

鉄道一般

車両

軌道

構造物

防災

電力

信号通信
情報

材料

環境

人間科学

浮上式鉄道

リチウム含有ゼオライトで アルカリシリカ反応を抑制する

コンクリートにアルカリシリカ反応 (ASR) が生じると、その耐久性が低下するため、維持管理に多大な労力を要します。現在、種々の補修法が開発されていますが、補修後に再び劣化が生じる事例も多く、より効果の大きいASR抑制材が求められています。そこで、優れたASR抑制効果で知られているリチウムイオンとアルカリ吸着材を複合化したLi含有ゼオライトの合成法を開発し、それを使用したひび割れ注入材を試作しました。

アルカリシリカ (ASR) 反応

コンクリートはセメントと水と骨材から出来ています。骨材中のシリカ (SiO₂) 成分と、セメント中や海水などから外的要因として供給されるアルカリ成分とが反応して、ASRゲルと言われる膨張性物質が生じることがあります。この膨張性ゲルによってコンクリートにひび割れが起こる現象をASRと呼びます。近年、コンクリート中のアルカリ量を抑制することや、ASR反応性のない骨材を使用するなどのさまざまな対策により、新設構造物におけるASRの発生は減少しています。しかし、現在でも数多くのASRが生じた既設構造物があり、その対策が求められています。また、現在のASR対策が整えられた後に建設された構造物でもASRの事例が認められることから¹⁾、新たな対策指針を必要とするとした研究も行われています。

ていませませんが、ASRで生じる膨張ゲルのアルカリ成分 (主にナトリウム (Na)) がLiとなることにより膨張性を失いASRを抑制すると言われていきます²⁾。一方、鉄道総研では、カルシウム (Ca) を含有したA型ゼオライト (Ca-A型ゼオライト) を利用したひび割れ注入材を開発しています。図1のようにCa-A型ゼオライトを含有したひび割れ注入材をASRが生じたコンクリートのひび割れに注入すると、コンクリート中のアルカリイオン (ナトリウムイオン (Na⁺) やカリウムイオン (K⁺)) を吸着してASRを抑制し、代わりにCa²⁺イオンを放出します。ただし、放出されるCaは、元々コンクリート中にたくさんある物質なのでASRの抑制に対して多くの役割は期待できません。私たちは、このCaをLiに置き換えたゼオライトならば、アルカリ成分の吸着に加え、Liイオンの放出による相乗効果で、より効果的にASRを抑制できると考えました。

ASRに対するリチウムイオンの効果

リチウム (Li) イオンのASRに対する作用機構は、必ずしも明確になっ

ゼオライト

ゼオライト (☞参照) とは図2のようにアルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)



上原 元樹
Motoki Uehara
材料技術研究部
コンクリート材料研究室
主任研究員
【専門分野】無機材料,
新材料探索



水野 清
Kiyoshi Mizuno
材料技術研究部
コンクリート材料研究室
主任研究員
【専門分野】土と水の科学



佐藤 隆恒
Takatsune Sato
材料技術研究部
コンクリート材料研究室
研究員
【専門分野】無機材料,
岩石地質

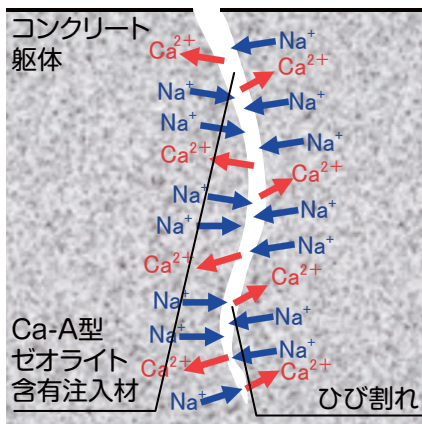


図1 Ca-A型ゼオライト含有ひび割れ注入材のASR抑制機構

および酸素(O)のネットワーク構造を持つ物質で、ネットワークの空隙にはNaやKなどの陽イオンが存在します。

ゼオライトの機能は大きく分けて二つあります。一つは、図2の陽イオン(ここではCa²⁺イオン)が他の陽イオンを含む水溶液中で容易に交換する性質、すなわち、イオン交換能を持つことです。もう一つは、図2のようなSiO₄とAlO₄のネットワーク中にナノオーダーの空隙を多数持つため、多孔質材料として物理的な吸着能を持つことです。

