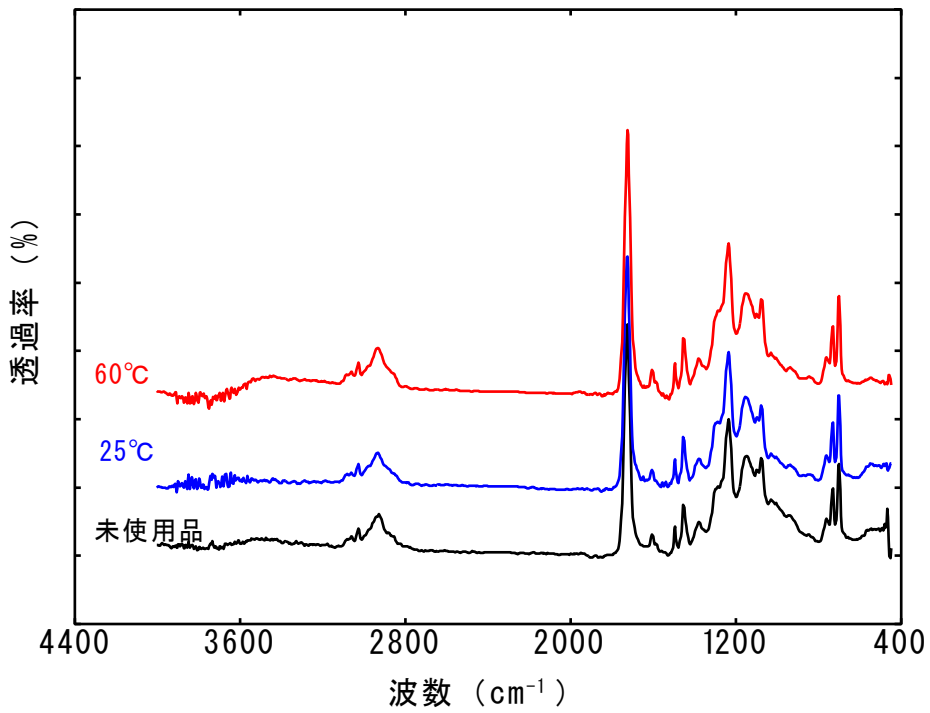


図4.19 各温度における海水浸漬試験終了後の表面，内部のFT-IR吸収スペクトル

4.3.4.7 SEM-EDXによる面分析結果

図4.20に未使用品と各温度における海水浸漬試験体の面分析結果を示す。また、図4.21から図4.24にそれぞれの試験体断面のEDXスペクトルを示す。

C（炭素）の強く検出される部分は不飽和ポリエステル樹脂、Si（けい素）の強く検出される部分がガラス繊維を示している。Cl（塩素）を測定対象元素として断面のマッピングを行った結果、未使用品を含むすべての試験体において表面側と内部側で濃淡の差異は認められなかった。それぞれの試験体断面のEDXスペクトルからもClに由来するピークは検出されなかったため、試験体内部には海水の浸入がなかったものと考えられる。

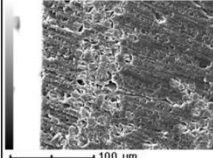
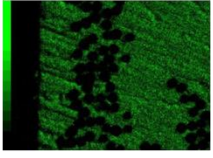
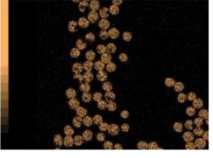
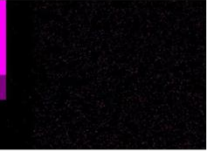
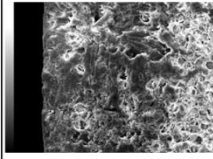
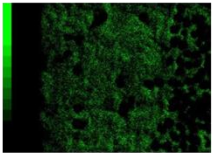
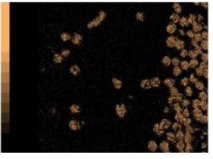

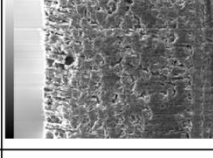
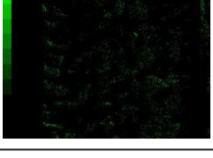
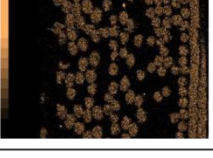

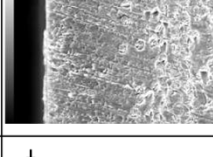
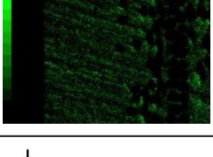

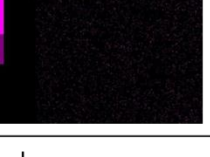
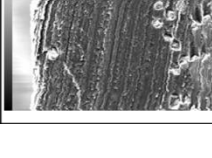
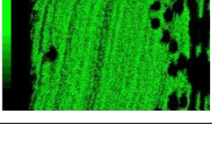

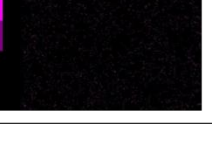
	SEM像	C	Si	Cl
未使用品	FRP表面 			
海水浸漬 25°C (1,000時間後)				
海水浸漬 25°C (2,000時間後)				
海水浸漬 60°C (1,000時間後)				
海水浸漬 60°C (2,000時間後)				

