ゼオライトを活用した新しいASR対策工の寒冷地での適用評価

研究予算：運営費交付金
研究期間：令 4～令 6
担当チーム：耐寒材料チーム
研究担当者：島多昭典、三原慎弘、遠藤裕丈
長谷川諒、白井良明

【要旨】
寒冷な北海道でもアルカリシリカ反応（ASR）による既設コンクリートの劣化が確認されている。本研究では、ゼオライトのイオン交換機能に着目し、ゼオライトをコンクリートへ注入もしくは充填させてアルカリイオンを吸着し、引き換えに予めゼオライトに含ませたアルカリシリカゲルの非膨張化に寄与するリチウムイオンや pH 制御が期待できる水素イオンを放つ補修方法による ASR 抑制効果を検討した。その結果、ゼオライトの置換率が高いほど、高い ASR 抑制効果が示され、条件によっては亜硝酸リチウムと同程度の効果が確認された。
キーワード：アルカリシリカ反応、リチウム型ゼオライト、酸処理型ゼオライト、注入、充填、寒冷地

1. はじめに

アルカリシリカ反応（以下、ASR）は、骨材に含まれる反応性のシリカ鉱物（SiO_2）とコンクリートに内在もしくは外部から供給されるアルカリイオン（Na^+、K^+）が反応し、骨材周囲に吸水膨張性を有するアルカリシリカゲル(以下、ゲル)が形成され、このゲルが外部から浸入する水の作用で大きく膨張し、コンクリートにひび割れを生じさせる劣化現象である。ASR は、1940 年にアメリカで発見され、日本では 1982 年に阪神地区で発見されて以降、各地で被害が報告されている。近年、ASR の事例は殆どなかった北海道でも確認されている [1)]。

現在、ASR の補修工法は、水の遮断、断面修復、表面被覆が一般的である。なお、これらはゲルの膨張性の改善ではなく、ゲルを膨張させる水が外部から浸入しないようにするための対策である。しかし、既に水分が内部に蓄積されている構造物や、背面など外気以外からの水分供給が生じている構造物もある。そのような場合は、これらの補修を施しても骨材周囲のゲルの吸水膨張を抑制することは難しく、補修後もゲルの膨張が続いてひび割れが進展し、再劣化に至った事例も確認されている。

そのため、近年はゲルを非膨潤化させる特徴を有するリチウムイオン(以下、Li^+)等を活用する方法も提案されている。例えば、代表的な工法の 1 つとして、亜硝酸リチウム工法による補修事例 [2)]がある。しかし、亜硝酸は環境基準(平成 25 年改正環境省公示第 30 号で 10mg/L 以下)が定められていることもあって、漁港に近接する道路橋や飲用水を供給するダムでは適用が見送られることもある。

一方、最近は、空隙を多数有するゼオライトのイオン交換機能に着目し、Li^+や高アルカリ環境を改善する水素イオン(以下、H^+)などゲルを非膨潤化させる機能を有する成分を含ませたゼオライトをコンクリートへ注入し、ゲルの生成につながるコンクリート内のアルカリイオンを吸着し、代わって Li^+や H^+を放出することで、既設構造物の ASR 進行を抑える取り組みもなされている [3)]。しかし、ゼオライトの適用事例は少なく、効果について不明確な部分が多いこと、また、凍結融解が作用する寒冷地での適用性も十分明らかになっていない。そこで、シリカゲルを非膨張化させる成分を含ませたゼオライトを ASR が生じたコンクリートへ注入もしくは充填する方法による ASR 抑制効果について検討を行った。

2. ASR 抑制効果の検討

2 章では、ゼオライトの適用による ASR 抑制効果について検討を行った。なお、比較のため、現状使用されている亜硝酸リチウム（実験記号は「亜硝酸 Li」と表記）による効果もあわせて調べた。

2.1 実験で使用したゼオライト

表-1 は使用したゼオライトを示している。ゼオライトの種類は数多く存在するが、本研究では既報 [3)]等を参考に、アルカリイオン吸着の代わりに、リチウムイオンを放出する Li 型ゼオライト（以下、リチウム型）およびアルカリ濃度を下げるために酸を放出する H 型ゼオ