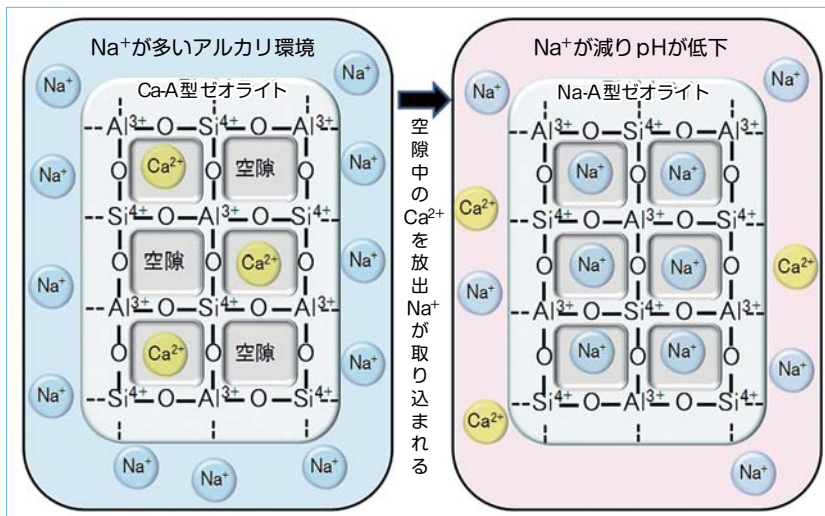


図2 ゼオライトの構造模式図とイオン交換の概念図

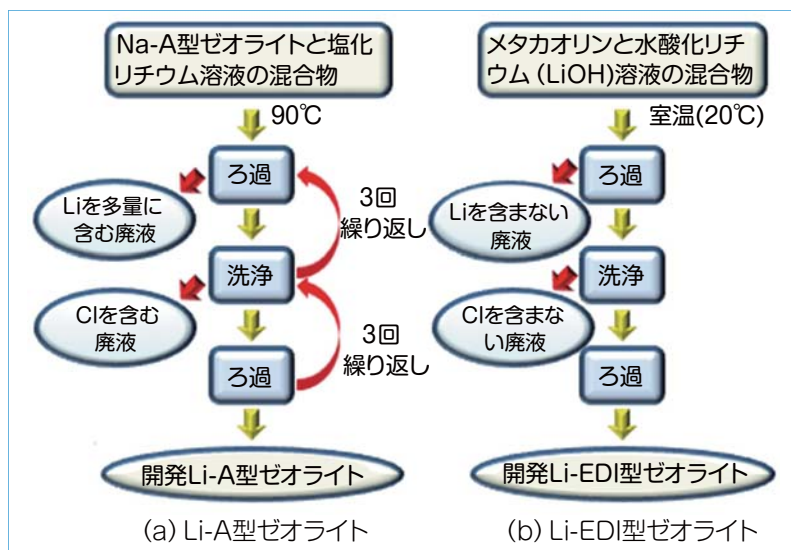


図3 Li含有ゼオライト合成の流れ

Li含有ゼオライトによるASR抑制

私たちは、このゼオライトの持つイオン交換能に着目し、Li含有ゼオライトの合成に着手しました。まず、試

みたのが、既開発Ca-A型ゼオライトのCa部分をLiに置き換えたLi-A型ゼオライトの利用です。予想通り、このLi-A型ゼオライトのASR抑制効果は

大きく⁴⁾、粒径・形状も既存のCa-A型ゼオライトと同等であったため早々の実用化が期待されました。しかし、それには大きな問題がありました。CaやLiを含有したA型ゼオライトは直接合成できないため、市販Na-A型ゼオライトを塩化カルシウム(CaCl₂)や塩化リチウム(LiCl)溶液に浸漬し、そのイオン交換により合成します。A型ゼオライトの場合、Caへの交換は比較的容易ですが、Liへのイオン交換は難しく、何度もLiCl溶液に浸漬して、溶液を取り替える必要があります(図3(a))。もちろんLiを廃液から回収して、再利用することは技術的には

3種類に分けられるゼオライト

ゼオライトは元々、天然に産出する鉱物のグループ名ですが、それ単独で学会があるほどメジャーな物質です(例えば「ゼオライト学会」)。日本でもモルデナイトやクリノプチロライトといった天然ゼオライトを産出するため、原発事故の際にも放射性セシウムの吸着剤として利用されました。なお、2002年現在で天然ゼオライトの種類は85種類、その中で日本からの産出報告があるものは41種類です³⁾。このような「天然ゼオライト」に加えて、その機能性に着目して様々ないわゆる「合成ゼオライト」が合成されています。触媒としてExxonMobil社が開発した「ZSM-5」や無リン洗剤のビルダー(洗浄助材)として利用される安価な「A型ゼオライト」などが有名です。また、近年では、廃棄物、特に火力発電の副産物である石炭灰から合成したゼオライトを既存の合成ゼオライトと区別して「人工ゼオライト」と呼ぶこともあります。