図 4.20 未使用品および各温度における海水浸漬試験体の面分析結果

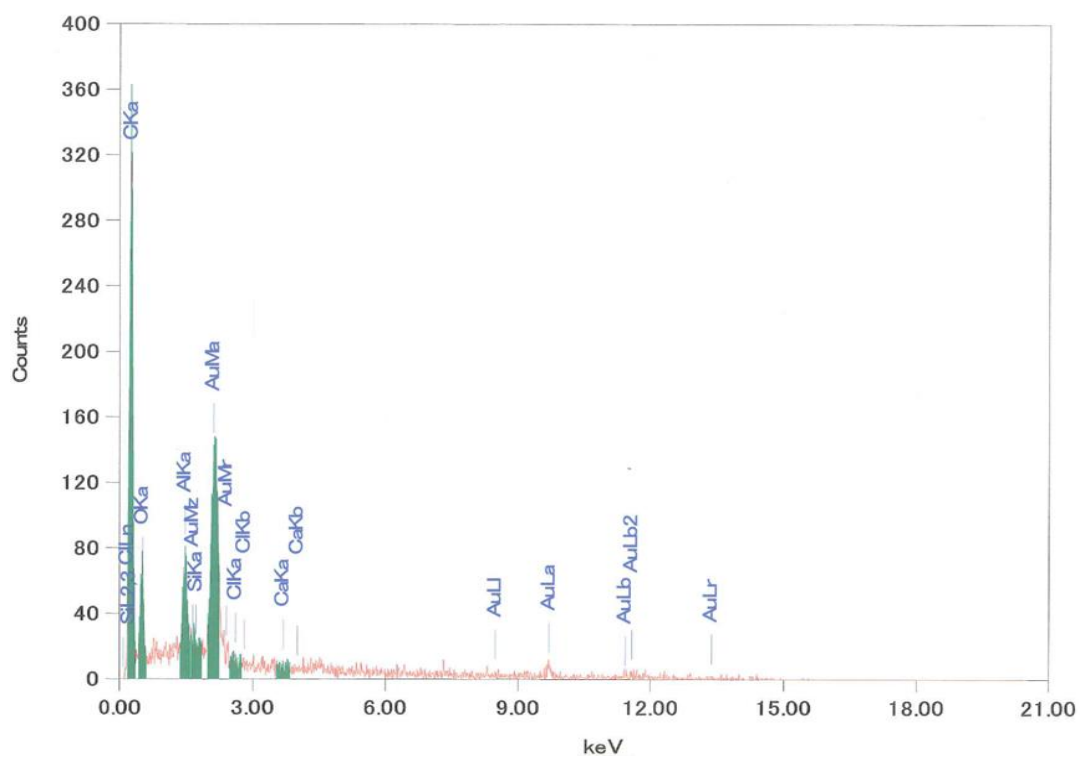


図4.21 25°Cにおける海水浸漬試験1,000時間後試験体のEDXスペクトル

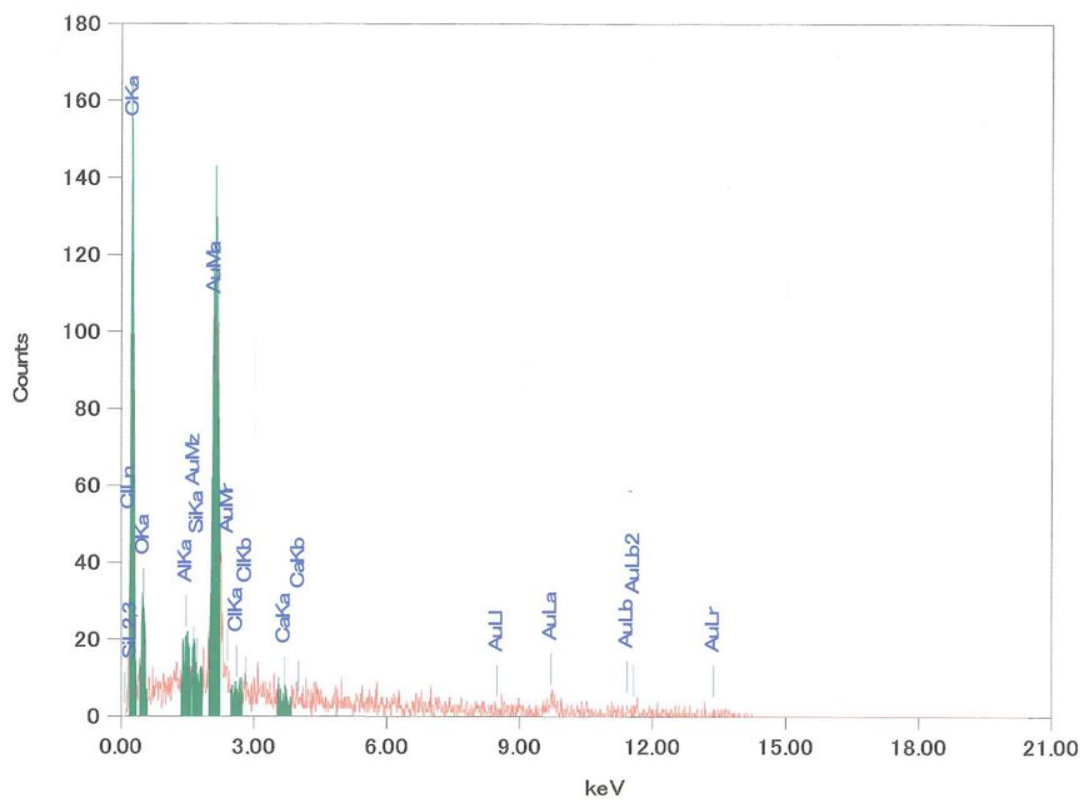


図 4.22 25°Cにおける海水浸漬試験 2,000 時間後試験体の EDX スペクトル

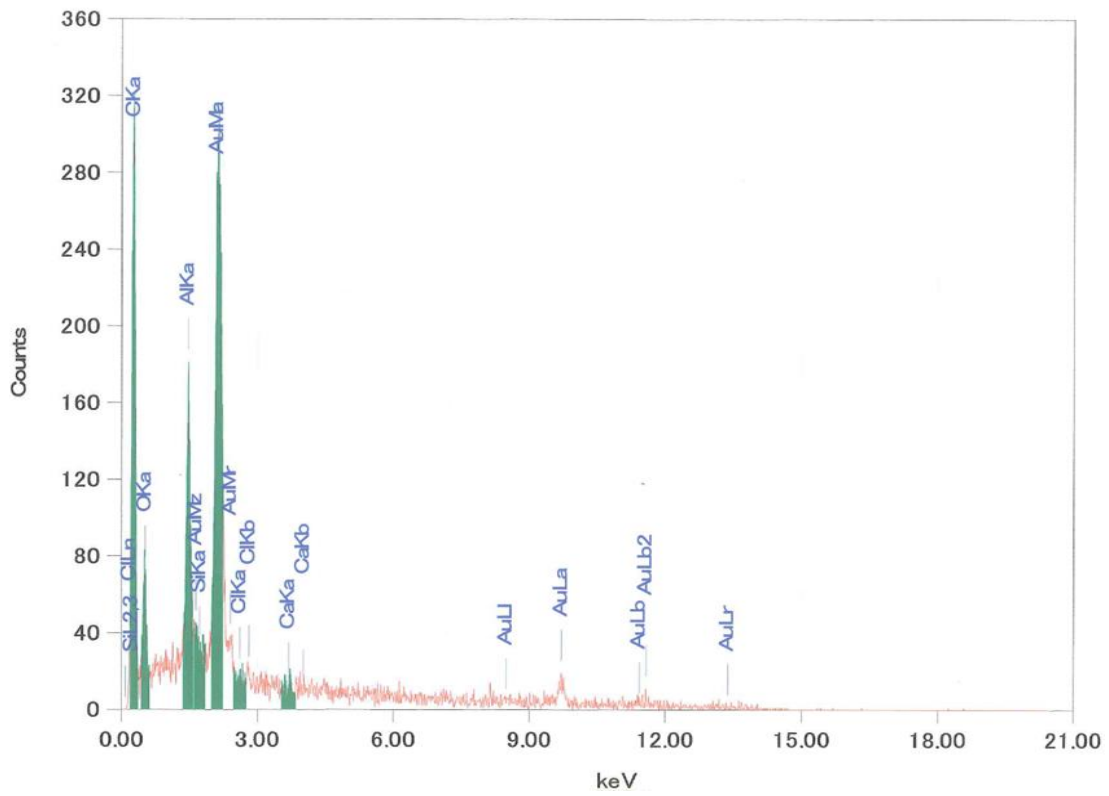


図 4.23 60°Cにおける海水浸漬試験 1,000 時間後試験体の EDX スペクトル

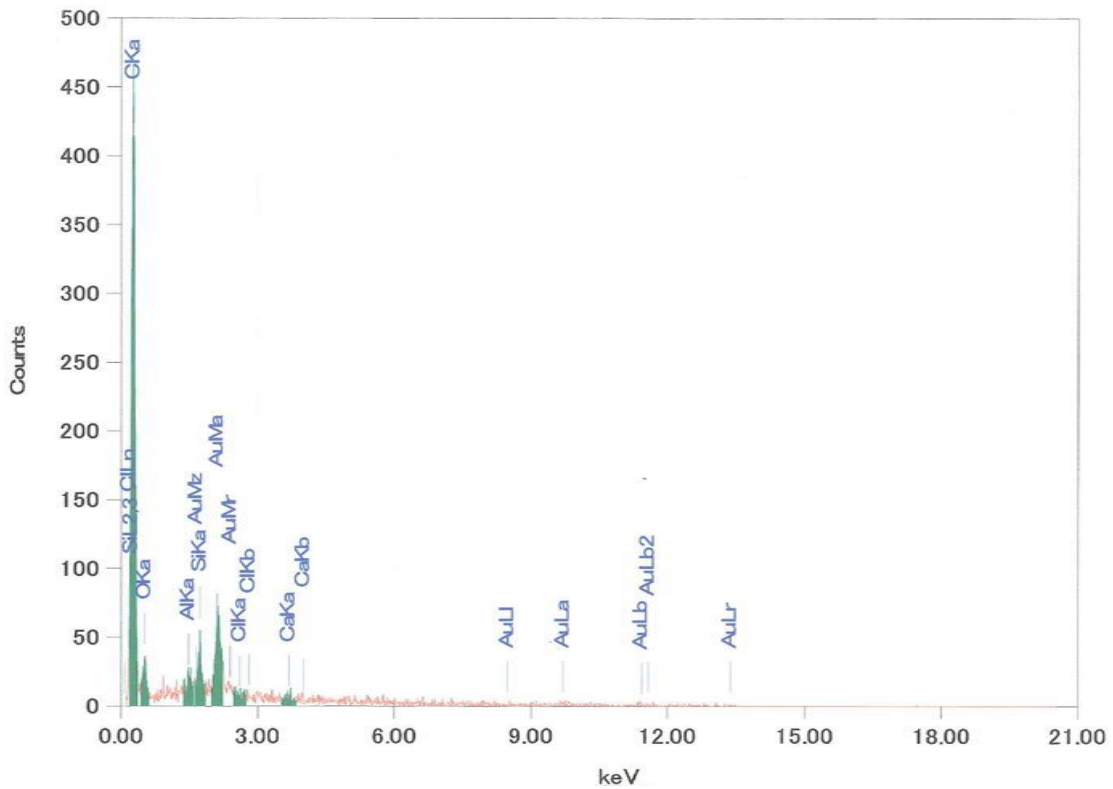


図 4.24 60°Cにおける海水浸漬試験 2,000 時間後試験体の EDX スペクトル

4.3.5 実環境下暴露材の結果を反映した室内試験のまとめ

室内試験により各種検討した結果から得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 目視調査の結果から、キセノンウェザーメーター試験終了後の試験体は、試験時間が増加するにつれ、未使用品の青色と比較して黄色から薄緑色に変化し、1,000時間経過後には試験体表面の一部にガラス繊維の露出が観察された。2,000時間経過後には試験体表面全体にガラス繊維が観察された。海水浸漬試験終了後の試験体は、浸漬温度が25℃である試験体は、未使用品と比較して大きな変化はなかった。浸漬温度を60℃とした試験体は、1,000時間経過および2,000時間経過後に白色化が認められたが、ガラス繊維の露出は認められなかった。
- (2) 硬度測定の結果、各種試験終了後のすべての試験体と未使用品とでは、大きな変化はなかった。
- (3) 機械的強度測定の結果、キセノンウェザーメーター試験終了後の引張強度は、試験前と2,000時間経過後で強度に変化はなかった。海水浸漬試験終了後の引張強度は、試験時間増加とともに強度の低下が認められたが、浸漬温度による変化はなかった。キセノンウェザーメーター試験終了後の曲げ強度は、引張試験と比較すると試験体間のばらつきが大きい傾向が認められたが、試験期間を通して未使用品と強度に顕著な差はなかった。海水浸漬試験では、60℃の試験体は試験時間経過とともに強度は減少傾向にあり、25℃の試験体では、1500時間後に急激な強度低下が認められ、2000時間後も強度値は小さかった。以上の結果より、FRPの強度低下は紫外線よりも水分の影響が大きく、その水分の温度は強度低下に与える影響が少ない可能性が示唆された。また、曲げ強度に顕著にその傾向が表れることが明らかとなった。
- (4) キセノンウェザーメーター試験1,000時間後および2,000時間後のガラス転移温度は、表面、内部ともに未使用品に比べて上昇し、表面、内部ともにポリマーの架橋が進行していることを示した。また、キセノンウェザーメーター試験後の表面のガラス転移温度は、1,000時間後、2,000時間後とも内部より高かったことから、架橋反応の進行には、熱による影響だけでなく、光照射も寄与していることが分かった。

25℃での海水浸漬1,000時間後のガラス転移温度は、未使用品と比較して差はなかったが、60℃での海水浸漬1,000時間後および2,000時間後のガラス転移温度は、未使用品より上昇しており、不飽和ポリエステル樹脂中に残存する未反応の硬化剤（スチレン）が、加熱により反応が促進され架橋が進行した可能性が示唆された。
- (5) 1,000時間後および2,000時間後のキセノンウェザーメーター試験体の表面のIR吸収スペクトルは、未使用品と比較してOH基に由来する吸収が強く、エステル結合に由来する吸収が弱かったことから、ポリエステル樹脂の酸化や加水分解が生じ劣化が進行していると考えられる。試験体内部のIR吸収スペクトルは、未使用品と比較して有意差は認められなかったことから、キセノンウェザーメーター試験によって生じる表面の劣化は、内部まで進行していないことが明らかとなった。

