

港湾環境で使用するペトロラタム被覆防食用 FRP の劣化機構および耐久性評価

星野 雅彦¹・松本 幸大²・福本 昌宏³

¹正会員 株式会社ナカボーテック／豊橋技術科学大学（〒362-0052 上尾市中新井417-16）

E-mail:m.hoshino@nakabohtec.co.jp

²正会員 豊橋技術科学大学 建築・都市システム学系 准教授（〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀々丘 1-1）

E-mail:y-matsum@ace.tut.ac.jp

³豊橋技術科学大学 機械工学系 教授（〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀々丘 1-1）

E-mail:fukumoto@tut.jp

港湾鋼構造物の防食工法の一つであるペトロラタム被覆防食に用いられているGFRP（以下、FRP）の劣化機構および耐久性についての検討を行った。劣化の主要因となる酸化反応と加水分解反応はFRPの表面近傍でのみ生じ、キセノンウエザメーター試験のような耐候性試験の影響は小さかった。機械的強度特性比較では、海水浸漬のような水が関係する試験後の曲げ強度に顕著に表れた。港湾環境下に19年間暴露されたFRPを評価した結果、長期の耐久性があることが分かった。

Key Words : *petrolatum lining, hydrolysis reaction, oxidation reaction, long-term service life*

1. 諸言

港湾環境下における鋼構造物の腐食防止を目的として、飛沫帯から干満帯を中心に被覆防食が施工されている。被覆防食の工法には、エポキシ系などの塗膜を用いる工法やポリエチレン、ポリウレタンなどを用いるライニング工法など多くの種類があるが、気象や海象の影響を受けにくく、新設、既設を問わず施工可能なペトロラタム被覆防食工法の実績が多い。

ペトロラタム被覆防食工法は、ペトロラタム系防食材を鋼材に密着させることで防食層を形成し、その防食層を保護するために主として GFRP（以下、FRP）製のカバー材を設置する工法である。

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ロ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に等しい。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、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。

本研究では、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ロラタム被覆防食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。

2. ペトロラタム被覆

ペトロラタム被覆とは、鋼材の腐食速度が最も大きく、電気防食工法の効果を得ることが困難となる干満帯から飛沫帯にかけて適用される被覆防食工法の1つである。

図-1にペトロラタム被覆の施工範囲を示し、図-2にペトロラタム被覆の構成を示す。ペトロラタム被覆の施工は、鋼材表面に付着した錆層や海生生物を除去した後、ペトロラタム防食材を鋼材表面に密着させ、波浪や漂流物の衝突から防食材を保護するために発泡ポリエチレン

付のFRPカバーで覆う。ペトロラタムは、油系の防食材であり、長期にわたって硬化や蒸発などはせず粘性を保ち、水分や空気が鋼材表面へ拡散することを防ぎ、防食材中に含まれる腐食抑制剤によって腐食を防止する。水中部や飛沫帯などの部位、新設や既設を問わずに施工が可能であり、すべての港湾鋼構造物への適用が可能な被覆法である。

近年では国土強靱化計画や社会資本の長寿命化の流れもあり、既設構造物の防食法に対する注目が高まっている。図-3にN社の2007年度から2015年度までのペトロラタム被覆の施工実績を示す。年度ごとに約25,000m²の割合で施工実績があり、累計実績も右肩上がりで上昇傾向にある。今後もこの傾向は続くことが予想され、それに伴ってFRPカバーの施工数量も増えていくことが容易に予想される。

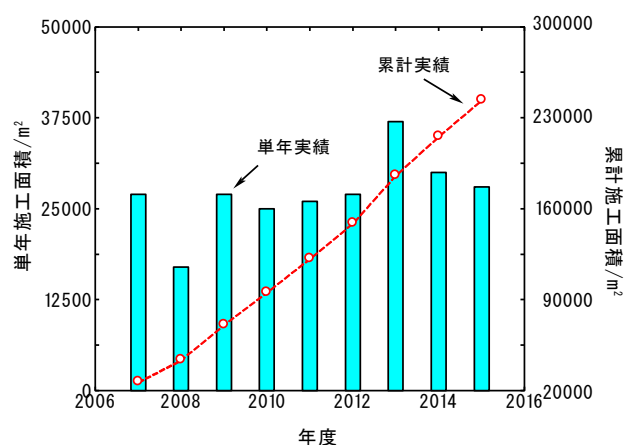


図-3 ペトロラタム被覆の施工実績 (N社)

