

新しいアルカリ骨材反応抑制剤の開発

材料技術研究部 コンクリート材料

主任研究員 水野 清

1. はじめに

コンクリートの早期劣化現象のひとつとして、アルカリ骨材反応がある。コンクリート中の硫酸アルカリ (Na_2SO_4 および K_2SO_4 、セメント原料の粘土から供給される) や海砂などから供給される塩化ナトリウム (NaCl) は、セメントの硬化過程で、コンクリート中の空隙内の水溶液を水酸化ナトリウム (NaOH) や水酸化カリウム (KOH) といった高いアルカリ性 ($\text{pH}=13\sim 13.5$) を示す水溶液に変化させる。この高アルカリ性水溶液と骨材中に含まれる一部のシリカ鉱物が化学反応して、骨材の周囲にゲルを生成し、このゲルが吸水・膨潤してコンクリートに膨張やひび割れを発生させるのがアルカリ骨材反応である。アルカリ骨材反応は発生後長期にわたって継続することから、劣化進行のモニタリングと抑制対策が維持管理上の重要な課題となっている。

鉄道総研では、骨材の光学的性質や機器分析手法を活用したアルカリ骨材反応の評価・診断法を提案するとともに、アルカリ骨材反応の抑制対策として、ナトリウム (Na^+) やカリウム (K^+) といった有害イオンを吸着・固定し、カルシウムイオン (Ca^{2+}) を放出して反応の進行を抑制するイオン吸着剤を開発してきた。このアルカリ金属イオン吸着剤は、非常に微細な粉体 (最大粒径 $4\ \mu\text{m}$ 程度) で取扱いが容易であり、セメント系材料との適合性も良く、アルカリ骨材反応抑制効果が高いことを確認されている¹⁾。また、イオン吸着剤を添加したセメント系注入材を用いる補修工法は、S A A R工法として、既に多数の鉄道構造物で施工実績がある。

今回の発表は、これら従来のイオン吸着剤の特徴を備え、さらに抑制効果を高めることを目的として、近年の研究でアルカリ骨材反応を抑制する効果が高いとされるリチウムイオン (Li^+) を含むイオン吸着剤について、アルカリ骨材反応抑制効果および Li 含有イオン吸着剤の製法に関する検討を行った結果について紹介する^{2), 3)}。

2. リチウム含有イオン吸着剤のアルカリ骨材反応抑制効果

各種 Li 含有イオン吸着剤のアルカリ骨材反応抑制効果を比較検討するため、アルカリ反応性の高い骨材を使用してアルカリ量を調整し、 Li 含有イオン吸着剤3種と比較用として Ca 含有イオン吸着剤をそれぞれ所定量添加したモルタル供試体を作製した。表1に作製したモルタル供試体の配合を示す。ここで、 Li 含有イオン吸着剤として用いたのはイオン交換処理によって構造中の陽イオンを Li^+ にほぼ単一化した Li-A 型ゼオライトと酸性シリカアルミナゾルを水酸化リチウム水溶液で処理して作製した Li-EDI 型ゼオライトと Li-ABW 型ゼオライトである⁴⁾。 Li-A 型ゼオライトの製法は、現在アルカリ骨材反応抑制剤として使用している Ca-A 型ゼオライトの製法と操作手順においては同様であり、 Na-A 型ゼオライトを原料として塩化リチウム水溶液中で、イオン交換処理を複数回行って Na^+ を Li^+ に置換したものである。一方、 Li-EDI 型および Li-ABW 型ゼオライトは、試薬から調製したものはじめから構造中に Li^+ を保持している。 Li 含有イオン吸着剤の製法に関してはさらに詳細を後述する。モルタル供試体の膨張量測定は、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)」に準じて行った。

図1に、各種イオン吸着剤を10%添加した場合のモルタル供試体の膨張量の変化を示す。今回の試験に用いたアルカリ反応性骨材は、アルカリ反応性の高いシリカ鉱物を含む安山岩系の骨材でアルカリ骨材反応による膨張は測定開始直後から比較的早い時期に大きな膨張量を示すことが多い骨材である。本試験でも、イオン吸着剤無添加試料では0.4%以上の膨張量に達するのに40日間程度を要するだけであった。一方、イオン吸着剤を添加したモルタル供試体は膨張量が減少しており、アルカリ骨材反応の進行に伴う膨張はイオン吸着剤の種類によって差が認められるもののいずれのイオン吸着剤もアルカリ骨材反応の進行を抑制することがわかった。図2は、イオン吸着剤の添加量を20%とした場合の膨張量の変化である。Ca含有イオン吸着剤は従来の報告や実績どおりの抑制効果を示している。また、Li含有イオン吸着剤も添加量を増やすことによってより高い膨張抑制効果を示す可能性があることがわかる。