25℃における海水浸漬1,000時間後と2,000時間後の各表面のIR吸収スペクトルは、試験時間の経過によらず未使用品と差異は認められなかったが、60℃における1,000時間後と2,000時間後の各表面のIRスペクトルは、未使用品と比較して、OH基に由来する吸収が強く、エステル結合に由来する吸収が弱かったことから、60℃の海水浸漬試験によって試験体表面では加水分解が進行し、劣化を生じている可能性が示唆された。海水浸漬温度が25℃では、試験体表面に加水分解の兆候は認められないが、60℃においては加水分解が進行していると考えられることから、熱が表面付近のポリマーの加水分解の進行に寄与している可能性が示唆された。内部のIR吸収スペクトルは、すべての試験体で未使用品の内部のIR吸収スペクトルと有意差が認められなかったため、60℃における海水浸漬試験の試験体表面で認められた構造変化は、内部まで進行していないことが明らかとなった。

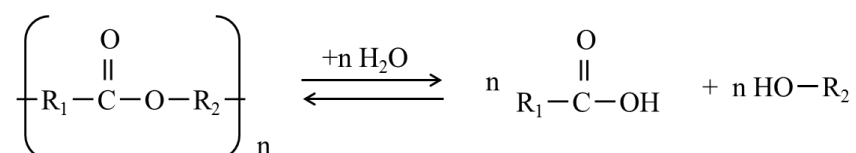
- (6) Cl（塩素）を測定対象元素として試験体断面のマッピングを行った結果、海水浸漬試験を実施した試験体すべてと未使用品とで表面側と内部側に濃淡の差異は認められなかった。それぞれの試験体断面のEDXスペクトルからもClに由来するピークは検出されなかったため、試験体内部には海水の浸入がなかったものと考えられる。

4.4 第4章のまとめ

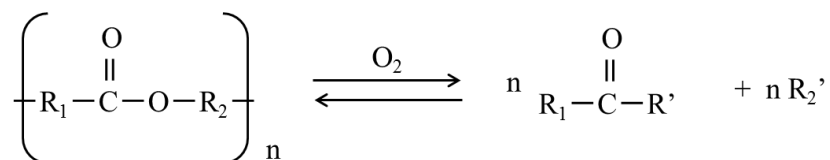
第4章では、実環境下暴露材の評価と実環境下暴露材の結果を反映した室内試験を実施することでFRPの劣化機構について検討を行った。

19年間実環境下に暴露されたFRPは、目視上は飛沫帯や干満帯などは薄緑や黄色に変色しており海水中は変色の程度が小さかったが、機械的強度測定結果では、変色の小さかった海水中の曲げ強度の低下が大きく、目視による変化の結果と機械的強度に明確な関係性は希薄であることが明らかとなった。設置環境別（飛沫帯、干満帯、海水中）では、引張強度には差が認められなかったが、曲げ強度は海水中の強度低下が大きく、劣化は水分が大きく関与していることが示唆された。ガラス転移点温度測定結果やFT-IR測定結果から、試験体表面のポリエステル樹脂表面において以下に示すような加水分解反応と酸化反応が進んでいることが明らかとなった。

【加水分解反応】



【酸化反応】



試験体表面と試験体内部の結果比較から、試験体表面で生じている構造変化は、内部までは進行していないことが確認された。また、SEM-EDXによる表面近傍の断面分析の結果においても海水は内部まで浸入していないことが確認されたため、FRPの強度低下等の原因となる劣化は、表面から徐々に深さ方向へ進行していくことが明らかとなった。一方で、FRP表面の劣化が進行し、機械的強度等の低下が生じていることは確認されたが、FRPの本来の目的である防食材保護の観点から考察した場合、19年間と長期にわたる暴露期間中も破損や脱落等の異変は確認されなかったため、実用強度上は十分長期耐久性を有していると判断することができる。

実環境下暴露材の試験結果を反映した室内試験では、キセノンウェザーメーター試験と25°Cおよび60°Cに設定した海水中へFRPを浸漬することで実環境下暴露材の劣化機構につ

いて検討を行った。実環境下暴露材の飛沫帯と干満帯の目視調査結果では、色調変化と機械的強度の間に明確な関係が認められなかったが、一部ガラス繊維の露出が確認されたキセノンウェザーメーター試験の目視調査結果と引張強度、曲げ強度においても未使用品と差はなかったことから、目視調査の結果のみでFRPの強度を判定する指標には成りえないことが分かった。各種浸漬試験の結果から、浸漬による強度低下を生じることが明らかとなった。引張強度、曲げ強度とも試験時間の増加に伴い強度が低下する傾向にあった。特に25°Cにおける曲げ強度の低下は著しかったことから、温度変化よりも海水中へ浸漬される時間が長いほど強度低下に与える影響が大きいことが分かった。また、この時の強度低下は曲げ強度に顕著に表れることもわかり、実環境下暴露試験体の海水中と一致した。FT-IR測定結果では、キセノンウェザーメーター試験終了後の試験体表面ではポリエステル樹脂の加水分解反応と酸化反応が確認されたが、内部では未使用品と変化がなく実環境下暴露試験体の結果と一致した。また、海水浸漬試験後のFT-IR測定結果では、60°Cでの浸漬条件においてOH基に由来する吸収が強く、エステル結合に由来する吸収が弱かったことから、60°Cの試験体では試験体表面で加水分解を生じていることが明らかとなった。また、内部では未使用品と差がなかったことから構造変化は試験体の表面のみで生じていることが明らかとなった。25°Cでは試験体表面に加水分解の兆候が認められなかったが、60°Cにおいては加水分解が進行していることから、熱が表面付近のポリマーの加水分解進行に寄与している可能性があることが分かった。SEM-EDXの結果から海水浸漬試験を実施したすべての試験体の表面と内部に海水浸入は認められず、実環境下暴露材と同様であった。

実環境下暴露試験体とその結果を反映した室内試験の結果から、FRPの強度低下の原因は、加水分解による影響が大きいことが明らかとなった。特に干満帯以下の海水中は常時海水環境下にあるため、その影響は大きく、劣化は曲げ強度に顕著に表れる。干満帯以上の飛沫帯は、常時海水中と比較すると水分量は少ないが、波浪や飛沫により付着した塩類の潮解性により加水分解を受ける。さらに直射日光による熱の供給により加水分解が進行し、大気中の酸素も含めて樹脂の酸化を生じ機械的強度の低下を生じていることが明らかとなった。

4.5 参考文献

- 1) 網島貞夫, 谷本敏夫: ガラス繊維強化プラスチックの引張圧縮疲労特性について, 材料, 第 23 卷, 第 250 号, pp.79-85, 1974
- 2) 増田雄市郎, 寺門準一: FRP の時間依存破壊機構について, 材料, 第 28 卷, 第 315 号, pp.29-35, 1979
- 3) 小牧和夫, 黒田寿紀: FRP の機械的性質 (積層 GRP 板の各層における基材の影響), 材料, 第 21 卷, 第 229 号, pp.17-23, 1972
- 4) 宮田義一, 阿部正美, 濱田秀則, 清水一夫, 中野啓眞, 芥川博昭: 鋼管杭の防食工法に関する現地試験 (20 年目の中間報告), 港湾空港技術研究所資料, No.1123, 2006
- 5) 山路徹, 与那嶺一秀, 審良善和, 阿部正美, 原田典佳, 田中隆太, 角野隆, 香田一哉, 金杉賢, 後藤宏明, 松田英樹, 江口宏幸, 松井良典, 岸慶一郎, 久保田一男, 永尾直也, 星野雅彦, 川瀬義行, 小泉文人, 小林裕, 増田和広, 吉川幸雄, 中村聡志: 長期海洋暴露試験に基づく鋼管杭の防食工法の耐久性評価に関する研究 (30年経過時の報告), 港湾空港技術研究所資料, No.1324, 2016
- 6) 大武義人: 腐食と劣化 (6) 合成樹脂 (ゴム・プラスチック) の劣化評価・分析手法, 空気調和・衛生工学, 第 80 卷, 第 1 号, pp.69-75, 2006

第5章 被覆防食工法の劣化機構

5.1 序

第3章と第4章の結果から、防食材とFRPの劣化機構は明らかとなった。第5章では、第3章の結果と第4章の結果を基にペトロラタム被覆防食工法としての劣化について検討した。

5.2 ペトロラタム被覆工法の劣化

ペトロラタム被覆防食工法を用いる目的は、港湾環境下の鋼構造物の防食である。ここで示す工法の劣化とは鋼材の防食を維持できず、腐食を生じることを意味する。また、ペトロラタム被覆防食工法は、飛沫帯、干満帯、海水中といった環境の異なる部位に幅広く設置されているため、設置環境別に劣化を評価する必要がある。図5.1に設置環境別の劣化因子をまとめた。また、図5.2から図5.4に設置環境別による工法の劣化についてまとめた。