3. 試験

(1) 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、日東紡機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℃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。

(2) 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 に準じて引張および曲げ強度試験を行った。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。

(3) 色差測定

キセノンウェザーメーター試験における色差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) を用いて測定した (図-4)。試験体はキセノンウェザーメーター試験を実施した 1,000 時間後と 2,000 時間後の試験体を用い、各試験体につき 3 点測定し初期値と比較した。色差の変化割合は、表-1 に示す米国標準局の定める NBS 単位を用いることで評価した。

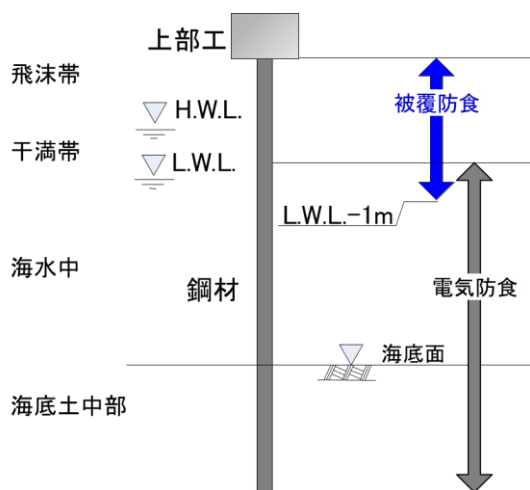


図-1 ペトロラタム被覆の施工範囲

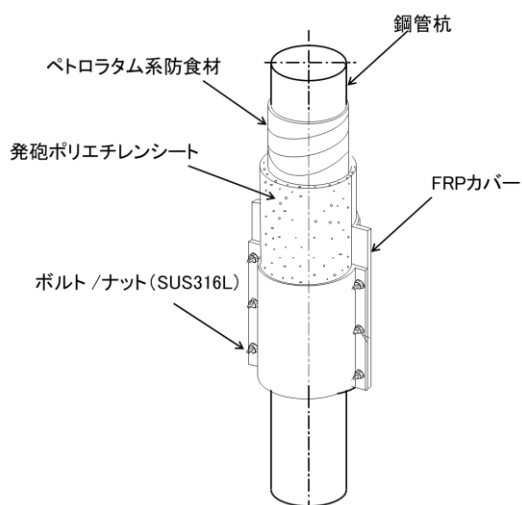


図-2 ペトロラタム被覆の構成

(4) 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自然浸漬させた。試験期間中は、試験層内の海水温度を一定とさせるため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。

(5) 実環境下暴露試験

太平洋沿岸の鋼管杭に 19 年間暴露されていた 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。

(6) 機械的強度試験

各試験条件における機械的強度劣化を調べるため、引張強度試験と曲げ強度試験を実施した（図-5）。引張強度試験は、JIS K 7164 : 2005 に準じ、試験体をポータブルバンドソーBSW-20（株式会社リョウワ製）を用いて 25mm×150mm に切出した。曲げ強度試験は、JIS K 7017 : 1999 に準じ、試験体を 15mm×60mm に切出した。試験体数は、実環境下暴露試験体がそれぞれ 5 体、その他の試験体はそれぞれ 3 体とした。強度試験機には精密万能試験機 AG-IS 20kN（株式会社島津製作所製）を用いた。

(7) 硬度測定

一般的に、FRP を含む高分子材料は、劣化すると硬度が高くなる傾向にある。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。図-6 に測定概略図を示す。測定器には、スプリング式硬度計 HD-104N（株式会社上島製作所製）を用い、JIS K 7212 に準じたデュロメータ硬さ（ショア D）を測定した。測定は 70mm×150mm の FRP に対して試験体表面の硬度をランダムに 5 点測定した。

(8) TMA 分析

FRP などの高分子材料は、劣化や架橋反応によってポリマー分子鎖の運動性が変化し、ガラス転移温度が変化する可能性がある。そこで、熱機械分析（TMA）によるガラス転移温度測定を行った。図-7 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℃/min、荷重 20mN、窒素雰囲気下の条件とした。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。測定は、試験体表面と表面から深さ方向へ 1mm 乾式研磨した内部面について実施した。

(9) 顕微鏡 FT-IR 分析

試験体表面および内部を顕微鏡 FT-IR によって分析し

た。試験体内部は、表面から深さ方向へやすりを用いて約 1mm の深さまで乾式研磨を行い、試験面とした。分析装置には Varian 670/610-IR（Agilent Technologies 製）を用い、スキャン回数は 256 回とした。

