

Li含有ゼオライトを用いたアルカリシリカ反応抑制材料の開発

上原 元樹* 水野 清* 佐藤 隆恒*

松本 泰治** 後藤 義昭***

Development of an Alkali-Silica-Reaction Suppressing Material with Li-containing Zeolite

Motoki UEHARA Kiyoshi MIZUNO Takatsune SATO

Taiji MATSUMOTO Yoshiaki GOTO

The alkali-silica-reaction-suppression effect of Li-containing zeolite prepared from metakaolin was found to be greater than that of commercial Ca-A type zeolite. Material containing more Li-ABW type zeolite suppressed alkali-silica reaction more effectively when used as an admixture. In contrast, material containing more Li-EDI-type zeolite was more effective in suppressing alkali-silica-reaction in use as grout for cracks. We made trial samples of a new crack grout with Li-EDI type zeolite which is more effective in suppressing alkali-silica-reaction than a commercial crack grout with Ca-A type zeolite. We detected no problems with the physical characteristics of this material when used as grout, and it was deemed suitable for filling cracks as small as 0.04 mm in width.

キーワード：Li-EDI型ゼオライト，メタカオリン，アルカリシリカ反応，Li-ABW型ゼオライト

1. はじめに

カリウムイオン (K^+) やナトリウムイオン (Na^+) などの水溶性アルカリ成分が、コンクリートに含まれる場合あるいは海水や凍結防止剤などにより外的に供給された場合、コンクリート細孔中の pH が上昇する。このとき、コンクリート中の骨材にアルカリ成分と反応性のある成分があると吸水膨張性のゲルが生じることがある。この反応をアルカリシリカ反応 (Alkali-Silica-Reaction, 以下 ASR と記す) といい、ここで生じた ASR ゲルは、その吸水膨張圧力により、コンクリートにひび割れを生じさせ、被害をもたらす場合がある (図 1)。



図 1 ASR が生じた構造物

現在、この ASR が生じたコンクリートに対する補修には種々の工法が用いられているが、その工法の一つとして、カルシウム (Ca) -A 型ゼオライト (以下、Ca-A と記す) を用いた工法が実用化されている¹⁾。これは図 1 のようなコンクリートひび割れ部に Ca-A を含有する超微粒子セメントを低圧注入した後、撥水性の水溶性シリカ系浸材をコンクリート表面から含浸させる手法である。しかし、この Ca-A を用いた補修は、ASR の進行状況により 10 年以内に再変状が生じる事例が認められ、より抑制効果の大きな材料が求められている。

一方、近年、リチウム (Li) イオンに ASR 抑制効果があることが知られ、亜硝酸 Li 溶液を圧入する補修工法も開発されている²⁾。しかし、この工法では多量の Li 溶液を必要とし、圧入期間も長期にわたるなどの課題も残されている。

そこで、筆者らは、この Li イオンとゼオライトに着目し、Li-A 型ゼオライト (以下、Li-A と記す) が ASR 抑制に効果的であることを示した³⁾。しかしながら、Li-A は、その調製において複数回のイオン交換プロセスを必要とするため、Li 化合物を多く要し、特殊な Li イオン回収施設を用いないと、コスト高となる等の課題があった。一方、筆者ら⁴⁾は、イオン交換プロセスを経ないで、直接 Li-EDI 型ゼオライト (以下、Li-EDI と記す) や Li-ABW 型ゼオライト (以下、Li-ABW と記す) が合成できることを見いだした。

これら Li-EDI および Li-ABW はそのフレームワークを構成するケイ素 (Si) とアルミニウム (Al) の比 (Si/Al 比)

* 材料技術研究部 コンクリート材料研究室
** 栃木県産業技術センター 材料研究部
*** 龍谷大学 理工学部

特集：材料技術

がLi-Aと同じ1であることから、Li-Aと同等量のLiを含有し、高いASR抑制効果が期待されるが、筆者ら⁴⁾の手法では出発物質が試薬のため高価であった。そこで、筆者らは、それらゼオライトをコンクリート混和材等に広く使われている安価なメタカオリン（粘土鉱物であるカオリンを600℃程度で焼成し、非晶質化したもの）から合成する手法を検討し、メタカオリンと必要最小限の水酸化リチウム（LiOH）溶液との混合懸濁液を20～90℃で反応させてLi-EDIおよびLi-ABWを含む物質を合成できること、このとき、より低温域ではLi-EDI、より高温域ではLi-ABWの含有量が多くなることを示した。また、合成時のLiOH溶液組成が高濃度である場合、ゼオライト構造類似の非晶質物質が生じることを示した⁵⁾。

