

ASR 膨張途中における亜硝酸リチウムの含浸性状に関する研究

太平洋セメント(株) 正会員 ○ 落合 昂雄 江里口 玲
 (株)太平洋コンサルタント 正会員 金田 由久
 (国研)国立環境研究所 正会員 山田 一夫
 九州大学大学院 正会員 佐川 康貴

1. はじめに

アルカリシリカ反応(以下, ASR)による膨張を示すコンクリート構造物に対し, 亜硝酸リチウム(以下, 亜硝酸 Li)を用いた表面塗布工法や内部圧入工法等での補修が普及している。ASR 膨張の抑制に対し, 亜硝酸 Li の Li^+ が有効なためである。亜硝酸 Li の含浸性状は, TDI(トルエン・ジイソシアナート)を用いた NO^2 の呈色領域での評価, 粉末試料中の Li 量を ICP 発光分光分析で評価する方法¹⁾等が行なわれている。しかし, 膨張抑制に寄与する亜硝酸 Li での含浸性状の評価には, NO^2 や試料に含有される全 Li 量ではなく, アルカリシリカゲル(以下, ASG)に固定された Li 量の評価が好ましいと考えられる。本研究では, ASR 膨張抑制に寄与し得る Li 量の定量を目的とし, ASG 生成条件下での亜硝酸 Li の含浸性状を水溶性 Li と固定 Li に区分して評価した。

2. 実験概要

2-1. 使用材料・配合

使用材料を表-1, 配合を表-2 に示す。粗骨材は JIS A 1145(化学法)により無害でないと判定された極めて高い反応性の骨材(2次生成オパールを含む安山岩)および非反応性の石灰岩砕石を混合使用し, 細骨材は非反応性の石灰岩砕砂を使用した。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。本実験では, 粗骨材をペシマム配合とし, 容積割合で反応性骨材を 30%, 非反応性骨材を 70%とした。単位水量および水セメント比はそれぞれ $160kg/m^3$, 50%とし, 全アルカリ量は Na_2O_{eq} で $3.0kg/m^3$ となるよう, 水酸化ナトリウムを練混ぜ水に添加した。

2-2. 含浸用試験体の作製および含浸方法

$100 \times 100 \times 400mm$ の供試体を作製し, 材齢 3 日で脱型し, $20 \pm 2^\circ C$ の水中に 30 ± 5 分浸漬・吸水後, $40 \pm 2^\circ C$ 環境下で材齢 10 週まで促進養生した。この際, 供試体の乾燥とアルカリ溶出の防止のため, 本配合の空隙水のアルカリイオン濃度に相当する NaOH 水溶液($0.726mol/L$)を 119g 吸水させた湿布で供試体を覆い, 非透水性フィルムで密封した。促進養生終了後, $100 \times 100 \times 100mm$ に切断し, 型枠面を含浸面として残り 5 面をエポキシ系樹脂で被覆し含浸用試験体とした。試験体側面にひび割れが認められ, ASR が示唆される(図-1)。

含浸方法の概要を表-3 に示す。亜硝酸 Li 40%水溶液を使用し, 所定量の亜硝酸 Li 水溶液を吸水させたスポンジを含浸面に 28 日間設置した。含浸期間中は乾燥防止のため, 試験体全体を密封した。なお, 亜硝酸 Li に対する比較として, 純水を同様に含浸させた試験体をブランクとした。温度は $20 \pm 2^\circ C$ とした。

表-1 使用材料

| 材料 | 概要 |
|----------|---|
| 水 | W 上水道水 |
| セメント | C 普通ポルトランドセメント 密度: $3.16g/cm^3$, Na_2O_{eq} :0.57% |
| 粗骨材 | GR 反応性骨材(安山岩) 表乾密度: $2.68g/cm^3$, 吸水率:1.56% ($S_c=641mmol/L$, $R_c=93mmol/L$) |
| | GN 非反応性骨材(石灰岩砕石) 表乾密度: $2.70g/cm^3$, 吸水率:0.31% |
| 細骨材 | S 非反応性骨材(石灰岩砕砂) 表乾密度: $2.68g/cm^3$, 吸水率:1.36% |
| 水酸化ナトリウム | NaOH 特級試薬 |
| AE減水剤 | — リグニンスルホン酸系 |
| AE剤 | — アルキルエーテル系 |

表-2 コンクリート配合

| W/C (%) | s/a (%) | 単位量(kg/m^3) | | | | | | スランプ (cm) | 空気量 (%) |
|---------|---------|-----------------|-----|-----|-----|-----|------|-----------|---------|
| | | W | C | S | GR | GN | NaOH | | |
| 50 | 45 | 160 | 320 | 837 | 307 | 721 | 1.44 | 8.0 | 3.5 |

表-3 含浸諸条件

| 含浸条件 | 条件 | |
|--------|----------------------------|-------------------------------|
| 含浸期間 | 28日間 | |
| 含浸環境 | $20 \pm 2^\circ C$ -80%RH. | |
| スポンジ諸元 | 寸法 | $100 \times 100 \times 13$ mm |
| | 吸水率 | 2350 wt% |
| | 水溶液質量 | 47.65 g |
| 水溶液種類 | 亜硝酸リチウム40%水溶液 | |

表-4 試料採取位置

| 含浸面からの距離(mm) |
|--------------|
| 0 ~ 1 |
| 2 ~ 3 |
| 4 ~ 5 |
| 6 ~ 7 |
| 9 ~ 10 |
| 12 ~ 13 |
| 14 ~ 15 |
| 19 ~ 20 |
| 25 ~ 30 |
| 45 ~ 50 |
| 75 ~ 80 |



