

透過拡散セル法による亜硝酸リチウムと硝酸リチウムの相互拡散性の比較

金沢大学自然科学研究科 学生会員 ○浅野壮洋
金沢大学自然科学研究科 正会員 オスバルド・アンドラード
金沢大学自然科学研究科 イルファン・プラセティア

1. まえがき

アルカリシリカ反応 (以下 ASR)は、コンクリートの間隙溶液中のアルカリ成分(水酸基イオン)と骨材の反応性のシリカ鉱物やガラス相が反応して、吸水膨張性を有する ASR ゲルを生成する現象である。一方、ASR を抑制する対策の一つとしてリチウム化合物を練り混ぜ時に混入する、またはコンクリートの硬化後の補修時に圧入や電気化学的に浸透する工法がある。一方、リチウム化合物としては、亜硝酸リチウム(LiNO₂)や硝酸リチウム(LiNO₃)があるが、わが国での使用実績は亜硝酸リチウムが圧倒的に多いとされている。とくに、後者の ASR 劣化構造物の補修材料としてリチウム化合物を使用する場合には、多量のリチウムをコンクリート中に均一に拡散させないと ASR 抑制の効果が十分に発揮されないことが知られている^{1),2)}。このような理由から、諸外国では亜硝酸リチウムよりも経済性に優れた硝酸リチウムが多く使用されているようである。

そこで本研究では、カチオンとアニオンとが同時に測定できる透過拡散セル法を使用して、セメント硬化体における亜硝酸リチウムと硝酸リチウムの相互拡散性を比較検討した。さらに、拡散透過試験終了後のセメント硬化体の X 線回折分析(XRD)及び示差走査熱量分析(DSC)より、セメント水和物による亜硝酸イオンや硝酸イオンの固定化性についても検討した。

2. 透過拡散セル法とセメント硬化体の種類

本試験には透過拡散試験セル(アクリル製)を使用した。トレーサーセル(蒸留水)及びサンプリングセル(亜硝酸リチウム及び硝酸リチウム溶液)の溶液量は 100 cm³である。溶液濃度は 1N を基準としている。拡散透過性試験は温度 20℃の屋内で実施し、サンプリングセルから 2 日間ごとに 2 ml ずつ採取し、イオンクロマトグラフィーを使用して溶液の陽イオンと陰イオンの濃度を同時に測定した。亜硝酸リチウムの拡散プロファイルの一例を図-1 及び図-2 に示す。本測定より得られた

拡散プロファイルの初期における最小二乗近似の直線の傾きから拡散係数 $D_e(\text{cm}^2/\text{sec})$ と拡散開始日数(days)を計算した。

使用した普通ポルトランドセメント(OPC)の物理的性質及び化学成分を表-1 に示す。セメント硬化体の水セメント比は 0.3, 0.4 及び 0.5 の 3 種類であり、セメント硬化体(直径 30mm, 厚さ 5mm の円盤)は試験開始材齢(7 日, 28 日及び 91 日)まで石灰飽和溶液中で所定期間浸漬した。

3. 亜硝酸リチウムと硝酸リチウムの拡散性状の比較

セメント硬化体 (水セメント比 : 0.3, 0.4, 0.5) への亜硝酸リチウム及び硝酸リチウム溶液のリチウムイオンと亜硝酸イオン、硝酸イオンの拡散係数を図-3, 図-4, 図-5 及び 図-6 にそれぞれ示す。通常、セメント硬化体は、水セメント比が小さく、また養生期間が長くなるにつれて、イオンの拡散透過性を決定する細孔径分布がより細かい径の方向に移行するとともに、細孔構造が不連続になるので、イオンの拡散係数が小さくなり、拡散開始の日数が長くなることが知られている。亜硝酸リチウムと硝酸リチウムの拡散開始日数を比較すると、亜硝酸リチウムの方が若干短くなるが、両者に大きな相違は認められない。また、亜硝酸リチウムにおけるリチウムイオンの拡散係数は浸漬材齢 7 日と 28 日では大きな相違がないが、浸漬材齢 91 日になるとセメント硬化体の緻密化により低下している。一方、硝酸リチウムは亜硝酸リチウムと異なり浸漬材齢 28 日でのリチウムイオンの拡散係数が浸漬材齢 7 日より若干増加している。しかし、この理由は不明である。リチウムによる ASR 抑制効果は、ASR ゲルがリチウムを取り込むことによりゲル自体の吸水膨張性が低下することによるものとされている^{1),2)}。この観点から両者を比較すると、セメント硬化体の水セメント比や浸漬材齢に関係なくリチウムイオンの拡散性状は 10⁻¹⁰ ~10⁻⁸ cm²/sec とほぼ同一の測定値が得られている。ま

表-1 本研究で使用了普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学成分

	密度(g/cm ³)	ブレン粉末度 (cm ² /g)	Ig. Loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
OPC	3.17	3,410	2.10	20.40	5.60	67.50	3.30	1.90	0.90	0.40

キーワード 透過拡散セル法, ASR 抑制対策, リチウム化合物液, 拡散係数
連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学自然科学研究科環境デザイン学専攻 TEL 076-264-6373