表1 アルカリ骨材反応抑制効果確認試験用モルタル供試体の配合

No.	イオン吸着剤		セメント量 (g)	アルカリ量 (R20重量%)	水量(g)	反応性骨材(g):標準骨材(g)
	種類	添加率 (%)				
1	無添加	0	600	2.8	300.0	810:540
2	Ca含有イオン吸着剤 (Ca-A型ゼオライト)	10	540		300.0	
3		20	480		300.0	
4	Li含有イオン吸着剤 (Li-A型ゼオライト)	10	540		300.0	
5		20	480		300.0	
6	Li含有イオン吸着剤 (Li-ED型ゼオライト)	10	540		300.0	
7		20	480		300.0	
8	Li含有イオン吸着剤 (Li-ABW型ゼオライト)	10	540		340.0	
9		20	480		378.5	

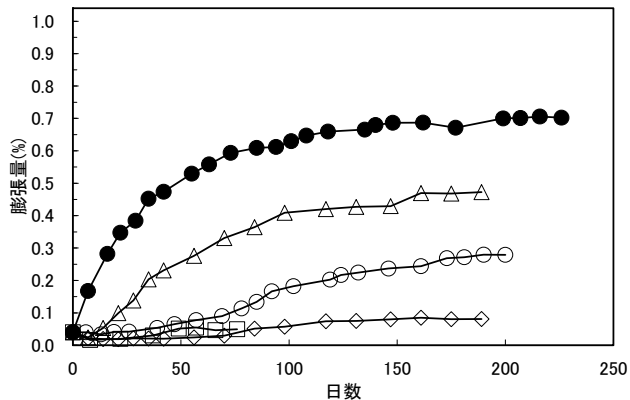


図1 各種イオン吸着剤10%添加モルタル供試体の膨張量の変化

● : 無添加, △ : 2, ◇ : 4, ○ : 6, □ : 8

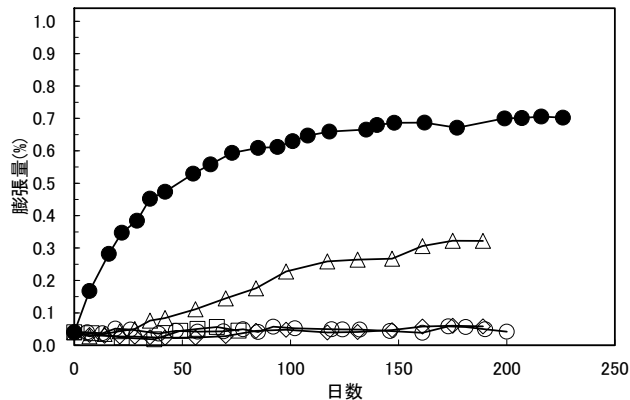


図2 各種イオン吸着剤20%添加モルタル供試体の膨張量の変化

● : 無添加, △ : 3, ◇ : 5, ○ : 7, □ : 9

3. イオン吸着剤の製法に関する検討

前述したように、Li含有イオン吸着剤はアルカリ骨材反応抑制剤として良好な性能を有する可能性が確認できた。そこで、Li含有イオン吸着剤の製法に関して検討した。図3に、Ca含有イオン吸着剤を製造する際に使用している市販のNa-A型ゼオライトのNa⁺をLi⁺に交換するために必要な塩化リチウム水溶液交換処理の回数と交換率を示す。図からアルカリ骨材反応抑制剤として十分な品質を有するようにLi⁺の交換率を高くするためには、イオン交換処理を複数回実施しなければならず、製造コストが高

なくなってしまう可能性が明らかである。一方、アルカリ骨材反応抑制効果において比較的良好な結果を示した Li-EDI 型, Li-ABW 型ゼオライトは、はじめから構造に Li を含むものとして作ることが可能である。したがって、今回のモルタル試験に用いたような試薬を原料とするのではなく、より安価な原料からイオン吸着剤を作製することができれば、製造コスト低減を図ることが可能になる。そこで、コンクリート用混和材として市販されているメタカオリンを原料として Li 含有イオン吸着剤の製造を試みた。

