

炭酸リチウムがポリマーセメントモルタルの強度および耐久性向上に与える影響

福岡大学大学院 学生会員 ○松本 涼 福岡大学 正会員 樋原 弘貴
福岡大学大学院 正会員 添田 政司 福岡大学 正会員 大和 竹史

1. はじめに

近年、断面修復材に鉄筋防錆効果の高い亜硝酸塩を添加したポリマーセメントモルタル（略語：PCM）の利用が増えている。これまで著者らは、亜硝酸カルシウムおよび亜硝酸リチウムを対象として、ポリマーセメントモルタルの諸性能に与える影響について検討を行ってきた¹⁾。その中で、亜硝酸リチウムは、亜硝酸カルシウムに比べて、長期的な強度増進に優れ、顕著な中性化抑制効果が得られている。そのため、亜硝酸以外にもリチウム自体に何らかの影響をポリマーセメントモルタルに与えている可能性が示唆された。そこで本研究は、炭酸リチウムを添加したモルタルを用いて、リチウムが強度および耐久性向上に与える影響について検討を行った。

2. 実験概要

ポリマーセメント（略号：PC，密度：3.16g/cm³）は、再乳化型ポリマーであり、細骨材やガラスおよびビニロン繊維が予め混合されたプレミックスのものを使用した。これに、練混ぜ水に対して、亜硝酸リチウム含有溶液（略号：Li）と亜硝酸カルシウム含有溶液(略号：Ca)をそれぞれ置換しており、炭酸リチウム(略号：Li₂CO₃)は、練混ぜ水に所定量を溶解させている。表-1 は、本実験で使用した各種モルタルの配合および練混ぜ水に対する各種溶液濃度を併せて示している。

表-1 実験に用いたモルタルの配合

配合名	W/PC (%)	単位量 (kg/m ³)				練混ぜ水に 対する 各濃度 (mol/L)	
		練混ぜ水			PC		
		w	Li	Ca			Li ₂ CO ₃
PCM	20	271	-	-	-	1355	-
Li-0.047		245	27	-	-	1361	0.047
Li-0.118		205	68	-	-	1367	0.118
Li-0.236		138	138	-	-	1380	0.236
Ca=0.011		258	-	14	-	1358	0.011
Ca=0.023		246	-	27	-	1367	0.023
Ca=0.057		207	-	69	-	1380	0.057
Li ₂ CO ₃ -0.05		300	-	-	1.11	1500	0.050
Li ₂ CO ₃ -0.10		300	-	-	2.22	1500	0.100
Li ₂ CO ₃ -0.12		300	-	-	2.66	1500	0.120

PCM の練混ぜ後は、JIS R 5201 に準拠して、フロー試験を実施した。40×40×160mm の角柱モルタルを作製後は、材齢 1 日、28 日で JIS R 5201 に準拠し、曲げおよび圧縮強度の測定を行うとともに、JIS A 1153 に準拠して、温度 20±2℃，相対湿度 60%，二酸化炭素濃度 5±0.2%の環境下で 91 日間の中性化促進を行った。その他、養生材齢 28 日の供試体を用いて、細孔径分布の測定を行った。測定方法としては、まずモルタルを粉砕して、ふるいの呼び寸法 5mm を通過し、2.5mm に残るものを採取した。その後、40℃の炉乾燥に 1 日間入れ、真空脱気を行ったものを測定試料とし、水銀圧入法（圧力 0～200MPa）により行った。なお、養生は、温度 20℃，湿度 60%の環境としている。

3. 実験結果および考察

図-1 は、練混ぜ水に対する各種溶液濃度におけるフロー値を示す。Li₂CO₃ を除く、その他の亜硝酸塩を添加した場合のフロー値は、溶液濃度が高くなるのに従って、小さくなっており、流動性が低下していることが分かる。また、亜硝酸 Ca におけるフロー値の低下割合は、亜硝酸 Li に比べて大きく、0.057mol/L 添加した場合には、フロー値は 128mm まで低下し、打設が辛うじて可能な状態であった。さらに添加量を増やした場合には、異常凝結を起こし、練混ぜも困難な状態となった。これは、Ca がセメント中の Si と反応したことにより、練混ぜ過程で、けい酸カルシウムを生成したことによるものと考えられる。一方、亜硝酸 Li を添加した場合には、0.3mol/L 以上の添加量になると、脱型後のモルタルが固化しておらず、指で押すと変形する状態であった。そのため、亜硝酸 Li には、凝結遅延効果があることが示唆された。Li₂CO₃ を添加した場合には、添加量が増加してもフロー値の低下は確認されておらず、亜硝酸 Li を添加した際のフレッシュ性状の低下は、主として亜硝酸によるものと考えられる。

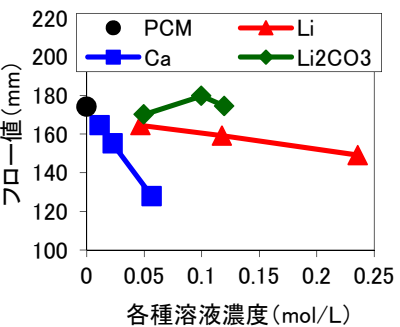


図-1 各種溶液濃度とフロー値の関係

キーワード 炭酸リチウム 亜硝酸リチウム 亜硝酸カルシウム 圧縮強度 中性化深さ
連絡先 〒814-0180 福岡市城南区七隈八丁目 19 番 1 号 TEL：092-871-6631 FAX：092-862-8901