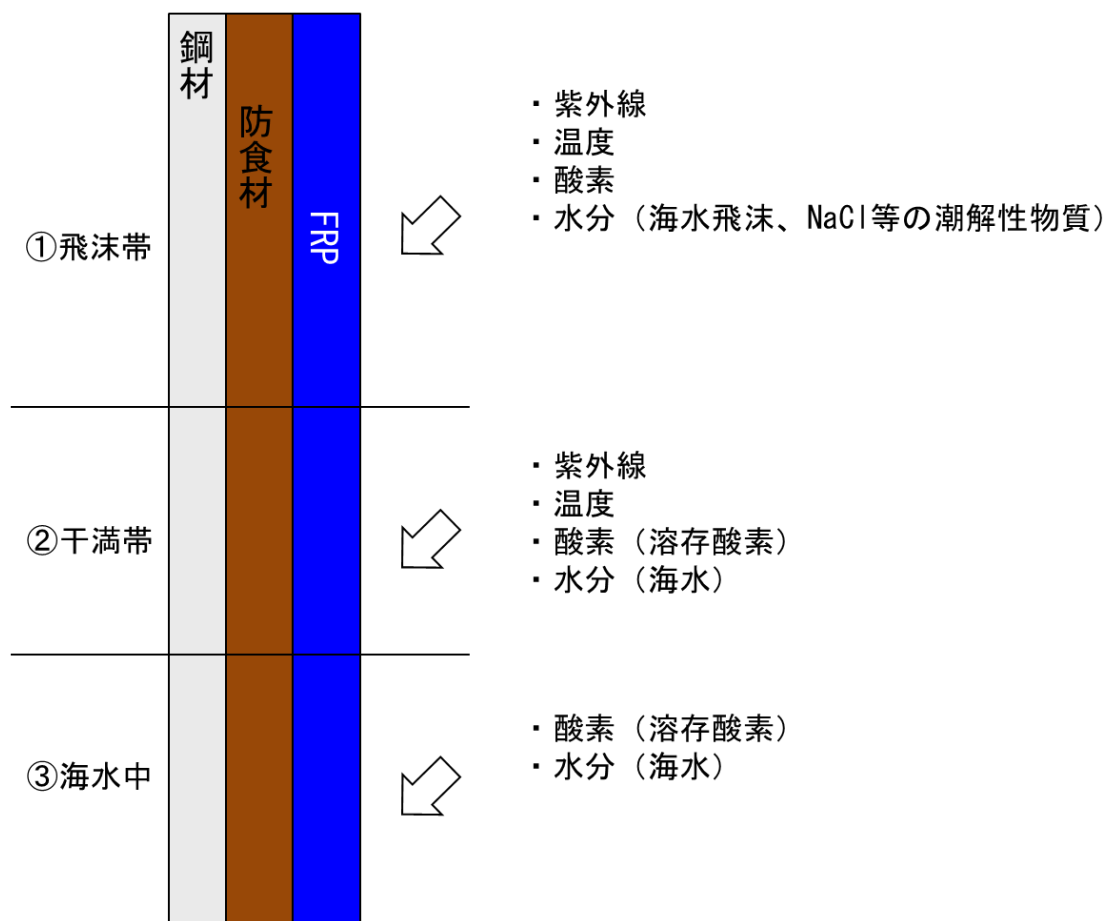


図5.1 ペトロラタム被覆防食工法の設置環境別劣化因子

図 5.2 に飛沫帯におけるペトロラタム被覆防食工法の劣化機構を示す。

FRP は、紫外線や酸素によって表面のポリエステル樹脂が劣化しガラス繊維が露出する。その劣化は、加水分解と酸化が主であり、表面から内部へかけて構造変化が進行する。長期間の暴露により引張強度や曲げ強度などの機械的強度に低下傾向は認められるが、主目的である防食材を保護する機能は長期間の耐久性を有する。

防食材は、温度の影響を受けた防食材が下方へ流動し、不織布の縫い目を起点として防食材に物理的な欠陥を生じる。防食材の劣化の主はペトロラタムの酸化であり、低分子量化を生じる。飛沫帯は波浪による水分や気中の酸素といった腐食因子より鋼材が腐食しやすい環境となる。さらに、酸化劣化に伴って生成するカルボニル基は親水性であるため、鋼材表面に水分を保持しやすくなる。

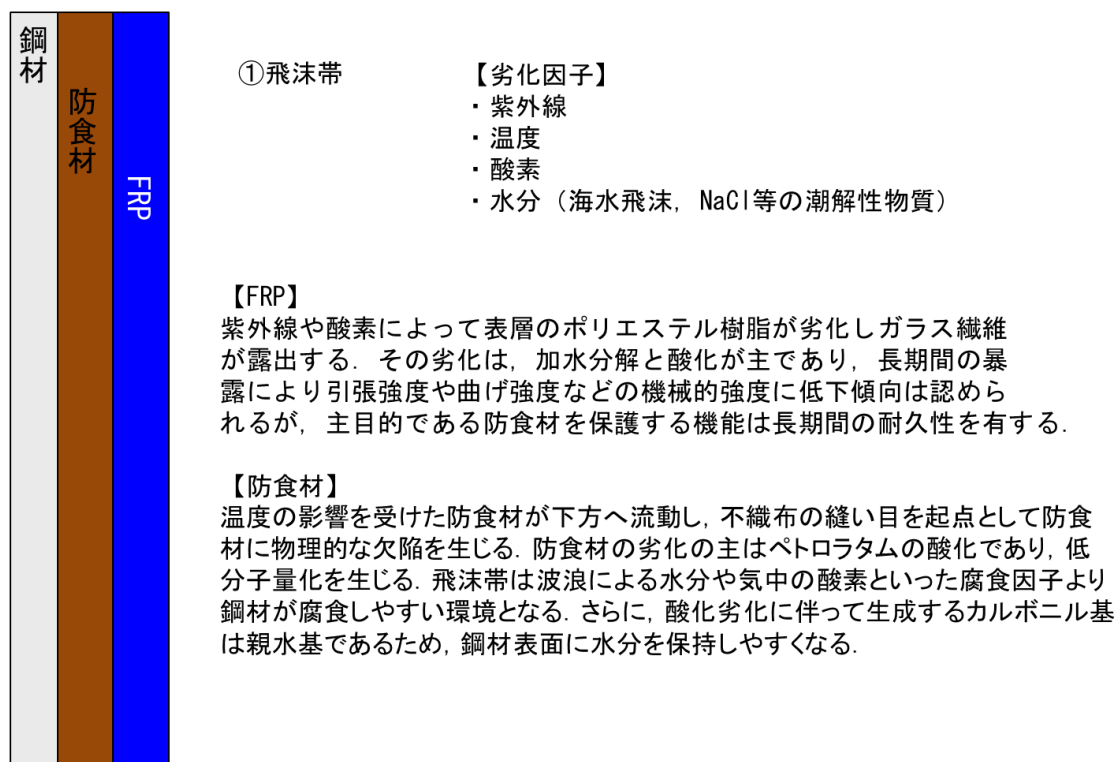


図 5.2 飛沫帯におけるペトロラタム被覆防食工法の劣化機構のまとめ

図 5.3 に干満帯におけるペトロラタム被覆防食工法の劣化機構を示す。

FRP は、紫外線や酸素によって表面のポリエステル樹脂が劣化しガラス繊維が露出する。その劣化は、加水分解と酸化が主であり、長期間の暴露により引張強度や曲げ強度などの機械的強度に低下傾向は認められ、その劣化傾向は、飛沫帯と海水中との中間である。主目的である防食材を保護する機能は長期間の耐久性を有する。

防食材は、暴露年数が増加するにつれ、防食材の劣化度は上昇する傾向があるが、その劣化により、防食材が水分や酸素を透過させる劣化ではない。経年劣化や温度の影響を受け、飛沫帯から下方の干満帯へ流動・流出した防食材は、海水により冷却され干満帯部に堆積する。防食材が増加するため欠陥部は少なくなり、腐食因子が鋼材表面に到達できないため、鋼材は腐食しない。

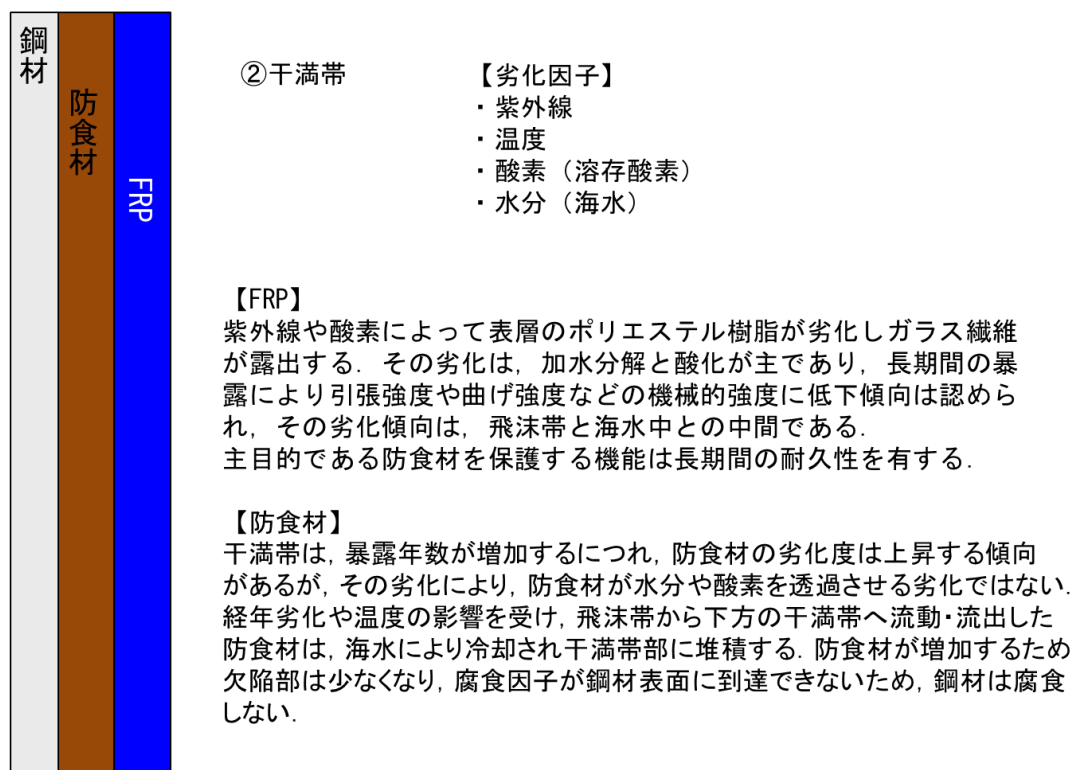


図 5.3 干満帯におけるペトロラタム被覆防食工法の劣化機構のまとめ

図 5.4 に海水中におけるペトロラタム被覆防食工法の劣化機構を示す。

FRP は、加水分解を主とする劣化を生じ、その影響は曲げ強度に顕著に表れる。加水分解は、表面から内部へ向かって進行する。曲げ強度の低下は、設置環境別では最も大きく、水分の影響が大きい。長期間の暴露により引張強度や曲げ強度などの機械的強度に低下傾向は認められるが、主目的である防食材を保護する機能は長期間の耐久性を有する。

