

硫酸環境におけるコンクリートライニング用エポキシ樹脂の イオン交換体充填による耐食性向上効果と寿命の検討

日大生産工 (院) ○松尾 俊宏 日大生産工 酒井 哲也
日大生産工 三友 信夫 東工大理工 久保内 昌敏

1 緒言

近年, 下水道施設において微生物由来の硫酸により, コンクリートの中酸化さらには鉄筋の腐食を引き起こすことから問題となっている。このような劣化を防ぐため, 硫酸との接触を防ぐ被覆防食や耐酸性を持たせたコンクリートの開発などがされている¹⁾。熱硬化性樹脂であるアミン硬化エポキシ樹脂は接着性および常温硬化が可能であるため施工性に優れており, 被覆防食用途に多く用いられている。しかし, アミン硬化エポキシ樹脂は耐アルカリ性には優れるが, 耐酸性に劣るため, アミン硬化エポキシ樹脂と硫酸の組み合わせは注意を要する²⁾。

エポキシ樹脂に限らず, 有機材料において, 機能性向上やコスト低減を目的として多くの種類の添加 (充填) 物が用いられているが, この充填物の存在が腐食速度を増加させることが確認されている³⁾。一方で, 環境液の浸入もしくは環境液との反応によって劣化を抑制するような充填物があれば, 材料の耐食性の向上につながることも考えられる。このような充填物としてゼオライトが挙げられる。このゼオライトとはアルミノ珪酸塩で, SiO_4 四面体と AlO_4 四面体が三次元的に結合した多孔性結晶であり, イオン交換特性, 吸着特性, イオン篩効果などがあることから排水処理剤や触媒等様々な用途に用いられている。そこで, 本研究ではこのゼオライトの特性に着目し, アミン硬化エポキシ樹脂に充填し, 硫酸水溶液環境において浸せきさせることによってゼオライトによる浸入の抑制効果の有無とゼオライト充填材の寿命を検討した。

2 実験方法および分析方法

2.1 試験材料

試験材料はアミン硬化エポキシ樹脂 (E206s : コニシ株式会社製) を使用した。こ

れは2液混合エポキシ樹脂で, 主剤と硬化剤から構成され, 主剤は室温で液状のビスフェノールA型を主とするエポキシ樹脂で, 硬化剤は室温で液状のアミン系硬化剤である。充填材は Na^+ の陽イオンを有する合成ゼオライト (F-9粉末 : 東ソー株式会社製), H^+ の陽イオンを有する合成ゼオライト (HS-320粉末 : 東ソー株式会社製) と, 比較のために一般的な充填材であり, 硫酸と反応する炭酸カルシウム (和光純薬工業株式会社製) と, ほぼ反応しないアルミナ (ニッケイイランダムA34-609 : 日本軽金属株式会社製) の4種類を実験に使用した。各試験材料は, 室温・大気中で厚さ2mmの板状に成型し, 50°C一定で24時間の硬化させた後, 80°C一定で3時間の二次硬化を行った。なお, 充填量は樹脂と各充填材のかさ密度を基準として体積比で50vol% : 50vol%となるよう充填し, 樹脂に対して消泡剤 (KS7708 : 信越シリコン株式会社製) を0.5phr添加し, 長さ60mm, 幅25mmに切断したものを試験片として使用した。以降, エポキシ樹脂単体のものを「EP材」合成ゼオライトF-9を充填したものを「ZF材」, HS-320を充填したものを「ZHS材」, 炭酸カルシウムを充填したものを「CC材」, アルミナを充填したものを「Al材」と表記する。

2.2 浸せき試験方法および劣化の分析

浸せき試験は50°C 10mass%の硫酸水溶液で行った。所定の時間浸せき後, 各試験片の表面および断面を目視, 光学顕微鏡およびSEMによって観察し, 断面においてはエネルギー分散型X線分析 (EDS) によって侵入元素測定し, 特に硫酸由来のS元素に着目し分析を行った。

3 結果および考察

3.1 試験片の観察および分析

全ての試験片断面についてEDS分析を行い侵入元素の解析を行った (Fig.1参照, EP材およびZHS材の分析例)。浸せきとともに試験片

Study of Corrosion Resistance Improvement by Addition of Ion Exchanger and Lifetime Estimation of Amine Cured Epoxy Resin for Concrete Lining under Sulfuric Acid Environment

Toshihiro MATSUO, Tetsuya SAKAI, Nobuo MITOMO and Masatoshi KUBOUCHI

表面から内部にかけて層状にS元素の侵入が確認されたことから、硫酸が試験片内部に浸入し、樹脂中のアミンと反応し塩を形成していると考えられる。そこで、S元素未侵入部の厚さから侵入層深さを算出し、充填材ごとに比較した結果をFig.2に示す。全ての試験片においてS元素侵入深さは浸せき時間の平方根に対して直線的に増加し、EP材に比べ、Al材では侵入が速く、ZFおよびZHS材は遅いことから、ゼオライトが硫酸の浸入を抑制しているものと考えられる。

