

V-314

亜硝酸リチウムのアルカリ・シリカ膨張抑制効果

石川高専 正員 竹本邦夫

石川高専 正員 榎場重正

1. まえがき 現在、種々のアルカリ・シリカ膨張抑制策が提案されているが、それぞれ解決されなければならない点も少なくなく、更にアルカリ・シリカ膨張に影響を及ぼす要因も多いことから、いかなる場合においても有効な防止策の確立には至っていない。そのような普遍的な方策の開発・選定には抑制効果の確認だけでなく、その抑制機構を明らかにすることも重要と考えられる。Li化合物の使用は、抑制策として比較的古くから提案され¹⁾、近年その効果が確認されているにもかかわらず抑制機構が十分明らかになっていない方法の一つである²⁾。本報告は、Li化合物として亜硝酸リチウムを添加したモルタルのアルカリ・シリカ膨張特性と細孔溶液の組成及びEDXA、微小硬度測定によって示されるモルタル中の反応性骨材内部に生じるアルカリ・シリカ反応の程度との関連性を明らかにすることによって、その抑制機構について検討したものである。

2. 実験概要 (1) 材料 使用セメントは、eq. $\text{Na}_2\text{O}=0.63\%$ の普通ポルトランドセメントである。反応性骨材はオパール岩石（石川県赤瀬産、 $\text{Rc}:160\text{mM/l}$ 、 $\text{Sc}:560\text{mM/l}$ ）を粒径1.2~0.6mmとなるように破碎したものである。本実験で用いた亜硝酸リチウム（ LiNO_2 ）は25Wt%の水溶液である。(2) 方法 (a) 膨張試験 モルタルの配合は、セメント：骨材：水=1：0.75：0.4（重量比）である。非反応性骨材として豊浦標準砂を用いて、全骨材の10Wt%をオパール骨材で置換した。 LiNO_2 はモルタル中の Li/Na モル比が0, 0.5, 1, 2となるように練混水に加えた。モルタルバー（ $25 \times 25 \times 285\text{mm}$ ）の作成、養生及び長さ測定はASTM C-227に準じた。(b) 細孔溶液の採取及び分析 各種細孔溶液は、膨張試験用モルタルにおいて反応性骨材を除いた部分に相当するモルタル供試体（ $\phi 5.6 \times 10\text{cm}$ ）及び反応性骨材も含む数種のモルタル供試体についてそれぞれ38℃の湿気槽中に密封（ビニール袋）及び非密封状態で所定期間養生後高圧力下（ $\approx 400\text{MPa}$ ）で採取した。細孔溶液中のNa, K, Liイオン及びOHイオン濃度は、それぞれ蛍光分析及びHClによる中和滴定によって求めた。(c) 微小硬度測定及びEDXA 膨張試験用モルタルにおいて、標準砂を除いた部分に相当するモルタル板（ $100 \times 100 \times 5\text{mm}$ ）を密封（ビニール袋）状態で38℃の湿気槽中に貯蔵し、所定材令において切取ったモルタル片を研磨することによってモルタル表面に現われたオパール粒子内部の微小硬度測定及びEDXAによるNa, K, Ca及びSi元素に関する点分析を行なった。

3. 実験結果及び考察 図1は、各種モルタルの膨張量の経時変化を示す。この図より、 LiNO_2 の添加によってアルカリ・シリカ膨張が抑制されることがわかる。図2及び図3は、各種モルタルの細孔溶液の分析結果を示す。図2より、反応性骨材を含まないモルタルでは LiNO_2 添加の有無及び量にかかわらず細

