

亜硝酸リチウムを塗布したモルタルの中性化抑制機構に関する基礎的研究

福岡大学大学院 学生会員 ○山田正健 福岡大学 正会員 樋原弘貴
 (株)極東興和 正会員 江良和徳 福岡大学大学院 正会員 添田政司
 福岡大学 正会員 村上哲

1. はじめに

近年、部分断面修復を行ったコンクリート構造物の不具合や補修部の早期再劣化が散見されている。その対策として、高い防錆効果、中性化抑制効果をもつ亜硝酸リチウムを断面修復材に混和するといった取り組みが行われている。近年では、亜硝酸リチウムの置換率が増加するに従って、中性化抑制の効果も高まる事が確認されている¹⁾。一方で、亜硝酸リチウムを塗布する事でコンクリートの中性化が抑制できると考えられることから、本研究では、供試体の表面にのみ亜硝酸リチウムを塗布し、中性化促進試験を行った。その後、中性化深さの測定、イオン分析によって中性化抑制効果を検討した。

2. 実験概要

セメントには、早強セメントを用いて表-1に示す配合で作製した。作製した供試体は、4×4×16cmの角柱モルタルであり、打設後は温度20℃、湿度60%の環境下で気中養生を行うものと、湿布養生を行うものをそれぞれ設けた。7日間の養生終了後は、速やかに0.4mol/Lの亜硝酸リチウム水溶液を供試体の表面に塗布した。その後、温度20℃、湿度60%の環境に1日間静置させて中性化促進試験に供した。促進試験は、CO₂濃度5%、温度20℃、湿度60%の中性化促進試験機の中に静置して行った。いずれの供試体も156

日間の中性化促進を行っており、試験材齢28、91日、156日で供試体を割裂して、割裂面に1%フェノールフタレイン溶液を噴霧して赤色に呈色しなかった範囲を中性化深さとしてノギスで測定した。中性化深さは、一辺につき3箇所の計12箇所で測定を行って平均値とした。

促進材齢91、156日目には、供試体の打設面と直交するように、深さ2mmごとにφ9mmのコンクリートドリルにて削孔粉を採取したものを測定試料とした。測定試料は、0.300±0.001gを蒸留水30±0.002gに混合した後、温度20℃の環境下で24時間攪拌した。その後は、ブフナー漏斗により混合溶液を容器

内に残留分が生じないように吸引濾過を行った。その溶液をイオンクロマトグラフィーにより、アニオンとカチオンの測定を行った。測定対象イオンは、リチウムイオン、亜硝酸イオン、カルシウムイオンとした。

3. 結果及び考察

表-2、図-1には、促進期間ごとの中性化深さの呈色状況と経時変化を示す。気中養生における無塗布の中性化深さは、156日目で前面に中性化が進行していたのに対し、亜硝酸リチウムを塗布したものは、中性化を確認できなかった。一方の、湿布養生における無塗布の中性化深さは、156日目で7.8mmであったのに対し、亜硝酸リチウムを塗布したものは、91日目までに中性化は認められなかったが、156日目になると無塗布と同等の中性化深さを示し

表-1 配合表

亜硝酸リチウム	W/C	S/C	W	C	S
無添加	60	3	295	480	1425
表面塗布					

表-2 各種供試体の促進期間ごとの中性化深さの呈色状況

供試体 期間	気中養生		湿布養生	
	無塗布	表面塗布	無塗布	表面塗布
91日				
156日				

■—■ 表面塗布(気中養生)
 -○- 表面塗布(湿布養生)
 ●—● 無塗布(気中養生)
 -□- 無塗布(湿布養生)

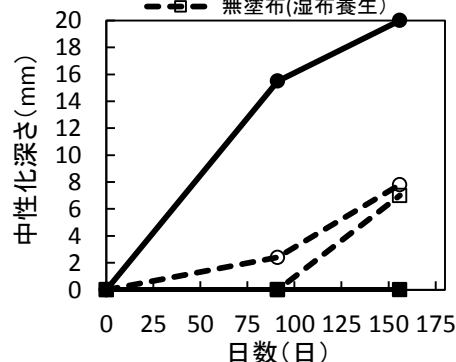


図-2 各供試体における中性化深さの経時変化

中性化、亜硝酸リチウム、表面塗布

連絡先：福岡県福岡市城南区七隈8丁目19番地1号 福岡大学 TEL 092-871-6631

た. これは, 気中養生におけるモルタルは, 湿布養生よりも乾燥していたことや細孔構造が粗であったことから, 亜硝酸リチウムの浸透量が多かったものと考えられた.

図-3 には, 促進期間 91, 156 日間目における Ca^{2+} 量の分布を示す. 無塗布の中性化深さと Ca^{2+} の関係から, Ca^{2+} 量が 45mol/L を下回っていると中性化と判断できる. 気中養生の供試体に亜硝酸リチウムを塗布したものは, Ca^{2+} 量が 45mol/L を下回っているにも関わらず, 中性化は確認されていない. 湿布養生の場合も促進期間 91 日目までに, その傾向を確認できた. 亜硝酸リチウムを塗布したものは, CO_2 によるモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費以外にも別の機構によってさらに消費したものと推察された.