表-1　実験で使用したゼオライトの種類

名称	記号※)
リチウム型(Li 型ゼオライト)	Li-EDI
酸処理型(H 型ゼオライト)	H-MOR

※)国際ゼオライト学会(IZA)では、後半 3 文字でゼオライトの結晶構造の分類がなされている [1)]

表-2　ひび割れ注入材の配合

記号*)	単位量(kg/m³)				
	水	粉体 P			高性能 AE 減水剤 (P×%)
		超微粒子セメント系ひび割れ注入材	リチウム型	酸処理型	
N	678	968	-	-	-
L10	669	860	95	-	-
L10-S4	669	860	95	-	4
L25-S4	655	702	234	-	4
L40-S4	643	551	368	-	4
H25	661	708	-	236	
H40	651	558	-	372	-

＊) N:ゼオライト無混入、L:リチウム型、H:酸処理型,
数字:ゼオライト混入率、S4:高性能 AE 減水剤 4%添加

ライト（以下、酸処理型）の 2 種類を使用した。

2.2　ひび割れ注入材の配合

ゼオライトは粉体のため、ASR によって生じた既設コンクリートのひび割れ深部にゼオライト単体を直接注入することはできない。そこで、既報を参考に超微粒子セメント系ひび割れ注入材(以下、ひび割れ注入材)に内割置換させて注入することとした [3)]。

水粉体比は一般的なセメント系注入材の配合を参考に 70%とした。ゼオライトはセメントの内割置換とし、置換率は既報 [3)]を参考に 40%以下の範囲で設定した。ゼオライトを既設コンクリートひび割れ内に広く行き渡らせるには、ひび割れ注入材に高い流動性が求められる。そこで、流動性に及ぼすゼオライトの影響を確認するため、漏斗試験を実施した。この結果をもとに、ひび割れ注入材の配合は表-2 のようにした [4)]。

2.3　ASR 劣化した供試体の作製

注入に先立ち、ASR によるひび割れが生じた供試体を作製した(図-1)。寸法は 100mm×100mm×400mm とし、拘束を与えるため鉄筋を配した。鉄筋は腐食ひび割れの影響の排除のためエポキシ樹脂塗装鉄筋(D13)を用いた。表-3 にコンクリートの配合を示す。水セメント比は 55%とし、セメントは普通ポルトを使用した。細骨材は北海道産非反応性海砂（除塩処理済)、粗骨材は最大径 20mm の北海道産反応性骨材を用いた。ASR 促進のため NaCl を 15kg/m³ 混入した。打設後、7 日間湿潤養生を行い、その後は材齢 28 日まで温度 20℃、湿度 60%の恒温恒湿室で静置した。そして、ひび割れ

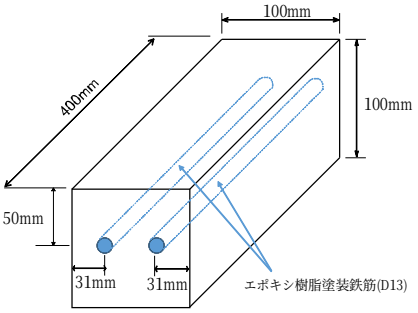

図-1　ASR 劣化供試体

表-3　コンクリートの配合

W/C (%)	単位量(kg/m³)				
	水	セメント	細骨材	粗骨材	NaCl
55	155	282	854	1052	15

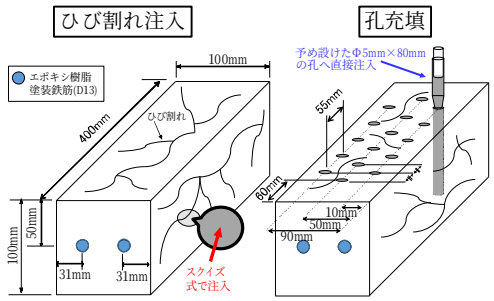

図-2　注入方法

幅 0.2mm に到達するまで供試体を 40℃水中で 3 日間、ビニール密封で 4 日間のサイクルで異なる湿潤作用を繰り返し与えた [5)]。概ね 100～200 日程度でひび割れ幅 0.2mm に達した。

2.4　ゼオライトおよび亜硝酸リチウムの注入・充填

ここでは、図-2 に示すように、ASR ひび割れが生じた供試体に対し、既往の研究を参考 [3)]にゴムの復元力により、長時間持続的な圧をかけ続けることができるスクイズ工法によるひび割れ注入(以下、注入)もしくは事前に設けた孔（φ5×80mm）への充填(以下、孔充填)を実施した。