(10) SEM-EDX による面分析

FRP 中への海水浸透有無を調べるため、SEM-EDX により断面の元素マッピング分析を実施した。測定装置には JSM-5610LV、JED-2300（日本電子製）を用い、加速電圧 15kV、観察倍率 500 倍の条件で測定を行った。測定は海水に接する表面付近の断面について行った。

表-1 色差評価用 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



図-4 色差変化測定状況



(a) 引張強度試験 (b) 曲げ強度試験

図-5 強度試験状況

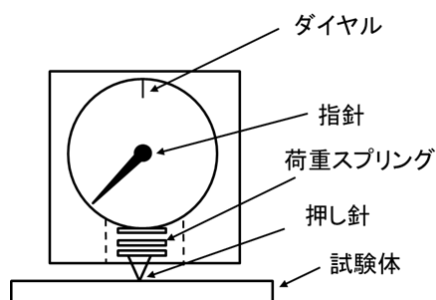


図-6 硬度測定概略図

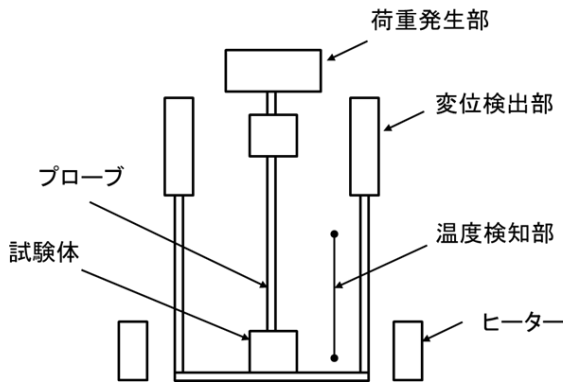


図-7 熱機械分析（TMA）測定装置概略図

4. 結果と考察

(1) 色差測定結果

キセノンウェザーメーター試験終了後の色差測定結果を図-8に示す。グラフは3点の測定値の平均値を示した。

試験時間が増加するにつれ、未使用品と比較して黄変化した。1,000 時間経過後の試験体表面は、一部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。また、試験時間が増加するにつれ試験体表面が未使用品の青色から黄変していく傾向が観察された。

目視観察において、試験時間増加とともに黄変の度合いが大きくなった試験体の ΔE 値は上昇した。2,000 時間経過後の色差変化判定は「非常に大きい」となり、目視観察における黄変およびガラス繊維露出の割合上昇と ΔE 値の上昇の傾向は一致した。

(2) 機械的強度試験結果

キセノンウェザーメーター試験終了後の引張強度試験および曲げ強度試験結果を図-9に示す。

引張強度値は、1,000時間経過後に減少傾向が認められたが、2,000時間経過後には紫外線を照射していない未使用品と同等程度となった。これは、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℃）の影響を受け、硬化反応が促進され、強度が増加したためと考えられる。試験体間の強度値にばらつきも少なく、2,000時間のキセノンウェザーメーター試験では引張強度に影響を与えるような劣化は生じていないことが分かった。

曲げ強度試験結果は、試験体間のばらつきが引張強度試験と比較して大きかった。このばらつきは、曲げ強度試験時に使用する曲げ用治具が試験体表面に局所的に接触し荷重を加えることが影響していると考えられる。その影響は、試験時間の増加に伴って試験体表面に変化を

生じ、ばらつきの傾向が未使用品と比較して大きくなったことからわかる。一方、引張強度試験は試験体の両端に設置された治具を用いて試験体全体に荷重を加えるため強度値にばらつきが少なかったものと考察される。

強度値のみで評価した場合、試験時間の増加に伴い、平均強度は若干の低下傾向が認められるが、機械的強度が大きく低下することはなかったことから、2,000時間のキセノンウェザーメーター試験では曲げ強度に大きな影響を与えるような劣化は生じていないことが分かった。ただし、表面の劣化が曲げ強度に何らかの影響を与える可能性が示唆された。

図-10に2種類の海水温度（25℃、60℃）で浸漬試験を行った後の引張強度試験および曲げ強度試験結果を示す。強度試験結果は平均強度値を示した。

引張強度値および曲げ強度値の両方で試験開始1,000時間程度までは60℃の低下が大きかった。しかし、引張強度値は、2,000時間経過後には海水温度に関わらず同等となった。曲げ強度値は、1,500時間経過後から25℃の試験体の強度値の低下が大きくなり、60℃と比較してもその差は顕著であった。この結果から、1,000時間までの初期機械的強度の低下は、温度による影響があったと考えられ、それ以降は海水浸漬の影響があったと考えることができる。