防食材は、酸化によって劣化し、低分子量化を生じ、干満帯と同様に暴露年数が増加するにつれ、防食材の劣化度は上昇する傾向がある。劣化に伴い防食材が減少し欠陥部を生じるようになるが、防食材が溶存酸素の拡散障壁となり、鋼材表面に溶存酸素が到達できないため鋼材は腐食しない。

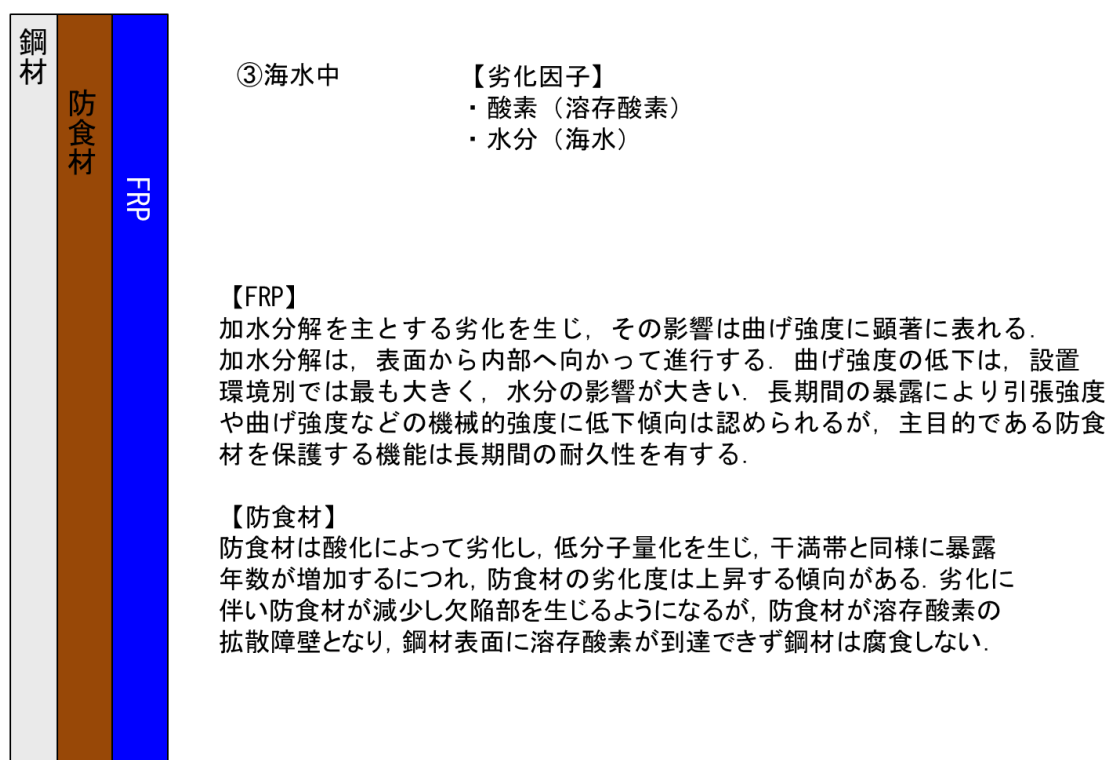


図 5.4 海水中におけるペトロラタム被覆防食工法の劣化機構のまとめ

5.3 第5章のまとめ

第5章では、第3章と第4章の結果から得られた防食材とFRPの劣化機構を基に、ペトロータム被覆防食工法としての劣化について検討した。検討は、設置環境別（飛沫帯、干満帯、海水中）について行い、鋼材の防食に主眼を置いた工法の劣化について検討した。以下に検討により得られた結果を示す。

ペトロータム被覆防食工法において、鋼材の腐食を意味する工法の劣化は、防食材の劣化を意味する。特に飛沫帯にその影響が出やすく、実環境下暴露材では、19年暴露後に鋼材腐食を生じていたことから、工法劣化の判断は飛沫帯の防食材および鋼材表面について実施することが望ましいと考えられる。飛沫帯が健全である場合、干満帯や海水中も健全である可能性が高い。

防食材の保護を主目的とするFRPは、暴露年数が増加するにつれ表面が劣化し、機械的強度が低下していく傾向がある。しかし、FRPに破損や脱落等の異常がない状態であれば、鋼材腐食に直接大きな影響を与えることは考え難い。FRPの健全性を評価する場合、色調変化と機械的強度には明確な関係性がないため、目視調査のみの劣化判断は誤った評価につながる可能性がある。機械的強度低下は海水中の曲げ強度に顕著に表れることが分かったため、健全性評価は最初に海水中の曲げ強度を調べることを望ましいと考えられる。FRPは表面の加水分解や機械的強度の低下などの経年劣化を生じてはいるが、実環境下に19年暴露された暴露材の設置状況を考慮すると、実用上は長期の耐久性を有していると考えられる。

第 6 章 新しい維持管理手法の提案

6.1 序

現在のペトラタム被覆防食工法の維持管理手法は、FRP の目視調査を主とし、必要に応じて防食材の油分残存率測定などの評価を行うことで劣化度評価がされている¹⁾。しかし、第 3 章から第 5 章の結果では、FRP の目視調査の結果と機械的強度の関係の希薄さ、鋼材が防食状態を保てなくなることを意味する工法の劣化に与える FRP の影響の小ささが明らかとなった。また、油分残存率と鋼材の防食との関係も直接的に結びつけることは困難であることが本研究の検討結果から明らかとなり、現在の維持管理手法には疑問が残る。

第 6 章では、本研究から得られた結果を基に、ペトラタム被覆防食工法の新たな維持管理手法について提案することを試みた。

6.2 新たな維持管理手法

6.2.1 点検手順の提案

図 6.1 に新たな点検手順のフローチャートを示した。本研究結果から、防食材の劣化は鋼材の腐食を意味し、防食材に物理的な欠陥が生じることで腐食を生じることが明らかとなった。また、防食材の欠陥部から生じる腐食は、飛沫帯に顕著に表れることが実環境下の点検結果と実環境を模擬した室内試験結果より明らかとなった。防食材を保護する FRP については、破損等を生じない限りは、鋼材腐食に与える影響は小さく、長期耐久性を有することも明らかとなった。そこで、鋼材の腐食に注目した新たな点検手順フローチャートを提案した。

- ①外観目視を行い、FRP に破損等を生じていればその部分について補修する。
- ②破損がない場合、飛沫帯の鋼材の腐食有無について調査し、腐食が無ければ鋼材は腐食していない状態（健全）と評価して点検を終了する。
- ③飛沫帯の鋼材に腐食を生じていた場合、干満帯および海水中の鋼材腐食有無について調査し、腐食が無い場合は飛沫帯部分のみを補修する。腐食があった場合は、全面補修を行う。
- ④FRP は長期の耐久性を有するが、調査に要するコストを考慮し、必要に応じて鋼材腐食調査時に合わせて実施する。
- ⑤海水中の曲げ強度を測定し、大幅な強度低下がない場合は、強度的な劣化を生じていない状態（健全）と評価し点検を終了する。
- ⑥海水中の曲げ強度に大幅な強度低下が認められた場合、飛沫帯および干満帯の強度測定を実施し、強度低下が認められない無いは海水中のみを補修する。強度低下が認められた場合は、全面補修を行う。

