

ジオポリマー硬化体の H^+ 交換処理粉体によるアルカリシリカ反応の抑制

(公財)鉄道総合技術研究所 正会員 ○佐藤隆恒
(公財)鉄道総合技術研究所 正会員 上原元樹

1. 目的

アルカリシリカ反応(Alkali-Silica-Reaction: 以下 ASR)は, セメントや骨材に含まれるアルカリ成分, あるいは外的要因により供給されるアルカリ成分により, コンクリート中の細孔溶液の pH が上昇して生じる現象であることから, コンクリートの細孔溶液中の pH を低下させることにより ASR が抑制されることが考えられる. そこで, 筆者らは ASR 抑制材料としてアルカリ成分を吸着するゼオライトに着目し, 研究開発を進めてきた. 初めに, 立松らは, 洗剤のビルダーに使われ大量生産されていることから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 Ca に交換した Ca-A 型ゼオライトを含有する ASR 対策用ひび割れ注入材を実用化した(SAAR 工法)¹⁾. これは, 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. 一方, Li 成分が, 近年 ASR を抑制する効果が高いことがわかってきていることから, 筆者らは Li-EDI 型ゼオライトの簡便な合成法を開発し, 大きな ASR 抑制効果を示し, 実用化を進めている²⁾.

ここで, 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, 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(GP)硬化体は, ゼオライトと同様にイオン交換能を有する³⁾. また, 交換性陽イオンを水素イオン(H^+)に置き換えることが, ゼオライトでは比較的難しいが, ジオポリマーでは容易であることから, アルカリ成分を吸着し, 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.

そこで, pH を低下させる材料として大きなイオン交換能を持ち, かつ酸性領域でも構造破壊が少なく, H^+ 型のイオン交換体も作製可能な GP 硬化体に着目した. 本研究では Na^+ 型 GP(Na^+ -GP)を調製し, それを酸処理することで H^+ 型 GP(H^+ -GP)粉体の作製を試み, その ASR 抑制効果を検討した.

2. 試料作製

2.1 H^+ -GP 粉体の作製

まずは, まくらぎなどを作製するときと同様の手法で GP 硬化体を作製し, それを粉砕後, 酸処理することにより H^+ -GP 粉体を作製した(図1). ケイ酸ナトリウム水溶液は NaOH と SiO_2 微粉末を $Na/H_2O=0.1\sim0.5$ (モル比), $Si/Na=0.4$ (モル比)となるように混合して調製した. これらを H_2O /石炭灰 $=0.3$ (質量比)となるようにモルタルミキサーで混合攪拌後, $80^\circ C$ で 48 時間養生して調製した GP 硬化体を $75\mu m$ 未満に粉砕することにより GP 粉体とした. 試料名は, 例えば $Na/H_2O=0.2$ で作製した GP 粉体を 0.2GP と呼ぶこととする. 作製した Na^+ -GP 粉体は, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mol/l の硫酸で 60 分間処理することにより, H^+ 型への交換を試みた.

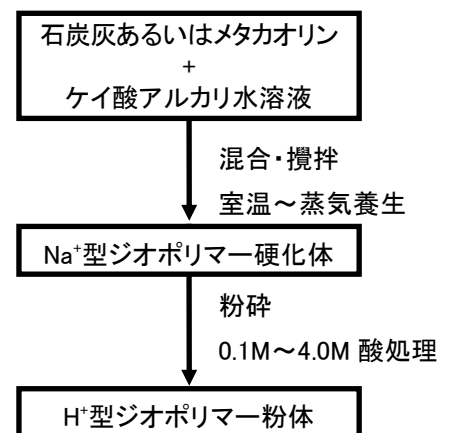
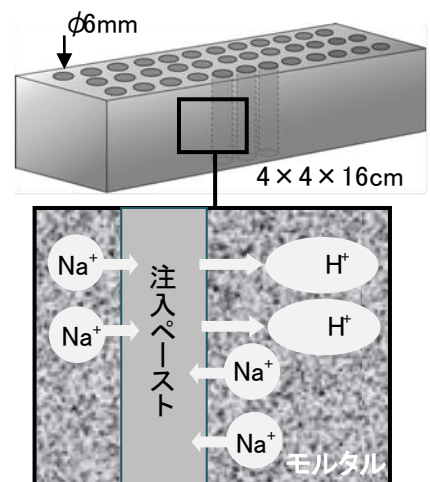
図1 H^+ 型ジオポリマー粉体作製法の概要

図2 注入試験の概念図

キーワード: ジオポリマー, フライアッシュ, アルカリシリカ反応, 酸処理, 水素イオン

連絡先: 〒185-8540 東京都国分寺市光町 2-8-38 TEL042-573-7338

2.2 イオン交換特性の検討

H⁺-GP 粉体を 0.1 mol/l NaCl, CaCl₂ および KCl 水溶液で 1 時間攪拌処理し, 処理後の H⁺-GP 粉体を蛍光 X 線により化学分析することで, そのイオン交換特性を検討した。

2.3 ASR 抑制効果の検討

H⁺-GP 粉体を 40 質量%添加したセメントペーストを ASR 反応性モルタル (40×40×160mm) に φ 6mm の孔を 36 箇所開けて注入することにより, ひび割れ注入材の作用機構に準じた ASR 膨張抑制効果を検討した(図 2)。