表-4 に実験水準を示す。注入前処理として、材料が漏れないよう、ひび割れ部を研磨して平滑にした後、エポキシを塗布し、ひび割れ全体をシールした。ひび割れ注入のシリーズでは 200～300mm 間隔でスクイズ式の注入器具を取り付けた。そして、ゼオライト置換率 25%以下のシリーズはスクイズ式による注入、40%は孔充填を実施した。

2.5　注入・孔充填後の促進試験による長さ変化

図-3 に示すように、JIS A 1129 に準じて、標線用ガラス板の距離をコンパレーターで計測した。なお、注入・孔充填を行った補修時点で長さ変化率を 0.00%にリセ

表-4　実験水準

No.	記号	方式	備考（方法など）
1	無処理	—	No.2～11 の補修実施期間中は乾湿中断
2	N	ひび割れ注入	記号の意味は表-2 に同じ 配合は表-2 に同じ
3	L10		
4	L10-S4		
5	L25-S4		
6	H25		
7	亜硝酸 Li・スプリング圧		圧力 0.1MPa 以下で スクイズ式の注入
8	亜硝酸 Li・低圧		圧力 0.2～0.3MPa での注入
9	亜硝酸 Li・高圧		圧力 0.4～0.6MPa での注入
10	L40-S4	孔充填	記号の意味は表－2 に同じ 配合は表－2 に同じ
11	H40		

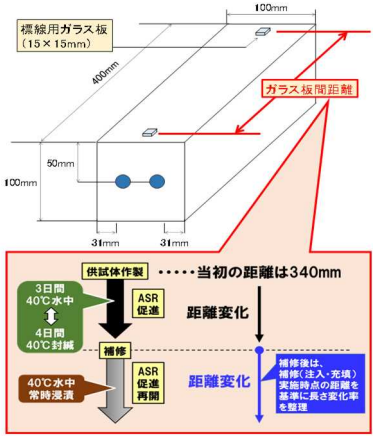

図-3　促進試験による長さ変化の測定

ットし、ASR がより促進しやすいよう、40℃の水中に常時浸漬させ、補修（注入・充填）後からの長さ変化を調べた。

図-4 に 336 日までの長さ変化率の途中経過を示す。無処理も比較のため、No.2～11（表-4）で行われた注入・孔充填実施日からの長さ変化で表示している。

無処理では 112 日まで上昇傾向が継続し、その後は横ばいとなっている。これは、水の遮断がなく、ASR が進行したためと考えられる。ゼオライト無置換の N も、無処理と同様の傾向がみられるが、長さ変化率が小さいことから、ひび割れへの水の遮断による抑制効果と考えられる。

ゼオライトを注入したケースでは ASR 抑制効果が見られる。ゼオライトの置換率が大きいほど、ASR 抑制効果が高い結果となった。特に L25-S4、L40-S4、H40 では亜硝酸リチウムと同等の効果になっている。

ひび割れ注入よりも置換率の高い孔充填のほうが、ASR 抑制効果が高い傾向が示された。

3.　凍害との複合劣化による ASR 抑制効果の検討

次に、寒冷地での適用を見据え、凍結融解と乾湿の複合作用を受ける環境下でのゼオライトによる ASR 抑制効果について調べた。

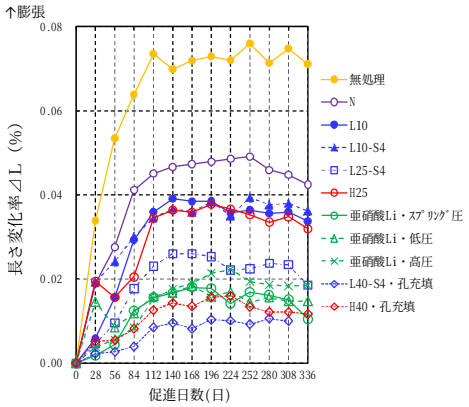

図-4　補修後の ASR 促進試験における長さ変化率
(注入・孔充填実施時点の長さを基準)

