

リチウム内部圧入後のアルカリシリカゲルにおけるリチウムイオンの分布について

極東興和(株) 正会員 ○江良和徳 正会員 岡田繁之
京都大学 正会員 山本貴士 フェロー 宮川豊章

1. はじめに

リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムとして、アルカリシリカゲル（以下、ゲルと呼ぶ）中の Na と添加された Li とのイオン交換によるゲルの化学組成変化（非膨張化）とする説が提案されている¹⁾。しかし、元素分析でよく用いられる EPMA の分解能では Li の検出が困難であることもあり、ゲル中の Li の分布についての研究は少なく、Na と Li とのイオン交換に関する定量的な考察が十分になされていないのが現状である。そこで本研究ではゲル中の Li の分布状況の把握を目的とし、内部圧入工により亜硝酸リチウムを供給した ASR 供試体から分析用試料を採取し、飛行時間型二次イオン質量分析法（以下、TOF-SIMS と呼ぶ）を用いてゲル中のリチウムイオン分布の画像マッピングを試みた。

2. 実験概要

供試体に用いた反応性骨材は化学法で無害でないと判定された北海道産の輝石安山岩とし、反応性骨材比率はベシマム試験の結果より細骨材 70% 粗骨材 50%とした。添加アルカリ量は等価 Na_2O 量で 8.0 kg/m^3 とし、NaCl で添加した。添加するリチウム化合物は亜硝酸リチウム (LiNO_2) とし、内部圧入を阻害しない範囲で最も高濃度化した 40%水溶液とした。内部圧入工により Li/Na モル比 0.6 となる亜硝酸リチウムを圧入した供試体を載荷により割裂させ、図-1 に示す位置から薄片研磨試料を採取し、EPMA を用いてゲル中の Na, K, Si, Ca の分布状況を定性分析した。Li の分析には、超真空下で分析対象に Ar および Ga のイオンビームを照射し、そのイオンが対象表面に衝突した際に発生する二次イオンの飛行時間を測定することにより構成元素を検出できる TOF-SIMS の適用を試みた。TOF-SIMS の装置全景を図-2 に示す。TOF-SIMS の分解能は理論的に Li の分析を可能とするが、コンクリート分野の分析に適用された実績がほとんどないのが実情である。EPMA および TOF-SIMS によるゲル中の元素定性分析結果より、各元素の分布状況のカラーマッピングを行った。これらの元素分析は供試体を 40%RH の促進環境に 430 日間おいた時点（内部圧入後 242 日）に実施した。

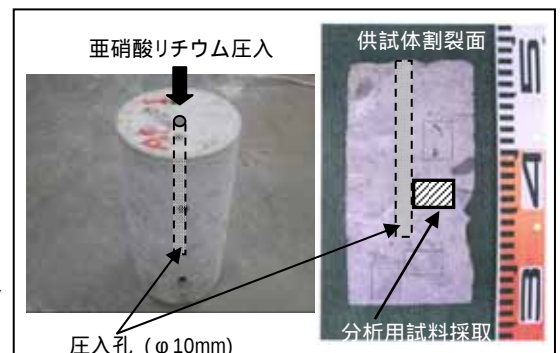


図-1 供試体形状および分析用試料採取位置

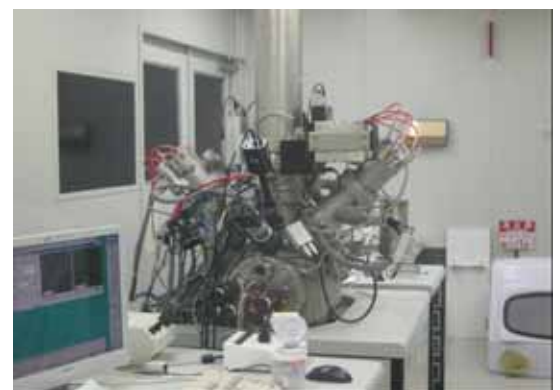


図-2 TOF-SIMS 全景

3. 実験結果および考察

図-3 に元素分析範囲 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ の領域の SEM 像および EPMA による同領域内の Na, K, C, Si, Ca の元素マッピング像を示す。マッピング像の右のカラーバーは元素の含有率を示しており、上の色ほど含有率が高いことを表している。図-3 の SEM 像において、破線を境に左下方は細骨材、右上方はセメントペーストを示す。これは、Si と Ca の分布状況から推察される。中央部にはセメントペーストと細骨材を貫通するような上下方向のひび割れが認められる。Na, K および Si のマッピング像に楕円で示した範囲において、これらの元素の含有率が高いことがわかる。ゲルを構成する主な元素が Na や K などのアルカリ金属と Si であることから、細骨材表面と

キーワード： ASR, リチウムイオン, 内部圧入, EPMA, TOF-SIMS

連絡先： 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 TEL：075-383-3173 FAX：075-383-3177