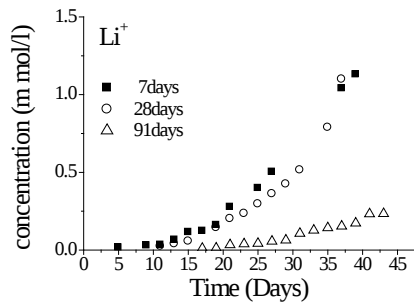


図-1 LiNO_2 溶液におけるセメント硬化体中の Li^+ の拡散性状 (W/C=0.4)

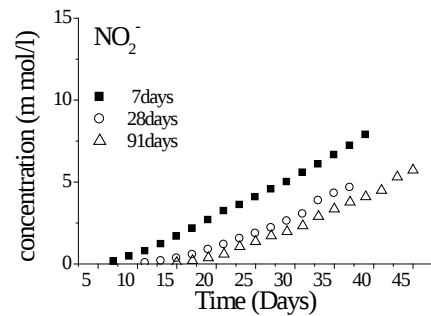


図-2 LiNO_2 溶液におけるセメント硬化体中の NO_2^- の拡散性状(W/C=0.4)

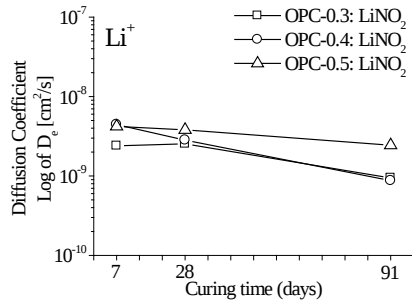


図-3 LiNO_2 溶液におけるセメント硬化体中の Li^+ の拡散係数の時間変化

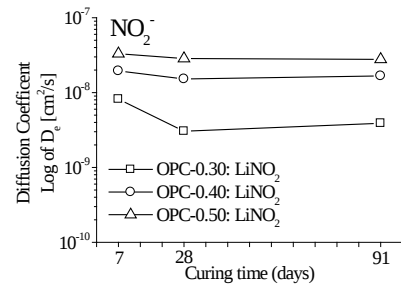


図-4 LiNO_2 溶液におけるセメント硬化体中の NO_2^- の拡散係数の時間変化

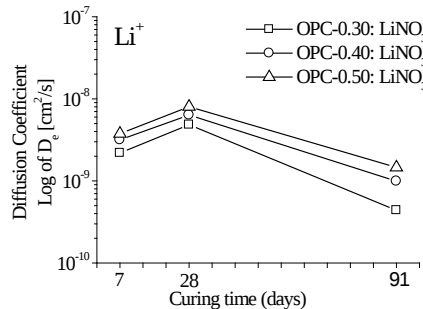


図-5 LiNO_3 溶液におけるセメント硬化体中の Li^+ の拡散係数の時間変化

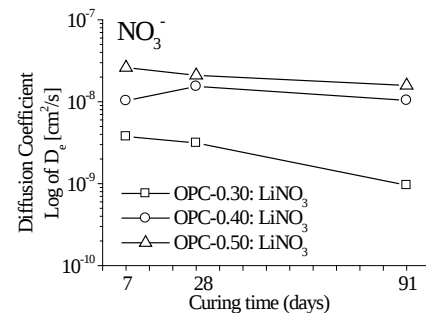


図-6 LiNO_3 溶液におけるセメント硬化体中の NO_3^- の拡散係数の時間変化

た、XRDやDSCにより、リチウム化合物中の亜硝酸イオンや硝酸イオンは拡散試験終了後にフリーデル氏塩における塩化物イオンと置き換わる形でモノサルフェート水和物に固定化されることが明らかになっている。しかし、両者における固定化状況もほぼ同様であった。従って、亜硝酸リチウムと硝酸リチウムの拡散性状はカチオン及びアニオンともに本質的に相違がないと確認できた。

4. まとめ

透過拡散セル法により、リチウム化合物を構成するカチオン(Li^+)とアニオン(NO_2^- , NO_3^-)との拡散係数を同時に測定することができた。また、亜硝酸リチウムと硝酸リチウムにおけるリチウムイオンの拡散係数や拡散プロファイルはセメント硬化体の水セメント比や材齢に関係なくほぼ同一であることも確認された。一

方、亜硝酸リチウムは硝酸リチウムよりも価格が高く、施工時に吸水性が大きいなどの取り扱いの難しさが指摘されている。したがって、ASR劣化構造物を補修する目的でのリチウム化合物の使用では、亜硝酸リチウムよりも価格の安い硝酸リチウムをより多く使用するのが有利になると言える。

参考文献

- 1) M. Kawamura, H. Fuwa : Effects of Lithium Salts on ASR gel Composition and Expansion of Mortar, Cem. Concr. Res., 33 (6), pp.913-919, 2003
- 2) M. Kawamura, T. Kodera : Effects of Externally Supplied Lithium on the Suppression of ASR Expansion in Mortars, Cem. Concr. Res., 35 (3), pp.494-498, 2005