本報告では、上記の方法⁵⁾で作製したLi-EDI、Li-ABWおよびゼオライト類似の非晶質物質のASR抑制効果を検討した結果、および、それらを用いてひび割れ注入材を試作し、その性状を検討した結果を報告する。

2. Li含有ゼオライトの調製

筆者ら⁵⁾のLi含有ゼオライトの調製方法に従って、Liを含有するゼオライトを調製した。調製したゼオライトの概要を表1に示す。表1における①～⑦は筆者ら⁵⁾の方法によりメタカオリンから合成したLi含有ゼオライト、⑧、⑨は筆者ら⁴⁾の方法により試薬から合成したLi含有ゼオライトである。また、⑩のLi-Aは筆者ら³⁾の方法によりイオン交換法で合成したもの、⑪のCa-Aは日本化学製アルカットSである。

表1 各試験に用いた試料の概要

試料名	Li-EDI	Li-ABW	備考
	割合 (%)		
① 1M20 (168h)	61.2	0.0	Li-EDIおよびLi-ABWを
② 1M40 (48h)	56.0	16.2	主成分とし、それ以外は、
③ 1M60 (48h)	8.9	47.9	ゼオライト類似の非晶質
④ 1M90 (5h)	0.0	60.8	成分である。
⑤ 1M90 (48h)	0.0	63.5	
⑥ 4M40 (48h)	0.0	0.0	ゼオライト類似の非晶質
⑦ 4M60 (48h)	0.0	11.7	成分を主とする。
⑧ Li-ABW	0.0	100	各ゼオライトの単相試料。
⑨ Li-EDI	100	0.0	
⑩ Li-A	—	—	Li-A単相試料
⑪ Ca-A	—	—	Ca-A単相試料

①～⑦上原他⁵⁾における試料名に準じる（例：1M90 (5h)は、濃度1MのLiOH溶液、90℃で5時間の合成時間を表す。①～⑦の各試料は、出発物質に含まれるごく少量の雲母、石英も含有する。

3. 混和材としての利用を想定したASR抑制試験

3.1 試験概要

表1に示された合成物を混和材として利用することを想定し、モルタル作製時に添加して、ASR抑制効果を検討した。各モルタルの配合条件を表2に示す。なお、合成物添加量は1M40 (48h)の10質量%の添加量を基準とし、それと添加Li量が同量となるように調整（Ca-Aの添加量は、1M40 (48h)と同様に10質量%とした）し、JIS A 1146「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法）」に準じて、その膨張量を測定した。

表2 ゼオライト添加モルタルの配合

添加試料名	NPセメント (g)	添加物量 (g)	反応性骨材 (g)	水 (g)
無添加	600.0	0.0	1350	300
1M40 (48h)	540.0	60.0	1350	330
1M60 (48h)	542.2	57.8	1350	330
1M90 (48h)	573.4	53.2	1350	330
4M40 (48h)	573.4	53.2	1350	330
4M60 (48h)	576.7	46.6	1350	330
Li-ABW	575.6	48.8	1350	330
Li-EDI	570.0	60.0	1350	330
Li-A	571.1	57.8	1350	330
Ca-A	570.0	60.0	1350	330
1M20 (168h)	534.2	65.8	1350	311
1M90 (5h)	549.6	50.4	1350	311