さらに、最小二乗法によって算出した直線部の傾きをそれぞれの材料における侵入速度とし、耐食性を評価した。膜厚2mmのライニングと仮定した場合、同環境でEP材の寿命（硫酸が2mm浸入する時間）は約440時間、対してZHS材は約1400時間と3倍以上の耐食性を確保することができる。したがって、ゼオライトを充填することで、エポキシ樹脂単体に比べて寿命を延ばす効果が確認された。

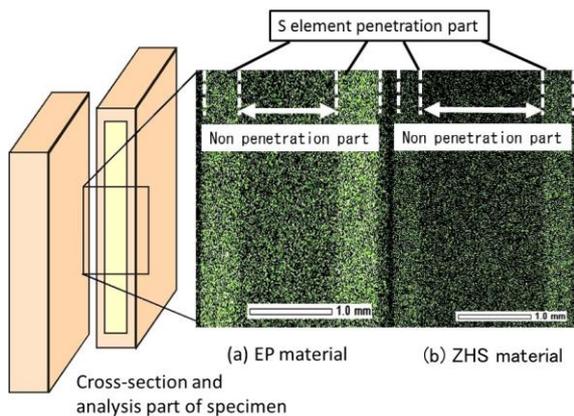


Fig.1 S element EDS mapping of EP and ZHS materials after 50h immersion

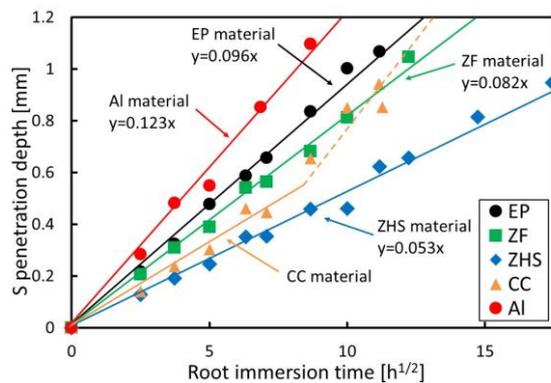


Fig.2 Comparison of S element penetration depth of all materials

3.2 劣化に及ぼす充填量の影響

次に、各充填材の劣化に及ぼす充填量の影響について検討した。Fig.3にZF、ZHSおよびAl

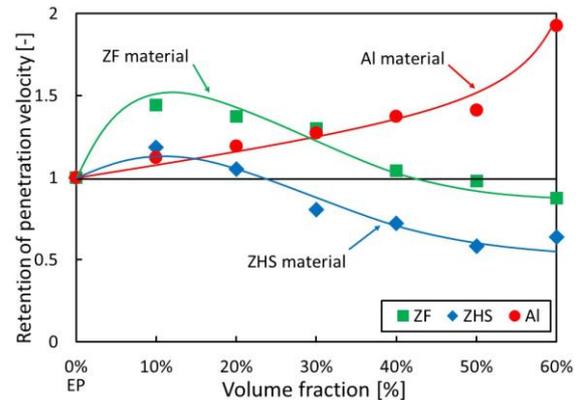


Fig.3 The effect of filler fraction on corrosion resistance

材において充填量を変化させた場合のS元素の侵入速度をEP材における侵入速度で除した保持率で示す。Al材では充填量が増えるほど侵入速度は上昇した。これは樹脂-粒子界面が増加することに起因すると考えられる。一方抑制効果を示したZF材においては充填量が少ない場合には侵入速度が上昇した。ZHS材においては30%以上の充填量で侵入速度はEP材よりも低下する傾向を示した。これは充填量が低い場合には樹脂-粒子界面への侵入が支配的となることで促進され、充填量が多い場合には反応サイト数が増加することで更なる浸入を阻害するものと考えられる。

4 結言

アミン硬化エポキシ樹脂に陽イオン交換体であるゼオライトを添加し、硫酸水溶液における劣化を検討した結果、ゼオライトの種類および充填量によってはゼオライトのイオン交換能力および吸着特性によってアミン硬化エポキシ樹脂材料の耐食性を向上させる効果が確認された。以上の結果から、耐食性の向上を目指した有機材料へのゼオライトの適用が期待できる。

<参考文献>

- 1) 中本至, 土木学会論文集 Vol.20, No.432, 1-11 (1993)
- 2) H. Hojo *et al.*, METALS AND MATERIALS Vol.4, No.6, 1191-1197(1998)
- 3) 仙北谷英貴ら, ネットワークポリマー Vol.22, No.2, 83-90(2001)

<謝辞>

本研究はJSPS科研費24760562の助成を受けたものです。