

リチウム含有ゼオライト添加ひび割れ注入材のアルカリシリカ反応抑制効果

鉄道総合技術研究所	正会員	水野 清
鉄道総合技術研究所	正会員	上原 元樹
鉄道総合技術研究所		佐藤 隆恒
栃木県産業技術センター		松本 泰治
龍谷大学		後藤 義昭

1. 目的

コンクリートの劣化現象としてアルカリシリカ反応(以下, ASRという)がある。ASRによってひび割れを生じたコンクリートの反応抑制型補修材として, Ca-A 型ゼオライトを添加したひび割れ注入材が市販されているが, 比較的短い期間で再劣化を生じるケースもあり, より抑制効果や耐久性の高い材料の開発が望まれている。本研究は, 高性能, 高耐久性の期待できる ASR 抑制材料として, その合成法を開発した Li 含有ゼオライトの ASR 抑制効果について検討した結果を述べる。

2. 試験の概要

筆者らは, Ca-A 型ゼオライトに代わる材料として, Li の ASR 抑制効果に着目してイオン交換処理によって Li-A 型ゼオライトを作製して, ASR 抑制効果を検討した¹⁾。その結果, Li-A 型ゼオライトは, Ca-A 型ゼオライトより ASR 抑制効果が高いことを確認した。しかしながら, Li-A 型ゼオライトを得るためには, A 型ゼオライトの交換性陽イオン(Na)を高温, 高濃度の LiCl 水溶液を使用し少なくとも 3 回以上交換処理と洗浄を繰り返す必要があり, 交換処理, 洗浄によって発生する Li および Cl 含有廃液の処理を考えると実用性に乏しいものであった。これに対し, はじめから Li を含有するゼオライトである Li-EDI 型ゼオライト, または Li-ABW 型ゼオライトをシリカゾル, アルミナゾル, LiOH 水溶液を用いて合成する方法があり²⁾, シリカゾル, アルミナゾルをより安価な原料から Li 含有ゼオライトが合成できれば, 実用的で高性能の ASR 抑制材料を得られる可能性が見出せる。筆者らが, ゼオライト合成の出発物質として注目したのが, カオリン(Si/Al = 1/1)を焼成した非晶質物質のメタカオリンである。メタカオリンは, 紙のコーティング材料やコンクリート用混和材として汎用的に用いられる非晶質物質

である。

3. 試験結果および考察

メタカオリンを LiOH 水溶液(1mol/l~ 4mol/l)中に分散させて, 20~ 90 の環境に所定期間静置しておくことで結晶性の生成物が得られることがわかった。図 1 は LiOH 水溶液の濃度を 1mol/l として処理温度, 処理時間を変えた際の代表的な生成物の X 線回折パターンを示したものである。なお, 図中, 1M90(168h)などの表記は, 処理溶液濃度, 処理温度, (処理時間)を示している。図から, メタカオリンを出発物質として LiOH 水溶液で処理することで Li-EDI 型ゼオライトおよび Li-ABW 型

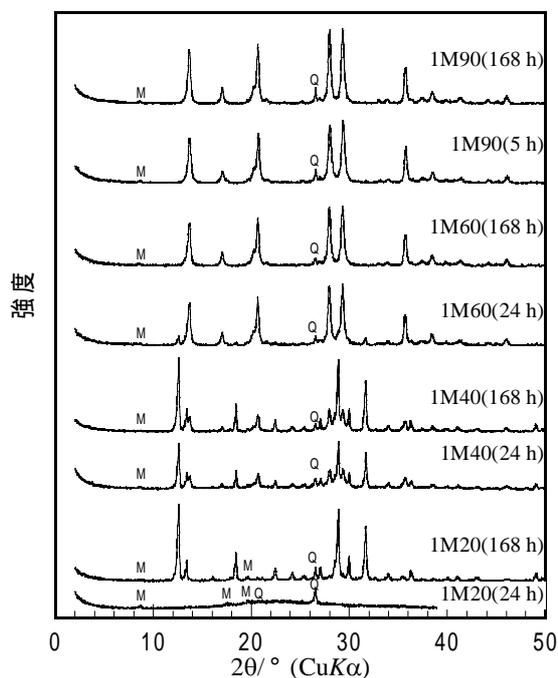


図 1 合成時間 5, 24, 168 時間, 処理溶液濃度 1mol/l, 所定の温度で処理した合成物の粉末 X 線回折図
○Li-ABW 型ゼオライト, ●Li-EDI 型ゼオライト, M:雲母粘土鉱物, Q:石英のピークを表す

キーワード アルカリシリカ反応, Li 含有ゼオライト, ひび割れ注入材, 反応抑制, 補修

連絡先 〒185-8540 東京都国分寺市光町 2-8-38 鉄道総合技術研究所材料技術研究部(コンクリート材料)