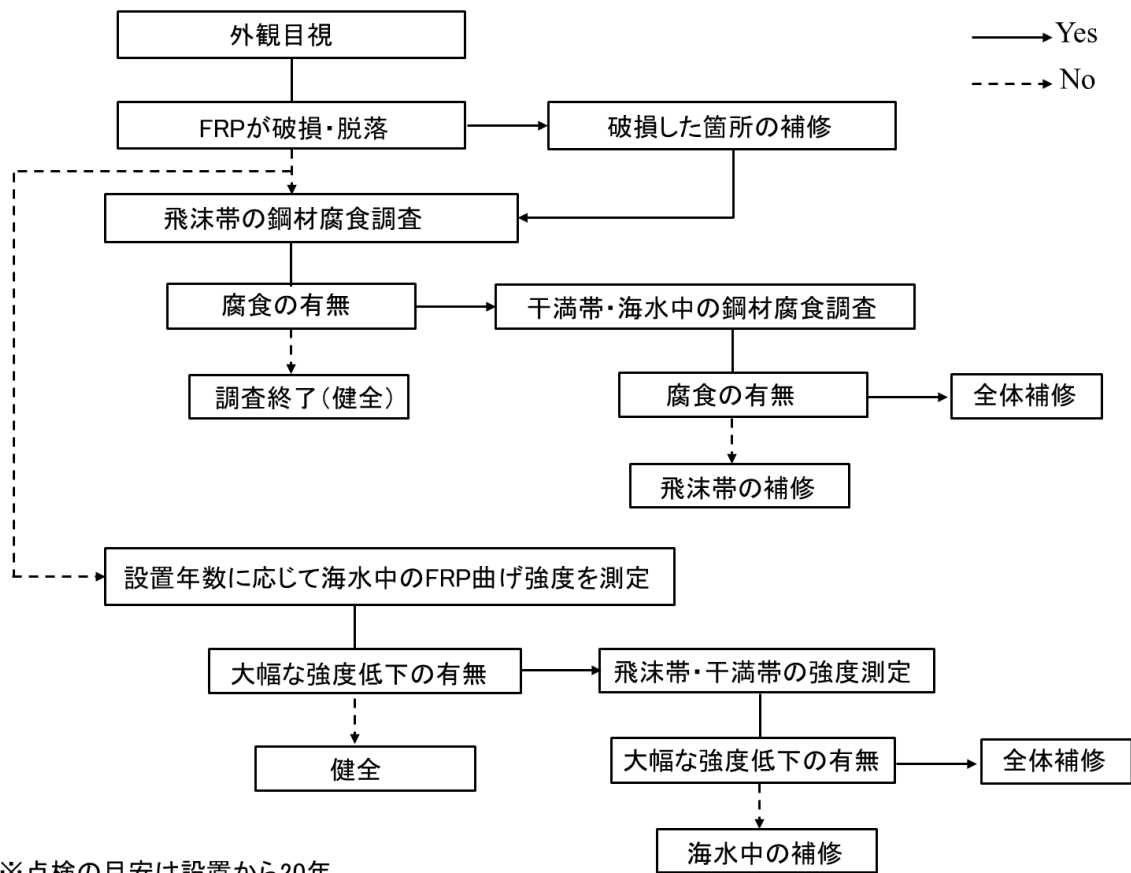


図 6.1 新たな点検手順フローチャート

これらの調査は、実環境下において 19 年暴露試験体に鋼材の腐食が生じていたことや防食材の劣化度が暴露開始から 20 年から 25 年にかけて上昇していたことから、暴露（ペトロラタム被覆防食施工）から 20 年前後に実施することが望ましいと考えられる。

この方法であれば、全面的に調査を実施している現在の維持管理手法と比較して、飛沫帯のみの調査が主となるため、潜水士を用いる費用の削減や施設の停止期間の短縮を図ることが可能となる。また、潜水士による作業は陸上作業とは異なり、行動の制限がかかる海中作業となるため、安全性が向上する利点がある。

以下、「6.2.2 欠陥率を用いた評価」および「6.2.3 FT-IR の吸収スペクトルを用いた評価」に、上記点検フローチャートに記載した鋼材腐食調査時に実施すべき評価方法の詳細を示す。

6.2.2 欠陥率を用いた評価

第3章の欠陥率測定結果（図 3.12）と模擬欠陥試験体を用いた検討結果（写真 3.11, 図 3.17）から、飛沫帯を模擬した塩水噴霧環境下において、防食材に 0.16%の欠陥を生じたときに腐食が発生する可能性が高いことが分かった。

防食材の回収位置も参考程度であり、明確となっていない現在の維持管理手法から一歩踏み込み、容易かつ高度な機器を必要としない欠陥率を用いた評価を提案した。

なお、ここで実施する評価方法は、図 6.1 に示した点検手順フローチャート中の鋼材腐食調査時に実施することを前提としている。鋼材腐食を調査する際、防食材を除去してから鋼材の腐食状態を確認するため、除去された防食材から得られる情報を最大限利用した評価方法と考える。

現在の評価手法と新たに提案する評価手法を比較した一覧を表 6.1 に示す。

防食材の回収位置は飛沫帯とし、測定される欠陥率の閾値を 0.2%とすることで現在の油分残存率測定に代わる新たな維持管理手法になりえる。油分残存率測定に要していた時間や費用も大幅に抑えられることから、簡易かつ早期の判断が可能となる。

表 6.1 現在の評価手法と新たに提案する評価手法

	現在の手法	提案する新手法	備考
評価項目	FRP の目視, 油分残存率, 鋼材の腐食調査	欠陥率, 鋼材の腐食調査※	※: 必要に応じて
防食材の回収部位	不明確 (一般的には飛沫帯, 干満帯, 海水中からそれぞれ回収)	飛沫帯	
防食の目安	油分残存率 80%以上	欠陥率 0.2%	
測定方法	簡易だが, 手間がかかる	簡易	
評価に要する費用	大	小	時間単価を考慮

6.2.3 FT-IR の吸収スペクトルを用いた評価

「6.2.2 欠陥率を用いた評価」で提案した新たな評価手法は、簡便かつ早期の判断が可能となる。しかし、何度も開放点検を実施するには費用が莫大となってしまう。また、経年推移までは不明となるため、劣化度と経過年数から劣化度曲線を作成し点検に最適な時期を推定する方法を提案した。

一例として、干満帯から回収した防食材の FT-IR スペクトルから算出した劣化度 (CO) を用いた劣化度曲線を図 6.2 に示す。縦軸に示した劣化度 (CO) は、防食材の酸化劣化によって生成されるカルボニル基の吸収ピーク (1710cm^{-1}) の吸光度 I_{1710} と得られた吸収スペクトルの中で最も安定な官能基であるメチル基の吸収ピーク (1310cm^{-1}) の吸光度 I_{1370} を基準とした吸光度比 (I_{1710}/I_{1370}) によって算出した。図中では、20 年前後から劣化度が急激な上昇を見せ、劣化が進行していることが分かる。この結果は図 6.1 に示した点検手順フローチャートに反映されており、20 年前後に点検を実施することで効率的な管理が可能となる。

この劣化度曲線は、干満帯から回収した部食材を用いて算出したものであり、防食材の劣化が直接的に鋼材腐食へとつながる飛沫帯から回収した結果ではない。飛沫帯における劣化度と暴露年数との関係による劣化度曲線作成に課題を残したが、本評価手法により、点検時期の推定の可能性は見い出せた。

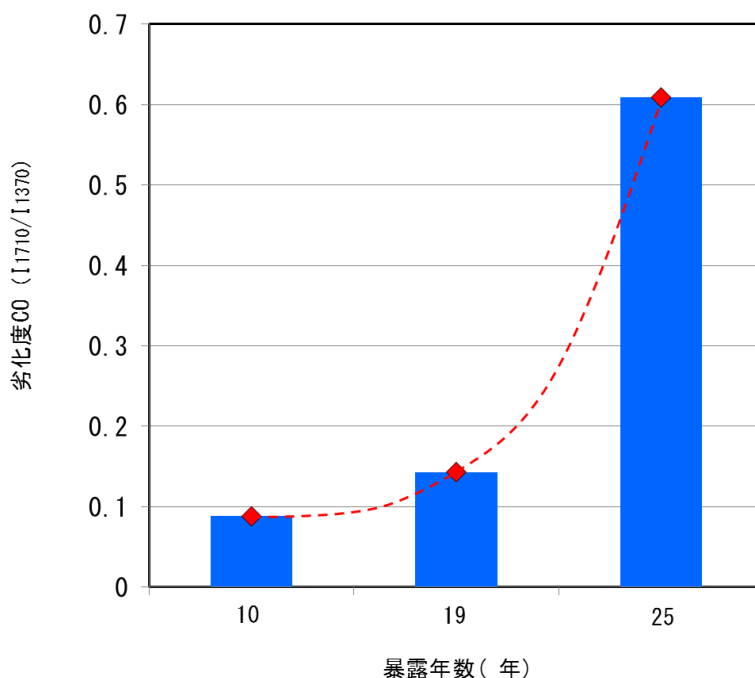


図 6.2 FT-IR スペクトルから推定した防食材の劣化曲線 (干満帯)

6.2.4 新たな評価手法（モニタリング手法）および材料

6.2.4.1 欠陥を感知するセンサー内蔵の防食材

現在の維持管理手法は、ペトロラタム被覆防食工法の主材料の1つであるFRPがあることにより、外観目視では防食材の状態や鋼材の状態が判定できない問題がある。鋼材の防食状態を確認することが最重要となる点検時には、FRPをエアークラス等で部分的（約300×300mm）に切断し、その下部にある防食材も除去してから鋼材の状態を判断している。この方法は、直接的に鋼材の防食状態を把握できる利点はあるが、被覆防食材として一体化している材料の一部を切断してしまうため、可能な限り補修したとしても補修部を起点に材料の劣化および鋼材腐食を生じてしまう可能性が考えられる。また、点検時に実施するFRP切断や防食材除去、補修等は不安定な足場上で潜水士を用いる海上作業となり、経済面の負担が大きく、重油や石炭などを運搬する船舶の入出港停止期間も増え、無理な期間内で実施しようとする安全面が疎かになる可能性がある。

そこで、FRPの切断や潜水士を使用せず、陸上から簡易測定によって鋼材の状態を把握できるセンサーの開発を提案する。図6.3に鋼材状態を判断可能なセンサー設置時のペトロラタム被覆防食工法の断面図を示す。

センサーは、防食材の欠落等により鋼材腐食が顕著に表れる飛沫帯の鋼材面直上に設置し、腐食因子である水が浸入したことを感知できるセンサーが望ましい。港湾環境やペトロラタムといった油系の防食材中で機能を発揮できるセンサーの選定は容易ではないが、実用化までは至らずとも一部研究報告例²⁾もあり、陸上から簡易測定により鋼材状態を把握することが可能となれば、安全かつ安価な維持管理が可能となるため今後の研究課題としたい。