アルカリ量 (R₂O) はセメントの2.8質量%

3.2 試験結果

図2は表2の配合により作製したモルタルの促進膨張試験結果である。図から明らかなように試薬から合成したLi-ABWが最も膨張率が小さく、ゼオライト生成量が

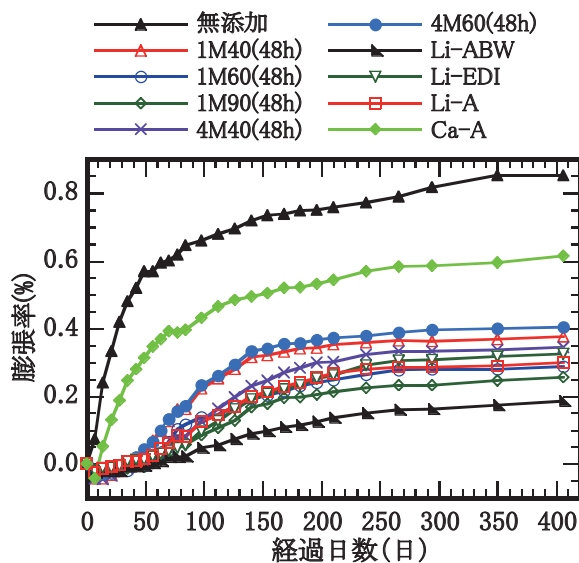


図2 合成物添加モルタルの促進膨張試験結果 (アルカリ量2.8%, 養生温度40℃)

多い合成物（試料名が1Mの比較的低濃度で合成した試料）に関してはLi-ABWの含有量が多いものほど膨張率が小さくなる傾向が認められた。

また、合成時の処理溶液濃度が高く、ゼオライトがほとんど生じていない4Mの試料も膨張率が小さくなったことからASR抑制効果があることがわかった。これは、4M試料がいわゆるゼオライトを含まないもののLiを含有したゼオライト類似の非晶質アルミノケイ酸塩物質であり、イオン交換能を示すためと考えられる。将来的にはASR抑制材料として、これら非晶質物質の利用も考えられるが、現時点では、4M試料は、余分なLi溶液が廃液となるため、特殊な溶液回収システムを構築しない限り、その材料コストが高くなる。したがって、現実的な選択としてASR抑制用混和材として本合成物を利用する場合、余分なLi溶液を使用せずに無駄が少なく、かつASR抑制効果の大きなLi-ABWを多く含む1M90系列の試料が良いものと考えられる。

図3は実際の施工条件に近い養生温度を20℃とした場合のモルタル膨張試験の結果である。促進養生における膨張試験結果とその傾向は変わらずLi-ABWを多く含む試料の膨張率が小さくASR抑制効果が大きかった。

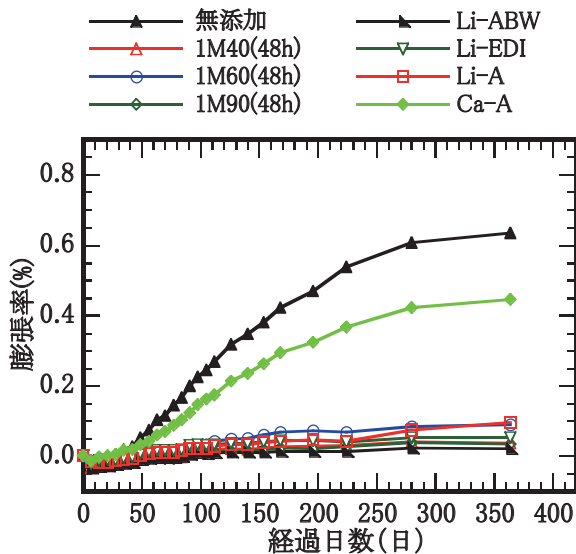


図3 合成物添加モルタルの促進膨張試験結果
(アルカリ量2.8%, 養生温度20℃)

4. ひび割れ注入材としての利用を想定したASR抑制試験

4.1 試験概要

ひび割れ注入材として利用する場合は、ひび割れ充填部からコンクリート躯体にLiイオンが拡散し、アルカリイオンを吸着することにより、その効力を発揮すると考えられる。そこで、ASRが生じるモルタル供試体にドリルで孔を開け、そこに表1で示されたLi含有ゼオライト

を添加したセメントペーストを充填して(図4), ASR抑制効果をJIS A 1146に準じて検討した。モルタルの配合を表3に、注入材の配合を表4に記す。

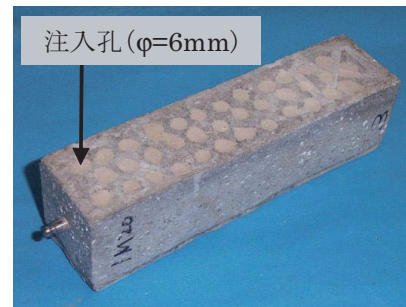


図4 注入施工試験におけるモルタル外観写真

表3 注入試験用モルタルの配合 (R₂O=1.6%)