図-11に実環境下暴露試験体の強度試験結果を示す。

直射日光による紫外線や温度上昇等の影響を受けやすい飛沫帯と温度変化を受けにくい海水中との比較では、海水中の曲げ強度値の低下が大きかった。引張強度値は部位によって大きな差はなく曲げ強度値に大きな差が認められたことから、FRPの劣化は曲げ強度値に変化が現れやすいことが明らかとなった。図-7や図-8の試験結果と合わせて考えると強度低下には温度変化よりも海水浸漬の影響が大きく寄与していることが分かった。

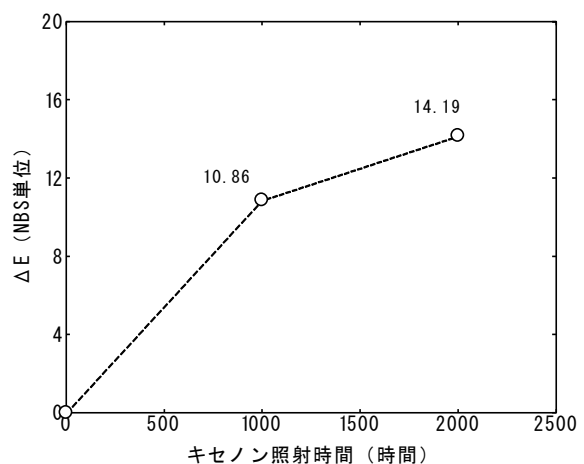


図-8 キセノンウェザーメーター試験終了後の色差測定

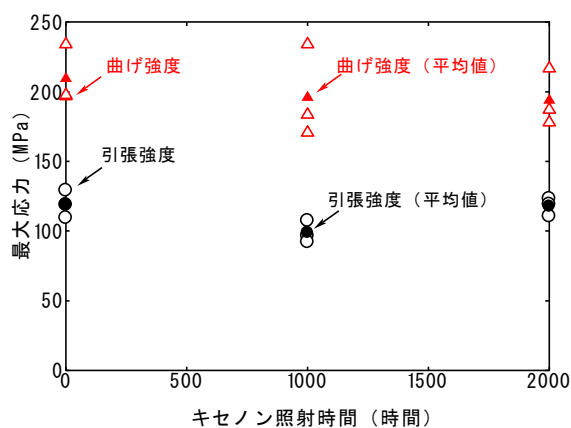


図-9 キセノンウェザーメーター試験終了後の強度試験

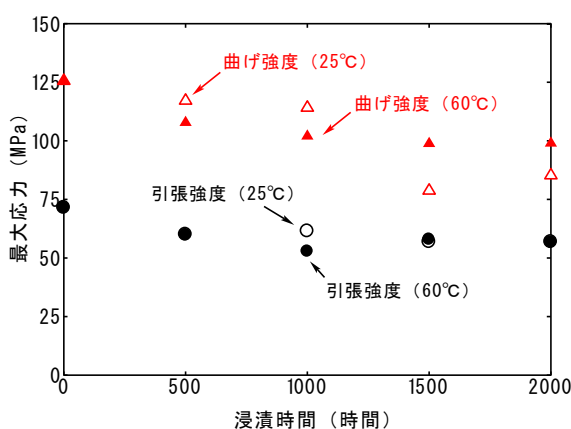


図-10 海水浸漬試験終了後の強度試験結果

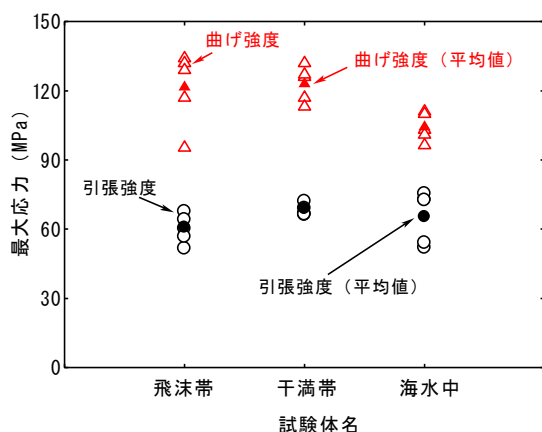


図-11 実環境下暴露試験体の強度試験結果試験結果

(3) 硬度測定結果

図-12にキセノンウェザーメーター試験と各温度における海水浸漬試験2,000時間経過後の硬度（ショアD）測定結果を示す。

各試験後の硬度値は未使用品と比較して差はなかった。各試験終了後の試験体表面は黄変していたため、初期状

態と比較して変化を生じていることは確かであるが、硬度測定結果からはその変化は確認できなかった。また、硬度測定面は測定時に使用する測定器の鋭利な針が接触するが、表面のマトリックス樹脂が破壊される様子は観察されなかった。