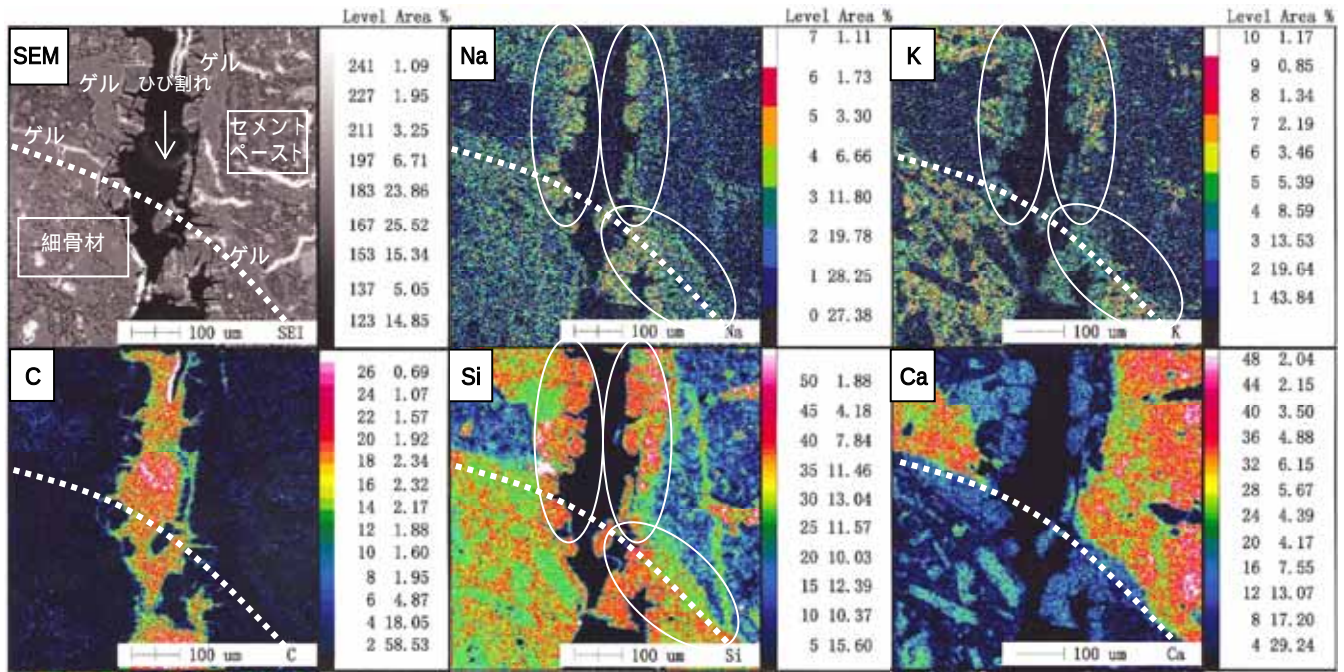


図-3 EPMAによるASRゲル、骨材およびセメントペーストにおけるNa, K, C, Si, Caの元素分析

ひび割れの両側面にゲルが生成しているものと推察される。

図-3の各マッピング像と同一領域内におけるLiの分布状況を把握するために、TOF-SIMSによるLiの定性分析を行った。図-4にTOF-SIMSによるLiの元素マッピング像を示す。図-4のうち、実線の楕円で示した部分のLiの分布をみると、図-3中でNa, K, Siが多く存在しているゲルの位置にLiも同様に存在していることが分かる。このことから、コンクリート中にリチウムイオンを内部圧入することにより、骨材界面付近およびひび割れに生成しているゲル中にリチウムイオンが到達していることが確認できる。また、図-4中の破線の楕円で示した部分のLiの分布をみると、骨材周辺のセメントペースト中にも多くのリチウムイオンが分布していることが分かる。これらのLiの分布状況から、内部圧入によるリチウムイオンの移動は、コンクリート中のひび割れを介した浸透だけでなく、連続空隙内の浸透またはコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による移動などによっても行われているものと推察することができる。なお、図-4にて分布状況が示されるLiのうち、ゲルの非膨張化に寄与するのはゲルに到達しているLiであり、セメントペースト中に分布しているLiはゲルの非膨張化には寄与していないと考えられる。

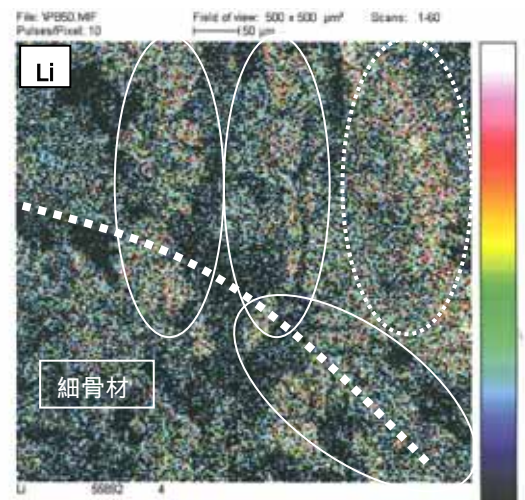


図-4 TOF-SIMSによるASRゲル、骨材およびセメントペーストにおけるLiの元素分析

4. 今後の課題

今回行った定性的な面分析に加え、EPMAおよびTOF-SIMSによる元素定量分析を行うことにより、ゲル中に含まれる各元素の構成比率を求め、ゲル中のNaとLiとのイオン交換に関する定量的な考察を行う必要がある。

謝辞

ASRゲル中のリチウムイオンの元素分析において、川崎地質(株)片山哲哉氏に多大なるご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M.D.A.Thomas, R.Hooper and D.B.Stokes, "Use of Lithium-Containing Compounds to Control Expansion in Concrete Due to Alkali-Silica Reaction, Proc. Of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, pp.783-792, 2000