

イオン交換物質を利用したアルカリシリカ反応抑制材料の開発

材料技術研究部 コンクリート材料研究室
主任研究員 上原元樹

1. はじめに

アルカリシリカ反応(ASR)とは、コンクリート細孔溶液がアルカリ成分（ナトリウム(Na)やカリウム(K)）により高 pH となったとき、骨材中のクリストバライト、微小石英や火山ガラスなどのシリカ(SiO₂)成分が溶解して ASR ゲルが生じる反応である。この ASR ゲルが吸水膨張するとコンクリート躯体に膨張力が生じてひび割れを引き起こす。したがって、pH 上昇の原因となるアルカリ成分を細孔溶液中から取り出せれば ASR の抑制が可能である。

鉄道総研では、この ASR 抑制材料として、陽イオン交換物質であるゼオライトを利用してきた。初めに、鉄道総研では、ゼオライトの中で最も安価でかつイオン交換能が大きい Na-A 型ゼオライトの Na 部分をカルシウム(Ca)に交換した Ca-A 型ゼオライトを ASR 対策用ひび割れ注入材として実用化した (SAAR 工法)¹⁾。これは、含有する Ca-A 型ゼオライトのイオン交換反応によりコンクリート細孔溶液中の Na や K をゼオライトが取り入れ、コンクリートに対する影響の少ない Ca 成分を放出するため ASR の抑制が可能である (図 1)。

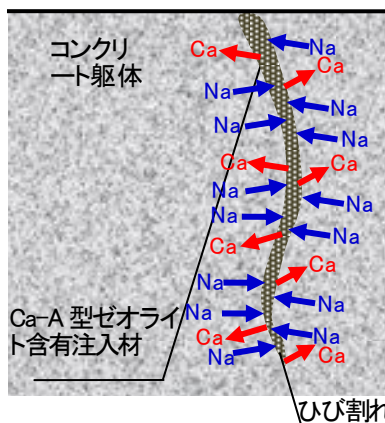


図 1 Ca-A 型ゼオライト含有ひび割れ注入材の ASR 抑制機構

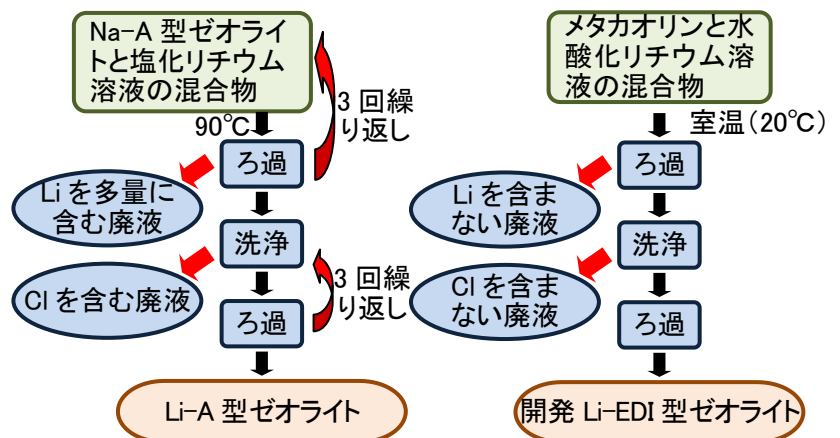


図 2 開発 Li-EDI 型ゼオライトの合成法

一方、リチウム(Li)成分は、近年 ASR を抑制する効果が高いことがわかってきている²⁾。このことから、Ca-A 型ゼオライトの放出するイオン種を Ca から Li とすれば、より効果的に ASR の抑制が可能である。実際に、Ca を Li とした Li-A 型ゼオライトは、大きな ASR 抑制効果を示した³⁾。しかし、図 2 に示すように Li-A 型ゼオライトの作製には、複数回の Li 溶液による処理が必要であり、高コストとなることから実用化されなかった。そこで、鉄道総研では、最低必要量と同等の水酸化リチウム(LiOH)溶液とメタカオリンの混合物を室温処理するという簡単な工程で新しい Li 含有ゼオライト (Li-EDI 型ゼオライト) の作製法を開発した⁴⁾⁵⁾。この製法は、廃液に高価な Li 溶液を含まず、コンクリートに悪影響を与える塩化物イオン(Cl⁻)も含まない。したがって、洗浄も容易であり、比較的 low コストで作製できることから、現在ひび割れ注入材として Li-EDI 型ゼオライトの実用化を進めている。