042-573-7338

ゼオライトが得られることがわかった。本合成法によると、低温(20℃)、低濃度(1mol/l)、処理時間168時間で、Li-EDI型ゼオライト単相が得られ、高温(90℃)、短時間処理(5時間)でLi-ABW型ゼオライト単相が得られることがわかった。図2に、この合成法で得られたゼオライトの総生成量を示す。Li含有ゼオライトが必要とする最小限のLi量である1mol/LiOH溶液でゼオライトが生じ、総生成量に関してもこの低濃度処理液で収量が高くなることがわかった。また、処理温度、処理時間を変えることにより生成するゼオライト種もコントロールできることを見いだした。

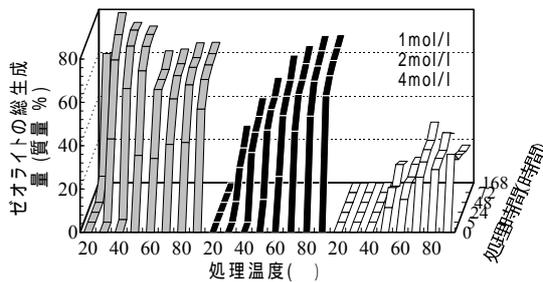


図2 Li含有ゼオライトの総生成量と処理温度、処理時間との関係

本合成法で得たLi-EDI型およびLi-ABW型ゼオライト単相試料を40%添加した高炉スラグセメントペーストを作製してASR抑制効果を検討した。試験は、反応性の高い骨材を使用して作製した孔あきモルタルバーにペーストを注入して、促進条件下(温度40℃、湿度95%以上)で膨張量を測定した(図3)。

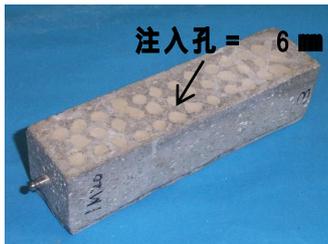


図3 ゼオライト添加高炉スラグセメントペースト

表1 モルタルバーの配合

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

Li含有ゼオライト添加高炉スラグセメントペーストをモルタルバーの孔に注入した供試体の促進膨張試験結果を図4に示す。図中、1M20(168h)はLi-EDI型ゼオライト、1M90(5h)はLi-ABW型ゼオライト単相を添加したペーストを注入したモルタル供試体の膨張量を示しており、1M20(168h)が最もASR抑制効果が高いことが

わかった。

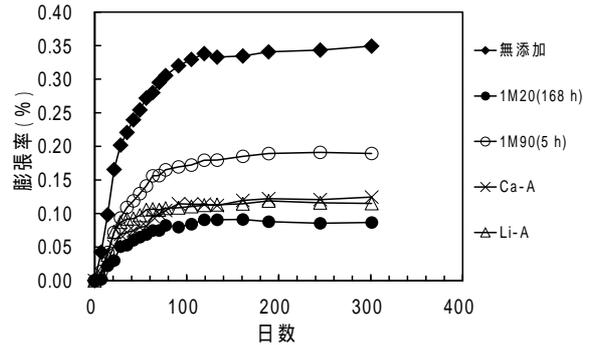


図4 Li含有ゼオライト添加高炉スラグセメントペースト注入モルタル供試体の促進膨張試験結果

市販品のCa-A型ゼオライトを含む注入材を基本として、Li含有ゼオライト添加ひび割れ注入材を試作して基本性状を比較検討した結果を表2に示す。表から凝結時間が若干短くなる傾向はあるが、その他の性状は大きな差が認められないことがわかった。

表2 市販、試作ひび割れ注入材の基本性状

ゼオライトの種類		Ca-A	Li-EDI
減水剤添加率(%)		1.00	1.50
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分後	10.0	10.8
JA漏斗流下時間(秒)	直後	12.5	13.1
	60分後	34	20
粘度(mPa·s)	直後	34	20
	60分後	56	20
単位容積質量(t/m³)		1.62	-
凝結時間(時間-分)	始発	15-50	10-20
	終結	20-10	16-30

4. まとめ

- (1) メタカオリンを出発物質として、Li含有ゼオライトを合成する方法を明らかにした。
- (2) Li含有ゼオライト添加高炉スラグセメントペーストを注入したモルタル供試体の促進膨張試験結果からLi-EDI型ゼオライトが高いASR抑制効果を示すことが判明した。
- (3) ASR抑制注入材のCa-A型ゼオライトをLi-EDI型ゼオライトに置き換えてもひび割れ注入材の基本性状に大きな差が生じないことを確認した。

1)上原元樹,他:Li含有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

2) Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite, T. Matsumoto, T. Miyazaki, Y. Goto, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 455-458.