

外部より供給されるリチウムによるアルカリシリカ反応の抑制

金沢大学大学院 学生会員 ○小寺 毅

金沢大学工学部 フェロー 川村満紀

1. はじめに

リチウム塩はアルカリシリカ反応（ASR）を抑制する効果を持つことが知られている。また、最近では外部より ASR 劣化コンクリート中にリチウム塩を供給することによって、ASR による構造物の損傷の進行を抑制しようとする試みがなされている。しかし、外部より供給されるリチウム塩の ASR 抑制メカニズムについての研究は見られない。このような現状において本研究は、ASR 劣化構造物の補修を想定して、既に生成している ASR ゲルに対して外部よりリチウム塩を供給したときの、ASR ゲルの組成およびモルタルの膨張挙動について明らかにすることを目的としたものである。

2. 実験概要

本研究においては、既に ASR 膨張が生じているモルタルを、所定の材齢で LiOH 溶液に浸漬することによって外部より Li^+ を供給し、その膨張挙動と ASR ゲル組成との関連を追跡した。

1) 使用材料、配合および養生方法

反応性骨材および非反応性骨材として、それぞれ焼成フリント（C.F.）および石灰石を使用した。各骨材の粒径は 0.6～2.5 mm であり、C.F. の全骨材に対する質量置換率を 30% とした。モルタルの配合はセメント：骨材：水＝1：2：0.55 とし、NaOH を添加することによってセメント（等価 Na_2O 量：0.60%）の等価 Na_2O 量を 1.20% に調整した。浸漬溶液と細孔溶液との間の OH^- イオン濃度差に起因する OH^- イオンの移動が生じることなく、外部の浸漬溶液中の Li^+ をモルタル中に侵入させるために、外部の LiOH 溶液の OH^- イオン濃度を 38℃ 密封養生モルタルの 7 日材齢における細孔溶液の OH^- イオン濃度（0.5N）と同一となるようにした。また同時に、同じモルタル供試体を 0.5N の NaOH 溶液に浸漬した。

脱型後、供試体は各溶液浸漬までの期間は 38℃ および完全密封条件下に置くことによって、外部へのアルカリの漏出を遮断した。供試体を溶液に浸漬するまでの日数は、一般に ASR ゲルの生成が完了すると考えられている 7 日、さらに 28 日（最終膨張量の 1/2 に達する材齢）および 42 日（最終膨張量の 3/4 に達する材齢）である。

2) 試験項目

a) 膨張試験：脱型時（打設後 24 時間）の供試体の長さを基長とし、38℃において材齢に伴う供試体長さの変化を測定した。 **b) 細孔溶液および浸漬溶液分析：**浸漬後 7 日、28 日および 42 日において膨張量試験と同環境下のモルタルから抽出した細孔溶液の分析を行い、浸漬する溶液に対しても定期的に各イオンの濃度を測定した。 **c) SEM 像観察および BSE-EDS の組み合わせによる分析：**ASR ゲルの組成分析は、42 日材齢（7 日浸漬）および 120 日材齢（42 日浸漬）モルタルの、供試体表面より 5 mm 以内および中心部分の 2 箇所から採取した試料において行った。さらに各試料に対して、C.F. 粒子の内部側に生成した ASR ゲルと、C.F. 粒子とペーストとの界面付近に生成した ASR ゲルとを区別して組成分析を行った。

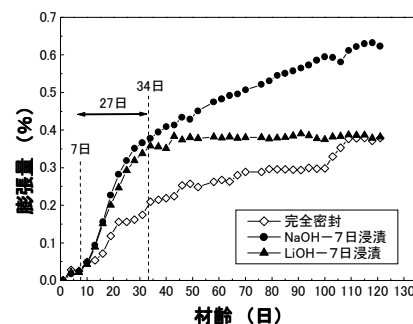


図1 7日浸漬モルタルの膨張挙動

キーワード：アルカリシリカ反応、補修、リチウム塩、イオン交換

連絡先：工学部土木建設工学科 〒920-8667 金沢市小立野 2-40-20 TEL:076-234-4622 FAX:076-234-4632

3. 実験結果および考察

a) 膨張挙動：図1～図3は、浸漬開始材齢の異なるモルタルの膨張量試験結果を示したものである。LiOH 浸漬モルタルでは、いずれの浸漬開始時期のモルタルにおいても ASR 膨張を抑制できることがわかる。いずれも、膨張量 0.35～0.4%において膨張が停止している。