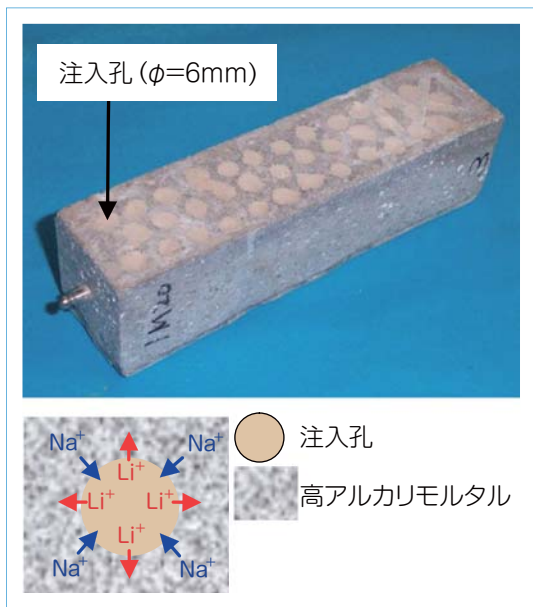


図4 注入施工試験におけるモルタル外観写真および効果概念図

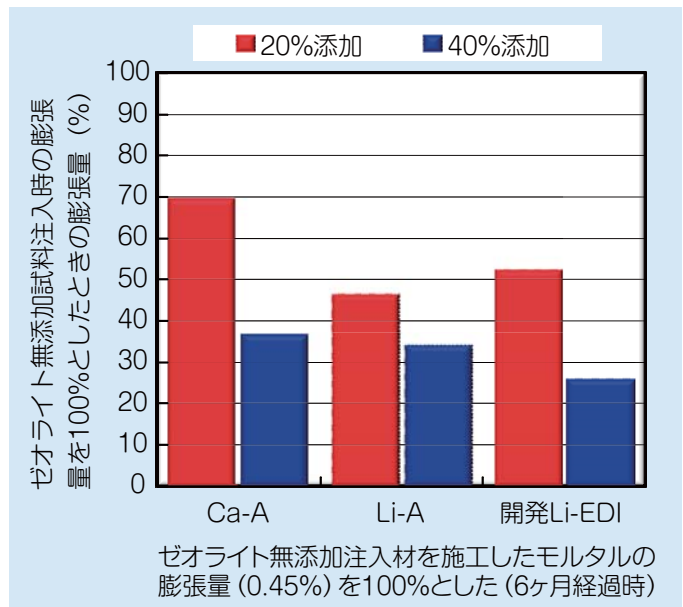


図5 各種ゼオライトを添加した注入材を注入孔に施工した各モルタルの膨張抑制効果

可能です。しかし、現状ではそのような施設を運用している所はなく、合成の過程で高価なLiイオンを多量に捨てることとなってしまいます。

そこで、A型ゼオライトと同等のイオン交換能を持ち、かつLiを含有したLi-EDI型ゼオライト(☞参照)の安価な合成法を、鉄道総研、龍谷大学、栃木県の3者共同で開発しました⁵⁾。図3(b)はその合成法の模式図

です。紙のコーティング材などに使われる安価な焼成カオリンを水酸化リチウム(LiOH)溶液に漬け、室温(20℃)で放っておくだけという簡単な合成法です。極論すれば、大きなバケツやお風呂に出発物質を入れて20℃程度の部屋で放っておけば良いため、作業工程が少なく、少量生産でも比較的安価に作製できます。

開発ゼオライトのASR抑制効果

ASR抑制効果の確認にはモルタルバー法が用いられます。モルタルバー法は、高アルカリに調整した40×40×160mmのモルタル試験体(モルタルバー)を作製し、その膨張量からASR反応性を評価する手法です。膨張性のASRゲルが多く発生してASRを抑制できていない場合、膨張量は大きくなります。

一般的には、ASR抑制材をモルタルバーに初めから添加して、その効果を確認します。しかし、それではひび割れ注入材の実際の効果を確認することにはなりません。なぜなら、最初からモルタルの中にASR抑制材を

添加した場合と抑制機構が異なるからです⁶⁾。ひび割れ注入材の場合は、充填された注入材から周りのコンクリート躯体へLiを放出するのと同時に、周りの躯体からアルカリ成分を吸着します。そこで、ひび割れ注入材の効果機構を模して、図4のように、あらかじめモルタルバーに孔を開け、その孔にASR抑制材を注入して、ASR抑制効果を確認しました。

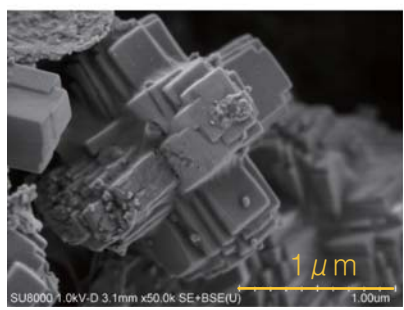
図5は確認の結果です。ゼオライトを添加しない一般的なひび割れ注入材を用いた試料の6ヶ月経過時の膨張量を100%とすると、各ゼオライト添加試料の膨張量が大幅に抑制されていることがわかります。今回開発したLi-EDI型ゼオライトを添加したひび割れ注入材は、ゼオライトの添加率が低くても既開発のCa-A型と比較して膨張抑制効果が高く、Li-A型ゼオライトに匹敵するものでした。