表 2 は、市販メタカオリンを原料として Li 含有イオン吸着剤の作製を試みた際の配合条件である。メタカオリンを原料とした Li 含有イオン吸着剤作製の条件としては、将来製造コスト低減に寄与するように処理温度を室温レベルから 40°C までの比較的低い範囲を設定した。

図 4 は、処理温度 40°C、処理時間 168 時間で、水酸化リチウム水溶液の濃度を 1 M, 2 M, 4 M とした場合の生成物の X 線回折パターンである。処理濃度 1 M および 2 M では Li-EDI 型ゼオライトおよび Li-ABW 型ゼオライトの生成が認められた。また、処理濃度 4 M では Li-EDI 型ゼオライトおよび Li-ABW 型ゼオライトの生成が認められるが、生成量は低濃度のものより減量することがわかった。

図 5 は、水酸化リチウム水溶液濃度を一定にして処理温度と処理時間を変えた場合の生成物の X 線回折パターンである。処理温度 20°C では、反応の進行は遅く、処理時間が長くなると、Li-EDI 型ゼオライトの生成量が増加する。また、処理温度 40°C では短時間から Li-EDI 型ゼオライトが生成し、処理時間が長くなると Li-ABW の生成量が増加する傾向にあった。これらの結果から、メタカオリンを原料として、処理条件を調整することで、Li-EDI 型、Li-ABW 型ゼオライト、または混合物中の量比を調整できる可能性があること

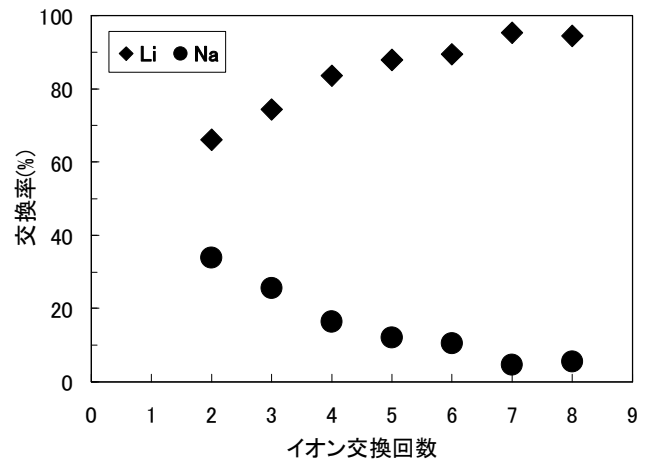


図 3 塩化リチウム水溶液によるイオン効果処理の回数とリチウムイオン交換率

表 2 メタカオリンを原料とした合成における配合条件

メタカオリン (g)	処理溶液濃度 LiOH (M)	処理溶液量 (ml)	処理温度 (°C)	処理時間 (hr)
10.0	1	100.0	20, 30, 40	24, 72, 168
	2			
	4			

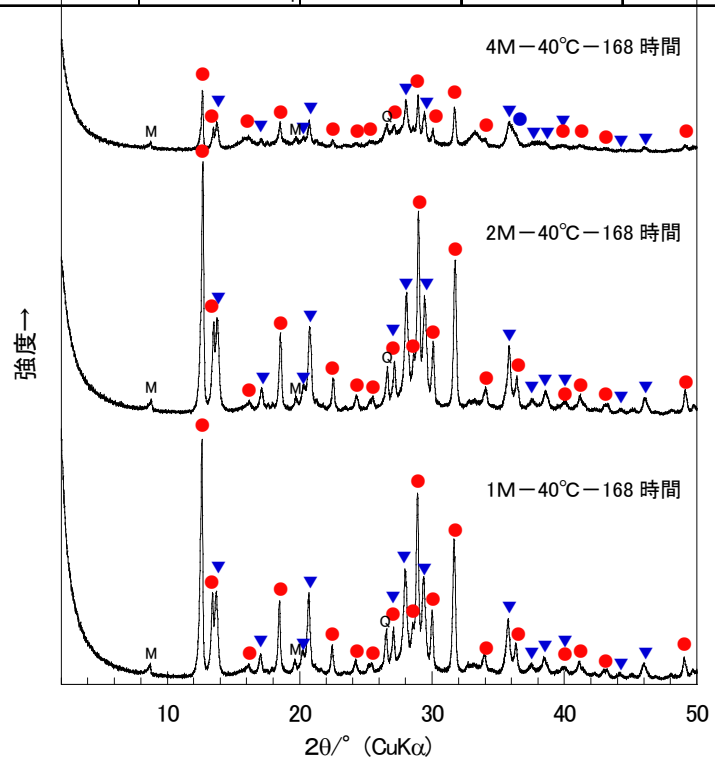


図 4 メタカオリンから合成した生成物の X 線回折パターン
処理温度・時間一定、処理溶液濃度を変更した場合
● : Li-EDI 型ゼオライト, ▼ : Li-ABW 型ゼオライト, M:雲母, Q:石英