ところで、Li-EDI 型ゼオライトの作製法は簡便ではあるが、Li 材料そのものがセメント系材

料と比較して高価であり，種々の用途での使用を考えるとさらに低コスト化が望まれる。一方，まくらぎなどのコンクリート代替として現在開発を進めているジオポリマー物質は，ゼオライトと同様にイオン交換能を有する。また，交換性陽イオンを水素イオン(H⁺)に置き換えることは，A型ゼオライトのようなイオン交換能の大きなゼオライトでは難しいが，ジオポリマーでは比較的容易に可能であることから，アルカリ成分を吸着し，直接H⁺を放出することでpHをコントロールできる可能性がある。

本発表では，現在実用化を進めているLi-EDI型ゼオライトのASR抑制効果に加えて，さらに次世代のASR抑制材料と考えられるH⁺型ジオポリマーに関する情報も紹介する。

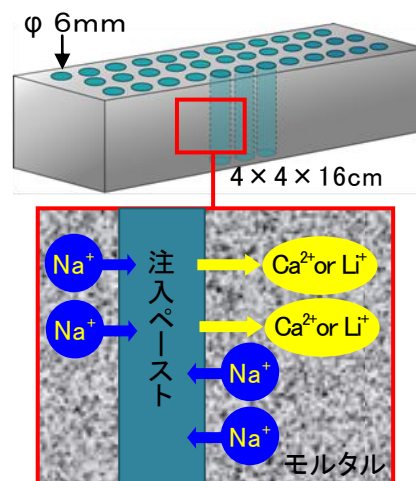


図3 モルタル注入試験の概念図

表1 注入材料の配合

添加試料	母材ペーストの種類	添加量(質量%)	混和液量(質量%)	水量(質量%)
無添加	BB	0	----	30.0
	注入材	0	80	----
Li-EDI	BB	40	----	57.8
	注入材	20	80	47.0
Ca-A	BB	40	----	31.5
	注入材	20	80	31.3
Li-A	BB	40	----	39.2
	注入材	20	80	32.4

BB:高炉スラグセメント B種，注入材：市販セメント系ひび割れ充填材，混和液：市販セメント系ひび割れ充填材用混和液，Ca-A：市販Ca-A型ゼオライト，Li-A：Na-A型から調製したLi-A型ゼオライト

2. Li-EDI型ゼオライトを利用したASR抑制用セメント系注入剤の開発

2.1 膨張抑制効果

開発したLi-EDI型ゼオライトを既開発のSAAR工法におけるCa-A型ゼオライトの代わりに使用することを目的として，ひび割れ注入充填材料としての性能を評価した。ここで，アルカリを添加したASR反応性モルタルにドリルで孔を開け，そこにLi-EDI型ゼオライトを添加したセメントペーストを注入してASR抑制効果を検討した(図3)。

注入施工試験における孔あきモルタルの配合は，R₂O量を1.6%とした他はJIS A1146:2007におけるモルタルバー法に準じた。表1はその孔に注入したペーストの配合を示す。ここで，高炉スラグセメントB種(BB)ペーストにLi-EDI型ゼオライトを添加した場合，Ca-A型やLi-A型ゼオライトを添加したものと比較して，同様の流動性を得るために多くの水を必要とした。これは，Li-EDI型ゼオライトの粒径が細かく，かつ吸水量が多いためと考えられる。しかし，市販ひび割れ注入材に添加した場合は，同様の配合で流動性に大差がないことから，減水剤等で対応可能であることがわかった。