NPセメント (g)	骨材 (g)	水 (g)	NaOH (g)
600.0	1350.0	300.0	7.9

骨材はASR反応性安山岩を使用

表4 注入材料の配合

添加物試料名	母材ペー スト種	母材ペー スト量 (g)	合成物添 加量 (g)	混和液 量 (g)	水量 (g)
無添加	BB	400	0	—	120.0
	アーマ	300	0	240	—
1M20 (168h)	BB	180	120	—	173.3
	BB	320	80	—	187.8
	アーマ	240	60	240	—
1M90 (5h)	BB	180	120	—	164.8
	BB	320	80	—	165.6
	アーマ	240	60	240	—
Ca-A	BB	180	120	—	94.6
	BB	320	80	—	125.2
	アーマ	240	60	240	—
Li-A	BB	180	120	—	117.6
	BB	320	80	—	129.8
	アーマ	240	60	240	—

BB:高炉スラグセメントB種, アーマ:三菱マテリアル(株)製ひび割れ注入材アーマ# 600P

4.2 試験結果

図5～図7は注入施工供試体の膨張試験結果を図示したものである。図2および図3の結果と異なり、Li-EDIを主成分とする1M20(168h)を添加したペーストを注入したものが、Li-ABWを主成分とする1M90(5h)を添加したものと比較して、膨張率が小さく膨張抑制効果が大きい結果となった。また、図6および図7に示されたように、添加量が20%と少ない場合、40%のそれ(図5)と比較して、市販Ca-Aと1M20(168h)の膨張率の差が大きく、1M20(168h)は少量添加でも膨張率が小さくなり、ひび割れ注入材としてASR抑制効果が大きいことがわかった。

特集：材料技術

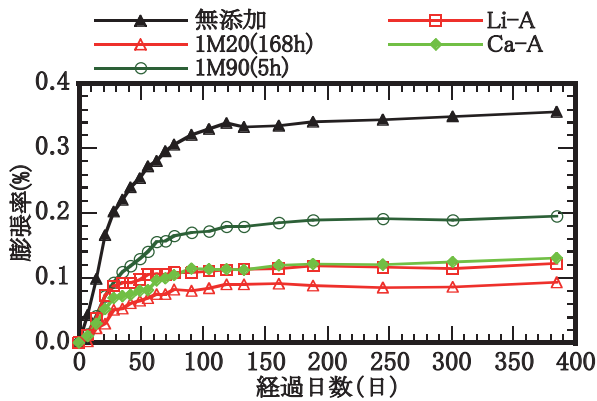


図5 合成物を40%添加したBBペーストを注入したモルタルの促進膨張試験結果

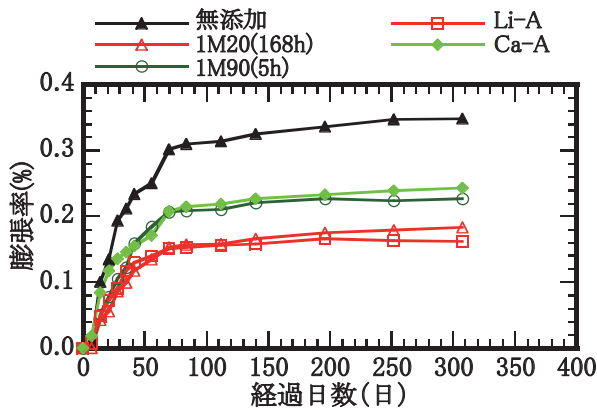


図6 合成物を20%添加したBBペーストを注入したモルタルの促進膨張試験結果

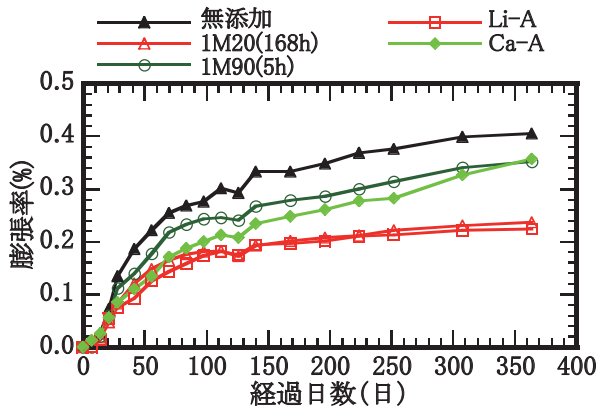


図7 合成物を20%添加したひび割れ注入材ペースト（三菱マテリアル(株)製アーマ #600P）を注入したモルタルの促進膨張試験結果

5. ASR抑制機構の検討試験

5.1 試験概要

合成したLi含有ゼオライトのASR抑制機構を確かめるために、セメントペースト中におけるLi⁺イオンの放出量とアルカリイオンの吸着量を測定した。実験手順は以下の通りである。