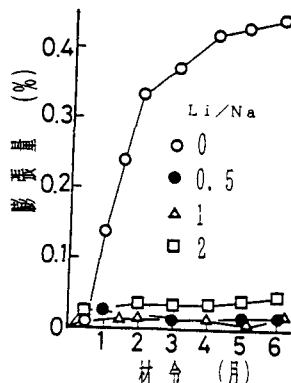


図1 モルタルの膨張量と材令の関係

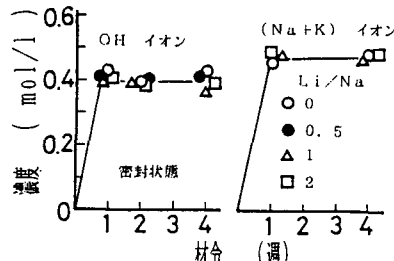


図2 細孔溶液中の各種イオン濃度

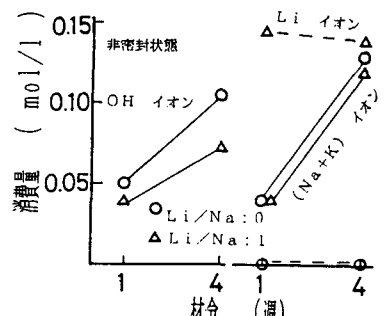


図3 細孔溶液中の各種イオン消費量

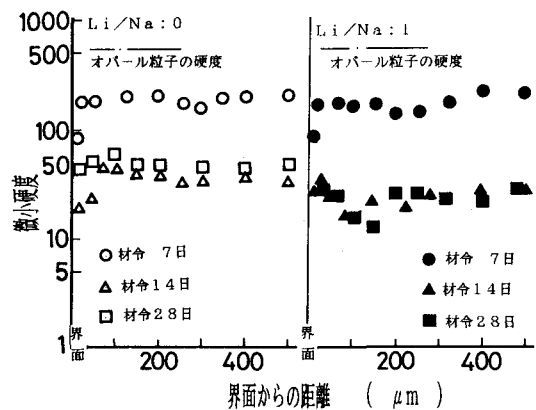


図4 オパール粒子内部の微小硬度分布

孔溶液中の水酸化アルカリ濃度の相違はほとんどないことがわかる。したがって、 LiNO_2 添加はアルカリ・シリカ反応発生の支配要因とされる細孔溶液の水酸化アルカリ濃度に直接影響を及ぼさないものと考えられる。また、図3に示すようにアルカリ・シリカ反応の発生にともなう細孔溶液中の水酸化アルカリの消費量（各モルタル中の反応性骨材の有無にともなう濃度差）は、 LiNO_2 無添加モルタルの方が若干大きいようであるが、その差異は小さく LiNO_2 添加モルタルにおいてもアルカリ・シリカ反応の発生及び進展が推測されとともに Li イオン自身反応によって消費されることがわかる。図4及び図5は、それぞれ各種モルタル中のオパール粒子内部の硬度分布及びEDXAの結果の一例を示す。これらの図から、 LiNO_2 添加の有無にかかわらず材令の進行とともにアルカリ及びカルシウムは活発にオパール粒子内部に侵入し、その微小硬度の低下が認められる。このことは、前述の細孔溶液分析結果によっても示唆されるように LiNO_2 添加モルタルにおいてもアルカリ・シリカ反応が無添加モルタルと同程度に進行していることを示す。一方、表1は硬度測定試料の真空乾燥にともなうオパール粒子内部の平均微小硬度の変化を示す。一般に、このような変化量はオパール粒子内部に形成されたアルカリ・シリカ反応生成物の含水量の相違によるものであり、生成物の吸水性、延いては膨張性を推測しうるものと考えられる。この表より初期材令においては無添加の場合に比して LiNO_2 添加の方が乾燥にともなう平均微小硬度の変化量は小さく、モルタル中のオパール粒子内部では吸水性の小さい生成物が形成されるようである。

4. まとめ 反応性骨材としてオパール骨材を用いたモルタルにおいても、 LiNO_2 の添加によってアルカリ・シリカ膨張が抑制できることが確認された。また、本実験の結果及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラス骨材は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラス骨材と異なり、非膨張性であることを示したPikeらの実験結果³⁾を考慮すると LiNO_2 のアルカリ・シリカ膨張抑制のメカニズムは反応自身の発生及び進行の抑制というよりは、初期からの反応生成物の形成時における Li イオンの直接または間接的作用によるアルカリ・シリカ反応生成物の非膨張物質への変質によるものと推測される。

〔謝辞〕 実験にあたりて種々の御配慮をいただいた金大・工・土木材料研究室、住友セメント（株）及び日産化学工業（株）の各位に謝意を表します。

参考文献 1) W. J. McCoy, et al., J. of ACI, vol. 22, No. 9 1951. 2) 斉藤 他, 土木学会第43回年講, 第5部門, S. 63, 10. 3) R. G. Pike, et al., HRB Bulletin, No. 275, 1960.

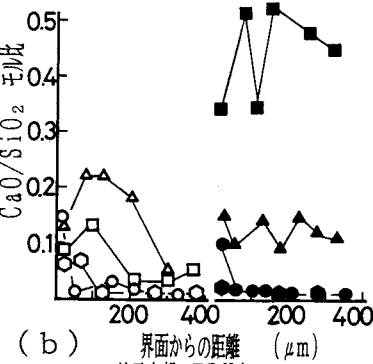
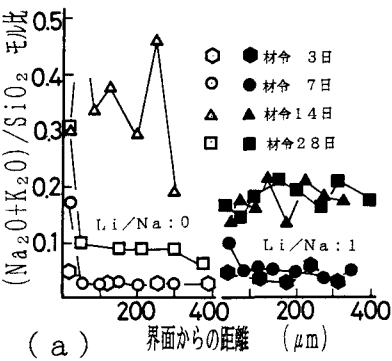


図5 オパール粒子内部のEDXA

表1 乾燥にともなう微小硬度の変化

	材令 7日	材令 14日	材令 28日
	乾燥前／乾燥後	乾燥前／乾燥後	乾燥前／乾燥後
Li/Na:0	180/550	30/60	50/100
Li/Na:1	170/220	30/40	20/30