図4は注入施工試験の結果である。6ヶ月経過時のゼオライト無添加試料を注入した各供試体の膨張量を100%とすると，各ゼオライト添加試料の注入試験結果は膨張量が大幅に低減してい

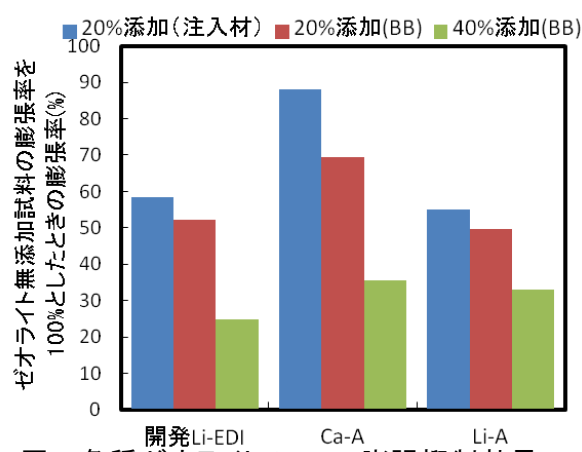


図4 各種ゼオライトのASR膨張抑制効果

ることがわかる。既存の Ca-A 型ゼオライトを添加したひび割れ注入材でも膨張抑制効果は大きかったが、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、Ca-A 型ゼオライトと比較してさらに膨張抑制効果が大きく、およそ Li-A 型ゼオライトに匹敵した。

2.2 ひび割れ注入材の充填性能

Li-EDI 型ゼオライトを実際にひび割れ注入材として用いるためには、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となる。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、凝結時間を検討した。その結果、表 2 や表 3 に示すように、現在使用されているひび割れ注入材の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た。

図 5 は実際に低圧注入法により ASR が生じたひび割れに、試作した注入材を充填している写真である。図 6 は Li-EDI 型ゼオライトを含有する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ある。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おり、本ひび割れ注入材が、十分なひび割れ充填性能を有することがわかった。

3. H⁺ジオポリマーを利用した ASR 抑制材料の開発

Li-EDI 型ゼオライトはひび割れ注入材として、現在実用化を進めているが、Li 材料そのものは、一般的なセメント材料と比較して高価である。そこで、同様にイオン交換能を有するが材料コストが低いジオポリマー物質に着目した。

ジオポリマーとは、石炭灰などの非晶質粉体とケイ酸アルカリ溶液を混合処理することで重合硬化させたものである。鉄道総研ではコンクリート代替としてジオポリマー硬化体によるまくらぎを試作している。本材料は硬化体が容易に作製できること、比較的酸に強いことなどゼオライトと異なる特徴を有する。そこで、図 7 の製法にしたがって作製した H⁺型ジオポリマーに対して、図 3 と同様の試験を行った結果が図 8 である。4.0mol/l の濃度で酸処理した H⁺型ジオポリマー粉体は、Li-EDI 型ゼオライトと同

表 2 試作注入材の硬化前性状試験結果

注入材の種類		市販注入材*	Li-EDI 添加**
練り上がり温度(°C)		21.8	22.3
P 漏斗流下時間(秒)	直後	10.0	10.3
	60 分	10.0	10.8
JA 漏斗流下時間(秒)	直後	12.5	13.1
	60 分	56	20
粘度(mPa・s)	直後	34	20
	60 分	56	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	10-20
	終結	20-10	16-30

