

リチウム塩のASR膨張におよぼす影響とゲルの組成

金沢大学大学院	学生会員 不破 大仁
金沢大学工学部	フェロー 川村 満紀
電気化学工業(株)	正会員 荒野 憲之

1. まえがき

ASR を抑制する効果を持つ混和剤の一つとして、リチウム塩がある。リチウム塩が ASR におよぼす影響のメカニズムについて、細孔溶液の組成から検討を行っている研究があるが、ゲル中にはカルシウムやアルミニウムなども含まれるので、細孔溶液の組成のみから ASR ゲルの組成を推定し、それと ASR 膨張との関係を議論することはあまりにも系を単純化し過ぎることになる。本研究では、BSE-EDS 分析を適用することによって ASR ゲルの組成とモルタルの膨張挙動とを直接関連づけることによって、リチウム塩の ASR におよぼす影響のメカニズムについて考察した。

2. 実験概要

(1) 使用材料: 反応性骨材として焼成フリント(略号 C.F.)、非反応骨材として豊浦標準砂を使用し、使用したセメントは等価 Na_2O 量が 1.12% の高アルカリセメントである。また、リチウム塩として水酸化リチウムと炭酸リチウムを使用した。

(2) 配合: モルタルの配合は、セメント: 骨材: 水 = 1: 2: 0.55 であり、反応性骨材の全骨材量に対する置換率は質量比で 30% である。リチウム塩の添加量はセメント質量に対して 0.3%、0.5%、1%、1.5% とした。標準試料としてリチウム塩を全く添加しないモルタルを作製した。

(3) 養生方法: モルタル供試体 (40×40×160mm) は打設後、ビニール袋中で密封し外部からの水分の浸入を遮断した状態で 38℃ の湿気槽内に保存した。

(4) 実験方法: a) 膨張試験: 所定材令においてビニール袋から供試体を取り出し、長さの変化を測定し、速やかに密封状態に戻した。b) ASR ゲルの分析: 所定の材令において、膨張試験に用いたものと同様の供試体から厚さ 5mm 程度の薄い板状のモルタル片を切り出し、SEM 観察用試料を作製した。ケロシンと研磨材を用いて試料片の切断面の研磨を行い、研磨面に対して SEM 像観察および BSE-EDS の組み合わせによる分析を行った。

3. 実験結果

(1) 膨張挙動

図1と図2はそれぞれ水酸化リチウムと炭酸リチウムを添加した C.F. 骨材含有モルタル供試体の膨張曲線を示したものである。いずれのリチウム塩添加モルタルもある程度以下の添加量においては、リチウム塩を全く添加しなかったモルタル供試体よりも大きな膨張量を示した。特に添加量 0.3% と 0.5% の炭酸リチウム添加モルタルは標準モルタル

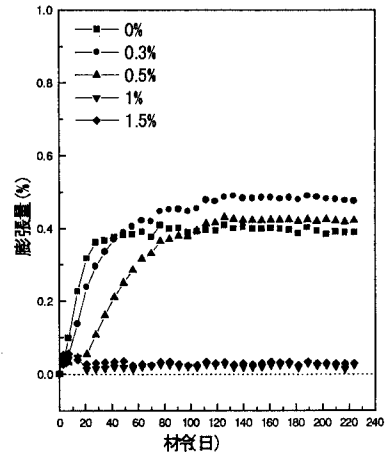


図1 水酸リチウム添加モルタルの膨張曲線

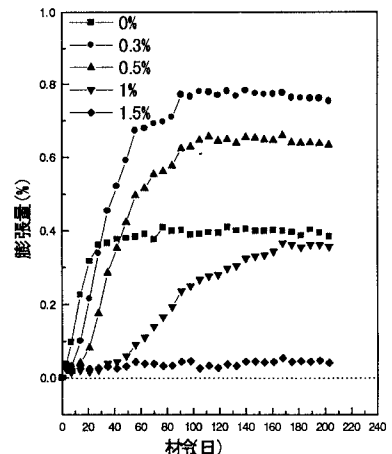


図2 炭酸リチウム添加モルタルの膨張曲線

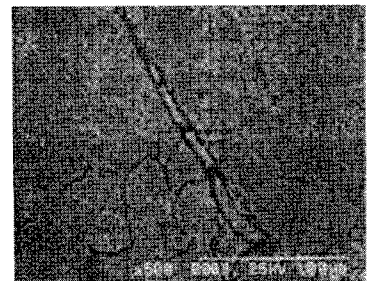


写真1 ASRゲルのBSE像観察例
(水酸化リチウム0.3%添加材令35日)