図-4, 図-5 には, NO_2^- 量と Li^+ 量分布をそれぞれ示す. 両者のイオン量は, いずれの材齢においても湿布養生よりも気中養生の方が多くなる結果を示した. これは, 浸透量の違いと思われる. ただし, 両者のイオン量分布には, 相違が見られている. Li^+ 量は, 深部になるに従って, 増加する傾向を示したのに対し, NO_2^- 量は, 逆に減少傾向を示している. これは, 亜硝酸リチウム (LiNO_2) が CO_2 によって, Li_2CO_3 と NO に分解されたものと思われる. さらに, Li_2CO_3 は, 可溶であるため細孔溶液中でモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して CaCO_3 と LiOH を生成することが可能である. 上記の反応機構により, 亜硝酸リチウムを塗布したものは, 表層部において Ca^{2+} 量が無塗布よりも減少したものと考えられた. 亜硝酸リチウムが浸透した範囲においては, 例えモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が CO_2 によって消費されても pH が保持できる要因としては, その一方で生成される LiOH による働きと推察された. これは, 亜硝酸リチウムを混和したモルタルを用いて中性化促進試験を行った結果, LiOH を示差熱熱量分析により確認している²⁾. ただし, さらに CO_2 が侵入してきて LiOH が消費された場合には, 既にモルタル中に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在していない可能性が高く, 湿布養生における中性化深さの経時変化のように, 急激に中性化が進行する恐れが示唆された.

4. まとめ

- 1) 亜硝酸リチウムをモルタル表面に塗布した場合には, 浸透量に伴って中性化を抑制することが分かった.
- 2) CO_2 によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費された場合でも, LiOH によってモルタル中の pH を保持することが分かった.
- 3) LiOH が CO_2 によって消費された後は, 急激に中性化が進行する可能性が示唆された.

参考文献

- 1) 林良太ら: 亜硝酸塩を添加した PCM の中性化抑制効果に関する研究, 土木学会西部支部研究発表会 pp.763-764, 2012.3
- 2) 山田正健ら: 亜硝酸リチウム添加モルタルの中性化抑制機構に関する基礎的研究, 土木学会西部支部研究発表会 pp.629-630, 2017.3

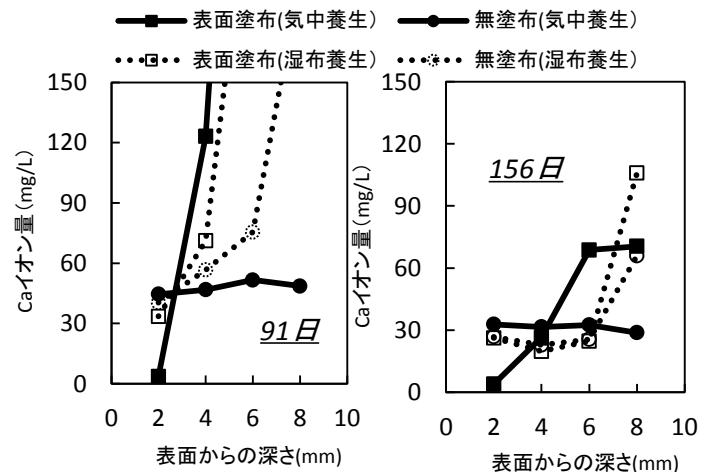


図-3 各種供試体における Ca イオン量分布の経時変化

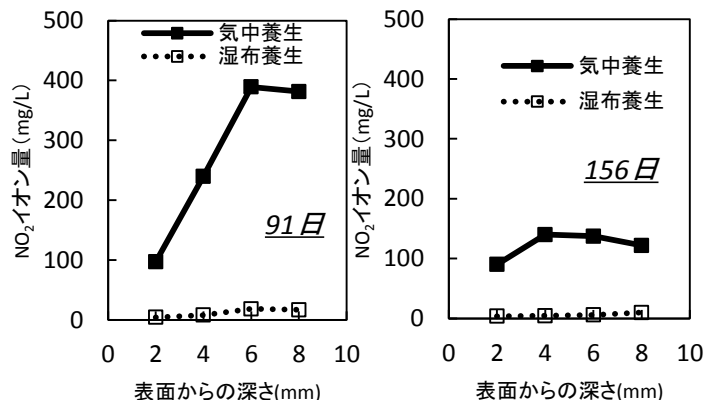


図-4 各種供試体における NO_2 イオン量分布の経時変化

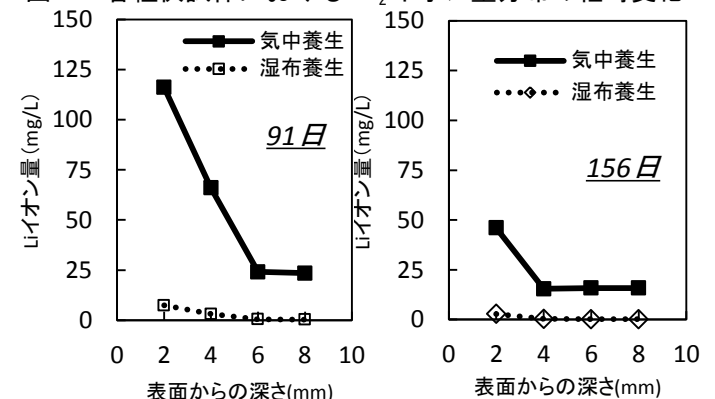


図-5 各種供試体における Li イオン量分布の経時変化