普通セメントに、添加Li量が一定となるように、表1

に示された各合成物の添加量を微調整してセメントペーストを作製した。なお、各合成物のおよその添加量は20%を基準としてLi量に対して微調整を行った。所定の期間経過後、このセメントペースト粉砕物1gを30℃の水20mlに投入し、3時間混合攪拌することにより細孔溶液中の水溶性Li, Na, Kを溶出させた。溶出したLi, Na, K量は原子吸光光度計により定量し、定量されたLi量を各合成物から放出されたLi量とした。また、合成物を添加していないセメントペーストにおいて同様の操作で定量されたNa, K量から、合成物を添加したセメントペーストで定量されたNa, K量を差し引いて合成物によるNa, Kの吸着量とした。

5.2 試験結果

混和材として利用する場合はLi-ABWを多く含む試料が、ひび割れ注入材としてそれを利用する場合、Li-EDIを多く含む試料が、モルタルパー試験における膨張率が小さくASR抑制効果が大いことがわかった。そこで、これらLi含有ゼオライトのASR抑制機構を検討した。

図8および図9は、合成物を添加したセメントペーストの各材齢における合成物から放出されたLi量と各合成物が固定化したNa⁺, K⁺イオン量である。なお、放出さ

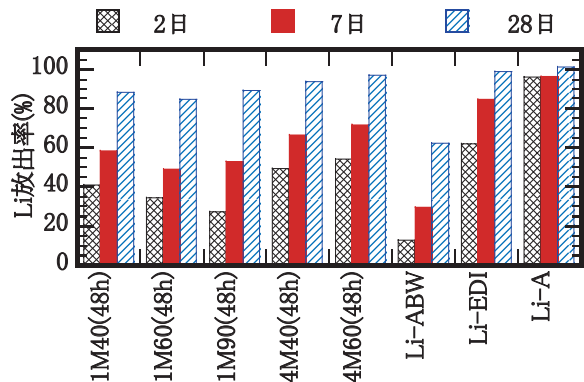


図8 合成物添加セメントペースト中における各合成物からのLi放出率

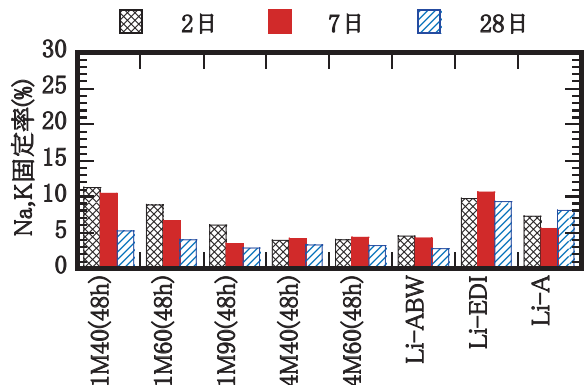


図9 各合成物添加セメントペースト中におけるNa⁺, K⁺イオンの各合成物への固定率

れたLi量は、各合成物の結晶構造中のLiサイトが全てLiで占められているときの量を100%とし、NaおよびKの固定率は、放出されたLi量に対してNaおよびK量の総和の割合で表している。

試薬から合成したLi-EDIはLi-ABWと比較して、早期から多くのLiを放出する。これはLi-ABWと比較してアルカリ環境下でLi-EDIが不安定であるため、セメントペースト中でその構造が壊れやすく、Li-ABWより早期にLiを放出するためと考えられる。一方、Li-EDIとLi-AはLi-ABWと比較して、NaおよびKの固定能力が高い(図9)。これは、Li-ABWのイオン交換選択性がNaやKに対して小さいことに起因している。ただし、その固定率はLi放出率と比較して小さいことから、早期の段階でゼオライトの多くが壊れ、一部残存しているゼオライトがNaやKイオンを固定化するものと推察される。メタカオリンから合成した試料も、Li-ABWおよびLi-EDIの含有量と関連し、Li-EDI含有量が多く、より低温で作製した試料(ここでは1M40(48h))が、早期にLiを多く放出し、かつアルカリ固定量が多かった。また、4M40、4M60などの非晶質試料もゼオライトと同様にLiイオンを放出しNaおよびKイオンを吸着することがわかった。