3. 結果と考察

図 3 は各 Na⁺-GP 粉体を酸処理した後の Si に対する Na, Al のモル比を示す。Na は 0.5M 硫酸処理によりほとんど認められなくなり, かつ Al/Si の値の変化も小さいことから, 0.5GP の 0.5M 処理試料でほぼ完全に H⁺でイオン交換した H⁺-GP 粉体が合成されたものと推察される。一方, 0.5GP において, 0.5M 以上の高濃度の酸処理により Al/Si の値は減少したことから, いわゆるシリカゲルに近い多孔質構造が生じたものと推察される。

図 4 は各濃度で酸処理した 0.5GP 粉体を各 pH 条件下で KCl 溶液を使用してイオン交換処理した試料の K/Si(モル)を図示したものである。K 交換量は Na が残存する低濃度酸処理試料の方が大きかったが, Na がほぼ残存しない 0.4M あるいは 0.5M 処理試料でも K の吸着が認められた。したがって, H⁺は一部非交換性となるものの, アルカリ成分と H⁺の交換性を有する物質が作製できたと考えられる。

図 5 は酸処理した 0.2GP をセメントペーストに 40%添加し, 孔を開けたモルタル供試体にそれを注入したときの膨張試験結果である。セメントペーストのみを注入したモルタルの膨張率が 0.32%であるのに対し, 酸処理 GP を添加したセメントペーストを注入したモルタルの膨張率は 0.27%~0.10%と無添加のものと比較して小さくなった。また, 高濃度で処理した試料ほど, その抑制効果は大きく, 既開発の Li-EDI 型ゼオライトの膨張抑制効果に匹敵した。なお高濃度で処理した試料は低濃度処理の試料と比較してイオン交換能が小さい(図 4)が, ASR 抑制効果が大きくなった。これは高濃度処理試料が, アルカリ吸着効果は少ないが, H⁺量が多く, セメントペースト中において pH を下げる効果が高かったことや, 多孔質化してより反応しやすく, 結果としてセメントペースト中では ASR 抑制効果が高かったのかもしれない。ただし, より吸着能が高い 0.5GP あるいはそれ以上の Na/H₂O 比で作製した試料の試験を行っていないことから, アルカリ吸着量との関連等, その ASR 抑制機構は必ずしも明らかになっていない。今後, さらに 0.5GP などより吸着量が多い物質に対して, 同様の試験を実施し, そのアルカリ吸着効果・H⁺放出効果とセメント硬化体の pH およびアルカリ量の変化等, ASR 抑制効果との相関を検討し, その ASR 抑制機構を明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1) 立松他, コンクリート工学年次論文集, 14-1, 939-942 (1992)
- 2) 上原他, ゼオライト, 31, 9-18 (2014)
- 3) M.Uehara et al., Clay Science, Vol.14, No.3, 127-134 (2009.)

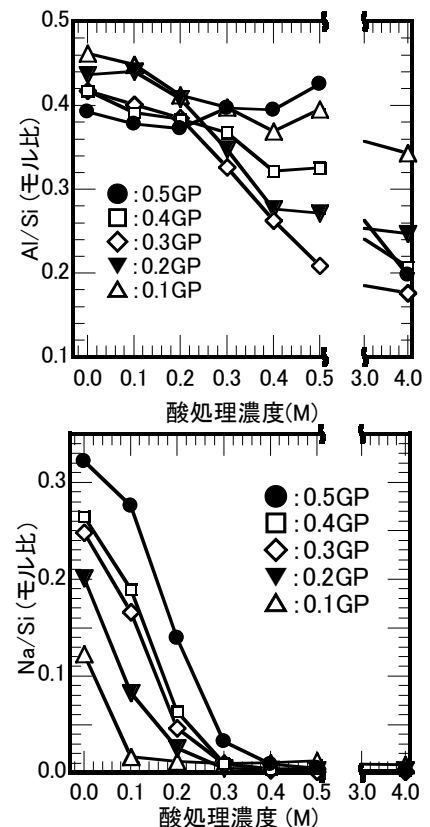


図 3 0.1~0.5GP 試料の酸処理による Si/Al 比と Na/Si 比の変化

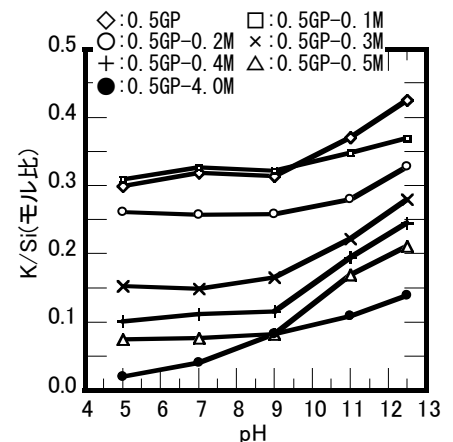


図 4 0.5GP 酸処理試料の各 pH における K 吸着量

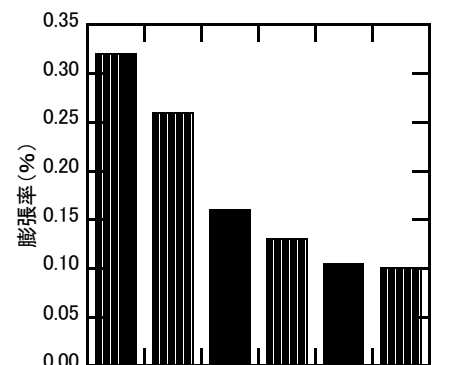


図 5 0.2GP 酸処理試料の酸処理濃度と ASR 膨張率との関係 (6ヶ月経過時)