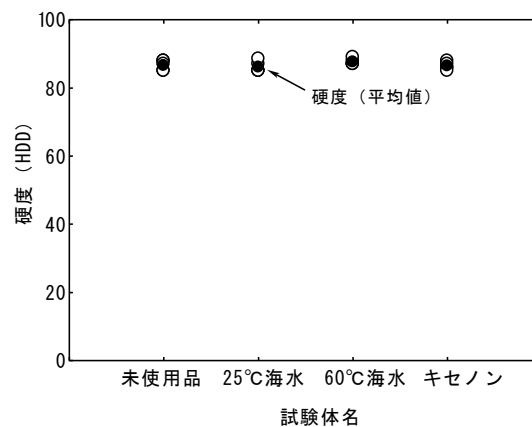


図-12 各試験 2,000 時間経過後の硬度測定結果

(4) TMA 分析結果

図-13 に各室内試験 2,000 時間経過試験体、図-14 に実環境下暴露試験体の部位別 TMA 分析結果を示す。

室内試験を行ったすべての試験体は、試験体表面および内部に関わらず、未使用品と比較するとガラス転移温度は上昇した。特にキセノンウェザーメーター試験と60°C海水浸漬試験体の上昇は顕著であった。ガラス転移温度上昇は架橋が進行したことを意味し、キセノンウェザーメーター試験では試験槽内温度（約 63°C）、60°C海水浸漬試験では海水温度が影響し、マトリックス樹脂の未反応部分の反応が促進され、室内温度の未使用品と差が出たと考えられる。図-9 の 2,000 時間経過試験体の引張強度値が上昇した理由もこのためと考えられる。

海水浸漬 60°Cを除くすべての試験体は、表面のガラス転移温度は内部と比較して高かった。60°C海水浸漬試験体は、加熱によって内部のガラス転移温度は上昇したが、高温と海水の加水分解等の影響により表面の劣化が進行し、架橋密度が低下したため表面のガラス転移温度が低下したと推測される。

実環境下暴露試験体表面のガラス転移温度は、紫外線や温度変化の影響を受けやすい飛沫帯が最も低く、温度変化の影響を受けにくい海水帯が最大であり、キセノンウェザーメーター試験や海水浸漬試験とは異なる傾向を示したが、内部や部位間で顕著な差は認められなかった。

室内における劣化促進試験の結果は、架橋密度が増大する硬化劣化であることに対し、実環境下暴露材は架橋密度が低下し、樹脂が低分子化する軟化劣化が生じている可能性があることが分かった。