図-1 ひび割れの状況

キーワード アルカリシリカ反応, 反応性骨材, 亜硝酸リチウム, ICP 発光分光分析

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント株式会社 中央研究所 TEL:043-498-3928

2 - 3. 試料採取および分析方法

亜硝酸 Li の含浸を終えた試験体は、被覆材と供試体の界面への選択的含浸の影響を除去するため、被覆面から 10 mm 程度の幅を切断した。その後、含浸面から深度 80mm まで切削し、所定位置での切削粉を試料として回収した。切削試料の回収位置は表-4 に示す。

本実験では膨張抑制に寄与すると考えられる ASG に固定された Li を定量することを目的とし、空隙水中の水溶性 Li を分離した。まず、切削回収した試料を固液比 1 : 10、溶媒を純水として 6 時間振とうし、水溶性 Li の抽出操作を行った。抽出液中の Li 量を ICP 発光分光分析法により測定した。その後、ASG 若しくは水和物に固定された Li を定量するため、前記した純水による抽出操作後の残渣について酸分解し、Li を抽出した。本抽出液中の Li 量を固定 Li 量とし、ICP 発光分光分析法により測定した。

なお、ブランクは、試験体中心部より試料を採取し、当該試料を酸分解することで Li の含有量を測定した。

3. 実験結果

含浸面からの各深度での水溶性 Li 量および固定 Li 量(コンクリート 1kg 当たり)を図-2 に示す。水溶性 Li 量と固定 Li 量の合計値を各料中の全 Li 量と定義して併記し、ブランク値(7mg/kg)を破線で示す。全 Li 量と固定 Li 量を比較すると、各深度での固定 Li 量が全 Li 量に占める割合は 20~30% 程度である。含浸期間 28 日間の範囲では ASG に固定された Li 量は少なく、定量された全 Li 量の大半が水溶性 Li として存在したことが伺える。また、亜硝酸 Li の浸透深さは、水溶性・固定ともに 50~80mm 程度であった。しかし、ASR 抑制効果は Li^+/Na^+ 比 1 程度で有効²⁾と考えられるので、アルカリ総量が $3.0\text{kg}/\text{m}^3 (=1300\text{mg}/\text{kg})$ を考慮すると、抑制効果が得られる領域は 1cm 未満に限定されると考えられる。

図-3 に材齢 10 週で亜硝酸 Li を含浸した供試体 ($\phi 15 \times L30\text{cm}$) の膨張率を示す。亜硝酸 Li の含浸は供試体全面を前述スポンジで覆い、ポリエチレン製袋で密封した。また、比較として亜硝酸 Li の未含浸をブランクとした。膨張挙動からは、亜硝酸 Li 含浸後での抑制効果は認められなかった。一

般に、 Li^+ は ASG のシラノール基と結合し非膨張性を示すと考えられており、前記した含浸深さの傾向を考慮すると、亜硝酸 Li 含浸後に十分な抑制効果が得られなかったことと整合する。また、水溶性 Li の存在は、長期間にわたり徐々に内部へ浸透し、ASG に固定される可能性も考えられる。

4. まとめ

極めて高い反応性を示す骨材を使用したコンクリートに亜硝酸 Li を含浸させ、空隙水中の水溶性 Li を分離して、ASG または水和物に固定された Li を定量した。以下に得られた知見をまとめる。

- (1) ASG 生成条件下での亜硝酸 Li の含浸性状について、水溶性 Li を分離して定量できた。
- (2) 水溶性 Li および固定 Li とともに、含浸は 28 日間で、深さ 50mm 以深まで確認された。
- (3) 全 Li 量に対して、固定 Li の割合は 20~30% 程度であり、大半が水溶性 Li であった。
- (4) Li/Na 比 1 以上の領域は 1cm 未満であり、 $\phi 15\text{cm}$ 円柱供試体では ASR 膨張抑制効果は認められなかった。

参考文献

- 1) 江良和徳ほか：亜硝酸リチウム高圧注入によるアルカリシリカ反応抑制効果の検証，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 5 巻，pp.189-194，2005.10
- 2) コンクリートメンテナンス協会：コンクリート構造物の維持管理，Ver.3.0，pp.39-40，2014

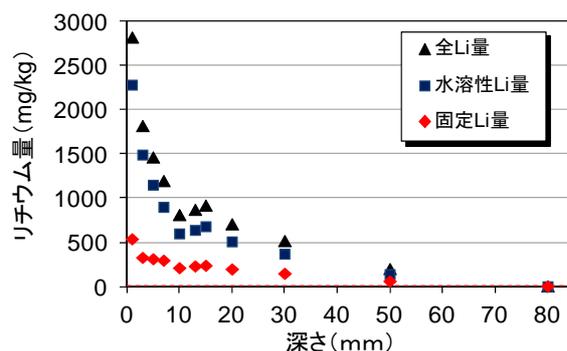


図-2 Li 量と深度の関係

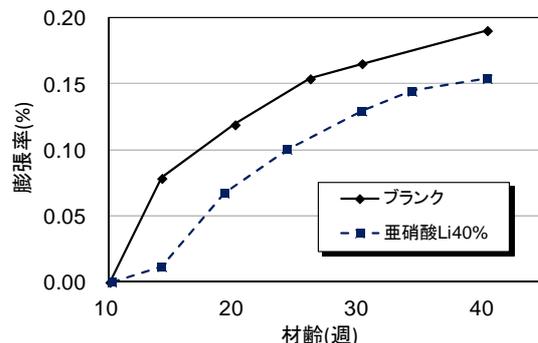


図-3 膨張挙動の比較