

# 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劣化抑制挙動の検討

日大生産工(院) ○松本 大地 日大生産工 酒井 哲也  
日大生産工 三友 信夫

## 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、コンクリートの中性化さらには鉄筋の腐食を引き起こすことが問題となっている。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。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<sup>2)</sup>。

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<sup>3)</sup>。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、 $\text{SiO}_4$ 四面体と $\text{AlO}_4$ 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侵入の抑制効果の有無の検討およびゼオライトの種類の違いによる劣化抑制への影響を検討した。

## 2 実験方法

### 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 $\text{H}^+$ の陽イオン交換体を有する合成ゼオライト(HS-320 粉末: 東ソー株式会社製)、 $\text{Na}^+$ 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、硫酸とほぼ反応しないアルミナ(ニッケイランダム A34-609: 日本軽金属株式会社製)の3種類を実験に使用した。本実験では特に、交換可能な陽イオンが異なることが耐食性へ与える影響を検討するため結晶構造および細孔径が同一な2種類のゼオライトを用いた。Table 1に各ゼオライトの特性を示す。各試験材料は、室温・大気中で厚さ2mmの板状に成型し、 $50^\circ\text{C}$ 一定で24時間の硬化させた後、 $80^\circ\text{C}$ 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」、 $\text{H}^+$ の陽イオンを有するゼオライトを充填したものを「ZHS 材」、 $\text{Na}^+$ の陽イオンを有するゼオライトを充填したものを「ZNa 材」、アルミナを充填したものを「Al 材」と表記する。

Table 1 Types and properties of zeolite.

### 2.2 浸せき試験方法および劣化の分析

	Zeolite 320HOA	Zeolite 320HOA
Crystal structure [-]	Y type	Y type
Mean Diameter [ $\mu\text{m}$ ]	6	6
Bulk Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0.32	0.37
Pore size [ $\text{\AA}$ ]	9	9
Cation [-]	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$
Silica-Alumina ratio	5.5	5.5

Study on Corrosion Resistance by Addition of Ion Exchanger of Amine Cured Epoxy Resin  
for Concrete Lining under Sulfuric Acid Environment

Daichi MATSUMOTO, Tetsuya SAKAI and Nobuo MITOMO

浸せき試験は50°C10mass%の硫酸水溶液で行った。所定の時間浸せき後、外観観察、質量測定、曲げ試験および各試験片の断面においてSEMによる観察を行い、さらにエネルギー分散型X線分析(EDS)によって侵入元素を測定し、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 断面分析

各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表面

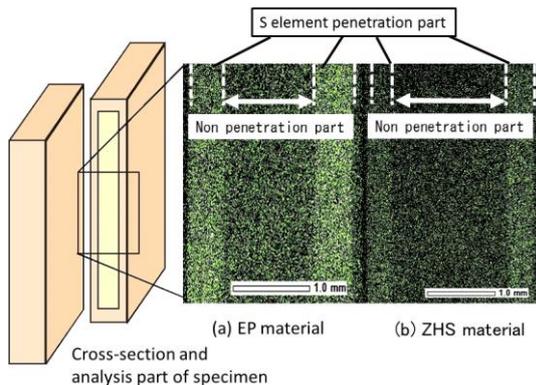


Fig.1 S element EDS mapping of EP and ZHS material after 50h immersion.

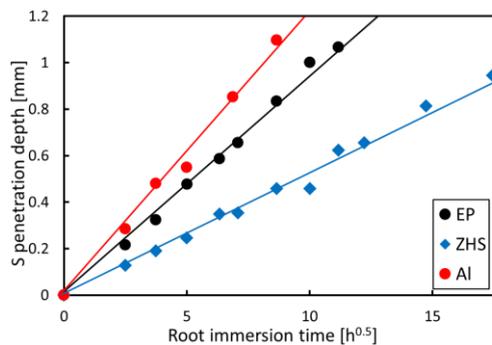


Fig.2 Comparison of S element penetration depth of all materials.

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、AI材では侵入が速く、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。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材料の劣化を抑制することが確認された。

#### 3.2 質量変化率

ZHS材における材料内への硫酸の浸入抑制機構を検討するために、ゼオライト骨格がH<sup>+</sup>を有するZHS材と、同等で末端がNa<sup>+</sup>のZNa材をかさ密度で同体積充填したものについて比較を行った。Fig.3に各試験片の質量変化率を示す。

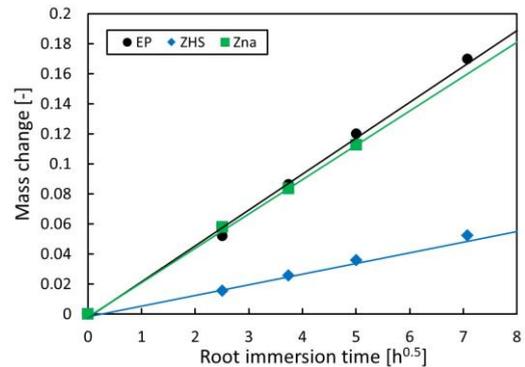


Fig.3 Weight change at wet condition after immersion test in 10mass% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 50°C.

各試験片で質量は浸せき時間の平方根に対して直線的に増加する拡散状の浸入を示した。ZNa材の質量増加はZHS材に比べて大きく、EP材とはほぼ同等であった。したがって、陽イオンが異なることで硫酸の浸入による質量の変化に大きく影響することが推察される。

### 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充填し、硫酸水溶液における劣化を検討した結果、ゼオライトによって硫酸の浸入が抑制され、ゼオライトに含まれる陽イオンの種類がアミン硬化エポキシ樹脂の耐食性に大きく影響を与えることが確認された。

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大いに期待できる。

#### <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, p.1191-1197(1998)
- 3) 仙北谷英貴ら, ネットワークポリマー Vol.22, No.2, p.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。