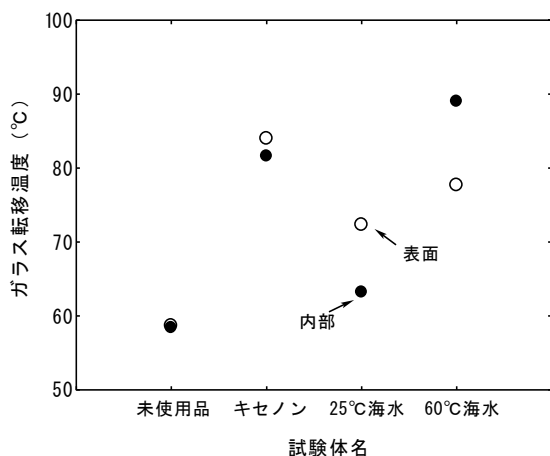


図-13 各試験 2,000 時間経過後のガラス転移温度測定結果

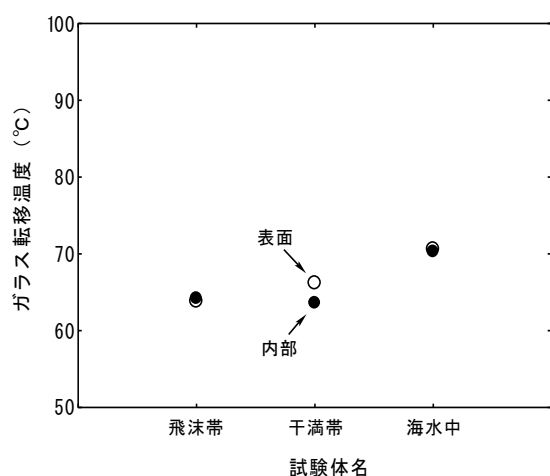


図-14 実環境下暴露試験体のガラス転移温度測定結果

(5) FT-IR 分析結果

TMA分析結果から、実環境下で進行した劣化機構は、室内における劣化促進試験の劣化とは異なる反応が生じている可能性が高いことが考えられた。そこで、詳細な反応メカニズムを調べるために顕微鏡FT-IR分析を実施した。図-15～図-20に各試験後の試験体表面および内部のFT-IR分析結果を示す。

図-15と図-16に示したキセノンウェザーメーター試験終了時のスペクトルは、試験体表面（図-15）では未使用品と比較して3,400cm⁻¹付近、1,610cm⁻¹付近、1200～1000cm⁻¹付近に吸収ピークが強く検出された。1,200～1,000cm⁻¹付近はガラス繊維の吸収、1,610cm⁻¹付近と3,400cm⁻¹付近の吸収はポリエステル樹脂の酸化と加水分解に起因すると考えられ、下記した（1）式および（2）式の反応がそれぞれ生じているものと推測される。

試験経過時間によってスペクトル形状に差はなかったが、試験体表面ではFRPの劣化が生じていることが分かった。図-16の試験体内部のスペクトルは未使用品と比較して変化がなかったことから、キセノンウェザーメ

ーター試験によって検出された表面の劣化は、内部までは進行していないことが明らかになった。

図-17と図-18に示した温度別海水浸漬試験終了時（2,000時間経過）のスペクトルは、試験体表面と試験体内部の両方で未使用品と大きな差はなかった。しかし、60℃の試験体表面では3,400cm⁻¹付近のOH基に由来する吸収ピークが認められ、1240 cm⁻¹付近のエステル結合に由来する吸収が小さい傾向にあるため、加水分解が生じている可能性が示唆された。

図-19と図-20に示した実環境下暴露試験体のスペクトルは、試験体表面では不飽和ポリエステルおよび3,400cm⁻¹付近のOH基由来、1,200～1,000cm⁻¹付近のガラス繊維由来の吸収が強く検出された。ガラス繊維由来の吸収は、飛沫帯、干満帯、海水中の順に強くなった。飛沫帯は、紫外線や熱による酸化の影響を受けやすいことから、表面のポリマーが劣化し、風雨や波浪によって劣化成分が消失したことが考えられる。海水中は、飛沫帯と比較して3,400cm⁻¹付近のOH基由来の吸収が強く、1,600cm⁻¹付近の酸化反応に由来する吸収が弱いことから、加水分解によって表面が劣化したものと推測される。試験体内部のスペクトル比較では、すべての部位で変化が認められなかったことから、19年暴露された試験体においても劣化は表面のみで起こり、試験体内部では構造変化が生じていないことが明らかとなった。これらの結果から、機械的強度の減少にはFRP表面の劣化が大きく影響していることが分かった。

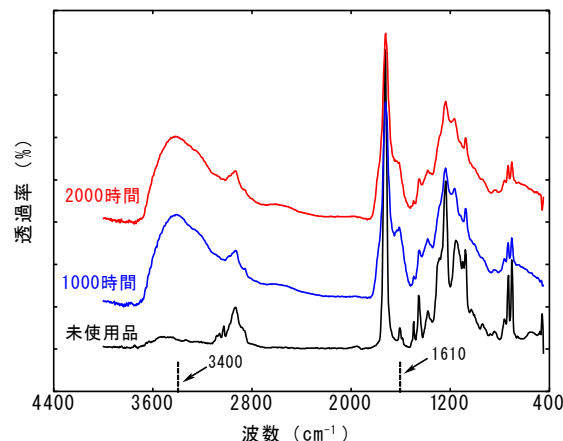
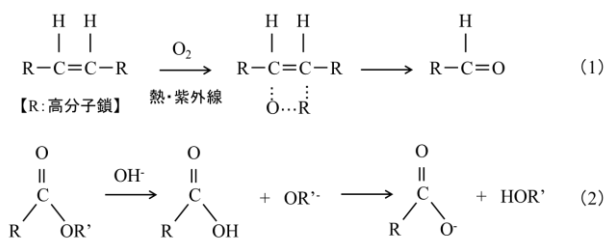