がわかった。

4. まとめ

各種イオン吸着剤を添加したモルタル供試体を作製して膨張量を測定し、アルカリ骨材反応抑制効果を確認した。また、コンクリート用混和材として使用されているメタカオリンを原料として Li 含有イオン吸着剤の新たな製法について検討した。それらの結果をまとめると以下のとおりである。

(1) Li 含有イオン吸着剤は、Ca 含有イオン吸着剤と同等もしくは条件によってより高いアルカリ骨材反応抑制効果を示す可能性があることがわかった。

(2) Li 含有イオン吸着剤のうち、Li-EDI 型、または Li-ABW 型ゼオライトは、はじめからリチウムを構造に含むゼオライトとして合成することが可能であり、工程数を減らすことで安価な Li 含有イオン吸着剤として製造できる可能性があることがわかった。

(3) コンクリート用混和材として市販されているメタカオリンを原料として Li 含有イオン吸着剤の製造を試みた。メタカオリンを原料として、室温から 40℃までの比較的低い温度範囲で、水酸化リチウム水溶液を使用して短時間（24 時間以上）処理するだけで、Li 含有イオン吸着剤を製造できることがわかった。

Li 含有イオン吸着剤は、従来のイオン吸着剤の特徴をそのまま有し、より高いアルカリ骨材反応抑制効果を発現する可能性があることがわかった。今後は、メタカオリンを原料として製造した Li 含有イオン吸着剤のアルカリ骨材反応抑制効果と製造コスト低減について検討する予定である。

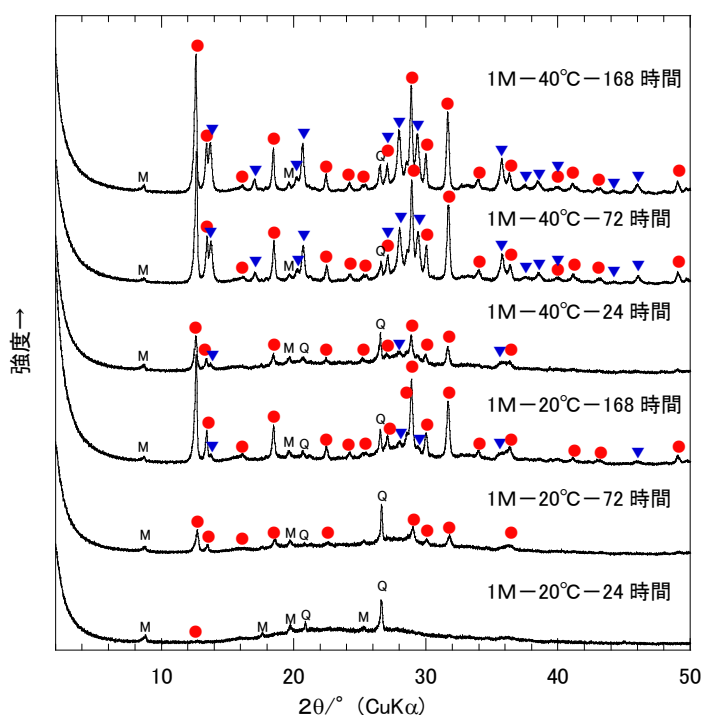


図5 メタカオリンから合成した生成物のX線回折パターン
処理溶液濃度一定、処理音頭・処理時間を変更した場合
●: Li-EDI 型ゼオライト, ▼: Li-ABW 型ゼオライト, M:雲母, Q:石英

【参考文献】

- 1) 各種補修材によるアルカリ骨材反応抑制効果に関する実験的検討, 土門 勝司ほか, コンクリート工学年次論文集, vol. 23, No.1, 2001
- 2) Li-A 型ゼオライトによるアルカリ骨材反応抑制, 上原 元樹, 無機マテリアル学会第 113 回 年次講演会講演予稿集, 2006
- 3) メタカオリンからのリチウムゼオライトの低温合成, 水野 清ほか, 無機マテリアル学会第 116 回学術講演会講演予稿集, 2008
- 4) Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite, T.Matsumoto, Y.Goto, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006), 455-458