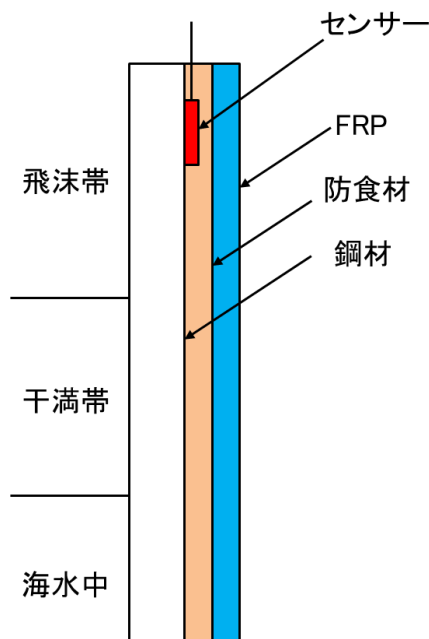


図 6.3 センサー設置時のペトロラタム被覆防食工法の断面

6.2.4.2 テストピースによる評価手法

「6.2.4.1 欠陥を感知するセンサー内蔵の防食材」にも一部記述したが、外観目視では防食材の状態や鋼材の状態が判定できないため、鋼材の状態を確認するために防食材の一部を切断除去する必要がある。この方法は、施設を構成している鋼材の防食状態を直接的に把握できる利点はあるが、被覆防食材として一体化している材料の一部を損傷してしまう問題がある。そこで、施設の鋼材にペトロラタム被覆防食工法を施工する際に、ペトロラタム被覆防食工法を模擬したテストピース設置による評価手法を提案した（図 6.4）。

施設本体を評価していることにはならないが、施設へのペトロラタム被覆防食工法の施工に合わせて同時にテストピースを作製し、施設の鋼材を反映した同様の条件とする。鋼材の状態に着目するため、テストピースは防食材が劣化した際に鋼材腐食が顕著に表れる飛沫帯に設置する。鋼材の防食状態の評価や防食材の劣化程度は、テストピースを回収し評価することで、施設に設置されているペトロラタム被覆防食工法を損傷することなく評価が可能となる。

実環境下において 19 年暴露試験体に鋼材の腐食が生じていたことや防食材の劣化度が暴露開始から 20 年から 25 年にかけて上昇していたことから、テストピースは設置から 20 年前後に回収し評価することが望ましいが、場合によっては数多く設置し、例えば 5 年毎など経過年数に応じて劣化傾向を把握することも可能となる。

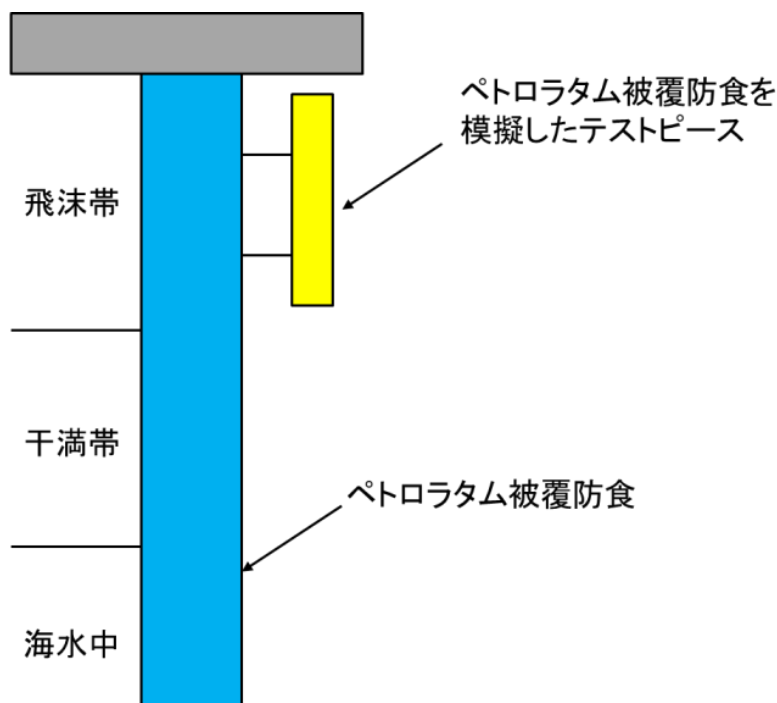


図 6.4 テストピースを用いた評価方法

6.2.4.3 欠陥を生じ難い不織布

第3章の欠陥率測定結果（図3.12）と不織布の縫い目に沿った防食材の流動現象結果（写真3.12）から、防食材は不織布の縫い目に沿って欠陥部を生じ、鋼材に腐食を生じることが明らかとなった。

そこで、防食材の作製可否、コスト面の検討や耐久性評価等の課題は残るが、最終的には欠陥部を生じる箇所となる縫い目のない不織布を用いた防食材が望まれる。完全に縫い目のない不織布が不可能であれば、縫い目を最小にすることで欠陥部を生じ難い防食材が完成し、より長期の安定した鋼材の防食が可能となると考えられる（図6.5）。また、現在の不織布の材質は第3章の不織布の定性分析結果（表3.9）よりポリエチレンテレフタレート（PET）であることが分かっている。PETは合成樹脂であるため、防食材が含浸し難い可能性が考えられるため、より含浸しやすい不織布（例えば、耐久性に優れた食物繊維を主体とする不織布）を用いることも考えられる。

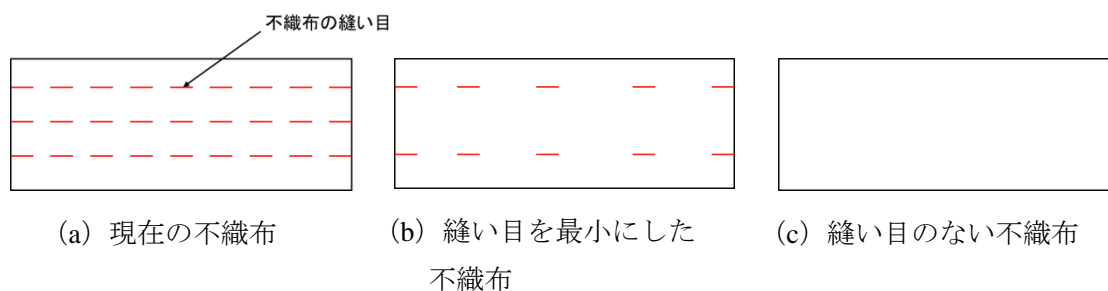


図 6.5 欠陥部を生じ難い不織布の提案例

6.2.5 新たな施工手順

第 3 章に示した欠陥率測定結果や模擬欠陥試験体を用いた各種検討結果から、飛沫帯のような環境下では、防食材に生じる小さな欠陥が鋼材腐食に直結することが明らかとなった。また、未使用品においても腐食に影響がない程度の小さな欠陥の存在が確認された。

長期間にわたる鋼材の防食効果を持続させるためには、考えられる腐食リスクを低減させることが重要となる。そこで、防食材の欠陥を減少させるための方法を提案する。

新たに防食材の撫付け手順を加えた施工手順を図 6.6 に示した。防食材の欠陥部は、不織布の縫い目部分に集中していることが分かっている。そこで、防食材を撫付けることで縫い目部分にも防食材が充填されることで欠陥部のない一体化した防食材となり、鋼材の腐食を防止することが可能となる。これは、回収した実環境下において鋼材に腐食を生じていた防食材表面を均一になるように撫付け、塩水噴霧試験を実施した際に腐食を生じなかった結果（写真 3.9）からも有効な手段と考えられる。

撫付けの効果が維持される期間は不明確であるが、少なくとも撫付けを行わない防食材と比較して腐食発生までの防食期間は延長されるものと考えられる。この方法はペトロラタム被覆防食施工時のノウハウ的な要素となるが、施工手順に新たに加えることで長期的な維持管理手法に影響を与えることが想定されるため本章で提案した。



図 6.6 撫付け工程を加えた新たな施工手順

6.3 参考文献

- 1) 財団法人沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル(2009年版), p249, 2009
- 2) 加納竜三, 曾根幸宏, 山本郁雄, 仲谷伸人：被覆防食鋼管杭のモニタリングシステムの開発, 防錆管理, Vol.36, No.10, pp.361-370, 1992

第7章 結論

本論文は、港湾鋼構造物に適用されたペトロラタム被覆防食工法の主材料であるペトロラタム系防食材とその保護カバー材であるFRPの劣化機構ならびに被覆工法としての劣化機構の解明を目的に検討を行った。

本研究において、長期間実環境下に暴露された各材料を回収し、劣化の原因を調べ室内試験と比較することで明らかとなった結論を以下に示す。

(1) ペトロラタム系防食材

ペトロラタム系防食材の劣化機構では、実環境下に長期間暴露された防食材を回収し、各種検討することで防食材の劣化要因とその影響について明らかにした。実環境下に暴露された防食材は、太平洋や瀬戸内海、大阪湾など試験体の設置港湾環境や海側、陸側などの方向別に大差なく劣化し、その劣化は酸化による低分子量化が主体であり、暴露年数が増加するにつれて劣化が進行することが明らかとなった。また、その酸化は温度による影響が大きいと考えられ、実環境下では直射日光の影響を受けやすい飛沫帯にその影響が表れやすいことが分かった。さらに、劣化した防食材は、親水基性のカルボニル基を生じることから、鋼材表面へ水分を供給しやすい原因になることも明らかとなった。

実環境下暴露材の結果を反映した室内試験では、防食材の劣化が鋼材の腐食に与える影響について、欠陥率測定や電気化学的測定を実施することで実環境下における防食材の劣化と鋼材腐食の関係性を解明した。

各種検討から得られた知見について、防食材がおかれる環境別に整理した。

① 飛沫帯

飛沫帯では、温度の影響を受け酸化した防食材が不織布の縫い目を起点として下方へ流動し、防食材に物理的な欠陥を生じる。波浪や湿気による水分、気中の酸素といった腐食因子が防食材に生じた欠陥部を起点に鋼材表面へ到達することで腐食することが欠陥率測定や各種環境や欠陥部を模擬した室内試験により明らかとなった。

