

酸処理した天然ゼオライト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
大福工業株式会社
大福工業株式会社
(株)ジェイアール総研エンジニアリング
早稲田大学・理工学術院

正会員 ○ 上原 元樹
長野 和秀
三代江里子
水野 清
山崎 淳司

1. 目的

報告者らは、リチウム(Li)-EDI 型ゼオライトによるアルカリシリカ反応(ASR)抑制材料を開発して、市販化している¹⁾。この Li-EDI 型ゼオライトは、室温環境かつ化学量論比の Li 量で合成可能なことから、比較的安価に製造可能である¹⁾。しかし、室温で7日間程度の静置時間が必要であることや Li 材料そのものが高価なため、大量生産に向かず、大量生産してもコスト削減効果の小さい材料であった。そこで、報告者らはジオポリマー硬化体のイオン交換能を活用し、それを酸処理した H⁺型ジオポリマー(H-GP)を開発して Li-EDI 型ゼオライトに匹敵する ASR 抑制効果であることを示した²⁾。しかし、この材料の原料は安価であるが、現在の市販規模では、硬化体の粉砕工程にコストがかかるため市販化されていない。そこで、より安価かつ簡易に作製できる天然ゼオライトの酸処理物質に着目して ASR 抑制効果を検討した。その結果、酸処理天然ゼオライトが市販の Li-EDI 以上の ASR 膨張抑制効果を示すことがわかった。

表 1 酸処理ゼオライトの主な化学成分
(Na 以上の重元素について酸化物として算出)

	未処理	1 回酸処理			2 回酸処理		
		1M	3M	9M	1M	3M	9M
SiO ₂	74.51	77.53	77.82	77.39	77.09	76.26	75.05
Al ₂ O ₃	13.89	13.52	13.52	13.58	13.51	13.35	13.35
Fe ₂ O ₃	1.90	1.48	1.50	1.77	1.88	1.60	1.70
TiO ₂	0.40	0.35	0.35	0.37	0.35	0.39	0.39
Na ₂ O	1.63	0.87	0.81	0.67	0.80	0.72	0.67
K ₂ O	3.24	2.30	1.90	1.67	2.24	2.00	1.89
CaO	2.96	2.73	2.76	3.02	2.71	2.78	3.04
MgO	1.28	1.02	1.07	1.11	0.98	1.06	1.04
MnO	0.05	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06
SO ₃	0.03	0.07	0.12	0.31	0.31	1.72	2.71
Total	99.89	99.93	99.92	99.95	99.94	99.95	99.93

2 試料の作製

試料は、島根県大田市に産する天然ゼオライトであるモルデナイトを 1M~9M 硫酸、固液比 1:50、60~70℃、

10 分間攪拌したものである。表 1 に酸処理したモルデナイトの主な成分の化学組成を示す。酸処理により原鉱の Na, K 成分は減少したが, Si, Al の変化量は小さいことから、ゼオライトを構成するフレームワークの成分に大きな変化はなく、イオン交換反応により原鉱中の Na⁺や K⁺と H⁺が交換したものと推察される。しかし、処理濃度や回数を増やしても、交換が進行せず、硫酸溶液中の S 成分が増加した。

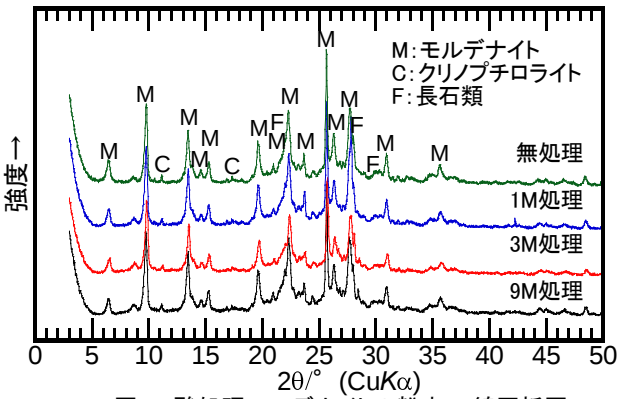


図 1 酸処理モルデナイトの粉末 X 線回折図

図 1 は天然ゼオライトを 2 回酸処理した試料の X 線回折図である。主な構成物質はモルデナイト、クリノプチロライト、長石であった。2 回の酸処理により無処理試料に対して X 線回折プロファイルに変化はなく、ゼオライトのフレーム構造に大きな変化はないことが確認された。

以上、2 回の酸処理でゼオライト構造は維持されるものの、1 回処理試料と比較して H⁺との骨格外イオン交換反応は余り進行せず、S 量が増加することから、ASR 膨張抑制試験には濃度 9M の 1 回酸処理試料を使用した。

3. ASR 膨張の抑制試験

ASR 膨張抑制確認試験の流れを図 2 に示す。まず、ASR 反応性を有する骨材を使用した 4×4×16 cm のモルタルを、表 2 の配合で作製し、脱型後、図 3 に示すよ

キーワード 天然ゼオライト, モルデナイト, アルカリシリカ反応, ひび割れ注入材

連絡先 〒185-8540 東京都国分寺市光町 2-8-38 (公財)鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 TEL042-573-7338