上記結果から、ひび割れ注入材としてLi-EDIのASR抑制効果が大きいのは、それが注入材中からより多くのLiイオンを放出し、周辺アルカリイオンを固定化することで、注入材周縁のASR膨張を抑制するためと考えられる。一方、練り混ぜ時に混和材として用いた場合にLi-ABWのASR抑制効果が大きい理由は明確ではない。おそらく混和材として用いた場合は、上記化学的な要因の他に、セメントペースト組織の緻密化など物理的要因がASR抑制効果に影響するものと推察される。

6. ひび割れ注入材の試作・性状評価試験

6.1 ひび割れ注入材の試作

Li含有ゼオライトを添加したセメント系ひび割れ注入材として、既存のCa-A添加セメント系注入材(三菱マテリアル(株)製アーマ#610)のCa-A部分をLi-EDIを多く含む表1の1M20(168h)に置き換えてひび割れ注入材を試作した。試作注入材は、1バッチ当りの混練量を2.5kgとし、水材料比68%を標準水量とし、減水剤等でフレッシュ性状を調整した。材料の混練にはハンドミキサーを使用し、混練時間は2分間とした。

6.2 ひび割れ注入材性状評価試験

6.2.1 試験概要

試作ひび割れ注入材のフレッシュ性状試験は、環境温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%以上の室内で実施した。フレッシュ性状確認試験に用いた方法を表5に示す。

表5 ひび割れ注入材のフレッシュ性状試験方法

P漏斗流下時間	JSCE-F521-1999による
JA漏斗流下時間	JSCE-F531-1999による
粘度	B型回転式粘度計で測定
単位容積質量	JIS A 1116に準じて測定
凝結時間	自動凝結試験機にて測定

また、硬化後の性状試験はJSCE-K 542-2010「コンクリート構造物補修用セメント系ひび割れ注入材の試験方法(案)」に準じて実施した。

6.2.2 試験結果

注入材としてASR抑制効果の高いLi-EDIを多く含む1M20(168h)を添加したセメント系ひび割れ注入材を試作して各種性能評価試験を実施した。なお、ひび割れ注入材のフレッシュ性状は、その施工性、ひび割れ充填性のために、流動性が良く(漏斗流下時間が短い)かつ可使用時間が適度に長く(凝結始発時間が10時間程度)、流下時間、粘度などの流動性に関する特性の時間変化が少ないことが求められる。一方、ひび割れ注入材の硬化性状は、硬化後にしっかりとひび割れを充填するために、十分な強度、コンクリートとの十分な接着強さ、適度な吸水量等が求められる。

表6および表7に試作ひび割れ注入材および現在市販されているASR用ひび割れ注入材(三菱マテリアル(株)製アーマ#610)のフレッシュ性状評価試験結果と硬化後の性状試験結果を示す。表に示したように、本試験で使用した主要成分がLi-EDIである1M20(168h)を添加したひび割れ注入材は、市販ASR用ひび割れ注入材の試験結

表6 試作注入材のフレッシュ性状試験結果

注入材の種類	アーマ	1M20(168h)
	#610*	置換試料**
練り上がり温度(°C)	21.8	22.3
P漏斗流下時間(秒)	直後	10.0
	60分後	10.0
JA漏斗流下時間(秒)	直後	12.5
	60分後	13.1
粘度(mPa·s)	直後	34
	60分後	20
単位容積質量(t/m ³)	1.62	1.62
凝結時間(時間・分)	始発	15-50
	終結	10-20
	20-10	16-30

*減水剤量1.0% **減水剤量1.5%

表7 試作ひび割れ注入材の硬化後の性状評価試験結果

	アーマ#610*	1M20(168h)置換試料**
保水係数(%)	27以上	27以上
圧縮強度(N/mm ²)	14.0	13.9~11.1
静弾性係数(N/mm ²)	7890	9180~9210
曲げ強さ(N/mm ²)	5.1	5.8~4.9
接着強さ(N/mm ²)	2.7	3.3~3.4
吸水率(%)	30.4	27.9~25.7