表-5　ひび割れ注入材の配合

記号*)	単位量(kg/m³)				高性能 AE 減水剤 (P×%)
	水	粉体 P			
		超微粒子セメント系ひび割れ注入材	リチウム型	酸処理型	
N	678	968	-	-	-
L10-S4	669	860	95	-	4
L25-S4	655	702	234	-	4
L40-S4	643	551	368	-	4
L50-S4	636	454	454	-	4
H10	671	862	-	96	-
H25	661	708	-	236	-
H40	651	558	-	372	-
H50	644	460	-	460	-

3.1　使用したゼオライト・ひび割れ注入材の配合

実験で使用したゼオライトは、2 章と同一のゼオライトとした（表-1）。また、リチウム型、酸処理型ともに内割置換率 40%で ASR 抑制効果が高い傾向がみられたことから、ここでは内割置換率がより高い 50%の条件も設定することとした。表-5 にコンクリートの配合を示す。

3.2　ASR 劣化した供試体の作製

供試体は 2 章と同じ寸法(図-1)および配合とした(表-3)。ここでは、供試体を 40℃の水中に常時浸漬させることで ASR 劣化した供試体を作製した。ASR によるひび割れ幅が 0.2mm に到達するまで、ASR を促進させた。概ね 140～200 日で 0.2mm に達した。

3.3　実験水準およびゼオライト注入

表-6 にゼオライトの注入・充填方法に関する実験水準を示す。注入方式は図-5 に示すように、加圧ゴムの圧力によるひび割れ注入（以下、注入）もしくはコア穴に見立てたスリットを設けて、ゼオライトを多く供給できるスリット充填とした。また、寒冷地での ASR 抑制効果の検討のため、図-6 に示すサイクルで 40℃

表-6　ゼオライトの注入・充填方法に関する実験水準

No	記号	方式	備考（方法など）
1	無処理	―	No.2～13 の補修実施期間中は促進試験中断
2	N	ひび割れ注入	記号の意味は表-2 に同じ 配合は表-2 に同じ
3	L10-S4		
4	L25-S4		
5	H25		
6	H40		
7	N	スリット充填	
8	L10-S4		
9	H10		
10	L40-S4		
11	H40		
12	L50-S4		
13	H50		

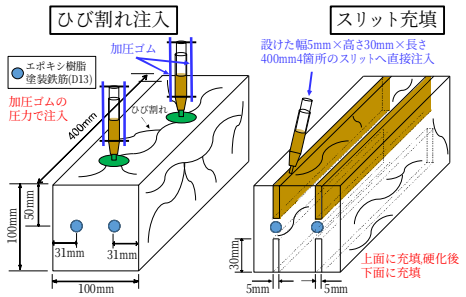

図-5　補修方法

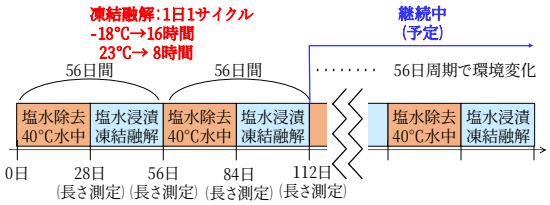

図-6　ASR 抑制効果検討サイクル

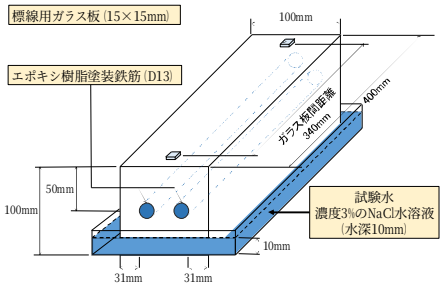

図-7　凍結融解試験

水中常時浸漬、凍結融解作用（温度条件は図に併記）を交互に与えた（図-7）。

3.4　実験結果・考察

図-8 に長さ変化率の途中経過を示す。無処理も比較のため、No.2～13（表-6）で行われた注入・孔充填実施日からの長さ変化で表示している。

2 章の図-4 と比較すると全ケースで ASR の進行遅延がみられる。これは、凍結融解期間による温度低下によって ASR の進行が停滞したものと推察できる。このため、現時点では明瞭な差が確認されず、寒冷下でのゼオライトによる ASR 抑制効果の考察は時期尚早と考えており、次の基盤研究「ゼオライトによるコンクリート構造物の ASR 劣化抑制法に関する研究」の中で引き続き観察を継続していく必要がある。