*減水剤量 1.0% **減水剤量 1.5%

表 3 試作ひび割れ注入材の硬化後の性状評価試験結果

	市販注入材*	Li-EDI 添加**
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%



図 5 ASR によるひび割れ注入材施工状況

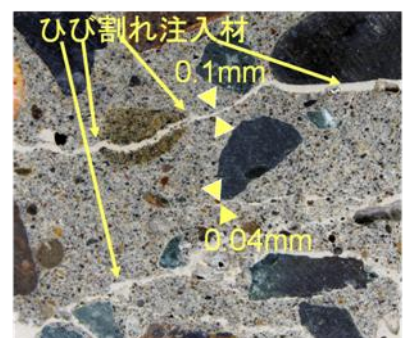


図 6 ひび割れ注入材のひび割れ充填状況写真

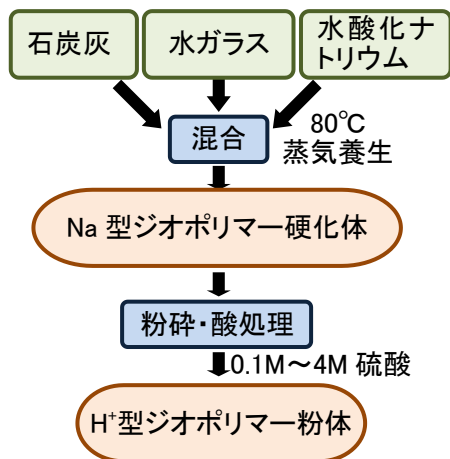


図7 H⁺型ジオポリマー粉体の作製方法

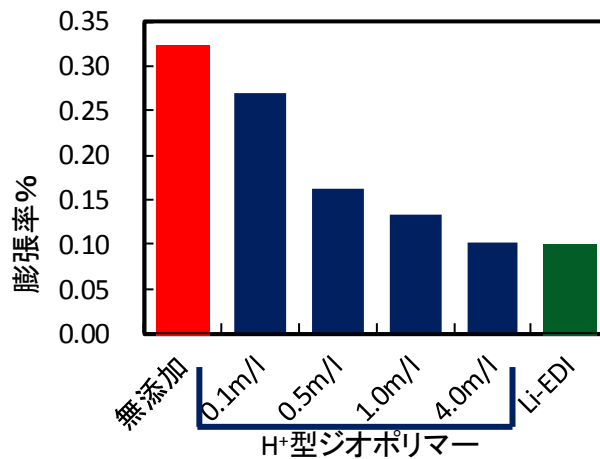


図8 H⁺型ジオポリマーのASR抑制効果

0.1M~4.0Mは図7における酸処理濃度

等のASR膨張抑制効果を示した。これは、H⁺型ジオポリマー粉体が、図3におけるゼオライトと同様にNaを吸着することに加え、ここではH⁺を直接放出することから、高pHとなるのを抑制する効果が大きいため、大きなASR抑制効果を示したものと推察される。

4. まとめ

4.1 Li-EDI型ゼオライトに関して

メタカオリンとLiOH水溶液の混合物を室温で処理することで、Li-EDI型ゼオライトを低コストで合成する手法を開発した。開発したLi-EDI型ゼオライトは、市販のASR抑制用セメント系ひび割れ注入材の主要材料であるCa-A型ゼオライトと比較して、ASR抑制効果が大きかった。また、ひび割れ注入材としての性状評価試験を行った結果、幅0.1mm以下、0.04mm程度の微細なひび割れでも注入できることを確認し、実用的に使用できることがわかった。現在、市販ASR対策用セメント系ひび割れ注入材のCa-A型ゼオライトをLi-EDI型ゼオライトに置き換えた新しいひび割れ注入材の実用化を進めている。

4.2 H⁺型ジオポリマーに関して

H⁺型ジオポリマー粉体が高価なLi-EDI型ゼオライトに匹敵するASR抑制効果を有することを見いだした。今後、ASR抑制に最も有効な作製配合、ひび割れ注入材として使用する場合における微細ひび割れに充填出来るような微細化技術、および砂代替などの新たな使用方法の検討などを行い、次世代のASR抑制材料として開発を進めたい。

【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，コンクリート工学論文集，vol.23，No.1，2001
- 2) コンクリート構造物のアルカリ骨材反応抑止方法，金好昭彦ほか，特開2002-173380，2002
- 3) 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，上原元樹ほか，2006
- 4) リチウム型ゼオライトの製造方法，水野清ほか，特開2009-227484，2009
- 5) Li含有ゼオライトの合成とコンクリートのアルカリシリカ反応抑制材料への利用，上原元樹ほか，ゼオライト誌，vol.31，No.1，2014