*減水剤量1.0% **減水剤量1.0%~1.5%

特集：材料技術

果と比較して、やや流動性が悪くなる傾向があるものの極端に大きな差異は認められず、減水剤の微調整のみでその基本性能を満たすことが確認できた。

7. ひび割れ注入試験

7.1 試験概要

円柱供試体と大型供試体にひび割れを導入し、試作したひび割れ注入材の注入施工を行い、その注入状況を検討した。

7.1.1 円柱供試体

円周方向をエポキシ樹脂で覆い、拘束した状態で割裂することにより模擬ひび割れを作製したコンクリート円柱供試体（φ 10×20cm）のひび割れに低圧注入器具を使用して注入材を注入し、その注入状況を観察した。

7.1.2 大型コンクリート供試体

ASRによるひび割れが発生した大型コンクリート供試体（50×50×100cm）に、幅0.2mm以上のひび割れから実施工と同様の低圧注入工法によるひび割れ注入を行った。

7.2 試験結果

7.2.1 円柱供試体

図10は円柱供試体に作製した模擬ひび割れにひび割れ注入材を注入した写真である。細かなひび割れ部分まで十分にひび割れ注入材が注入されており、特に問題となる箇所は認められなかった。



図10 模擬ひび割れ注入状況

7.2.2 大型コンクリート供試体による試験施工

図11は大型コンクリート供試体（50×50×100cm）に生じたASRによるひび割れに低圧注入法により、Li-EDI（1M20（168h））添加ひび割れ注入材を注入している写真である。この施工においても作業性などの問題は認められず、開発材料が従来型のひび割れ注入材をそのまま代替する形で使用できることが明らかとなった。また、図11右側の写真は、注入施工したひび割れ部を拡大した写真である。図から明らかなように、ひび割れ注入材は、0.04mm程度のひび割れにも注入されおり、試作注

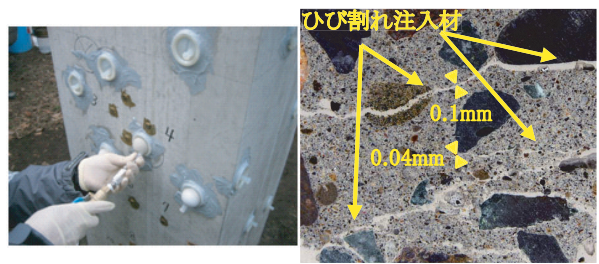


図11 大型供試体の注入状況並びに注入材のひび割れ注入状況

入材はひび割れ注入施工用注入材料として十分使用できることが明らかになった。

8. まとめ

ASR抑制効果が共に大きいことで知られているLiオンとゼオライトを複合化した試料をメタカオリンから調製し、そのASR抑制効果を検討した。

その結果、Li-ABWを多く含む試料はコンクリート作製時初期から投入する混和材として大きなASR抑制効果を示すこと、Li-EDIを多く含む試料は、ひび割れ注入材として、ASR抑制効果が大きいことがわかった。

メタカオリンから調製したLi-EDIを多く含む試料に関して、既存のASR抑制用無機系ひび割れ注入材「アーマ#610：三菱マテリアル(株)製」の主要材料であるCa-Aと置き換えたひび割れ注入材を試作し、その充填性能確認試験を行った。その結果、ひび割れ幅0.04mm程度のひび割れでも注入できることを確認し、ひび割れ注入材として実用的に使用できることがわかった。

文献

- 1) 土門勝司, 守屋進, 益田豊, 多記徹: 各種補修工法によるアルカリ骨材反応抑制効果に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, pp.409-414, 2001
- 2) 金好昭彦, 里隆幸, 得能敏巳, 岩田功, 河井淳, 谷室裕久, 山ノ内智之, 野田明, 山田 信之: コンクリート構造物のアルカリ骨材反応抑止方法, 特開 2002-173380, 2002
- 3) 上原元樹, 石田正和, 円城寺守: Li型ゼオライトによるアルカリ骨材反応抑制効果, 第50回粘土科学討論会講演要旨集, pp.88-89, 2006
- 4) Matsumoto, T., Miyazaki, T. and Goto Y. "Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite" *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.26, pp.455-458, 2006.
- 5) 上原元樹, 水野清, 佐藤隆恒, 松本泰治, 後藤義昭: メタカオリンを出発物質としたLi含有ゼオライトの合成, 粘土科学, Vol.50, pp.1-11, 2011