② 干満帯

干満帯は、経年劣化や温度の影響を受け、飛沫帯から下方へ流動した防食材が、海水により冷却され干満帯に堆積する（油分残存率の増加）。増加した防食材が欠陥部を減少させ、腐食因子が鋼材表面に到達できないため（酸欠状態）、鋼材は腐食せず防食状態を保つ。

③ 海水中

海水中は、干満帯と同様に暴露年数が増加するにつれ、防食材の劣化度上昇に伴い、欠陥部を生じるようになる。しかし、海水中は常時水分が存在するため腐食環境にはなるが、

溶存酸素の量は限定され、防食材が溶存酸素の拡散障壁となり、鋼材は腐食しないことが劣化を模擬した試験体を用いた室内試験結果から明らかとなった。

(2) FRP

FRPの劣化機構は、19年間実環境下暴露材を回収し、実環境下における劣化程度を環境別（飛沫帯、干満帯、海水中）について調べ、過去には分からなかった新たな知見を得た。

実環境下暴露材および室内試験結果から、ペトロラタム被覆防食工法用のFRPの劣化は、ポリエステル樹脂の酸化と加水分解が主であることが明らかとなった。酸化と加水分解の比較では、加水分解の方が劣化に耐える影響は大きく、温度変化よりも水が関与する劣化が機械的強度に与える影響は大きいことが分かった。機械的強度の低下は、FRPの表面から内部に向かって徐々に劣化が進行していくことに起因し、その強度の低下は、引張強度と比較して曲げ強度に顕著に表れることが明らかとなった。また、目視調査によるガラス繊維の露出（白亜化）のような色調変化と機械的強度の低下には明確な関係性は無いことが明らかとなった。

実環境下暴露材の結果を反映した室内試験結果から解明したFRPの劣化機構について、環境別に整理した。

①飛沫帯

実環境下暴露材やキセノンウェザーメーター試験後の機械的強度試験結果から、港湾環境下で使用されるペトロラタム被覆防食工法のFRPに対する紫外線による強度低下は小さかった。紫外線による影響は小さかったが、劣化はFRPの表面において酸化反応と加水分解反応が起こっていることが分かった。飛沫帯は、常時海水中と比較すると水分量は少ないが、波浪や飛沫により付着した塩類の潮解性により加水分解を受ける。さらに直射日光による熱の供給により加水分解が進行し、大気中の酸素も含めて樹脂の酸化を生じ機械的強度の低下を生じていることが明らかとなった。

②干満帯

飛沫帯と比較すると、海水中に浸漬される時間が長いいため加水分解の影響を受けやすい環境ではあるが、干潮時は海水から露出するため、海水中より機械的強度低下は少ない。機械的強度の低下を意味する劣化は、FRPの表面において酸化反応と加水分解反応によって生じ、その反応は表面から徐々に進行していくことが明らかとなった。

③海水中

海水中は、飛沫帯や干満帯と比較してFRP劣化の影響は大きく、機械的強度の低下が部位の中で最大であった。特に曲げ強度の低下が顕著となる特徴があった。常時海水中であるため、加水分解による影響が大きいと考えられ、実環境下暴露材と室内による海水浸漬試

験の試験時間が長期になるほど曲げ強度の低下が顕著になる結果が一致した。各種分析結果から、飛沫帯と干満帯と同様にFRPの表面において酸化反応と加水分解反応が生じ、反応が表面から徐々に進行していくことで機械的強度が低下することが明らかとなった。

(3) 工法としての劣化

ペトロラタム被覆防食工法を用いる目的は、港湾環境下の鋼構造物の防食であるため、鋼材の防食を維持できず、腐食を生じることを工法の劣化と位置づけ検討を行った。ペトロラタム被覆防食工法は、飛沫帯、干満帯、海水中といった環境の異なる部位に幅広く設置されているため、設置環境別に劣化を評価した。

①飛沫帯

鋼材の腐食を意味する工法の劣化は、特に飛沫帯に影響が出やすく、実環境下暴露材では、19年暴露後に鋼材腐食を生じていたことから工法劣化の判断は飛沫帯の防食材および鋼材表面について実施することが望ましい。また、飛沫帯の防食材や鋼材が健全である場合、干満帯や海水中も健全である可能性が高い。

②干満帯

干満帯は、飛沫帯の防食材や鋼材が健全である場合、同様に健全であることが考えられる。しかし、飛沫帯に劣化を生じていた場合は、干満帯についても劣化影響を受けている可能性が考えられるため、調査などの検討が必要となる。

③海水中

干満帯と同様に飛沫帯の防食材や鋼材が健全である場合は健全であることが考えられる。防食材の保護を主目的とするFRPは、暴露年数が増加するにつれ表面が劣化し、飛沫帯や干満帯と比較して曲げ強度の低下が顕著となるが、破損や脱落等の異常がない状態であれば、鋼材腐食には直接大きな影響は与える影響は小さい。このことから、FRPの健全性評価は最初に海水中の曲げ強度を調べることを望ましい。また、実環境下に19年暴露された暴露材の設置状況を考慮すると、港湾環境下で使用されるペトロラタム被覆防食工法のFRPは実用上長期の耐久性を有していると考えられる。

(4) 新たな維持管理手法の提案

現在のペトロラタム被覆防食工法の維持管理手法は、FRP の目視調査を主とし、必要に応じて防食材の油分残存率測定などの評価を行うことで劣化評価がなされている。しかし、FRP の目視調査の結果と機械的強度との関係の希薄さ、鋼材が防食状態を保てなくなることの意味する工法の劣化に与える FRP の影響の小ささが明らかとなり、油分残存率と鋼材の防食との関係も直接的に結びつけることも困難であることが明らかとなったことから、現在の維持管理手法に代わる新たな手法の提案が必要である。本研究の検討好結果を基に新たな点検手法や維持管理手法、モニタリング方法について提案した。

①防食材の回収位置が参考程度かつ評価手法に疑問が残る現在の維持管理手法から一步踏み込み、飛沫帯の防食材および鋼材の評価に重点をおいた点検手順フローチャートを作成した。点検時期の目安はペトロラタム被覆防食工法の施工から 20 年前後とし、点検箇所を飛沫帯に限定することで潜水士を用いる費用や施設停止期間の削減が可能となった。また、潜水士による海上作業がなくなるため安全性も向上した。

②欠陥率を用いた評価は、現在の手法である油分残存率測定に要していた時間や費用も大幅に抑えられ、簡易かつ早期の判断が可能となった。また、欠陥率測定に使用する防食材の回収位置は飛沫帯とし、測定される欠陥率の閾値を 0.2% とすることを提案した。

③欠陥率測定のみでは不明であった経年劣化を推定するため、劣化度と経過年数から劣化度曲線を作成し、点検に最適な時期を推定する方法を提案した。干満帯から回収した防食材の劣化度曲線では、20 年前後から劣化が急激に進行していることから、この時期に点検が必要であることが分かり、効率的な点検が可能となることを見い出せた。

④新たなモニタリング手法として、欠陥を感知するセンサーを飛沫帯の防食材内部に設置する提案をした。現在の手法では、FRP があることにより、外観目視では防食材の状態や鋼材の状態が判定できず、点検時に被覆防食材として一体化している材料の一部を損傷してしまう問題があったが、本手法の提案により、陸上から簡易測定によって鋼材の状態を把握できる可能性について提案した。さらに、陸上作業であるため、不安定な足場上で潜水士を用いる海上作業を省略することができ、費用の削減や安全性の向上が図れるものと考えられる。

⑤現在は鋼材の状態を確認するために防食材の一部を切断除去し、防食状態の判断を行っている。この方法は、施設を構成している鋼材の防食状態を直接的に把握できる利点はあるが、被覆防食材として一体化している材料の一部を損傷してしまう問題がある。そこで、施設の鋼材にペトロラタム被覆防食工法を施工する際に、ペトロラタム被覆防食工法を模

擬したテストピースを飛沫帯に設置することによる評価手法を提案した。本手法により、施設に設置されている防食材を損傷することなく評価が可能となると考えられる。

⑥防食材は、直射日光等の温度の影響を受けやすい飛沫帯において不織布の縫い目に沿った流動現象により欠陥部を生じ、鋼材に腐食を生じる。そこで、欠陥部を生じる箇所となる縫い目のない不織布を用いた防食材もしくは縫い目を最小にすることで欠陥部を生じ難い不織布の提案を行った。

今後残った課題を以下に示す。

本研究により、ペトロラタム被覆防食工法に使用される主要材料および工法の劣化機構は明らかとなったが、この結果を如何にして今後の維持管理手法として活用していくかが重要となる。また、作成した劣化度曲線は、干満帯から回収した防食材を用いているため、防食材の劣化が直接的に鋼材腐食へとつながる飛沫帯から回収した防食材を用いた劣化度曲線作成に課題を残した。さらに、本研究で解明した劣化機構は、静的な環境下における化学的な構造変化等が主であり、力学的な破壊等は考慮していない。特に FRP において、実環境下では台風や漂流物等の衝突などもあり、化学的な変化と力学的な変化を組み合わせた複合的な劣化が生じているものと考えられる。海象環境は一様ではないため、実環境を想定した波浪や漂流物を想定することは非常に困難であると考えられるが、評価の精度を上昇させるためにも複合的劣化を解明するような研究が望まれる。

謝辞

本論文をまとめるに当たり，終始丁寧なご指導を頂いた指導教員の福本昌宏教授，松本明彦教授，三浦均也教授，松本幸大准教授に感謝の意を表します．

本研究の一部は，内閣府総合科学技術・イノベーション会議の「SIPインフラ維持管理・更新・マネジメント技術」（管理法人：JST）の援助を受けて実施しました．ここに謝意を表します．

最後になりますが，本論文の内容は，社会人として株式会社ナカボーテックに在籍しながら実施できた研究であり，業務の調整や費用面などの多大なる支援を含め，学位取得の機会を与えて頂いた同社に深く感謝します．