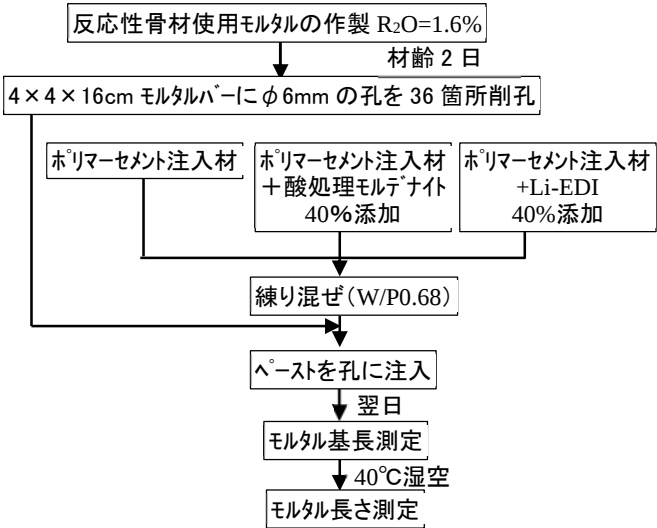


図2 モルタルバー供試体作製の流れ

うなφ6mmの孔を、36箇所削孔する。次に、この孔に表3に示す配合で、ポリマーセメントにLi-EDIあるいは酸処理モルデナイト40質量%を内割で添加し、水粉体比68%で練り混ぜたペーストを、36箇所の孔に充填した。3種のペーストをそれぞれ充填し、基長測定後、JIS A 1146 骨材のアルカリシリカ反応試験方法(モルタルバー法)に準じて40℃湿空環境に静置し、所定の期間でモルタル長さを測定した。なお、この試験は、図3に示すように注入材のASR抑制機構を模したものであり、母材モルタルからアルカリ成分を吸着し、注入材からASRを抑制する成分を放出することを想定したものである。

表2 母材モルタルの配合

普通ポルトランドセメント	600 g
セメント強さ試験用標準砂 ¹⁾	540 g
反応性骨材安山岩 ²⁾	810 g
純水 ³⁾	300 g

1):JIS R 5201
2):Sc 847 mmol/L, Rc 172 mmol/L 反応性物質はクリストパライト
3):R₂O=1.6%となるようNaOHを添加

図4に、種々のペーストを充填した促進膨張試験における、膨張率変化を示す。酸処理モルデナイトは、市販されているLi-EDIと比較して膨張率が小さく、そのASR抑制効果が高いことが確かめられた。なお、既報告²⁾のH-GPは、Li-EDI型ゼオライトと同様のASR抑制効果であったことから、本材料の方が、本試験環境では、ASR膨張の抑制効果が高いものと推察される。ただし本材料は、表1で示したように、NaやK成分の残存量も多く、必ずしも交換性のH⁺量は、H-GPと比較して多くないことなど、その作用メカニズムに関しては不明な点が多い。

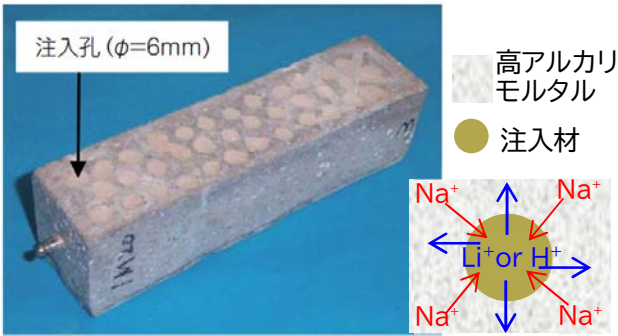


図3 モルタルバー供試体の概念図

表3 注入材の配合

混和材名	ポリマーセメント注入材	混和材	水
無添加	300 g	0 g	204
酸処理モルデナイト	180 g	120 g	204
Li-EDI 型ゼオライト	180 g	120 g	204

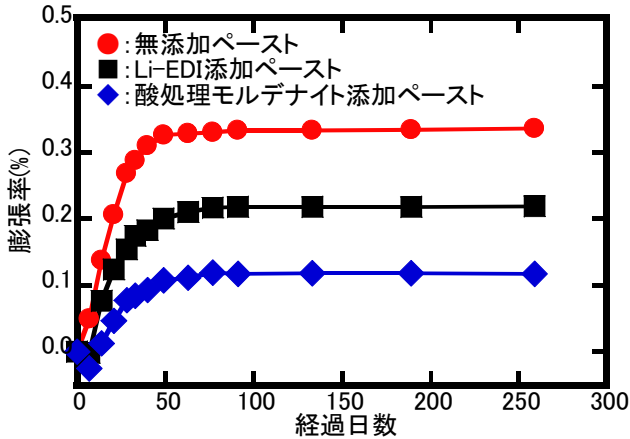


図4 促進膨張試験結果

5.まとめ

酸処理天然ゼオライト(酸処理モルデナイト)のASR抑制効果を検討した結果、既存のLi-EDIと比較して、より高いASRによる膨張抑制効果が示された。現在、引き続き、ひび割れへの注入特性を検討しており、近日中にその結果をまとめる予定である。

参考文献

(1)松本泰治, 水野清, 上原元樹, 後藤義昭:リチウム含有ゼオライトを用いたコンクリートアルカリシリカ反応抑制材の開発, セラミックス, Vol.47, pp.547-549, 2012.
(2)佐藤隆恒, 上原元樹:水素イオン型ジオポリマーによるアルカリシリカ反応の抑制, 鉄道総研報告 Vol.31, No.8, p.35-40, 2017