図-15 キセノンウェザーメーター試験終了時のIRスペクトル（試験体表面）

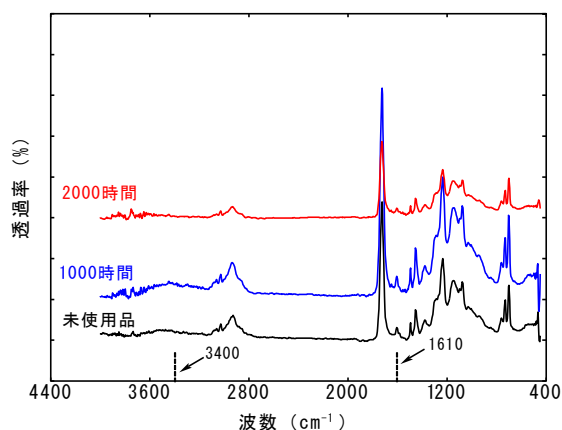


図-16 キセノンウェザーメーター試験終了時のIRスペクトル (試験体内部)

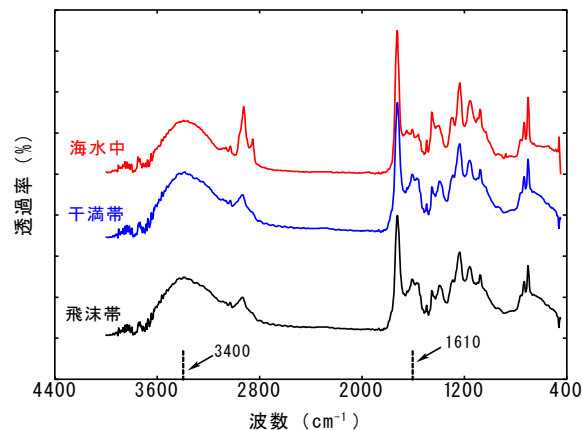


図-19 実環境下暴露試験体 (19年) のIRスペクトル (試験体表面)

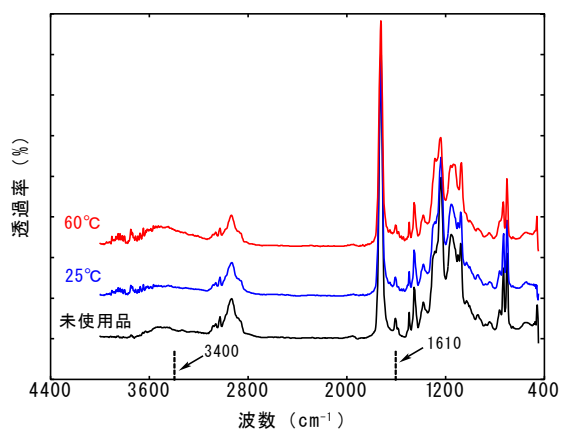


図-17 温度別海水浸漬試験試験終了時のIRスペクトル (試験体表面)

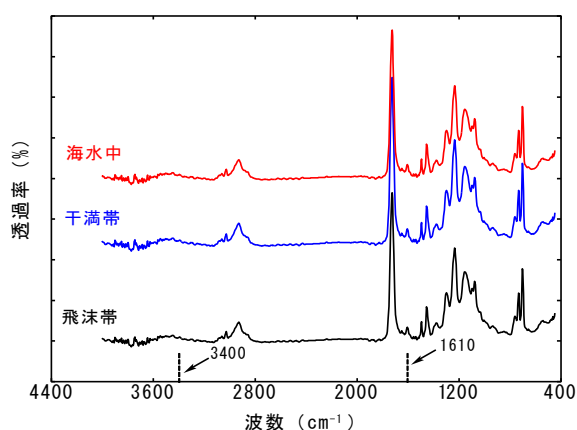


図-20 実環境下暴露試験体 (19年) のIRスペクトル (試験体内部)