図-2は、一例として材齢28日における各種モルタルのPCMに対する圧縮強度比と溶液濃度の関係を示す。亜硝酸塩を添加したモルタルの圧縮強度は、溶液濃度の増加に従って、いずれも大きくなる傾向を示しているのに対し、 Li_2CO_3 を添加したものは、添加量に拘らず、PCMと大差がない。このことから、亜硝酸の働きによって、モルタルの強度が増進することが分かった。

図-3は、中性化促進を91日間行った各種モルタルのPCMに対する中性化深さ比を示したものである。この結果、養生期間に拘らず、各種亜硝酸塩を添加したモルタルの中性化深さは、溶液濃度が増加するに従って、小さくなる傾向を示している。また、 Li_2CO_3 を添加したもののでも、PCMに比べると中性化深さが6割程度となっており、中性化に対する抵抗性を向上する働きがあることが分かった。ただし、添加量の増加に伴う、さらなる中性化抑制効果は確認されなかった。養生期間の違いについて見ると、亜硝酸Caおよび Li_2CO_3 を添加したモルタルの中性化深さ比は、材齢1日と28日の間に明確な差は確認されなかったのに対し、亜硝酸Liを添加したものは、養生期間によって明確に差が生じ、養生期間28日になると、顕著な中性化抑制が得られている。また、同濃度における亜硝酸Caよりも中性化深さ比が小さくなっている。これは、亜硝酸Liと亜硝酸Caを添加した場合には、結晶構造がそれぞれ異なってくる可能性の他に、亜硝酸Liには、高い保水性が得られるとの報告もある¹⁾²⁾。亜硝酸Liや Li_2CO_3 を添加したものは、気中養生の期間中であっても高い保水性によって水和反応が進行しやすく、また、中性化促進期間中においても保水効果によって、中性化が抑制されたものと考えられる。

図-4は、亜硝酸Liおよび亜硝酸Caの材齢28日における累積細孔容積と溶液濃度の関係を示す。また、一般的にコンクリートの物質拡散性状と密接な関係があると言われている毛細管空隙（空隙径 $0.015\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ）における累積細孔容積も併せて示している。亜硝酸塩の種類の違いについてみると、亜硝酸Liよりも亜硝酸Caを添加した方が、少量の添加で累積細孔容積は低下している場合もあるが、添加量と累積細孔容積の間には相関性が確認されなかった。これは、モルタル内で異常凝結が起こっている可能性があり、そのため結果にバラつきが生じたものと考えられる。一方、亜硝酸Liを添加した場合は、溶液濃度の増加に従って、累積細孔容積が減少する傾向にある。添加量の増加に伴って、モルタル内の水分保持能力が向上したことにより、水和が進行したものと推察される。

4. まとめ

- (1) Li_2CO_3 を添加しても、モルタルのフレッシュ性状には影響を与えないことが確認された。また、強度増進に寄与する成分は、主として亜硝酸であることが明らかとなった。
- (2) Li_2CO_3 の添加によって、モルタル内部の水分が保持され、水和が進行し、あるいは、含水率が高まることで、結果として、中性化を抑制できることが示唆された。

参考文献

- 1) 行徳圭洋，樫原弘貴，添田政司，大和竹史：亜硝酸塩がポリマーセメントモルタルに与える影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，pp.1684-1689，2012.7
- 2) 堀 孝廣，北川 明雄，中村 裕二：亜硝酸塩含有モルタルの中性化抑制効果，セメント・コンクリート論文集，No.45，pp.550～555，1991

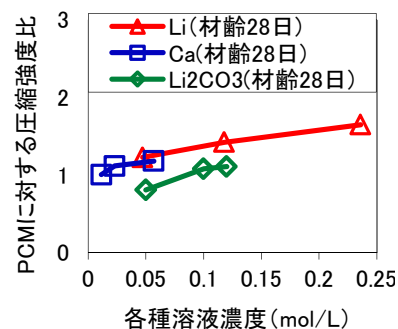


図-2 PCMに対する圧縮強度比

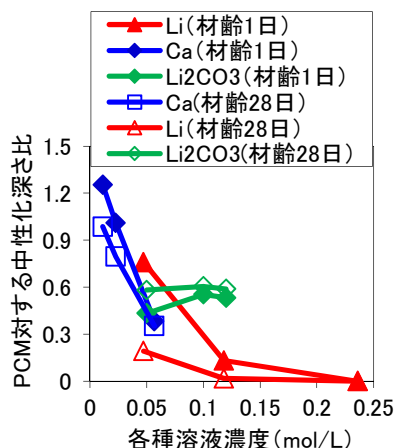


図-3 PCMに対する中性化深さ比

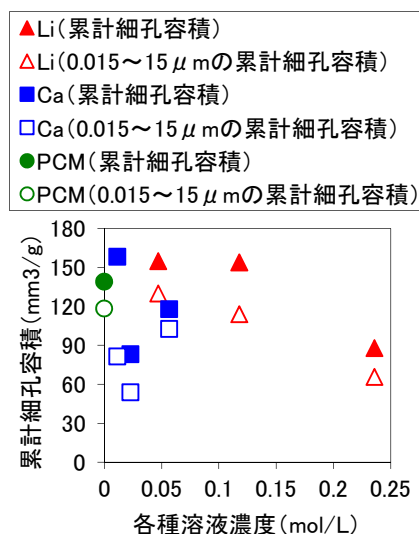


図-4 累積細孔容積量