ひび割れ注入材の充填性能

開発したLi-EDI型ゼオライトのASR抑制効果が大いことは確かめられましたが、実際にひび割れ注入材



(a)市販Ca-A型ゼオライト



(b)開発Li-EDI型ゼオライト

図6 ゼオライトの電子顕微鏡写真

として、実用化するためには、数十 μm の微細なコンクリートのひび割れにまんべんなく注入できることが条件になります。このためには添加するゼオライトが十分に微粒で、かつ注入材の流動性を阻害しないことが重要です。図6は既存のCa-A型ゼオライトと開発したLi-EDI型ゼオライトの電子顕微鏡写真です。各粒子は数 μm 以下と十分に微粒です。A型ゼオライトは、サイコロ状の形態からベアリングのような効果による流動性の向上が期待できます。しかし、Li-EDI型ゼオライトは、大小の柱が組み合わさったようなごつごつした形態であることから、注入性能を満たすかどうか懸念されました。そこで、実際にLi-EDI型ゼオライトを添加したひび割れ注入材を試作し、流動性や強度、凝結時間を検討しました。その結果、現在使われているひび割れ注入材の成分において、凝結時間や流動性をコントロールする混和剤成分を微調整することで、十分に現状の仕様を満たすことを確認しました⁶⁾。

ゴム製プレートへ注入前



ゴム製プレートへ注入中

図7 ASRによるひび割れへの注入材施工状況写真

図7はASRが生じたひび割れに低圧注入法で注入材を充填している写真です。初めにひび割れをシールします。次にゴム製プレートをひび割れの上に貼り付け、プレートのノズルからプレートに注入材を充填します。図7で平たくつぶれているのが注入材を注入する前、膨れているものは注入材を充填したものです。プレートに充填した注入材は、膨れたゴムの復元力と毛细管現象により、微細なひび割れにまで注入され、ゴム製プレートは注入前のような平らにつぶれた状態に戻ります。図8はひび割れ注入材を施工したコンクリートからコアを採取し、ひび割れ部分を拡大して観察したものです。ひび割れ注入材が、0.04mmの微細なひび割れにも充填されていることから、本開発品が十分に実用的に使えることが確かめられました。

実用化に向けて

現在、この開発品の実用化に向けて生産施設や最終的な仕様などを検討しています。実構造物での使用にあたっては、前述したように、ASRが生じているひび割れに対する注入材としての利用が想定されています。また、ASR抑制効果をより確実にするために、ひび割れ注入施工後に撥水性

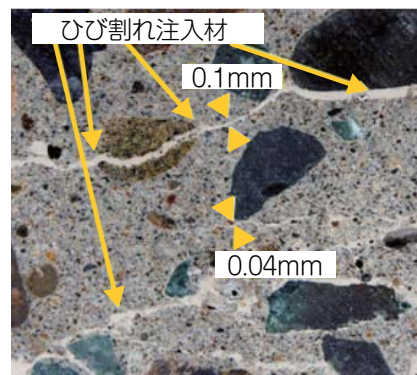


図8 ひび割れ注入材のひび割れ充填状況写真

材料(例えばシラン系含浸材)を塗る工法として既に施工実績のあるSAAR工法⁷⁾を、本材料施工法として想定しています。当面はSAAR工法の既存材料を本材料に置き換えた改良SAAR工法として、実用化を進めていく予定です。RRR

文献

- 1) 鳥居和之, 野村昌弘, 本田貴子: 北陸地方の反応性骨材の岩石学的特徴と骨材のアルカリシリカ反応性の適合性, 土木学会論文集, No.767, 2004
- 2) 為石昌宏, 江良和徳: ASRリチウム工法によるコンクリート構造物のアルカリ骨材反応抑制工法の概要, コンクリートテクノ, Vol.29, NO.6, 2010
- 3) 松原聡: 沸石の種類, 岩石鉱物科学, Vol.31, NO.5, 2002
- 4) 上原元樹: 新しいアルカリ骨材反応抑制材料の開発, RRR, 2009.4
- 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, NO.1, 2011
- 6) 上原元樹, 水野清, 佐藤隆恒, 松本泰治, 後藤義昭, 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, 鉄道総研報告, Vol.25, NO.10, 2011
- 7) 立松英信: 鉄道技術アラカルト(17)アルカリ骨材反応対策(SAAR工法), RRR, 2005.8