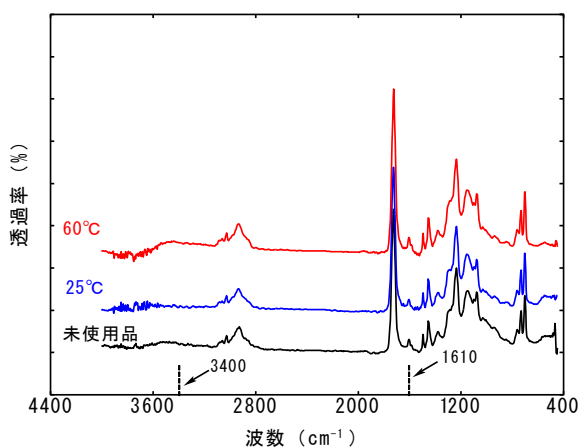


図-18 温度別海水浸漬試験試験終了時のIRスペクトル (試験体内部)

(6) SEM-EDXによる面分析結果

図-21に未使用品および60℃海水浸漬試験2,000時間経過後試験体、実環境下暴露試験体(海水中)の断面を元素マッピングした結果を示す。

C (炭素) が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) が強く検出されている部分がガラス繊維である。海水のFRPへの浸入を確認するため, Cl (塩素) を測定対象元素として分析を行ったが, いずれの試験体においても表面側と内部ではClの存在は確認できなかった。EDXスペクトルにもClに由来するピークは検出されなかったことから, 温度による影響や長期間の浸漬時間に関わらず, FRP内部への塩素あるいは塩化物イオンの浸入はないことが分かった。

SEM像による断面の観察結果では, 60℃海水浸漬試験2,000時間経過後試験体と実環境下暴露試験体(海水中)の表面に凹凸が観察された。特に実環境下暴露試験体はその傾向が顕著に表れており, 表面のマトリックス

樹脂が消失し、一部ガラス繊維が露出している部分があった。強度試験結果を比較しても表面の凹凸が激しい試験体ほど強度は低下していることから、表面の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。

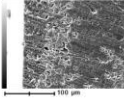
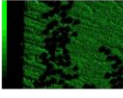
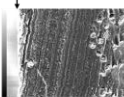
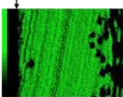
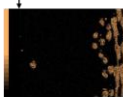
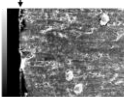
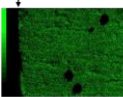
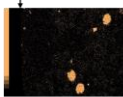
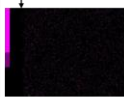
	SEM像	C	Si	Cl
未使用品	FRP表面 			
海水浸漬 2,000時間 (60℃)				
実環境下 暴露試験体 (海水中)				

図-21 各種試験の断面分析結果

5. 結論

港湾環境下のペトロラタム系被覆防食に使用されるFRPについて劣化の機構や耐久性についての検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 本試験条件下におけるキセノンウェザーメーター試験の結果から、港湾環境下のペトロラタム被覆防食に使用されるFRPの機械的強度に与える紫外線の影響は小さいことが分かった。また、化学変化はFRPのごく表面のみで生じ、その変化は酸化と加水分解反応であることが明らかとなった。

(2) 海水浸漬試験の結果から、FRPの機械的強度変化に与える影響は温度よりも水の影響、すなわち酸化よりも加水分解による影響が大きく、その変化は曲げ強度値に顕著に現れることが分かった。

(3) 実環境下暴露材のTMA分析結果から、実環境下で進行した劣化機構は、室内における劣化促進試験の劣化とは異なる反応が生じている可能性があり、FT-IR分析結果から、部位ごと主反応が異なることが示唆された。

(4) 実環境下に19年間暴露された試験体の強度値は減少傾向にあったが、ペトロラタム系防食材を保護する機能の観点から考察すると、実用上は長期耐久性があることが分かった。

参考文献

- 1) 網島貞夫，谷本敏夫：「材料」，第23巻，第250号，p79-85，1974.
- 2) 増田雄市郎，寺門準一：「材料」，第28巻，第315号，p29-35，1979.
- 3) 小牧和夫，黒田寿紀：「材料」，第21巻，第229号，p17-23，1972.

EVALUATION OF DETERIORATION MECHANISM AND DURABILITY OF FRP WITH PETROLATUM LINING IN MARINE ENVIRONMENT

Masahiko Hoshino, Yukihiro Matsumoto and Masahiro Fukumoto

It was investigated for FRP used in marine environment to evaluate the deterioration mechanism and durability. It was clear that oxidation and hydrolysis reaction was occurred at the surface of FRP, and influence of weathering test was small. Mechanical strength change was clearly appeared for bending test after sea water immersion test. The FRP used in marine environment has the long durability by investigation of FRP exposed for 19 years.