ル(リチウム塩無添加)よりもかなり大きな膨張量を示した。このように、両リチウム塩の膨張抑制効果は異なることが分かる。

(2) SEM 像観察および BSE-EDS の組み合わせによる分析

膨張がみられるモルタル供試体においては、C.F.骨材粒子内部に ASR ゲルが生成していることが BSE 像観察によって確認された。写真 1 に ASR ゲルの BSE 像の例を示す。膨張を示していない供試体においては C.F.骨材粒子内部においてアルカリシリカ反応が生じていることは確認できたが、EDS 分析できる程度の大きさの ASR ゲル領域を見つけることはできなかった。図 3 と図 4 は水酸化リチウムと炭酸リチウムを添加したモルタル中の C.F.骨材粒子内部に生成した ASR ゲルに対して BSE-EDS 分析結果より得られた $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 比と CaO/SiO_2 比をプロットしたものである。これらの図より、リチウム塩の添加量を 0.5% まで増加させても $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 比には大きな変化は見られないが、 CaO/SiO_2 比は徐々に減少していることが分かる。またこれらの図より、リチウムの添加によって ASR ゲルの組成がより均質なものになることが分かる。

4. 考察

ある程度の量のリチウムはセメント水和物の中に取り込まれると言われている。したがって、リチウム塩添加量 0.3% や 0.5% のモルタル中に生成している ASR ゲルの中の Li_2O 量は極めて微量であると推察される。一方、図 3 および図 4 に示すように、0.3% と 0.5% のリチウム塩の添加によって ASR ゲルは CaO/SiO_2 比の小さいものに変化する。一般に、小さい CaO 量をもつゲルの膨張量は大きい CaO 量のゲルよりもより大きな膨張圧を発生するとは考えられないので、0.3% と 0.5% のリチウム塩を添加したモルタルの膨張量が標準モルタルより大きな膨張量を示すことをゲルの組成の相違から説明することはできない。したがって、0.5% までの少量のリチウム塩の添加によってモルタルの膨張量が増大するのは、これらのリチウム塩の添加によって細孔溶液の OH^- イオン濃度が上昇し、より多くの ASR ゲルが生成したためと考えられる。しかし、さらにリチウム塩の添加量を増大させると、ASR ゲルの $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 比が増大する(ゲルの粘性が小さくなる)とともに生成する ASR ゲルの量も減少するので、モルタルの膨張が抑制されると推察される。

5. まとめ

リチウム塩を添加すると ASR ゲルの CaO/SiO_2 比が低下するとともに $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 比は大きくなり、その膨張量は小さくなることが明らかになった。しかし他方、ある程度までのリチウム塩の添加は細孔溶液の OH^- イオン濃度の上昇を招き ASR ゲル量は増加すると考えられる。両者のいずれが卓越するかによってリチウム塩添加によってモルタルの膨張量は増大または減少し、リチウム塩はその種類と添加量に注意して使用することが重要であるという結論が得られた。

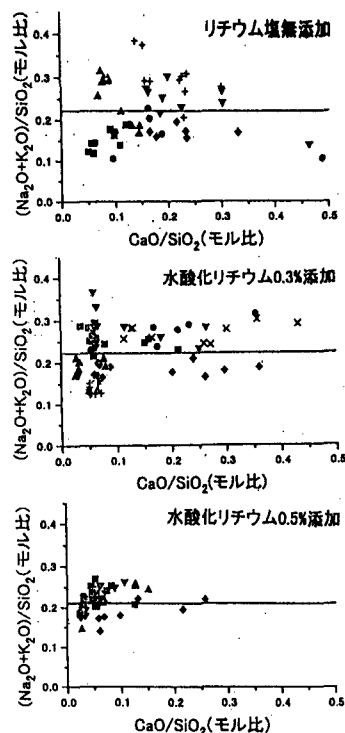


図3 C.F.骨材粒子中の ASR ゲルの組成
(水酸化リチウム 材令 35 日)

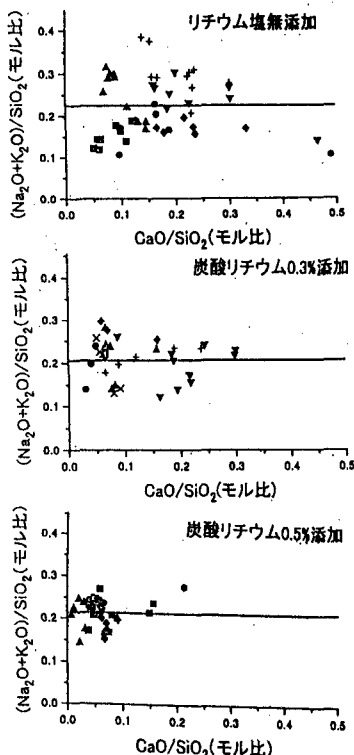


図4 C.F.骨材粒子中の ASR ゲルの組成
(炭酸リチウム 材令 35 日)