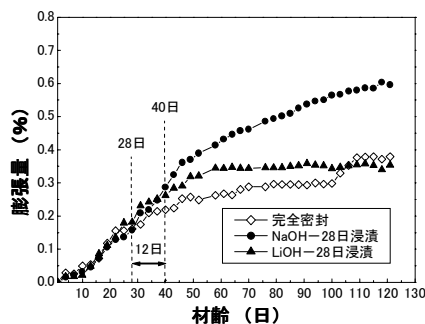


図2 28日浸漬モルタルの膨張挙動

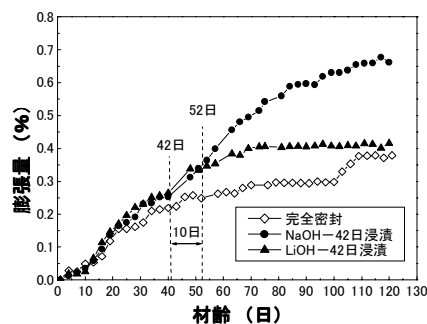


図3 42日浸漬モルタルの膨張挙動

この膨張収束までの膨張は既に生成された ASR ゲルに Li^+ が作用するまでに、ゲルの吸水により引き起こされたものであると考えられる。また、浸漬後、NaOH 溶液浸漬モルタルと LiOH 溶液浸漬モルタルとの間の膨張量に差が生じるまでの期間(膨張抑制開始期間)は、 Li^+ が ASR ゲルに作用する期間であると解釈できる。浸漬開始材齢が長期になるに従い、その膨張抑制開始期間が 27 日、12 日、10 日と短くなっている。**b) 細孔溶液分析：**図4は、各 LiOH 溶液浸漬モルタルの浸漬後における、時間に伴う細孔溶液中の各イオン濃度を示したものである。この図より、全種類において材齢が進むにつれ、 OH^- イオン濃度はほぼ一定であるが、 Na^+ 、 K^+ 濃度が低下し、その低下した分だけ Li^+ 濃度が増加していることがわかる。このことから、LiOH 溶液浸漬モルタルの内部においては、ASR ゲル中の Na^+ 、 K^+ と、外部から侵入する Li^+ との間で交換反応が生じているものと推察できる。

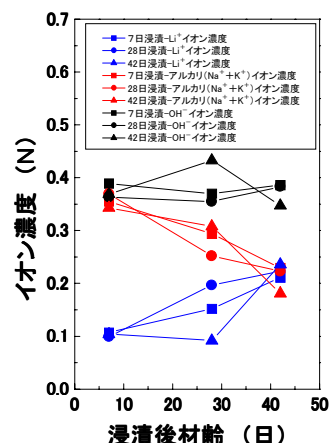


図4 LiOH 浸漬モルタルの細孔溶液の材齢に伴う変化

c) SEM 像観察および BSE-EDS の組み合わせによる分析：図5は、120 日材齢(42 日浸漬)モルタルの供試体表面 5 mm 以内、C.F. 粒子とペーストとの界面付近に生成した ASR ゲルの組成を示したものである。LiOH 浸漬モルタルにおいては、アルカリ含有量が 10% 以下である ASR ゲルの存在が確認された。しかし、NaOH 浸漬モルタル、および密封モルタル中に生成した ASR ゲルのアルカリ含有量は 20% 前後である。このことから、LiOH 浸漬モルタルにおける ASR ゲルにおいては、ゲル中の Na^+ 、 K^+ と外部より侵入してきた Li^+ との間で交換反応が生じていると推察される。また、LiOH 浸漬モルタル中の ASR ゲルにもアルカリ含有量が 20% 前後となるものも存在しているが、このゲルは偶然に Li^+ がまだ到着していない位置に存在するものと考えられる。図6は、120 日材齢(42 日浸漬)モルタルの供試体表面より 5 mm 以内、C.F. 粒子の内部側に生成した ASR ゲルの組成を示したものである。この図より、いずれのモルタルにおいても ASR ゲルのアルカリ含有量は約 20% となっていることから、これらのゲルにはまだ Li^+ イオンが侵入していないものと推察できる。

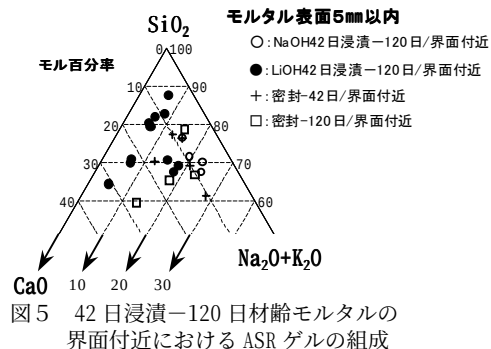


図5 42日浸漬-120日材齢モルタルの界面付近における ASR ゲルの組成

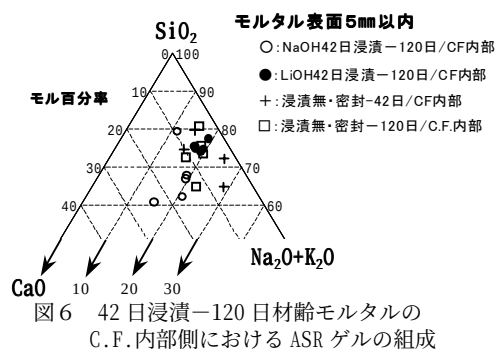


図6 42日浸漬-120日材齢モルタルの C.F. 内部側における ASR ゲルの組成

4. 結論

- (1) 既に ASR を生じているモルタルに対して、外部よりリチウムを供給する材齢が長期となるほど、抑制効果発揮までの時間は短い。
- (2) LiOH 溶液に浸漬したモルタル内部では、ASR ゲルにおける Na^+ 、 K^+ と外部より侵入した Li^+ との間で交換反応が生じ、アルカリ含有量の低いゲルへと変化している。