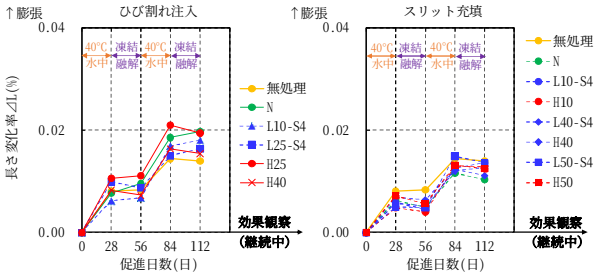

図-8　補修後の ASR 促進試験における長さ変化率（注入・スリット充填実施時点の長さを基準）

4.　まとめ

本研究ではリチウム型ならびに酸処理型のゼオライトによる ASR 抑制効果および寒冷地での適用性の検討を行った。得られた結果を以下にまとめる。

1) ゼオライトの置換率が高いほど、高い ASR 抑制効果が示され、補修方式や配合によっては亜硝酸リチウムと同等程度の効果が得られた。また、ひび割れ注入に比べて、置換率を高くすることができる孔充填の方が ASR 抑制効果は高い傾向がみられた。

2) 寒冷下では ASR の進行停滞がみられ、現時点では明瞭な差の確認には至らなかった。寒冷地でのゼオライトによる ASR 抑制効果を評価するため、観察を継続する必要がある。

参考文献

1) 遠藤裕丈、島多昭典：ASR と凍害の複合劣化に及ぼす環境の影響に関する基礎的研究、第 65 回北海道開発技術研究発表会、推進 8、2022.2

2) 一般社団法人コンクリートメンテナンス協会：コンクリート構造物の維持管理　～塩害・中性化・ASR 補修の考え方～、技術資料 Ver.4.2、pp.45-46、2017.4 https://www.j-cma.jp/jcma-pics/gijutsushiryo42.pdf（2025 年 4 月 22 日確認）

3) 上原元樹、水野清、佐藤隆恒：リチウム含有ゼオライトでアルカリシリカ反応を抑制する、特集 施設の補修・補強技術、RRR、Vol.69、No.6、pp.8-11、2012.6

4) 白井良明、遠藤裕丈、三原慎弘:ゼオライトを用いた既設コンクリートのアルカリシリカ反応進行抑制に関する基礎的研究、寒地土木研究所月報、No.866、pp10-18、2025.2

5) 遠藤裕丈、長谷川諒、島多昭典：周辺環境が ASR によるコンクリートの 劣化に及ぼす影響および ASR 対策、寒地土木研究所月報、No.839、pp28-33、2023.1

APPLICABILITY EVALUATION OF NEW COUNTERMEASURE METHOD BY ZEOLITE FOR CONTROL ALKALI-SILICA REACTION IN COLD REGIONS

Research Period: FY2022-2024
Research Team: Materials Research Team, Cold-Region Maintenance Engineering Research Group
Author: SHIMATA Akinori
MIHARA Norihiro
ENDOH Hirotake
HASEGAWA Ryo
SHIRAI Yoshiaki

Abstract: Recently, the deterioration of concrete due to the alkali–silica reaction (ASR) has been confirmed in Hokkaido. When ASR is found in existing concrete, the concrete is usually repaired to restore aesthetics as well as to prevent water intrusion. However, in the event that water has already accumulated in the concrete or has been supplied to the concrete from the backside, and not from the ambient air, it is difficult to control the water intake swelling of the gel around the aggregate. Thus, swelling continues even after the concrete is repaired, and this causes cracks that result in re-deterioration. Lithium nitrite is a repair material for suppressing the swelling of gel, but this material is problematic in terms of safety and environmental impact. This study was conducted to determine the effectiveness of another method for inhibiting ASR. In this method, concrete in which ASR is identified is injected or filled with zeolite to promote ion exchange. Then, alkali ions in the concrete are collected, and the lithium ions and hydrogen ions that were put into the zeolite in advance are released. Zeolite's effectiveness in suppressing ASR was found to increase with increase in the amount used.

Keywords: Alkali silica reaction, Lithium type zeolite, Acid-treated zeolite, Injection, Filling, Cold regions